



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS DE IMPERATRIZ – CCIM
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Geanso Miranda de Moura

**Estudo Teórico Baseado na Teoria do Funcional
da Densidade das Propriedades Estruturais,
Eletrônicas e Ópticas dos Cristais de Sarcosina e
DL-alanina em Função da Pressão**

Imperatriz-Maranhão

2025

Geanso Miranda de Moura

**Estudo Teórico Baseado na Teoria do Funcional da
Densidade das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e
Ópticas dos Cristais de Sarcosina e DL-alanina em Função
da Pressão**

Tese de Doutorado apresentada no Programa
de Pós-Graduação em Ciência de Materiais
como requisito parcial para obtenção do título
de Doutor em Ciência de Materiais.

Universidade Federal do Maranhão

Orientador: Prof. Dr. Tarciso Silva de Andrade Filho
Coorientador: Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

Imperatriz-Maranhão

2025

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Moura, Geanso Miranda de.

Estudo Teórico Baseado na Teoria do Funcional da
Densidade das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e
Ópticas dos Cristais de Sarcosina e DL-alanina em Função
da Pressão / Geanso Miranda de Moura. - 2025.
208 p.

Coorientador(a) 1: Adenilson Oliveira dos Santos.

Orientador(a): Tarciso Silva de Andrade Filho.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência
dos Materiais/ccim, Universidade Federal do Maranhão,
Imperatriz, 2025.

1. Sarcosina. 2. DL-alanina. 3. Pressão. 4. Teoria
do Funcional da Densidade. 5. Propriedades Eletrônicas.
I. Filho, Tarciso Silva de Andrade. II. Santos,
Adenilson Oliveira dos. III. Título.



Membros da comissão julgadora da defesa da tese de doutorado do aluno GEANSO MIRANDA DE MOURA apresentada e aprovada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), em 30/06/2025.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. TARCISO SILVA DE ANDRADE FILHO (PPGCM/UFMA) - Presidente e Orientador.
- Prof. Dr. DOUGLAS HENRIQUE PEREIRA (ITA) - Avaliador externo.
- Prof. Dr. TIAGO VINICIUS ALVES (UFBA) - Avaliador externo.
- Prof. Dr. ADENILSON OLIVEIRA DOS SANTOS (PPGCM/UFMA) - Avaliador interno.
- Prof. Dr. MATEUS RIBEIRO LAGE (PPGCM/UFMA) - Avaliador interno.

OBS.: Ata de defesa com as respectivas assinatura dos membros encontra-se na coordenação do programa da unidade.

Dedico este trabalho à minha amada esposa e aos meus queridos filhos, Davi e Liz, cuja existência e apoio incondicional foram fundamentais para a realização deste sonho.

Agradecimentos

- Inicialmente, agradeço ao Instituto Federal do Pará pela oportunidade de cursar o doutorado com direito ao afastamento integral das atividades profissionais, para o desenvolvimento da pesquisa junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) na Universidade Federal do Maranhão.
- Agradeço aos alunos e funcionários dos Laboratórios instalados no PPGCM pelas análises experimentais cruciais para o sucesso deste trabalho. Em especial ao Laboratório de Difração de raios X (LDRX - UFMA) pelas medidas de difração de raios X em pó a temperatura ambiente. Ao Laboratório de Espectroscopia Raman pelas medidas a pressão ambiente dos espectros Raman das amostras estudadas.
- Agradeço a colaboração do professor Stalislav R. Stoianov ao disponibilizar a Plataforma *Advanced Research Computing* fornecida pela *Digital Research Alliance of Canada* por intermédio da realização de simulações computacionais no *cluster* Cedar.
- Agradeço a colaboração do professor Dr. Waldeci Paraguassu Feio, coordenador do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões da Universidade Federal do Pará em Belém, pelas análises nos cristais de oxalato de sarcosina monohidratada a altas pressões e a coautoria na construção do artigo.
- Agradeço à Faculdade de Física da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA) por ter utilizado a infraestrutura física no desenvolvimento deste trabalho.
- Agradeço ao professor Dr. Adenilson Oliveira dos Santos pelo incentivo à realização do doutorado durante o período pandêmico, pelos valiosos ensinamentos no mestrado e doutorado, e também por sua dedicação e atenção ao zelar pela perfeição e pelo desenvolvimento do curso.
- Meus agradecimentos ao meu orientador, prof. Dr. Tarciso Silva de Andrade Filho, pelas orientações, dedicação, preocupações, paciência, fraternidade, cuidado e confiança no meu trabalho, além da parceria, humildade e simplicidade na convivência durante as orientações na Universidade Federal do Sudeste do Pará (UNIFESSPA), sendo uma pessoa humana, sensível, receptiva e compreensiva nos aspectos pessoais e profissionais. O sucesso desse trabalho conta muito com as orientações dele.

“Existe poesia no mundo real (na natureza); a ciência é a poesia da realidade.”
(Richard Dawkins, 2012)

Resumo

O estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de cristais de aminoácidos sob diferentes condições de pressão é de grande relevância, uma vez que esses materiais têm potencial para aplicações tecnológicas. Compreender como a pressão influencia as características dos cristais orgânicos pode levar a avanços significativos no desenvolvimento de novos compostos e na otimização de processos industriais. A metodologia adotada para os cálculos computacionais neste estudo baseia-se na teoria do funcional da densidade (DFT), utilizando o software *Quantum ESPRESSO*. O método do projetor aumentado de onda (PAW) foi empregado para realizar os cálculos computacionais, e os componentes de troca e correlação foram descritos utilizando os funcionais Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE/GGA), PBE para sólidos (PBEsol/GGA), PBE revisado (revPBE/GGA) e o funcional de correlação não local de *van der Waals* (vdW-DF). Além disso, o termo de dispersão D3 de Grimme foi aplicado em conjunto com todos os funcionais GGA para corrigir as interações de dispersão. Considera-se que a otimização da geometria converge em 10^{-3} eV Å⁻¹. Nesta pesquisa, foram investigadas as propriedades estruturais e eletrônicas dos cristais de sarcosina e DL-alanina sob condições extremas de pressão hidrostática, com especial atenção aos parâmetros de rede e comportamento das ligações de hidrogênio. Para a sarcosina, foram usados pontos discretos de pressão variando de 0,0 a 3,7 GPa, enquanto que no caso da DL-alanina a pressão aplicada compreende o intervalo de 0,0 a 18 GPa. Os resultados computacionais para os parâmetros de rede **a**, **b** e **c** e o volume da sarcosina otimizados sob pressão ambiente indicam desvios menores que 2% em relação aos valores experimentais reportados na literatura. Para as propriedades eletrônicas, a sarcosina possui um *band gap* direto à pressão ambiente (ao longo do ponto Γ). O intervalo de banda calculado foi de aproximadamente 5,20 eV, conferindo ao material um comportamento isolante nessa configuração. Sob pressão, a sarcosina possui comportamento anisotrópico e módulo de compressibilidade teórico B_0 da ordem de 6,98 GPa. Além disso, o *band gap* da sarcosina não diminui monotonicamente com a pressão. Ele diminui inicialmente de 5,20 eV para 4,90 até aproximadamente 1,4 GPa, e depois começa a aumentar ligeiramente, chegando a 5,05 eV em 3,7 GPa. Esse comportamento não-linear é interpretado como resultado da competição entre a contração da célula unitária e a rotação das moléculas dentro do cristal. Em relação às propriedades ópticas, a constante dielétrica estática apresentou valores de 2,08 no plano *xx*, 2,47 no plano *yy* e 2,17 no plano *zz*, com a maior polaridade no plano *yy*, reforçando o comportamento anisotrópico do sistema. Já a forte absorção na região do ultravioleta indica um potencial de aplicação como polarizadores de luz ultravioleta. Para a DL-alanina, os resultados computacionais para os parâmetros de rede e volume da célula unitária otimizados reduzem continuamente com o aumento da pressão, apresentando excelente concordância com os dados experimentais disponíveis na literatura. Adicionalmente, o parâmetro **b** se reduziu em aproximadamente 14%, evidenciando a maior flexibilidade do

cristal nessa direção. Sob pressão de até 18 GPa, a DL-alanina possui comportamento anisotrópico e módulo de compressibilidade teórico B_0 da ordem de 8,48 GPa. Em relação ao valor teórico do momento de dipolo cristalino, o valor obtido a pressão ambiente foi de aproximadamente 75 Debye, enquanto que acima de 15 GPa é observada uma queda abrupta nesse valor, atingindo aproximadamente 38 Debye em 17,5 GPa. Os *voids* também são drasticamente minimizados, variando de 84,76 Å³ a pressão ambiente para valores inferiores a 3,94 Å³ em pressões superiores a 16,4 GPa - redução de aproximadamente 95%. Esta pesquisa foca em estudos teóricos de sistemas cristalinos sob condições de alta pressão, buscando aprimorar o entendimento das interações intermoleculares, bem como das propriedades ópticas, estruturais e eletrônicas desses cristais orgânicos, pavimentando o caminho para futuras inovações na ciência dos materiais.

Palavras-chave: Sarcosina; DL-alanina; Propriedades estruturais; Propriedades eletrônicas; Propriedades ópticas; Teoria do Funcional da Densidade (DFT); Pressão.

Abstract

The study of the structural and electronic properties of amino acid crystals under different pressure conditions is highly relevant, as these materials have potential for technological applications. Understanding how pressure influences the characteristics of organic crystals can lead to significant advances in the development of new compounds and the optimization of industrial processes. Thus, this research not only advances theoretical knowledge about these systems but also paves the way for technological innovations. The methodology adopted for the computational calculations in this study is based on Density Functional Theory (DFT), using the Quantum ESPRESSO software. The Projector Augmented Wave (PAW) method was employed to perform the computational calculations, and the exchange-correlation components were described using the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE/GGA), PBE for solids (PBEsol/GGA), revised PBE (revPBE/GGA), and the non-local *van der Waals* correlation functional (vdW-DF). Additionally, the Grimme D3 dispersion term was applied in conjunction with all GGA functionals to correct for dispersion interactions. Geometry optimization was considered converged at $10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. In this research, the structural and electronic properties of sarcosine and DL-alanine crystals were investigated under extreme hydrostatic pressure conditions, with special attention to lattice parameters and hydrogen bond behavior. For sarcosine, discrete pressure points ranging from 0.0 to 3,7 GPa were used, while for DL-alanine the applied pressure ranged from 0,0 to 18 GPa. The computational results for the optimized lattice parameters **a**, **b**, and **c** and the volume of sarcosine at ambient pressure show deviations of less than 2% compared to experimental values reported in the literature. Regarding electronic properties, sarcosine exhibits a direct band gap at ambient pressure (along the Γ point). The calculated band gap was approximately 5.20 eV, indicating insulating behavior in this configuration. Under pressure, sarcosine displays anisotropic behavior and a theoretical bulk modulus B_0 of about 6.98 GPa. Furthermore, the band gap of sarcosine does not decrease monotonically with pressure; it initially decreases from 5,20 eV to 4,90 eV up to approximately 1,4 GPa, then slightly increases, reaching 5,05 eV at 3,7 GPa. This non-linear behavior is interpreted as a result of competition between unit cell contraction and molecular rotation within the crystal. In terms of optical properties, the static dielectric constant showed values of 2,08 in the xx plane, 2,47 in the yy plane, and 2,17 in the zz plane, with the highest polarity in the yy plane, reinforcing the system's anisotropic behavior. Strong absorption in the ultraviolet region indicates potential application as ultraviolet light polarizers. For DL-alanine, the computational results for the optimized lattice parameters and unit cell volume decrease continuously with increasing pressure, showing excellent agreement with available experimental data. Additionally, the **b** parameter decreased by approximately 14%, indicating greater flexibility of the crystal in this direction. Under pressure up to 18 GPa, DL-alanine exhibits anisotropic behavior and a theoretical bulk modulus B_0 of

about 8.48 GPa. Regarding the theoretical value of the crystalline dipole moment, the value obtained at ambient pressure was approximately 75 Debye, while above 15 GPa a sharp drop is observed, reaching approximately 38 Debye at 17,5 GPa. The voids are also drastically minimized, ranging from 84,76 Å³ at ambient pressure to values below 3,94 Å³ at pressures above 16,4 GPa - a reduction of approximately 95%. The results presented here are essential for a deeper understanding of the potential technological applications of sarcosine and DL-alanine in different scenarios, highlighting the relevance of theoretical studies dedicated to the investigation of crystalline systems under high-pressure conditions. This research deepens the understanding of intermolecular interactions, as well as the optical, structural, and electronic properties of organic crystals, establishing a solid foundation for future investigations in the field of materials science.

Keywords: Sarcosine; DL-alanine; Structural properties; Electronic properties; Optical properties; Density Functional Theory (DFT); Pressure.

Lista de ilustrações

Figura 1.	Estrutura química da β -alanina obtida através do software MolView. Fonte: do próprio autor (2024).	29
Figura 2.	Estrutura química da sarcosina obtida através do software MolView. Fonte: do próprio autor (2024).	30
Figura 3.	Estrutura química da β -glicina obtida através do software MolView. Fonte: do próprio autor (2024).	31
Figura 4.	Potencial de todos os elétrons à esquerda e o pseudopotencial à direita e suas correspondentes funções de onda. Fonte: do próprio autor (2025)	44
Figura 5.	(a) Condição de Bragg no espaço real. (b) Condição de Bragg no espaço k. Fonte: do próprio autor (2025)	47
Figura 6.	Energia de corte. Os pontos no espaço representam os vetores de rede no espaço recíproco ($\mathbf{G}$). Quando se define uma esfera cujo diâmetro é ($ G_{\max} $), usam-se os ($\mathbf{G}$)’s dentro da esfera. A energia de corte é dada pela Eq. 3.15. (a) Quando a célula unitária é grande, ($\mathbf{G}$) torna-se pequeno e, portanto, tem-se mais ($\mathbf{G}$)’s na esfera. (b) Quando a célula unitária é relativamente pequena, o número de ($\mathbf{G}$)’s torna-se pequeno, mesmo para a mesma energia de corte. Fonte: do próprio autor (2025).	51
Figura 7.	Convenção de nomenclatura para o pseudopotencial da PSlibrary no formato unificado de pseudopotenciais (UPF).	53
Figura 8.	Tensor de pressão em coordenadas cartesianas. Fonte: do próprio autor (2025).	56
Figura 9.	Quando a luz incide em um material, a luz pode ser transparente (à esquerda), refletida (ao centro) ou espalhada (à direita). Mesmo no caso de transparência, a direção da luz muda após a transmissão. Fonte: do próprio autor (2025).	58
Figura 10.	Célula unitária otimizada de sarcosina usando o método PBE-D3, mostrando ligações de hidrogênio empacotadas no formato de ‘espinha-de-peixe’ do tipo N-H $\cdots$ O. Cores dos átomos: C = cinza escuro, H = cinza claro, O = vermelho, N = azul. Fonte: do próprio autor (2024).	67
Figura 11.	Supercélula otimizada $2\times 2\times 2$ do cristal de sarcosina, mostrando ligações intermoleculares N-H $\cdots$ O formadas por ligações de hidrogênio empacotadas no formato de ‘espinha-de-peixe’ estendidas periodicamente (método PBE-D3). Fonte: do próprio autor (2024).	68
Figura 12.	Estrutura de Bandas do sistema cristalino de sarcosina a 0,0 GPa, calculada usando o funcional PBE-D3 gerada via código utilizando o Python. Fonte: do próprio autor (2024).	70

Figura 13.	Densidade de estados total e projetada do sistema cristalino de sarcosina a 0,0 GPa, calculada usando o funcional PBE-D3 gerada via código utilizando o Python. Fonte: do próprio autor (2024).	71
Figura 14.	Mapa do gradiente de densidade reduzida (RDG) e NCIPLOT da isosuperfície do gradiente do cristal de sarcosina a 0,0 GPa, calculados usando o método PBE-D3. Topo: gráfico de dispersão; meio: interações não covalentes ao longo do eixo <i>a</i> ; base: interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2024).	73
Figura 15.	Dimensões da célula unitária otimizada e volume da sarcosina em pressões de 0,0 a 3,7 GPa. As linhas de tendência são guias visuais. As figuras foram geradas via código utilizando o Python. Fonte: do próprio autor (2024).	74
Figura 16.	Distâncias nas ligações de hidrogênio do tipo N–H···O entre pares doador-aceptor na sarcosina em função do aumento da pressão (de pressão ambiente até 3,7 GPa), calculadas com o funcional PBE-D3. Esquerda: N1-H···O2; direita: N2-H···O3. As linhas de tendência são guias visuais. As figuras foram geradas via código utilizando o Python. Fonte: do próprio autor (2024).	75
Figura 17.	Mudanças relativas nos parâmetros de célula da sarcosina em relação à compressão por pressão, calculadas usando o funcional PBE. Triângulos pretos - eixo cristalográfico a , quadrados vermelhos - eixo b , círculos azuis - eixo c . Todas as curvas são guias visuais. Os resultados foram plotados via código utilizando o Python. Fonte: do próprio autor (2024).	76
Figura 18.	Célula unitária da sarcosina a 3,7 GPa tridimensional (esquerda), planos <i>ac</i> e <i>ab</i> (direita). Fonte: do próprio autor (2024).	77
Figura 19.	Camadas de sarcosina, formadas nos planos <i>bc</i> , <i>ac</i> e <i>ab</i> , construídas de cadeias antiparalelas à pressão ambiente, otimizadas usando o funcional PBE-D3. Linhas tracejadas representam ligações de hidrogênio. Fonte: do próprio autor (2025).	87
Figura 20.	Dependência energética das componentes real (à esquerda) e imaginária (ao centro) da constante dielétrica, e do coeficiente de absorção (abaixo) do cristal de sarcosina ao longo das direções <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> sob pressão ambiente. Fonte: do próprio autor (2025).	88
Figura 21.	Refletividade $R(\omega)$ (à esquerda) e função de perda eletrônica $L(\omega)$ (à direita) da sarcosina sob pressão ambiente. Fonte: do próprio autor (2025).	91
Figura 22.	Índice de refração óptico $n(\omega)$ (à esquerda) e coeficiente de extinção $k(\omega)$ (à direita) em função da energia do fóton incidente para a sarcosina sob pressão ambiente. Fonte: do próprio autor (2025).	92

Figura 23.	Condutividade óptica $\sigma(\omega)$ da sarcosina sob pressão ambiente. Fonte: do próprio autor (2025).	93
Figura 24.	Componente real da constante dielétrica $\varepsilon_1(\omega)$ do cristal de sarcosina em função da pressão, ao longo das direções a (à esquerda), b (ao centro) e c (à direita). Fonte: do próprio autor (2025).	94
Figura 25.	Componente imaginária $\varepsilon_2(\omega)$ da constante dielétrica do cristal de sarcosina em função da pressão, ao longo das direções a (à esquerda), b (ao centro) e c (à direita). Fonte: do próprio autor (2025).	95
Figura 26.	Momento de dipolo do cristal de sarcosina em função da pressão aplicada. Os resultados foram plotados via código utilizando o Python. Fonte: do próprio autor (2025).	96
Figura 27.	Coefficiente de absorção do cristal de sarcosina dependente da pressão ao longo das direções a (superior), b (meio) e c (inferior). Fonte: do próprio autor (2025).	98
Figura 28.	Refletividade $R(\omega)$ do cristal de sarcosina dependente da pressão ao longo das direções a . Fonte: do próprio autor (2025).	99
Figura 29.	Refletividade $R(\omega)$ do cristal de sarcosina dependente da pressão ao longo das direções b (superior) e c (inferior). Fonte: do próprio autor (2025).	100
Figura 30.	(Função de perda $L(\omega)$ do cristal de sarcosina dependente da pressão ao longo das direções a (superior), b (meio) e c (inferior). Fonte: do próprio autor (2025).	101
Figura 31.	Índice de refração dependente da pressão, $n(\omega)$, do cristal de sarcosina ao longo das direções a (superior), b (meio) e c (inferior). Fonte: do próprio autor (2025).	103
Figura 32.	Coefficientes de extinção dependentes da pressão do cristal de sarcosina ao longo das direções a (esquerda), b (direita) e c (inferior). Fonte: do próprio autor (2025).	104
Figura 33.	Parte real da condutividade óptica do cristal de sarcosina dependente da pressão ao longo das direções a e b . Fonte: do próprio autor (2025).	105
Figura 34.	Parte real da condutividade óptica do cristal de sarcosina dependente da pressão ao longo da direção c . Fonte: do próprio autor (2025).	106
Figura 35.	Parte imaginária da condutividade óptica do cristal de sarcosina dependente da pressão ao longo das direções a (esquerda), b (centro) e c (direita). Fonte: do próprio autor (2025).	107
Figura 36.	Parâmetros de rede otimizados da célula unitária da DL-alanina em pressões de 0,0 a 18 GPa. As linhas de tendência servem apenas como guia visual. Fonte: do próprio autor (2025).	112

Figura 37.	Gráfico das variações relativas dos parâmetros de célula da DL-alanina em função da compressão por pressão, calculadas utilizando o funcional PBE. Círculos azuis: eixo cristalográfico a ; quadrados vermelhos: eixo b ; triângulos pretos: eixo c . Todas as curvas servem apenas como guia visual. Fonte: do próprio autor (2025).	113
Figura 38.	Gráfico de dados de volume <i>vs.</i> pressão com a curva de ajuste para a equação de Murnaghan de terceira ordem. Fonte: do próprio autor (2025).	115
Figura 39.	Variação do momento de dipolo sob aplicação de pressão hidrostática. Fonte: do próprio autor (2025).	116
Figura 40.	Mapas de interações não covalentes (NCI) (acima) e gráficos de dispersão (abaixo) do cristal de DL-alanina em (esquerda) temperatura ambiente, (centro) 1,7 GPa e (direita) 16,4 GPa. Código de cores: azul representa interações atrativas, verde indica interações de <i>van der Waals</i> e vermelho descreve interações repulsivas/estéricas. Fonte: do próprio autor (2025).	118
Figura 41.	(Acima) Distâncias N–O nas ligações de hidrogênio N–H···O em função da pressão hidrostática. As definições dessas distâncias estão apresentadas no gráfico inferior. Fonte: do próprio autor (2025).	119
Figura 42.	Visualização dos <i>voids</i> calculados em condições ambiente (superior), 1,7 GPa (meio) e 18 GPa (inferior). Fonte: do próprio autor (2025).	121
Figura 43.	Estrutura de bandas calculada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 0,2 GPa. Fonte: do próprio autor (2024).	151
Figura 44.	Densidade de estados total e projetada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 0,2 GPa. Fonte: do próprio autor (2024).	151
Figura 45.	Estrutura de bandas calculada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 0,8 GPa. Fonte: do próprio autor (2024).	152
Figura 46.	Densidade de estados total e projetada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 0,8 GPa. Fonte: do próprio autor (2024).	152
Figura 47.	Estrutura de bandas calculada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 1,4 GPa. Fonte: do próprio autor (2024).	153
Figura 48.	Densidade de estados total e projetada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 1,4 GPa. Fonte: do próprio autor (2024).	153
Figura 49.	Estrutura de bandas calculada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 2,1 GPa. Fonte: do próprio autor (2024).	154
Figura 50.	Densidade de estados total e projetada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 2,1 GPa. Fonte: do próprio autor (2024).	154
Figura 51.	Estrutura de bandas calculada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 2,9 GPa. Fonte: do próprio autor (2024).	155

Figura 52.	Densidade de estados total e projetada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 2,9 GPa. Fonte: do próprio autor (2024).	155
Figura 53.	Estrutura de bandas calculada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 3,4 GPa. Fonte: do próprio autor (2024).	156
Figura 54.	Densidade de estados total e projetada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 3,4 GPa. Fonte: do próprio autor (2024).	156
Figura 55.	Estrutura de bandas calculada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 3,7 GPa. Fonte: do próprio autor (2024).	157
Figura 56.	Densidade de estados total e projetada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 3,7 GPa. Fonte: do próprio autor (2024).	157
Figura 57.	Mapa RDG do cristal de sarcosina sob 0,2 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2024). . . .	158
Figura 58.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 0,2 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>a</i> . Fonte: do próprio autor (2024).	158
Figura 59.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 0,2 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2024).	158
Figura 60.	Mapa RDG do cristal de sarcosina sob 0,8 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2024). . . .	159
Figura 61.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 0,8 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>a</i> . Fonte: do próprio autor (2024).	159
Figura 62.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 0,8 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2024).	159
Figura 63.	Mapa RDG do cristal de sarcosina sob 1,4 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2024). . . .	160

Figura 64.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 1,4 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>a</i> . Fonte: do próprio autor (2024).	160
Figura 65.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 1,4 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2024).	160
Figura 66.	Mapa RDG do cristal de sarcosina sob 1,8 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2024). . . .	161
Figura 67.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 1,8 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>a</i> . Fonte: do próprio autor (2024).	161
Figura 68.	Mapa RDG do cristal de sarcosina sob 2,9 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2024). . . .	162
Figura 69.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 2,9 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>a</i> . Fonte: do próprio autor (2024).	162
Figura 70.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 2,9 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2024).	162
Figura 71.	Mapa RDG do cristal de sarcosina sob 3,4 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2024). . . .	163
Figura 72.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 3,4 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>a</i> . Fonte: do próprio autor (2024).	163
Figura 73.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 3,4 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2024).	163

Figura 74.	Mapa RDG do cristal de sarcosina sob 3,7 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2024). . . .	164
Figura 75.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 3,7 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>a</i> . Fonte: do próprio autor (2024).	164
Figura 76.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 3,7 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2024).	164
Figura 77.	Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 1,1 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	166
Figura 78.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 1,1 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	166
Figura 79.	Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 1,1 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	166
Figura 80.	Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 1,7 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	167
Figura 81.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 1,7 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	167
Figura 82.	Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 1,7 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	167
Figura 83.	Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 2,3 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	168
Figura 84.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 2,3 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	168

Figura 85.	Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 2,3 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	168
Figura 86.	Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 2,8 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	169
Figura 87.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 2,8 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	169
Figura 88.	Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 2,8 GPa . Fonte: do próprio autor (2025).	169
Figura 89.	Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 3,3 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	170
Figura 90.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 3,3 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	170
Figura 91.	Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 3,3 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	170
Figura 92.	Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 4,0 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	171
Figura 93.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 4,0 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	171
Figura 94.	Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 4,0 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	171
Figura 95.	Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 4,6 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	172

Figura 96.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 4,6 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	172
Figura 97.	Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 4,6 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	172
Figura 98.	Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 5,3 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	173
Figura 99.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 5,3 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	173
Figura 100.	Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 5,3 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	173
Figura 101.	Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 6,0 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	174
Figura 102.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 6,0 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	174
Figura 103.	Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 6,0 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	174
Figura 104.	Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 7,3 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	175
Figura 105.	Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 7,3 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	175
Figura 106.	Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 7,3 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	175

Figura 107. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 9,6 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	176
Figura 108. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 9,6 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	176
Figura 109. Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 9,6 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	176
Figura 110. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 11,6 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	177
Figura 111. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 11,6 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	177
Figura 112. Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 11,6 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	177
Figura 113. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 13,2 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	178
Figura 114. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 13,2 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	178
Figura 115. Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 13,2 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	178
Figura 116. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 15,0 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	179
Figura 117. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 15,0 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	179

Figura 118. Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 15,0 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	179
Figura 119. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 16,4 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	180
Figura 120. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 16,4 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	180
Figura 121. Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 16,4 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	180
Figura 122. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 18,0 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. Fonte: do próprio autor (2025). . . .	181
Figura 123. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 18,0 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	181
Figura 124. Visualização dos <i>voids</i> sob pressão de 18,0 GPa ao longo do eixo <i>c</i> . Fonte: do próprio autor (2025).	181
Figura 125. (a) Quantum ESPRESSO como uma caixa preta. (b) A teoria de funcional da densidade é usada no Quantum ESPRESSO para resolver a equação de Schrödinger dos materiais. Fonte: do próprio autor (2025).	182
Figura 126. O movimento de um elétron com spin para cima em um sistema é afetado por três interações, incluindo os potenciais de Hartree (V_H), troca (V_x), e correlação (V_c). V_H é a interação de Coulomb entre um elétron e a densidade total de carga, que é gerada por todos os elétrons no sistema. V_x surge devido ao princípio de exclusão de Pauli, no qual os elétrons com spins paralelos não podem existir na mesma posição ao mesmo tempo. V_c surge devido ao fato de que os elétrons com spins antiparalelos também se mantêm afastados para reduzir sua repulsão mútua de Coulomb. Fonte: do próprio autor (2025).	193
Figura 127. O pseudopotencial de Ashcroft-Heine-Abarenkov para um íon simples. Fonte: do próprio autor (2025)	207

Lista de tabelas

Tabela 1.	Parâmetros de rede da célula unitária otimizados (em Å) e volume de célula unitária (em Å ³ da fase ortorrômbica da sarcosina sob condições ambientais. Desvios dos valores experimentais obtidos por Kapustin <i>et al.</i> também são mostrados). Fonte: do próprio autor (2024). Funcionais GGA+Grimme D3 foram usados nas simulações computacionais. . . .	66
Tabela 2.	Ligações de hidrogênio N-H...O otimizadas e ligações carboxilato C–O (Å) em cristal de sarcosina à pressão ambiente. A numeração dos átomos está de acordo com a Fig. 10. Fonte: do próprio autor (2024).	68
Tabela 3.	Comparação de alguns valores de <i>band gap</i> de aminoácidos reportados na literatura. Fonte: do próprio autor (2024).	71
Tabela 4.	HOVB (do inglês, <i>Highest Occupied Valence Band</i>), LUCB (do inglês, <i>Lowest Unoccupied Conduction Band</i>), e energias de <i>gap</i> de banda do cristal ortorrômbico de sarcosina, calculadas usando o funcional PBE-D3 em pressões elevadas. Fonte: do próprio autor (2024).	78
Tabela 5.	Pressão (em GPa), momento de dipolo (em Debye) e orientação do momento de dipolo. Fonte: do próprio autor (2025).	97
Tabela 6.	Parâmetros de rede da DL-alanina: Comparação teórica e experimental em diferentes pressões hidrostáticas.	114
Tabela 7.	Valores reportados do módulo de compressibilidade (B_0) para diferentes compostos cristalinos anisotrópicos.	116
Tabela 8.	Ângulo médio formado entre doador-aceptor (D–A), hidrogênio-aceptor (H–A) e doador-hidrogênio-aceptor (D–H–A) entre moléculas vizinhas na célula unitária em função da pressão aplicada. Fonte: do próprio autor (2025).	120

Lista de abreviaturas e siglas

a. u.	Unidades atômicas
CB	Banda de Condução, em inglês <i>Conduction Band</i>
DAC	Célula de Bigorna de Diamante, em inglês <i>Diamond Anvil Cell</i>
DFT	Teoria do Funcional da Densidade, em inglês <i>Density Functional Theory</i>
DOS	Densidade de Estados, em inglês <i>Density of States</i>
eV	elétron-volt
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado, em inglês <i>Generalized Gradient Approximation</i>
GPa	Giga Pascal
HOVB	Banda de Valência mais ocupada, em inglês <i>Highest Occupied Valence Band</i>
LUCB	Banda de Condução menos ocupada, em inglês <i>Lowest Unoccupied Conduction Band</i>
MP2	Teoria de Perturbação de Segunda Ordem de Møller-Plesset
NCIPlot	Gráficos de Interação Não-covalente
NLO	Óptica não-linear em inglês <i>Nonlinear Optical</i>
nm	nanômetros
PAW	Projeter de Ondas Aumentadas, em inglês <i>Projector Augmented Wave</i>
PBE	Funcional GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (1996)
PBE-D3	Funcional Perdew-Burke-Ernzerhof com correção de Grimme D3
PBEsol	Funcional GGA/PBE Perdew-Burke-Ernzerhof para sólidos (2008)
PDOS	Densidade de Estados Parcial, em inglês <i>Partial density of states</i>
PERD	Programa Interdepartamental de Pesquisa e Desenvolvimento Energético do Governo do Canadá

RAHB	Ligações de hidrogênio intermoleculares assistidas por ressonância, do inglês <i>Resonance-assisted hydrogen bond</i>
revPBE	Funcional GGA/PBE revisada de Zhang e Yang (1998)
RDG	Gradiente de Densidade Reduzida
SHG	Geração de Segundo Harmônico
TDOS	Densidade de Estados Total
TKX-50	dihidroxilamônio 5,5'-bistetrazol-1,1'-diolato
US-PP	pseupotencial do tipo ultra-macio
VB	Banda de Valência
vdW	<i>van der Waals</i>
vdW-DF	Funcionais não locais que incluem as interações de <i>van der Waals</i>
VMD	Visual Molecular Dynamics

Sumário

1	INTRODUÇÃO GERAL	28
1.0.1	Aminoácidos	29
1.0.2	Escopo do trabalho	30
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	33
2.1	Equação de Schrödinger	33
2.2	Teoria do Funcional da Densidade	34
2.2.1	Equações de Kohn-Sham	37
2.3	Funcionais de Troca-Correlação	39
2.4	Aproximação <i>van der Waals</i> – vdW	42
2.5	Pseudopotenciais	43
2.5.1	Método dos Projetores de Onda Aumentada - PAW	45
3	METODOLOGIA	46
3.1	Física do Estado Sólido para <i>Quantum ESPRESSO</i>	46
3.1.1	Célula Unitária e Zona de Brillouin	46
3.2	Difração de raios X	47
3.2.1	Fator de Estrutura	49
3.3	Expansão em ondas planas	49
3.4	Energia de corte e pseudopotencial	50
3.5	Densidade de estados e bandas de energia	53
3.6	Tensor de Pressão em Sistemas Cristalinos e sua Implementação Computacional	55
3.7	Propriedades Ópticas dos Sólidos	57
4	ESTUDO DFT DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS EM CRISTAIS DE SARCOSINA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO	62
4.1	Introdução	62
4.2	Detalhes computacionais	65
4.3	Resultados e Discussões	66
4.3.1	Propriedades Estruturais a pressão ambiente	66
4.3.2	Propriedades Eletrônicas a pressão ambiente	69
4.3.3	Interação Não-Covalente à Pressão Ambiente	71
4.3.4	Propriedades estruturais em pressões elevadas	74
4.3.5	Compressibilidade	77

4.3.6	Propriedades eletrônicas sob pressão elevada	78
4.3.7	Interação Não Covalente sob pressão elevada	79
4.4	Conclusão	79
5	PROPRIEDADES ÓPTICAS DO CRISTAL DE SARCOSINA SOB PRESSÃO HIDROSTÁTICA: UMA ABORDAGEM COMPUTACIONAL BASEADA EM DFT	81
5.1	Introdução	81
5.2	Detalhes Computacionais	84
5.3	Resultados e Discussão	86
5.3.1	Propriedades Ópticas à Pressão Ambiente	87
5.3.2	Propriedades Ópticas sob Pressão Elevada	93
5.4	Conclusão	108
6	ESTUDO DFT DA DL-ALANINA SOB PRESSÃO HIDROSTÁTICA: COMPORTAMENTO ESTRUTURAL E ELETRÔNICO ATÉ 18,0 GPA	109
6.1	Introdução	109
6.2	Detalhes Computacionais	110
6.3	Resultados e Discussão	111
6.3.1	Propriedades Estruturais	111
6.3.2	Compressibilidade	114
6.3.3	Momento de dipolo, ligações de hidrogênio, interações de dispersão e estéricas, e <i>voids</i>	116
6.4	Conclusão	121
7	CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS	123
	REFERÊNCIAS	125
	APÊNDICE A – EFEITOS DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DO CRISTAL DE SARCOSINA A PARTIR DE CÁLCULOS DE DFT - INFORMAÇÕES SUPLEMENTARES	150

APÊNDICE B – SOB PRESSÃO HIDROSTÁTICA DE ATÉ 18,0 GPA: A DL-ALANINA MUDA SUA “PERSONA- LIDADE” CRISTALINA? - DETETIVE DFT - IN- FORMAÇÕES SUPLEMENTARES	165
--	------------

ANEXO A – TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	182
A.1 A equação de Schrödinger	183
A.2 Sistemas de elétrons não interagentes	185
A.3 Potencial de Hartree	187
A.4 Campo autoconsistente	189
A.5 Potencial de troca	189
A.6 Potencial de correlação	192
A.7 Teoria de Thomas-Fermi-Dirac	193
A.8 DFT: Hohenberg-Kohn-Sham	194
A.8.1 Teorema de Hohenberg-Kohn	195
A.8.2 Equação de Kohn-Sham	196
A.9 Relação entre a energia de Kohn-Sham e a energia total	198
A.10 Funcional de troca e correlação	199
A.10.1 Aproximação da densidade local (LDA)	199
A.10.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	201
A.10.3 Funcionais Híbridos	202
A.11 Cálculo da Energia Total	204
A.11.1 Contribuição de Hartree	204
A.11.2 Contribuição de troca-correlação	205
A.11.3 Contribuição de um elétron e pseudopotencial	206

1 Introdução geral

A intersecção cada vez maior entre a biologia e a ciência dos materiais vem impulsionando a aplicação de ferramentas computacionais - originalmente desenvolvidas para o estudo de materiais - na investigação de sistemas biológicos complexos. Embora essa abordagem inovadora ainda enfrente obstáculos práticos, como a modelagem de sistemas celulares (devido à sua natureza complexa e às limitações do poder de processamento atual), ela demonstra potencial revolucionário na análise de componentes biológicos. Entre eles, destacam-se as proteínas, os fragmentos de membranas e os ácidos nucleicos, além de suas interações com moléculas ou sistemas nanométricos de interesse [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Nesse contexto, a investigação teórica de aminoácidos e seus cristais, elementos que desempenham um papel fundamental na construção de proteínas e em processos fisiológicos, surge como um campo de estudo altamente relevante. Para desvendar propriedades e comportamentos essenciais desses sistemas em escala atômica, os cálculos de primeiros princípios, ou *ab initio*, posicionam-se como uma abordagem poderosa e precisa [7, 8, 9, 10].

Entretanto, a complexidade inerente a esses cálculos, cujo custo computacional cresce exponencialmente com o aumento do número de elétrons no sistema simulado, impõe desafios consideráveis à aplicação em larga escala [11, 12]. Essa limitação computacional destaca a necessidade de buscar estratégias e métodos alternativos que permitam contornar esse obstáculo, viabilizando a investigação teórica de sistemas biológicos mais complexos e ampliando as fronteiras da pesquisa em bioquímica e biofísica [13, 14, 15].

As aplicações tecnológicas envolvendo aminoácidos e nanoestruturas têm revelado avanços significativos e perspectivas inovadoras. Willett *et al.* [16] investigaram como aminoácidos interagem com superfícies inorgânicas distintas, fornecendo subsídios essenciais para o aprimoramento de biossensores e sistemas de liberação controlada de fármacos. Oda e Nakayama [17, 18] evidenciaram o controle da ionização de aminoácidos e da conformação de proteínas em superfícies semicondutoras, o que impulsiona o desenvolvimento de novos biodispositivos. Strosio e Dutta [19] ressaltam o progresso na integração de nanoestruturas sintéticas a sistemas biológicos, destacando a importância de se compreender as propriedades eletrônicas e ópticas de cristais de aminoácidos e seus filmes. Essa integração abre caminho para dispositivos bio-optoeletrônicos inovadores, como biossensores fotônicos e sistemas de imagem molecular, com potencial para transformar o diagnóstico e o tratamento de doenças.

A constatação de que cristais anidros de bases de DNA e determinados aminoácidos exibem propriedades semicondutoras, com *bandgap* largo ($> 1,5$ eV) [20], amplia significativamente as perspectivas para a bioeletrônica [21]. Quando somadas à biocompatibilidade,

biodegradabilidade e ao potencial de produção em larga escala e baixo custo, essas características posicionam tais cristais como alternativas promissoras para o desenvolvimento de dispositivos bio-optoeletrônicos orgânicos inovadores e sustentáveis [22, 23, 24, 25, 26].

No entanto, é importante considerar que a química cotidiana ocorre sob pressão atmosférica, enquanto no universo, as pressões variam drasticamente, impactando significativamente o comportamento de elementos e compostos. Em condições de alta pressão, como no núcleo de alguns planetas, elementos como hidrogênio, lítio e potássio exibem propriedades radicalmente diferentes, transformando-se em materiais com características únicas, como supercondutividade e ultra-resistência [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. Compreender esses fenômenos é essencial para avanços em campos que variam desde a ciência dos materiais [29, 34, 35] à astrofísica [36].

Avanços recentes em técnicas experimentais e modelos teóricos têm permitido recriar condições extremas em laboratório [37, 38, 39]. Esses avanços impulsionaram descobertas cruciais, particularmente na química de alta pressão, ampliando nosso entendimento sobre como os elementos e compostos se comportam sob altas pressões [40]. Esse campo emergente tem um papel fundamental tanto para o desenvolvimento de tecnologias pioneiras quanto para desafiar os limites conhecidos da química. Um exemplo marcante é o estudo de sistemas cristalinos, como os aminoácidos, sob essas condições extremas.

1.0.1 Aminoácidos

Os aminoácidos são moléculas caracterizadas pela presença simultânea de grupos amino e carboxila, exibindo uma diversidade estrutural notável [41]. Embora apenas 20 aminoácidos sejam considerados essenciais para a síntese proteica [42], modificações pós-traducionais e avanços científicos já identificaram mais de 500 variantes naturais [42]. A predominância desses 20 aminoácidos está ligada à sua habilidade única em formar cadeias peptídicas estáveis e estruturalmente adaptáveis, fundamentais para a organização tridimensional das proteínas [43]. Paralelamente, aminoácidos não- α , como a β -alanina (Fig. 1), exemplificam a riqueza funcional dessas moléculas em sistemas bioquímicos [44].

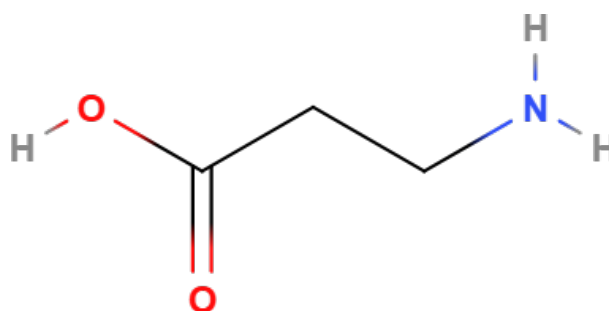


Figura 1. Estrutura química da β -alanina obtida através do software MolView. **Fonte:** do próprio autor (2024).

A quiralidade dos aminoácidos, determinada pela presença de um átomo de carbono assimétrico (com quatro grupos químicos distintos), é um dos pilares fundamentais da bioquímica. Com exceção da glicina, todos os demais aminoácidos naturais existem em duas formas enantioméricas (*L* e *D*), sendo a forma *L* predominante em sistemas biológicos. No entanto, exceções notáveis ocorrem em contextos específicos: aminoácidos *D* são encontrados em venenos de animais, neurotransmissores e paredes celulares bacterianas [45, 46, 47, 48]. Essa configuração espacial não só define a atividade óptica dessas moléculas, mas também determina a simetria dos cristais, fator crítico para aplicações tecnológicas como a piezoelectricidade em cristais não centrossimétricos [49].

Além disso, a configuração molecular dos aminoácidos, que determina sua quiralidade, difere da conformação, que descreve a forma resultante da rotação em torno de ligações covalentes simples [50]. Enquanto a conformação pode ser influenciada por movimento térmico e fixada no estado sólido, a configuração só pode ser alterada por reações químicas. Os aminoácidos também se destacam por sua flexibilidade conformacional e por atuarem como espécies anfotéricas, capazes de doar ou aceitar prótons. Em solução aquosa, a maioria dos aminoácidos assume a forma de *zwitterions*, com cargas opostas nos grupos amino e carboxilato [49].

Essa forma *zwitteriônica* no estado sólido contribui diretamente para os pontos de fusão e ebulição dos aminoácidos, devido às interações iônicas entre as moléculas [49]. Além disso, eles são solúveis em água e insolúveis em solventes orgânicos não polares, refletindo seu caráter iônico, influenciado pela natureza e tamanho da cadeia lateral [51].

1.0.2 Escopo do trabalho

A sarcosina (N-metilglicina) (Fig. 2, abaixo) é um aminoácido não quiral descoberto por Justus von Liebig em 1847 [52], obtido a partir da hidrólise da creatina. Ele é o principal composto a ser analisado ao longo do trabalho. Além disso, a sarcosina possui múltiplas aplicações, conforme descrito a seguir.

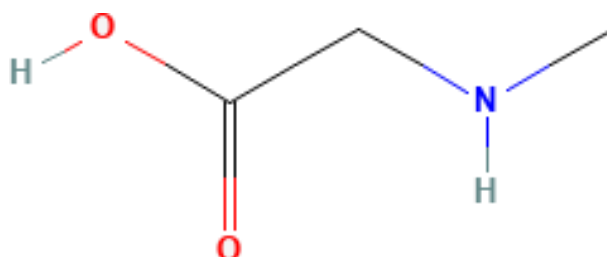


Figura 2. Estrutura química da sarcosina obtida através do software MolView. **Fonte:** do próprio autor (2024).

O composto foi investigado como potencial medicamento contra a esquizofrenia [53] e como potencial biomarcador para o câncer de próstata; seus efeitos como biomarcador ainda são inconclusivos [54]. Sua estrutura cristalina, que se assemelha à da beta-glicina (Fig. 3), é estabilizada por uma rede tridimensional de ligações de hidrogênio [55], sem polimorfos a temperatura e pressão ambientes como a glicina [56, 57].

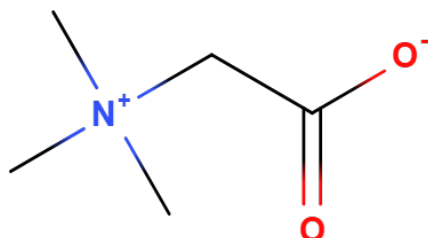


Figura 3. Estrutura química da β -glicina obtida através do software MolView. **Fonte:** do próprio autor (2024).

O segundo composto a ser analisado ao longo desse trabalho consiste no aminoácido DL-alanina. Nesse momento, é fundamental salientar que estudos experimentais têm aprofundado a compreensão das propriedades estruturais, dinâmicas vibracionais e possíveis transições de fase da DL-alanina sob condições extremas de pressão e temperatura. Kolesov *et al.* [58] identificaram, por espectroscopia Raman em baixas temperaturas, a formação de estados vibracionais N–H autolocalizados, revelando aspectos fundamentais das interações de hidrogênio na rede cristalina. Além disso, Belo *et al.* [59] e Funnell *et al.* [60] demonstraram que a DL-alanina mantém sua estrutura cristalina até cerca de 18,0 GPa, embora haja relatos divergentes sobre possíveis transições de fase em pressões elevadas.

Nesse aspecto, cumpre frisar que a estabilidade da estrutura cristalina dos aminoácidos resulta de uma complexa rede de interações intermoleculares, cuja compreensão exige uma análise minuciosa da natureza e da intensidade dessas interações [61, 62, 63, 64]. Para prever o comportamento desses sistemas, é fundamental avaliar com precisão a energia de interação entre as moléculas, pois essa energia determina inúmeras propriedades físico-químicas essenciais [65]. Nessas situações, a realização de cálculos computacionais torna-se indispensável para fundamentar teoricamente as interações envolvidas e garantir a confiabilidade das previsões.

Adicionalmente, a aplicação de pressão hidrostática em sistemas orgânicos modifica profundamente as interações intermoleculares e os parâmetros de rede, alterando volumes atômicos, espaços intersticiais e separações interatômicas na célula unitária [66]. Em síntese, a pressão atua como uma perturbação capaz de induzir mudanças marcantes nas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos materiais. Nesse contexto, a investigação teórica de sistemas cristalinos por meio da teoria do funcional da densidade sob diferentes

condições de pressão destaca-se como uma ferramenta essencial para a compreensão e o avanço da ciência dos materiais.

Neste trabalho, propõe-se a aplicação da teoria do funcional da densidade para investigar o efeito da pressão externa sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de cristais de aminoácidos, especificamente sarcosina e DL-alanina, em sistemas cristalinos. Adicionalmente, objetiva-se realizar a relaxação dos cristais (parâmetros de rede e base atômica) utilizando funcionais de troca e correlação, tais como PBE, PBEsol, revPBE (funcionais da GGA com a inclusão da correção de dispersão de Grimme D3) e vdW-DF (não-local). Como objetivos específicos, busca-se determinar teoricamente as estruturas de bandas dos sistemas cristalinos e as densidades de estados total e projetada, tanto em condições de pressão ambiente quanto sob altas pressões. Finalmente, visa-se identificar potenciais aplicações tecnológicas das propriedades ópticas desses cristais em diferentes condições de pressão.

Por fim, cumpre salientar que o presente documento está organizado em 06 (seis) capítulos. No capítulo 02 (dois) é apresentada a base teórica necessária para compreender a metodologia, enfatizando a teoria do funcional de densidade e a equação de Schrödinger, fundamental na mecânica quântica para descrever os sistemas de partículas. No capítulo 03 (três) é discutida a metodologia utilizada para obtenção dos resultados por meio do software *Quantum ESPRESSO*, detalhando os conceitos de física do estado sólido essenciais para a interpretação dos arquivos de entrada e saída. O capítulo 04 (quatro) exhibe os resultados das propriedades estruturais e eletrônicas em cristais de sarcosina em função da pressão, que foi publicado no *Journal of Molecular Modelling*. O Capítulo 05 (cinco) aborda as propriedades ópticas do cristal de sarcosina sob pressão hidrostática, incluindo a constante dielétrica, absorção óptica, índice de refração, coeficiente de extinção, função de perda de energia óptica, reflectividade e condutividade, que foi publicado na revista *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*. No Capítulo 06 (seis), discute-se o uso da DFT como ferramenta para avaliar a estabilidade estrutural de sistemas orgânicos cristalinos, tendo a DL-alanina como parâmetro de estudo. Por fim, o capítulo 7 apresenta as conclusões e perspectivas futuras deste estudo. Além disso, o Apêndice A contém informações complementares sobre as propriedades estruturais e eletrônicas dos cristais de sarcosina em função da pressão, enquanto o Anexo A descreve os fundamentos teóricos do *Quantum ESPRESSO* baseado na teoria do funcional da densidade e orienta sua aplicação prática, desde cálculos autoconsistentes até parametrização de pseudopotenciais, contextualizando a evolução histórica desses métodos computacionais.

2 Fundamentação Teórica

Este capítulo é dedicado à descrição da fundamentação teórica necessária para melhor compreensão da metodologia. Inicialmente, introduzimos as bases físicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, focando-se na teoria do funcional da densidade. Este capítulo é baseado nas referências [67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85].

2.1 Equação de Schrödinger

A mecânica quântica é a base dos métodos empregados neste trabalho, sendo indispensável para a descrição detalhada de sistemas de partículas. Para isso, faz-se uso da equação de Schrödinger independente do tempo, que relaciona o operador Hamiltoniano $\hat{H}$ à função de onda $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ do sistema, como mostrado a seguir:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

em que E representa a energia total, $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano, e ψ é a função de onda, a qual é a autofunção de $\hat{H}$. A função de onda ψ depende das coordenadas eletrônicas $\vec{r} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$ dos N elétrons, e das coordenadas nucleares $\vec{R} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M\}$ dos M núcleos. O operador Hamiltoniano pode ser decomposto em duas partes:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.2)$$

em que $\hat{T}$ e $\hat{V}$ são, respectivamente, os operadores que correspondem à energia cinética e ao potencial do sistema. Assim, a função de onda ψ é uma autofunção do operador Hamiltoniano $\hat{H}$.

Operador Hamiltoniano Completo

Ao considerar todas as interações entre elétrons e núcleos, o Hamiltoniano completo, em unidades atômicas, pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (2.3)$$

Nesta equação, os termos representam, respectivamente, a energia cinética dos elétrons ($\hat{T}_e$), a energia cinética dos núcleos ($\hat{T}_n$), o potencial de interação entre elétrons e

núcleos ($\hat{U}_{en}$), o potencial de interação entre os próprios elétrons ($\hat{U}_{ee}$), e o potencial de interação entre os núcleos ($\hat{U}_{nn}$).

Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é uma estratégia fundamental para simplificar a resolução da equação de Schrödinger em sistemas moleculares. Considerando que a massa dos elétrons é muito menor que a dos núcleos, é possível assumir que os núcleos permanecem praticamente imóveis durante o movimento eletrônico. Dessa forma, os graus de liberdade eletrônicos e nucleares podem ser tratados separadamente, permitindo resolver inicialmente a parte eletrônica com os núcleos em posições fixas.

Com isso, o Hamiltoniano total $\hat{H}$ pode ser decomposto em duas parcelas principais:

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_{nuclear} \quad (2.4)$$

em que $\hat{H}_{elec}$ descreve a parte eletrônica e $\hat{H}_{nuclear}$ refere-se à parte nuclear do sistema.

A equação que descreve a parte eletrônica é:

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

Aqui, o segundo termo da equação 2.3 foi removido devido à suposição de que os núcleos são fixos no contexto da aproximação de Born-Oppenheimer, o que nos permite desconsiderar a sua contribuição à energia cinética na parte eletrônica.

Apesar de o movimento dos elétrons ser desacoplado do movimento nuclear pela aproximação de Born-Oppenheimer, a descrição precisa de sistemas multieletrônicos permanece um desafio teórico. A natureza não separável do problema de muitos corpos impõe limites fundamentais à obtenção de soluções exatas, mesmo com recursos computacionais avançados [86]. Essa barreira intrínseca justifica o desenvolvimento de abordagens alternativas, como a teoria do funcional da densidade.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade é um dos pilares da física do estado sólido, química quântica e ciência dos materiais, permitindo descrever propriedades eletrônicas de sistemas complexos a partir da densidade eletrônica como variável fundamental [68, 67]. O modelo inicial, proposto por Thomas e Fermi, utilizava uma abordagem estatística para aproximar a distribuição eletrônica nos átomos, mas apresentava limitações devido à natureza simplificada de suas aproximações [87]. O avanço decisivo ocorreu em 1964,

quando Hohenberg e Kohn [69] demonstraram, por meio de dois teoremas fundamentais, que a densidade eletrônica do estado fundamental contém toda a informação necessária para determinar a energia total de um sistema de muitos elétrons. Esses teoremas estabeleceram o rigor matemático da DFT e legitimaram o uso da densidade como variável central para o tratamento de sistemas eletrônicos.

Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os dois teoremas fundamentais formulados por Hohenberg e Kohn podem ser expressos da seguinte maneira:

1) **Primeiro Teorema (ou Teorema da Existência de Hohenberg-Kohn):** O potencial externo v_{ext} que age sobre um sistema é determinado unicamente pela densidade eletrônica, à exceção de uma constante aditiva.

2) **Segundo Teorema (ou Teorema Variacional de Hohenberg-Kohn):** A energia total de um sistema atinge seu mínimo quando a densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ corresponde à densidade exata do estado fundamental.

A prova do primeiro teorema baseia-se em uma demonstração por contradição.

Considere um sistema de N partículas descrito por um Hamiltoniano $\hat{H}$, com um potencial externo v_{ext} , e uma função de onda ψ correspondente ao estado fundamental. Suponha a existência de outro Hamiltoniano $\hat{H}'$ com um potencial externo diferente v'_{ext} , que leva a uma função de onda ψ' . Se a densidade $\rho(\vec{r}) = \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$ fosse a mesma para ambos os potenciais, ter-se-ia uma contradição, pois o estado fundamental não seria único. Assim, o potencial externo deve ser determinado unicamente pela densidade eletrônica.

$$\rho(\vec{r}) = \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.6)$$

Com isso, conclui-se que a densidade eletrônica é a variável fundamental para determinar a energia de um sistema interagente.

Segundo o princípio variacional de Rayleigh-Ritz, tem-se:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_0, \quad (2.7)$$

e

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle = E'_0, \quad (2.8)$$

Consoante o princípio variacional de Rayleigh-Ritz, obtém-se a seguinte desigualdade:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_0 < \left(\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \right) = E'_0, \quad (2.9)$$

Da mesma forma, podemos escrever:

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle = E'_0 < \left(\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle \right) = E_0, \quad (2.10)$$

Somando as equações 2.9 e 2.10, tem-se:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.11)$$

o que resulta em uma contradição, confirmando que a suposição inicial é falsa. Portanto, a densidade eletrônica do estado fundamental corresponde a um único potencial externo. Vale destacar que a integração da densidade ρ_0 sobre todo o espaço fornece o número total de elétrons no sistema:

$$\int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (2.12)$$

Em resumo, o segundo teorema afirma que:

$$E[\rho_0(\vec{r})] \leq E[\rho(\vec{r})], \quad \forall \rho(\vec{r}). \quad (2.13)$$

Este teorema pode ser provado lembrando que qualquer observável física é um funcional único da densidade eletrônica, conforme estabelecido pelo primeiro teorema. A energia total de um sistema pode ser descrita como um funcional de uma determinada densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$:

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{U}_{ee} + \hat{T} + v_{ext} | \psi \rangle = F(\rho) + \langle \psi | v_{ext} | \psi \rangle, \quad (2.14)$$

em que $F(\rho)$ é um funcional universal independente do sistema em consideração. Para o estado fundamental, a energia pode ser expressa como:

$$E(\rho_0) = F(\rho_0) + \langle \psi_0 | v_{ext} | \psi_0 \rangle, \quad (2.15)$$

em que ψ_0 é a função de onda do estado fundamental. Aplicando o teorema variacional, obtém-se:

$$E(\psi_0) < E(\psi), \quad (2.16)$$

de modo que:

$$\left(\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | v_{ext} | \psi_0 \rangle \right) < \left(\langle \psi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | v_{ext} | \psi \rangle \right), \quad (2.17)$$

o que implica que:

$$(F[\rho_0] + \langle \psi_0 | v_{ext} | \psi_0 \rangle) < (F[\rho] + \langle \psi | v_{ext} | \psi \rangle). \quad (2.18)$$

$$E[\rho_0(\vec{r})] < E[\rho(\vec{r})]. \quad (2.19)$$

Dessa forma, a energia total do sistema atingirá o valor mínimo quando a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ for igual à densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.

Apesar de os teoremas de Hohenberg-Kohn fornecerem um formalismo para determinar a energia do estado fundamental, eles não indicam como construir o funcional correspondente. Uma solução aproximada para esse problema foi proposta por Kohn e Sham, por meio das famosas equações de Kohn-Sham [70].

2.2.1 Equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham propuseram um método inovador ao considerar um sistema fictício composto por N partículas não interagentes submetidas a um potencial externo efetivo v_{KS} , de modo que a densidade eletrônica desse sistema coincida exatamente com a densidade eletrônica do sistema real [88]. Dessa forma, é possível calcular a energia do estado fundamental como um funcional da densidade eletrônica:

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})], \quad (2.20)$$

em que $F[\rho(\vec{r})]$ é o funcional universal definido anteriormente na equação 2.14.

No esquema de Kohn-Sham, a energia cinética do sistema $\hat{T}$ é dividida em dois termos: um funcional da energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes (denotado por $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$) e um funcional relacionado à correlação eletrônica ($\hat{T}_c$):

$$T = T_s + T_c. \quad (2.21)$$

A interação eletrônica pode ser dividida em três termos: a energia de Hartree ($E_{Hartree}$), o termo de troca (E_X), e o termo de correlação (E_C):

$$U_{ee} = E_{Hartree} + E_X + E_C. \quad (2.22)$$

Portanto, no esquema de Kohn-Sham, o funcional da densidade pode ser reescrito como:

$$\hat{F}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \hat{E}_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_X + E_C, \quad (2.23)$$

em que o termo $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, descrito por:

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_i \right\rangle, \quad (2.24)$$

em que o termo $\hat{E}_{Hartree}$ é a energia de interação de Coulomb, descrita por:

$$\hat{E}_{Hartree} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.25)$$

em que o último termo E_{XC} corresponde à energia de troca-correlação:

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_{ee}[\rho(\vec{r})] - \hat{E}_{Hartree}[\rho(\vec{r})], \quad (2.26)$$

em que os dois primeiros termos correspondem à diferença entre a energia cinética dos sistemas de partículas interagentes e não interagentes, e os dois últimos termos correspondem à interação eletrônica não clássica. É importante observar que a forma exata do funcional de troca-correlação não é conhecida. A precisão na determinação da densidade de estado fundamental e da energia total depende, portanto, da aproximação adotada para esse funcional.

Minimizando-se então o funcional E_{KS} com respeito a $\rho(\vec{r})$, sujeito à condição de que o número de elétrons é fixo (equação 2.12), obtém-se:

$$\delta \left\{ E_{KS}[\rho(\vec{r})] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] \right\} = 0. \quad (2.27)$$

O termo μ corresponde ao multiplicador de Lagrange, que representa o potencial químico do sistema. Assim, é possível obter a condição de Euler:

$$\mu = v_{ext} + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.28)$$

Explicando o segundo termo da equação 2.28, obtém-se:

$$\mu = v_{ext} + \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.29)$$

Define-se, então, o potencial de Kohn-Sham v_{KS} a partir da equação 2.29:

$$v_{KS} = v_{ext} + \frac{\delta E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.30)$$

ou

$$v_{KS} = v_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}, \quad (2.31)$$

em que o termo v_{XC} corresponde ao potencial de troca e correlação:

$$v_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.32)$$

A densidade eletrônica apropriada, que satisfaz a equação 2.28, é obtida ao resolver uma equação tipo Schrödinger para uma partícula sob o efeito do potencial de Kohn-Sham:

$$\hat{H}_{KS}\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{KS}\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i, \quad (2.33)$$

em que $\hat{H}_{KS}$ é o Hamiltoniano de Kohn-Sham, e ψ_i são as autofunções (orbitais de Kohn-Sham).

As orbitais resultantes da equação 2.33 descrevem a densidade eletrônica de estado fundamental:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.34)$$

As equações 2.31 a 2.34 são as famosas equações de Kohn-Sham.

O potencial de Kohn-Sham é construído a partir da densidade eletrônica, e essa densidade, por sua vez, é determinada pelos orbitais ψ_i , os quais são obtidos resolvendo a equação 2.33. Este procedimento é repetido diversas vezes até que a variação entre a densidade inicial e final seja suficientemente pequena, resultando na densidade eletrônica do estado fundamental.

2.3 Funcionais de Troca-Correlação

As equações de Kohn-Sham representam uma abordagem eficiente para tratar sistemas de muitos corpos, pois transformam o problema original em N equações de partícula única, cada uma sujeita a um potencial efetivo que incorpora as interações eletrônicas [87]. No entanto, o grande desafio dessa metodologia está na descrição precisa do termo de troca-correlação E_{XC} , cuja forma exata permanece desconhecida [87, 89]. Para contornar essa limitação, são empregadas aproximações, sendo as mais utilizadas a Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation*, LDA) [70, 90], baseada no modelo do gás de elétrons homogêneo, e a Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) [91, 75, 92], que leva em conta não apenas a densidade eletrônica local, mas também seu gradiente espacial. Essas aproximações permitem aplicar a teoria do funcional da densidade a uma ampla gama de sistemas reais, apesar das limitações inerentes ao tratamento do termo de troca-correlação.

Aproximação da Densidade Local

Através da Aproximação da Densidade Local, cuja introdução foi feita em 1965 por Kohn e Sham [70], assume-se que a densidade eletrônica pode ser tratada localmente, como em um gás de elétrons uniforme. O termo de troca-correlação E_{XC} é descrito em cada ponto da mesma forma que em um gás de elétrons interagente uniforme de mesma densidade. Assim, o termo E_{XC} é corretamente descrito por:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.35)$$

Na equação 2.35, o termo $\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de troca-correlação por unidade de volume de um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\vec{r})$. A energia de troca-correlação pode ser expressa de forma separada como:

$$E_{XC}^{LDA} = E_X^{LDA} + E_C^{LDA}, \quad (2.36)$$

em que o termo de troca E_X^{LDA} é dado pela expressão conhecida do gás de elétrons homogêneo obtida por Dirac:

$$E_X[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.37)$$

Já o termo de correlação E_C^{LDA} pode ser obtido através de cálculos numéricos utilizando o método de Monte Carlo Quântico. Algumas aproximações comumente usadas para o funcional de correlação são os funcionais VWN de Vosko, Wilk e Nusair [73], PZ81 de Perdew e Zunger [74], e PW92 de Perdew e Wang [77].

Aproximação do Gradiente Generalizado

Quando a densidade eletrônica é não uniforme, a energia de troca-correlação obtida a partir de um gás de elétrons livres não é mais uma boa aproximação [70]. Em muitos sistemas, a densidade eletrônica é caracterizada por variações espaciais. Uma extensão natural da Aproximação da Densidade Local é levar em conta as variações da densidade e de seus gradientes. Essa extensão é conhecida como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

A descrição funcional é dada por:

$$E_{XC}^{GGA} = \int F_X[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]d\vec{r}, \quad (2.38)$$

em que o termo F_X corresponde a uma função universal da densidade e de seus gradientes. No funcional GGA, a energia de troca é descrita por:

$$E_X^{PBE}[\rho] = \int d^3r \rho(\vec{r}) F_X[\rho], \quad (2.39)$$

em que $E_X[\rho]$ é a energia de troca por elétron de um gás de elétrons uniforme com densidade ρ . Essa energia de troca é dada por:

$$\epsilon_X[\rho] = \frac{c}{r_s}, \quad (2.40)$$

em que $c = \left(\frac{3\pi^2}{16}\right)^{1/3} \approx 1.2277$ e r_s correspondem ao raio de Seitz. O termo r_s é uma função do gradiente da densidade adimensional $\nabla\rho/\rho^{4/3}$.

O termo F_X no funcional GGA é dado por:

$$F_X(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k}, \quad (2.41)$$

em que $k = 0,804$ e $\mu = 0,21951$. Esse termo recupera o limite do gás de elétrons livres no limite de $s \rightarrow 0$. O termo s é uma variável adimensional dependente do gradiente da densidade, dada por:

$$s = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}. \quad (2.42)$$

O funcional GGA-PBE também descreve a energia de correlação como:

$$E_C^{PBE}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int d^3r \rho(\vec{r}) [\epsilon_C(\rho, \zeta, t)], \quad (2.43)$$

em que ζ refere-se à polarização de spin e o termo ϵ_C depende do gradiente adimensional da densidade t .

A expressão completa de $H(r_s, \zeta, t)$ é:

$$H = \gamma t^3 \ln \left(1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \right), \quad (2.44)$$

com $\gamma = \frac{8}{9}$ e $\beta = 0.066725$.

$$\phi = \frac{1}{2} \left[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right]. \quad (2.45)$$

O termo de correlação H obedece às seguintes propriedades:

- 1) Corrige a expansão do gradiente de segunda ordem no limite em que as densidades variam de forma lenta ($t \rightarrow 0$).
- 2) Aproxima-se ao negativo da correlação do gás de elétrons uniforme $-\epsilon_C^{LDA}$ quando as densidades variam de forma rápida ($t \rightarrow \infty$).
- 3) Cancela a singularidade logarítmica de ϵ_C^{LDA} no limite de altas densidades.

Dessa forma, a energia de correlação tende a um valor constante através do escalonamento uniforme da densidade.

2.4 Aproximação *van der Waals* – vdW

As forças de *Van der Waals* (vdW), embora frequentemente classificadas como interações fracas, são fundamentais em diversos fenômenos físicos e químicos, incluindo a coesão e ligação em materiais [69, 70]. A teoria do funcional da densidade destaca-se como uma ferramenta eficaz para explorar as propriedades essenciais desses sistemas, que geralmente apresentam baixa densidade eletrônica e carecem de ligações químicas rígidas.

Na DFT, a densidade eletrônica $\rho(r)$ é a variável fundamental [69, 70]. A forma como um modelo de DFT utiliza essa densidade reflete seu nível de sofisticação. A aproximação de densidade local [70, 71], que depende apenas de $\rho(r)$, tem sido essencial para descrever sistemas. A aproximação semilocal de gradiente generalizado [77], que inclui a dependência em $\nabla\rho(r)$, melhora a descrição da ligação molecular. No entanto, a descrição precisa dos materiais exige uma dependência não-local ainda mais complexa em relação à densidade de carga $\rho(r)$.

Para os sistemas abordados neste trabalho, a inclusão das interações de *van der Waals* é crucial para descrever com precisão as forças entre cadeias moleculares vizinhas em cristais moleculares. Embora a DFT seja eficiente para interações eletrônicas de curto alcance, ela possui limitações na descrição das interações de longo alcance típicas das forças vdW. Por isso, várias metodologias têm sido desenvolvidas para integrar essas interações aos funcionais tradicionais de troca e correlação [80, 81, 82].

As correções para as interações vdW podem ser classificadas em quatro categorias principais: (i) aproximações não empíricas fundamentadas na densidade eletrônica, (ii) correções associadas à família de funcionais MOXX, (iii) correções empíricas para a energia de dispersão, e (iv) correções que empregam potenciais centrados em elétrons atômicos. É importante destacar que a eficácia dessas correções depende do funcional de troca e correlação utilizado; por exemplo, uma correção eficaz para o funcional PBE pode ser inadequada para o LDA, e vice-versa. Devido a essa complexidade, o aprimoramento dessas metodologias permanece um tema ativo de pesquisa.

Neste trabalho, focou-se na análise do impacto das interações de *van der Waals* incorporadas exclusivamente ao funcional PBE. A correção adotada baseia-se na densidade eletrônica, conhecida como vdW-DF, que representa uma abordagem não empírica para incluir essas interações de longo alcance.

A forma funcional da correção vdW-DF [82] é descrita pela equação:

$$E_{xc} = E_x^{\text{GGA}} + E_c^{\text{GGA}} + E_c^{\text{nl}} \quad (2.46)$$

em que o termo de troca é descrito por um funcional do tipo GGA e o termo de correlação por um funcional do tipo LDA, acrescido de um termo de energia não local.

Atualmente, existem diversos funcionais de correlação não local e são descendentes diretos ou fortemente inspirados no funcional vdW-DF original introduzido em 2004 [82]. De maneira geral, novos desenvolvimentos têm sido impulsionados pelo desejo de alcançar uma precisão química ou de simplificar a forma funcional a fim de reduzir as demandas computacionais. Na estrutura vdW-DF, a energia XC é dividida em uma contribuição semilocal e a contribuição não local, conforme apresentado na Eq. (2.46).

O método vdW-DF oferece, portanto, uma estrutura natural para melhorias sequenciais que abrangem duas principais categorias: (i) modificação da expressão para E_c^{nl} ou (ii) a criação ou otimização de funcionais semilocais que aproximem o funcional não local, com um foco especial em trocas semilocais [65].

É interessante notar que, ao desenvolver novas expressões para o termo de correlação não local, a forma do termo de troca semilocal precisava de ajustes, implicando a necessidade de consistência entre o funcional de troca e o funcional de correlação não local.

Por motivos históricos, o funcional de correlação não local original de Dion *et al.* [82] (normalmente chamado vdW-DF1-revPBE [82, 83] é simplesmente referido como vdW-DF1, e o funcional de correlação não local de Lee *et al.* [84] (normalmente chamado vdW-DF2-PW86r [84, 85] é denominado vdW-DF2.

2.5 Pseudopotenciais

As propriedades físicas e químicas de cristais dependem principalmente dos elétrons de valência, em vez dos elétrons de caroço. Esses elétrons, menos ligados aos núcleos atômicos, deslocalizam-se pelo material e são responsáveis por fenômenos como a formação de bandas eletrônicas.

Já os elétrons de caroço, fortemente ligados ao núcleo, pouco influenciam nas ligações químicas. Sua descrição teórica, no entanto, demanda funções de base numerosas, elevando drasticamente os custos computacionais.

Para contornar esse desafio, emprega-se a técnica de pseudopotenciais. Nela, substitui-se o potencial iônico original por um pseudopotencial eficaz, que suaviza as oscilações das funções de onda dos elétrons de valência (Fig. 4).

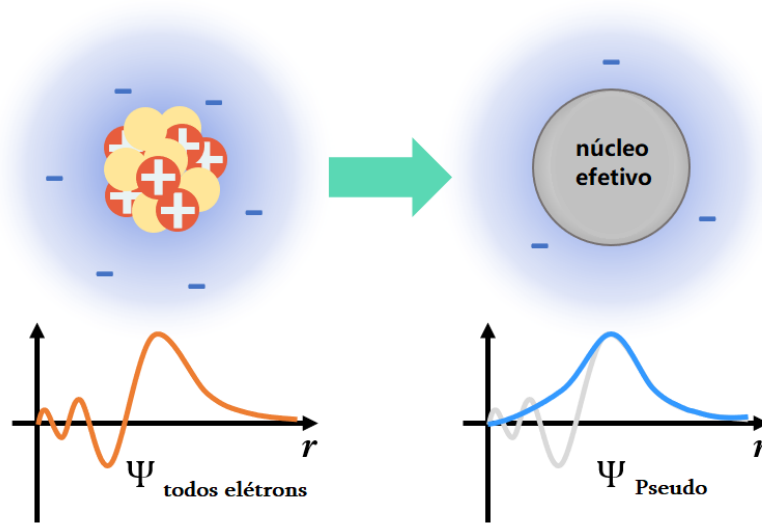


Figura 4. Potencial de todos os elétrons à esquerda e o pseudopotencial à direita e suas correspondentes funções de onda. **Fonte:** do próprio autor (2025)

A forma geral de se representar um pseudopotencial é:

$$V^{PS}(r) = \sum |Y_{l,m}\rangle V_l(r) \langle Y_{l,m}|, \quad (2.47)$$

em que $|Y_{l,m}\rangle$ são os harmônicos esféricos, e V_l são os componentes do pseudopotencial dependentes do momento angular. Ao utilizar o mesmo potencial para cada momento angular, o pseudopotencial é denominado *pseudopotencial local*. Esse tipo de pseudopotencial é descrito em função da distância nuclear.

A transferibilidade – capacidade de descrever elétrons de valência em diversos ambientes químicos – é uma propriedade crucial dos pseudopotenciais.

Hamann, Schlüter e Chiang [72] propuseram pseudopotenciais de norma conservada, que garantem precisão e transferibilidade mediante quatro condições essenciais:

- Os autovalores obtidos com o método de pseudopotencial devem coincidir com aqueles obtidos pelos cálculos usando todos os elétrons.
- As pseudo-funções de onda não devem ter nós. Além disso, as funções e suas derivadas devem ser diferenciáveis.
- As pseudo-funções de onda devem coincidir com as funções de onda contendo todos os elétrons além de um raio de corte escolhido.
- A pseudo-densidade de carga integrada e a correspondente densidade de carga integrada de todos os elétrons devem ser idênticas dentro do raio de corte.

A conservação da norma garante que a derivada logarítmica reproduza o comportamento de todos os elétrons, assegurando a confiável transferibilidade.

2.5.1 Método dos Projetores de Onda Aumentada - PAW

A resolução das equações de Kohn-Sham (equações 2.31 a 2.34) exige atenção à natureza dual das funções de onda eletrônicas: suaves entre os átomos e altamente oscilatórias próximo aos núcleos (região de *augmentation*). Embora as ondas planas (funções matemáticas periódicas) sejam eficazes para descrever a região suave, a representação das oscilações próximas ao núcleo demanda um número elevado de termos, inviabilizando computacionalmente os cálculos. O método APW, precursor do PAW, contorna esse desafio dividindo o espaço em regiões atômicas (funções de onda atômicas) e intersticiais (funções de onda planas). Entretanto, a conexão entre essas funções nas bordas das esferas atômicas pode gerar descontinuidades (Fig. 4).

Uma solução alternativa para esse problema é o método APW (*Augmented Plane Waves*), proposto por Slater em 1937 [78]. Nesse método, o espaço é dividido em duas regiões: (i) esferas atômicas (região de *augmentation*), onde as funções de onda são descritas por combinações de harmônicos esféricos e funções radiais atômicas, e (ii) região intersticial, onde são usadas funções envelope (ondas planas modificadas) para descrever a ligação entre átomos. A combinação dessas soluções nas fronteiras das esferas, no entanto, pode resultar em descontinuidades, limitando a precisão do método.

Em 1994, Blöchl [79] propôs uma abordagem inovadora para descrever funções de onda em todas as regiões do espaço: o Método dos Projetores de Onda Aumentada (PAW). Esse método integra as vantagens dos pseudopotenciais (PP) e das ondas planas aumentadas (APW), permitindo mapear funções de onda reais (com oscilações rápidas) em funções auxiliares mais suaves. Dessa forma, o PAW mantém a precisão física enquanto reduz drasticamente o custo computacional.

3 Metodologia

3.1 Física do Estado Sólido para *Quantum ESPRESSO*

Para interpretar os arquivos de entrada e saída do software *Quantum ESPRESSO*, é essencial compreender alguns termos técnicos da física do estado sólido. Este capítulo é baseado em [93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103].

3.1.1 Célula Unitária e Zona de Brillouin

A célula unitária representa o menor padrão repetitivo que define a periodicidade de um cristal. No *Quantum ESPRESSO*, assume-se que o cristal é um sólido com arranjo atômico periódico. Essa célula é modelada como um paralelepípedo definido por três vetores fundamentais $\mathbf{a}_i$ (onde $i = 1, 2, 3$, cujos ângulos variam conforme a simetria do material 90° , 120° ou qualquer outro valor).

No arquivo de entrada do *Quantum ESPRESSO*, a posição relativa do átomo j -ésimo na célula unitária, denotada por $\mathbf{r}_j$, é dada pelos números fracionários s_{ij} associados aos vetores $\mathbf{a}_i$. A equação que descreve essa relação é:

$$\mathbf{r}_j = \sum_{i=1}^3 s_{ij} \mathbf{a}_i \quad (3.1)$$

Ao definir s_{ij} , deve-se tomar cuidado especial em cristais que não sejam cúbicos. Além disso, um vetor de rede $\mathbf{R}$ é definido como:

$$\mathbf{R} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 + r\mathbf{a}_3, \quad \text{onde } p, q, r \text{ são inteiros} \quad (3.2)$$

Esse vetor $\mathbf{R}$ indica a posição de uma célula unitária no cristal. Assim, a coordenada de qualquer átomo no cristal pode ser descrita como a soma de $\mathbf{R}$ e $\mathbf{r}_j$.

As ondas que se propagam em cristais podem ser descritas através de ondas planas, expressas como $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \equiv \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$. A periodicidade da fase $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ dessa onda é de 2π . Quando $\mathbf{r} = \mathbf{a}_i$ e $\mathbf{k} = \mathbf{b}_i$, tal que $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_i = 2\pi$, a amplitude da onda é idêntica para $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r} + \mathbf{a}_i$, ou seja, $f(\mathbf{b}_i, \mathbf{r}) = f(\mathbf{b}_i, \mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$. Além disso, $f(\mathbf{k}, \mathbf{a}_i) = f(\mathbf{k} + \mathbf{b}_i, \mathbf{a}_i)$ mostra que a onda também tem periodicidade no espaço $\mathbf{k}$, formando a **rede recíproca**.

Os vetores $\mathbf{b}_i$ formam a rede recíproca e delimitam a **zona de Brillouin** no espaço $\mathbf{k}$. Esses vetores são análogos aos vetores de rede $\mathbf{R}$ no espaço real. O vetor de rede no espaço recíproco $\mathbf{G}$ pode ser expresso por:

$$\mathbf{G} = \ell \mathbf{b}_1 + m \mathbf{b}_2 + n \mathbf{b}_3, \quad (\ell, n, m; \text{inteiros}), \quad (3.3)$$

em que $\mathbf{G}$ define a posição da zona de Brillouin. Os índices (ℓ, n, m) , conhecidos como *índices de Miller*, são amplamente utilizados em análises de difração de raios X.

A relação entre os vetores $\mathbf{a}_i$ e $\mathbf{b}_j$ é expressa por:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j \\ 0, & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (3.4)$$

E as fórmulas para $\mathbf{b}_j$ que satisfazem essa equação são:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)} \quad (3.5)$$

em que o símbolo $\times$ denota o produto vetorial. Como o vetor $\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ é perpendicular a ambos, é possível verificar que essas equações satisfazem as condições de periodicidade da rede. A zona de Brillouin é delimitada por seis bissetrizes verticais, que passam por $\mathbf{b}_j$ e $-\mathbf{b}_j$, para $j = 1, 2, 3$.

3.2 Difração de raios X

Após a definição dos vetores unitários $\mathbf{a}_i$ no arquivo de entrada do *Quantum ESPRESSO*, é possível gerar representações 3D da célula unitária, da rede cristalina e da zona de Brillouin utilizando o software *XCrySDen*. Experimentalmente, a estrutura cristalina é determinada por meio de difração de raios X, sendo a geometria Bragg-Brentano o método mais utilizado em laboratórios 5. Nessa configuração, o feixe de raios X incidente é espalhado em um ângulo 2θ em relação à direção de propagação original (k_i), conforme ilustrado na Figura 5 (b).

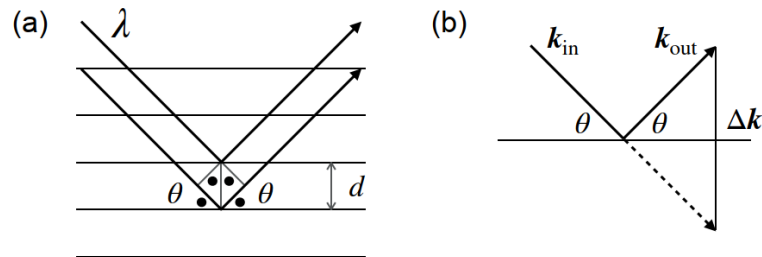


Figura 5. (a) Condição de Bragg no espaço real. (b) Condição de Bragg no espaço k .
Fonte: do próprio autor (2025)

Assim, ao medir a intensidade dos raios X espalhados em função do ângulo 2θ , é possível comparar diretamente os resultados teóricos com os experimentais. O software

XCrySDen automatiza essa análise, permitindo a geração de padrões de difração nos quais os picos em 2θ correspondem a planos cristalinos específicos, identificados pelos índices de Miller (hkl).

Condição de Bragg: Em uma rede cristalina periódica, os planos atômicos (representados por linhas horizontais na Figura 5 (a)) estão dispostos paralelamente e de forma equidistante. Quando um feixe de raios X, com comprimento de onda λ , incide sobre esses planos com um ângulo θ , ocorre interferência construtiva entre os raios difratados por planos adjacentes (Fig. 5 (a)). Essa condição é descrita pela Lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3.6)$$

em que d é a distância interplanar, n é a ordem de difração (um número inteiro) e θ é o ângulo de incidência. A equação estabelece que a interferência construtiva ocorre apenas quando a diferença de caminho óptico entre os raios difratados é um múltiplo inteiro do comprimento de onda.

A interferência construtiva não se limita a dois planos adjacentes, mas envolve todos os planos cristalinos paralelos (aproximadamente 10^8) no cristal, resultando em picos de alta intensidade no padrão de difração. Conforme ilustrado na Fig. 5 (b), o ângulo de difração do feixe espalhado corresponde a 2θ , justificando o uso desse parâmetro como eixo horizontal nos difratogramas. Considerando que $|k_{in}| = |k_{out}| = k = 2\pi/\lambda$, a variação do vetor de onda Δk é expressa por:

$$\Delta k = 2k \sin \theta = \frac{2\pi}{d} \cdot n, \quad (3.7)$$

em que a distância interplanar d relaciona-se aos vetores da rede no espaço recíproco $\mathbf{G}$ através de:

$$d = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} = \frac{2\pi}{\sqrt{(\ell\mathbf{b}_1 + m\mathbf{b}_2 + n\mathbf{b}_3)^2}}. \quad (3.8)$$

A geração de difratogramas (*Intensidade* $\times$ 2θ) segue estas etapas:

1. **Definição da célula unitária:** Especificar os vetores primitivos $\mathbf{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$) que definem a periodicidade do cristal.
2. **Cálculo da rede no espaço recíproco:** Determinar os vetores $\mathbf{b}_j$ ($j = 1, 2, 3$) usando a Equação 3.5, que relaciona a rede no espaço direto e recíproco.
3. **Determinação da distância interplanar:** Para cada família de planos (ℓmn), calcular d via Equação 3.8.

4. **Cálculo do ângulo de Bragg:** Considerando radiação Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) e primeira ordem de difração ($n = 1$), obter θ pela relação:

$$\theta = \arcsin \left(\frac{\lambda}{2d} \right)$$

5. **Simulação da intensidade:** Calcular a intensidade do pico em 2θ considerando fatores estruturais, ocupação atômica e parâmetros instrumentais.

3.2.1 Fator de Estrutura

Embora o cálculo preciso da intensidade de raios X envolva conceitos como o *fator de estrutura* e o *fator de forma atômica*, optou-se por não detalhá-los aqui, uma vez que softwares especializados (p. ex., *XCrySDen*) automatizam essa etapa. Para este trabalho, basta compreender que o ângulo 2θ no eixo horizontal do difratograma está diretamente relacionado às distâncias interplanares do cristal.

É fundamental, porém, destacar o papel do *fator de estrutura* na determinação da simetria cristalina. Esse fator representa a soma das contribuições de espalhamento de todos os átomos na célula unitária. A intensidade dos raios X corresponde ao quadrado dessa soma. Quando há múltiplos átomos na célula unitária, as ondas espalhadas podem interferir destrutivamente, cancelando a intensidade em certas direções (hkl) – fenômeno conhecido como *extinção*. Essas extinções, calculadas via fator de estrutura, são determinadas pela simetria da rede e servem como "assinaturas" para identificar o grupo espacial do cristal [102].

3.3 Expansão em ondas planas

Os principais resultados do *Quantum ESPRESSO* são a dispersão de energia ou, simplesmente, as bandas de energia. A banda de energia é uma função da energia eletrônica de um elétron no sólido em função do vetor de onda (ou momento cristalino) do elétron. A banda de energia é obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger na mecânica quântica (ou, mais precisamente, a equação de Kohn-Sham da Teoria do Funcional da Densidade).

Quando há periodicidade da célula unitária no espaço real, há também outra periodicidade do vetor de rede recíproca $\mathbf{G}$ no espaço k . Nesse caso, o vetor de onda $\mathbf{k}$ é uma variável conservada e, portanto, um bom número quântico para expressar tanto $E(\mathbf{k})$ quanto $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Para a energia $E(\mathbf{k})$, tem-se a periodicidade $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ para qualquer $\mathbf{G}$. Para a função de onda Ψ , usa-se a periodicidade de $\mathbf{G}$, que pode ser expandida $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ como:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (3.9)$$

em que $C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ é o coeficiente a ser resolvido para cada $\mathbf{k}$, e a somatória sobre $\mathbf{G}$ é feita para muitos $\mathbf{G}$. Esta expansão é chamada de **expansão em ondas planas**. A expansão em ondas planas é uma das séries de Fourier para uma função periódica e, portanto, ao tomar um maior número de $\mathbf{G}$, obtém-se um valor mais preciso da função.

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \mathcal{V}(\mathbf{r}), \quad (3.10)$$

em que $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ e $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ são operadores de energia cinética e potencial, respectivamente, que satisfazem a periodicidade da célula unitária. Assim, é possível expandir $\mathcal{V}$ em termos do vetor de rede recíproca $\mathbf{G}$, como segue:

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \mathcal{V}_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad \text{onde} \quad \mathcal{V}_{\mathbf{G}} = \frac{1}{N_u} \int d\mathbf{r}' \mathcal{V}(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}'} \quad (3.11)$$

Aqui, a integração em $\mathbf{r}'$ é feita sobre o cristal e N_u denota o número de células unitárias no cristal. Ao substituir as Eqs. 3.9, 3.10, e 3.11 em $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$, obtém-se:

$$\sum_{\mathbf{G}} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}', \mathbf{G}''} \mathcal{V}_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}''} C_{\mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}'+\mathbf{G}'')\cdot\mathbf{r}} = E \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.12)$$

No segundo termo, substitui-se $\mathbf{G}' + \mathbf{G}'' = \mathbf{G}$ e toma-se o termo $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$, obtendo a seguinte equação:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 C_{\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}''} \mathcal{V}_{\mathbf{G}-\mathbf{G}''} C_{\mathbf{G}''} = E C_{\mathbf{G}} \quad (3.13)$$

A Eq. 3.13 é uma equação simultânea para obter $C_{\mathbf{G}}$. No cálculo real, define-se a matriz hamiltoniana $N \times N$:

$$\mathcal{H}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2, & \text{se } \mathbf{G} = \mathbf{G}' \\ \mathcal{V}_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}, & \text{se } \mathbf{G} \neq \mathbf{G}' \end{cases} \quad (3.14)$$

A Eq. 3.13 é expressa por uma equação matricial $\mathcal{H}C = EC$, a partir da qual pode-se obter o autovalor E e o autovetor C pela diagonalização da matriz através de cálculos numéricos.

3.4 Energia de corte e pseudopotencial

O tamanho da matriz Hamiltoniana (N) depende do número de vetores da rede no espaço recíproco utilizados na expansão em ondas planas. Embora a precisão dos resultados melhore com o aumento de N , o custo computacional (memória e tempo de processamento) cresce significativamente. Para equilibrar precisão e eficiência, é essencial determinar um

valor ótimo de N analisando a convergência da energia total e o tempo de cálculo em função desse parâmetro.

Energia de Corte: Em cálculos de primeiros princípios, a *energia de corte* ($E_{\text{cut-off}}$) é preferida ao número N como parâmetro de convergência, pois é independente do tamanho da célula unitária. Definida como:

$$E_{\text{cut-off}} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{\text{max}}^2, \quad (3.15)$$

onde G_{max} é o maior vetor da rede recíproca considerado, $E_{\text{cut-off}}$ padroniza a precisão entre sistemas com células unitárias de tamanhos distintos. Em células grandes (Fig. 6 (a)), os vetores G são menores, exigindo G_{max} reduzido para uma dada precisão. Em células menores (Fig. 6 (b)), G_{max} deve ser maior para manter a mesma qualidade do cálculo. Ao fixar $E_{\text{cut-off}}$, garante-se consistência na precisão independentemente da escala do sistema.

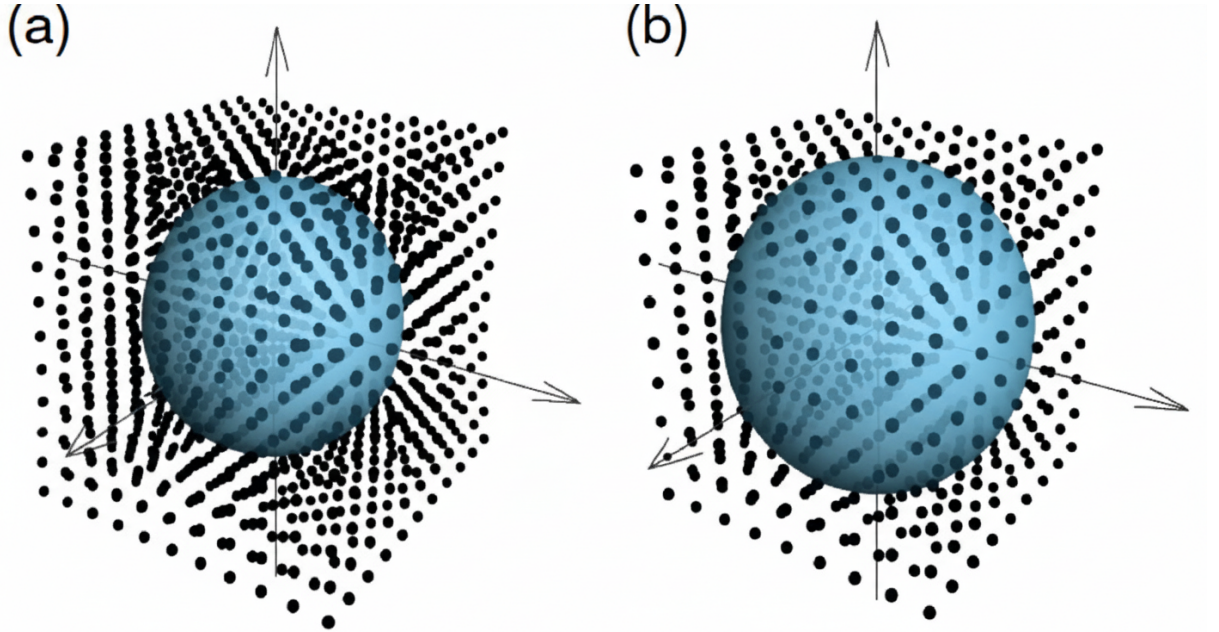


Figura 6. Energia de corte. Os pontos no espaço representam os vetores de rede no espaço recíproco ($\mathbf{G}$). Quando se define uma esfera cujo diâmetro é $(|G_{\text{max}}|)$, usam-se os ($\mathbf{G}$)'s dentro da esfera. A energia de corte é dada pela Eq. 3.15. (a) Quando a célula unitária é grande, ($\mathbf{G}$) torna-se pequeno e, portanto, tem-se mais ($\mathbf{G}$)'s na esfera. (b) Quando a célula unitária é relativamente pequena, o número de ($\mathbf{G}$)'s torna-se pequeno, mesmo para a mesma energia de corte. **Fonte:** do próprio autor (2025).

A seleção da energia de corte está intrinsecamente ligada ao pseudopotencial escolhido para cada átomo. Conforme ilustrado na Eq. 3.12, os elementos fora da diagonal da matriz Hamiltoniana correspondem à transformada de Fourier do potencial cristalino (V), obtido pela superposição dos potenciais atômicos individuais. Se fosse utilizado

o potencial real de um átomo – por exemplo, o potencial de Coulomb $(-Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r))$, com Z sendo o número atômico) –, a transformada de Fourier de $1/r$, que é $1/|\mathbf{G}|^2$, decairia lentamente em função de $|\mathbf{G}|$, diferentemente de funções como $\exp(-C|\mathbf{G}|)$, que apresentam decaimento exponencial. Essa lentidão no decaimento torna inviável o uso direto do potencial atômico real em expansões por ondas planas, devido à necessidade de incluir um número excessivo de vetores $\mathbf{G}$.

Pseudopotencial: Para discutir a maioria das propriedades de estado sólido, os elétrons do núcleo nos orbitais atômicos 1s, 2s, 2p de elementos pesados não são tão importantes. Apenas os elétrons de valência próximos dos orbitais mais ocupados contribuem para as propriedades. Os elétrons de valência sentem potenciais de Coulomb blindados pelos elétrons do núcleo, exceto para a região central do átomo. O **pseudopotencial** é um potencial no qual a região central de um átomo é artificialmente suavizada perto de $r = 0$, de modo que não são necessários muitos $\mathbf{G}$ (ou N) para obter $V_{\mathbf{G}}$ com a mesma precisão numérica.

Historicamente, pseudopotenciais têm sido propostos por muitos pesquisadores, e sua seleção é feita a partir da lista de pseudopotenciais nas páginas da web como arquivos de entrada do *Quantum ESPRESSO*. O pseudopotencial é dado como uma função da distância do centro do átomo (r) e da densidade de elétrons, com base na teoria do funcional da densidade.

Pseudopotencial de norma conservada: Embora não haja necessidade de se entrar em detalhes sobre a seleção de pseudopotenciais, é importante destacar que a escolha adequada do chamado **pseudopotencial de norma conservada** define a melhor forma de compreender a função de onda para calcular alguns elementos de matriz, como aqueles utilizados no cálculo de espectros de absorção óptica. Para pseudopotenciais de norma conservada:

(1) a pseudo-função de onda obtida resolvendo a equação de Kohn-Sham (ou a equação de Schrödinger no DFT) coincide com a função de onda real para r maior que um raio de corte (r_{cut}).

(2) Em r_{cut} , os valores e a derivada da pseudo-função de onda e da função de onda real devem ser os mesmos.

(3) Para ($r < r_{\text{cut}}$), as normas da pseudo-função de onda e da função de onda real são selecionadas para serem as mesmas, embora a pseudo-função de onda não tenha um nó como função de r .

(4) Os autovalores ou energias para pseudopotenciais são os mesmos daqueles obtidos por potenciais reais.

As propriedades de estado sólido calculadas por pseudopotenciais de norma conservada podem ser comparadas com os resultados experimentais com precisão razoavelmente

boa. Por outro lado, o **pseudopotencial ultrassuave (USPP)** é outra direção de pseudopotenciais, na qual o número de ondas planas pode ser significativamente reduzido, negligenciando as condições de conservação da norma. Se o objetivo for obter a banda de energia de muitos átomos em uma célula unitária grande, a seleção do pseudopotencial ultrassuave é importante.

Por fim, deve-se esclarecer que alguns cálculos (por exemplo, fônons no ponto Γ , derivadas de energia de terceira ordem, Raman não ressonante, constantes de força anarmônicas) funcionam apenas com os PPs NC, porque os PPs NC fornecem funções de onda que podem ser usadas na integração para o cálculo de algumas propriedades físicas. Portanto, é fundamental verificar qual tipo de PP é suportado e selecionar o PP apropriado para cada átomo antes de calcular qualquer propriedade [93].

A principal biblioteca dos PPs é a PSlibrary, que inclui os PPs US relativísticos escalares e totalmente relativísticos, bem como conjuntos de dados PAW para muitos elementos. A Fig. 7 apresenta a convenção adotada no uso de arquivos PP. Um arquivo PP inclui não apenas o tipo de pseudopotencial (NC, US ou PAW), mas também o tipo de funcional de troca e correlação (LDA, GGA ou meta-GGA).

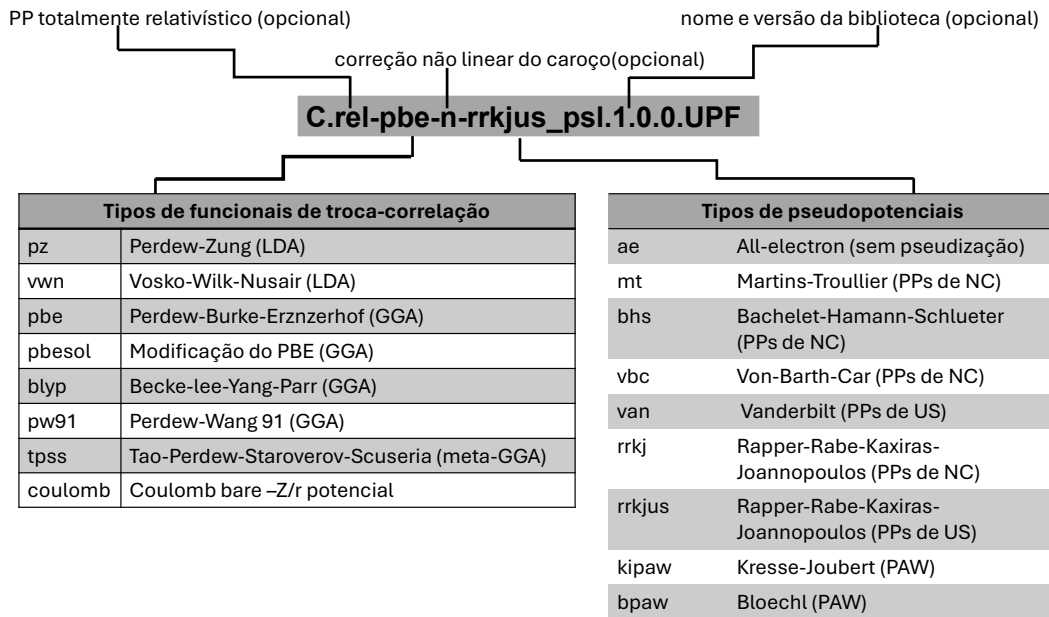


Figura 7. Convenção de nomenclatura para o pseudopotencial da PSlibrary no formato unificado de pseudopotenciais (UPF).

3.5 Densidade de estados e bandas de energia

Bandas de energia: Ao selecionar pontos k em linhas de alta simetria na zona de Brillouin no arquivo de entrada **bands.x**, pode-se obter a energia como uma função de k , ($E(k)$), que se denomina de dispersão de energia ou simplesmente *bandas de energia*.

O nome "bandas de energia" vem do fato de que a dispersão de energia existe em uma região de energia finita. Para uma dada dispersão de energia, dois elétrons com spins para cima e para baixo por célula unitária podem ser ocupados. Enquanto duas dispersões de energia não se cruzarem, é possível ocupar dois elétrons por banda de energia, das bandas mais baixas até a **banda de valência**, que é a banda de energia ocupada mais alta. Suponha-se que duas bandas de energia se cruzem antes de preencher completamente a banda de energia inferior. Nesse caso, o elétron começa a ocupar a banda de energia mais alta, mantendo as energias mais altas ocupadas comuns das duas bandas de energia, o que é chamado de **energia de Fermi**, (E_F).

Densidade de estados: Para uma dada dispersão de energia ($E(k)$), quando se denota dN para o número de estados na região de energia de E a $E + dE$, define-se a *densidade de estados* (DOS), ($D(E)$), como ($D(E) \equiv dN/dE$). A unidade de DOS pode ser "estados/eV/célula unitária". A DOS torna-se grande quando ($E(k)$) é plano na dispersão de energia.

Como o vetor de onda de um cristal em uma direção é dado por ($k = 2\pi p/Na$), ($p = 0, 1, 2, \dots, N - 1$), onde N é o número de células unitárias na direção e a é a constante de rede. Em um monocristal, por exemplo, com tamanho de 1 cm, como N é grande ($N \sim 10^8$), o vetor de onda k existe quase continuamente, o que explica por que a dispersão de energia ($E(k)$) é geralmente dada como uma função de k . Para cada estado k , pode-se colocar dois elétrons com spins para cima e para baixo e, portanto, no total, é possível colocar ($2N$) elétrons nos estados k . Como há N células unitárias nessa direção, é válido dizer que é possível ocupar dois elétrons por célula unitária, o que é o caso em três dimensões.

No *Quantum ESPRESSO*, a DOS é calculada fazendo uma malha de k -pontos na zona de Brillouin. Para um dado E e uma caixa tridimensional feita de uma malha, se houver uma superfície de equi-energia de ($E(k) = E$), a área da superfície na malha é proporcional à DOS. O número de malhas especificadas pelo arquivo de entrada de DOS é de cerca de ($10 \times 10 \times 10$), uma vez que se pode interpolar ($E(k)$) na caixa da malha.

Metal, semicondutor, isolante: Usando a saída dos valores das bandas de energia, a energia de Fermi e a densidade de estados, classificam-se os materiais. Quando a energia de Fermi está localizada na energia intermediária da banda de energia, os elétrons da banda de energia podem excitar facilmente os estados não ocupados dentro da mesma banda de energia. Essa situação é chamada de *metal*. Pode-se dizer que um metal é definido por uma densidade de estados na energia de Fermi, ($D(E_F) \neq 0$).

Quando a banda de valência está totalmente ocupada e a próxima banda de energia mais alta, isto é, a banda de condução, está desocupada, geralmente há um gap de energia. Um gap de energia, (E_g), é definido como a diferença entre a maior energia da banda de valência e a menor energia da banda de condução. Como não há estados na região do gap

de energia, o elétron ocupado na banda de valência precisa absorver uma energia de pelo menos (E_g) para ser excitado.

Essa condição corresponde aos materiais *semicondutores* ou *isolantes*, cuja distinção está relacionada principalmente à largura do gap de energia (E_g) e à facilidade com que elétrons podem ser excitados da banda de valência para a banda de condução. Em semicondutores, o gap de energia é suficientemente estreito para que, mesmo à temperatura ambiente, haja geração térmica de pares elétron-lacuna, permitindo certa condutividade elétrica. Já nos isolantes, o gap de energia é mais largo, dificultando ou mesmo impedindo a excitação térmica de elétrons, o que resulta em uma densidade de portadores muito baixa e, conseqüentemente, em uma condutividade elétrica extremamente reduzida.

Quando ($E_g = 0$) ou E_g é um valor pequeno em comparação com a energia térmica ($k_B T$) (onde k_B é a constante de Boltzmann), parte dos elétrons na banda de valência pode ser excitada a uma temperatura finita. Nesta situação, se a densidade de estados na energia de Fermi for muito menor que ($D(E_F)$) de um metal tridimensional, o número de portadores responsáveis pelo fluxo de corrente elétrica também se torna pequeno. Tal material é chamado de *semimetal*. Um exemplo típico de semimetal é o grafeno, no qual ($E_g = 0$) e ($D(E_F) = 0$).

Amostragem de pontos- κ : Nota-se que a execução do *Quantum ESPRESSO* para o cálculo de um metal exige mais tempo computacional do que para um semicondutor na simulação SCF. Na simulação SCF, avalia-se a densidade de carga ($\rho(r)$) ocupando os elétrons nas bandas de energia, o que requer mais pontos k no caso de um metal. Ao avaliar $\rho(r)$ para um semicondutor, podem-se usar poucos pontos de amostragem k na zona de Brillouin. Quando todas as bandas de energia estão totalmente ocupadas ou desocupadas, só são necessários poucos (até mesmo um) pontos k . No entanto, no caso dos metais, como é necessário considerar a ocupação até a energia de Fermi, mais pontos k são necessários para obter a Superfície de Fermi (uma superfície fechada no espaço k onde a energia é a energia de Fermi), o que demanda mais tempo de CPU. A energia total depende do número de pontos de amostragem, os quais devem ser ajustados aumentando os pontos de amostragem.

3.6 Tensor de Pressão em Sistemas Cristalinos e sua Implementação Computacional

A Pressão, P , definida como a força média F por unidade de área atuando em uma superfície de área S , é uma das principais variáveis de estado, juntamente com a temperatura, T , que determina as propriedades termodinâmicas de um sistema molecular em equilíbrio.

Nesse sentido, o tensor de pressão microscópico é uma grandeza fundamental para a compreensão do equilíbrio mecânico em sistemas cristalinos, sendo definido como um tensor simétrico que relaciona forças internas e deformações no material. Em sistemas em equilíbrio termodinâmico, a condição de equilíbrio hidrostático pode ser expressa matematicamente por

$$\nabla \cdot \mathbf{P} = 0, \quad (3.16)$$

onde $\mathbf{P}$ é o tensor de pressão. Em situações de equilíbrio e na ausência de cisalhamento, as componentes fora da diagonal do tensor desaparecem, restando apenas as componentes normais (P_{xx} , P_{yy} , P_{zz}), que representam as pressões nas direções principais do cristal (veja a Fig. 8).

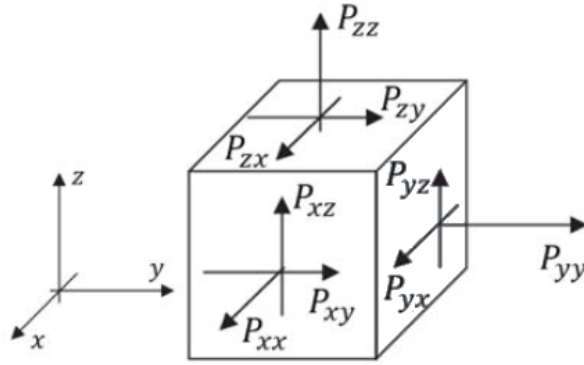


Figura 8. Tensor de pressão em coordenadas cartesianas. Fonte: do próprio autor (2025).

No contexto de simulações computacionais, como as realizadas com o *Quantum ESPRESSO*, o cálculo do tensor de pressão é realizado a partir da minimização da entalpia do sistema,

$$H = E + PV, \quad (3.17)$$

onde E é a energia total, P é a pressão externa aplicada e V é o volume da célula unitária. O software ajusta iterativamente os parâmetros da célula unitária e as posições atômicas para que o tensor interno ($\sigma_{\alpha\beta}$) satisfaça a condição de equilíbrio com a pressão externa:

$$\sigma_{\alpha\beta} = -P_{\text{ext}}\delta_{\alpha\beta}, \quad (3.18)$$

sendo $\delta_{\alpha\beta}$ o delta de Kronecker. A pressão média do sistema pode ser obtida pela média das componentes diagonais do tensor:

$$P = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}). \quad (3.19)$$

Fisicamente, o tensor de pressão pode ser decomposto em contribuições cinética e configuracional. A parte cinética está associada ao movimento dos elétrons e íons, enquanto a parte configuracional decorre das interações entre partículas, podendo ser relacionada ao virial de Clausius em sistemas clássicos.

No âmbito da teoria do funcional da densidade, essas contribuições são obtidas a partir das derivadas da energia total em relação às deformações da célula, levando à expressão geral:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial E}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \bigg|_{\epsilon=0} \right), \quad (3.20)$$

onde Ω é o volume da célula e $\epsilon_{\alpha\beta}$ é o tensor de deformação.

Dessa forma, o *Quantum ESPRESSO* implementa de maneira consistente o conceito de tensor de pressão microscópico, permitindo a análise quantitativa do comportamento de materiais cristalinos sob pressão.

A equação de estado de Murnaghan 3.21 de terceira ordem ajusta a dependência da pressão (P) em relação aos volumes teóricos da célula unitária (V) [104] com diferentes coeficientes de V e P :

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} \left(B'_0 - 4 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right) \right\} \quad (3.21)$$

Onde V_0 é o volume da célula unitária em $P = 0$. O módulo de compressibilidade isotérmico e a derivada de pressão são B_0 e B'_0 , respectivamente. O módulo de compressibilidade de uma substância é uma medida de sua resistência à compressão volumétrica ou compressibilidade.

3.7 Propriedades Ópticas dos Sólidos

Quando a luz incide em um material (veja Fig. 9), a luz pode ser transparente (à esquerda), refletida (no centro) ou espalhada (à direita). Mesmo no caso de propriedades transparentes, a direção da luz muda após a transmissão. Isso significa que todos os fenômenos estão relacionados à interação entre um fóton e os materiais.

Nesse sentido, é possível afirmar que a luz ou um fóton interage com um elétron (ou elétrons) no material. Com isso, as propriedades ópticas dos materiais podem ser divididas em (1) absorção, (2) emissão e (3) espalhamento de luz. No caso de semicondutores, a

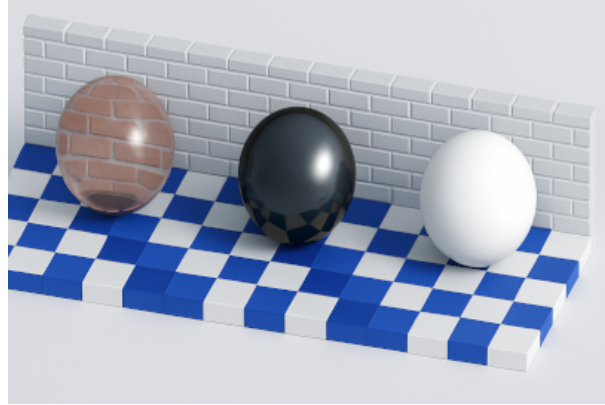


Figura 9. Quando a luz incide em um material, a luz pode ser transparente (à esquerda), refletida (ao centro) ou espalhada (à direita). Mesmo no caso de transparência, a direção da luz muda após a transmissão. **Fonte:** do próprio autor (2025).

absorção óptica (ou emissão) ocorre quando a energia do fóton é maior do que o gap de energia do semiconductor. Suponha-se que o momento e a energia de um fóton sejam correspondentes à diferença de momento e energia entre os estados eletrônicos iniciais e finais. Nesse caso, a absorção óptica ocorre pela aniquilação do fóton e pela excitação do elétron do estado inicial para o final. Esse tipo de excitação do elétron é chamado de excitação de partícula única. Por outro lado, para semicondutores metálicos ou fortemente dopados, um campo elétrico de um fóton como uma onda eletromagnética pode excitar uma corrente elétrica no metal. A absorção óptica ocorre pelo aquecimento Joule causado pela corrente. Neste caso, como a corrente é o movimento coletivo de elétrons, este tipo de excitação é chamado de excitação coletiva. Normalmente, as excitações de partícula única e as excitações coletivas ocorrem exclusiva ou simultaneamente para uma dada energia do fóton.

O espalhamento de luz no semiconductor é definido como um processo sequencial de absorção e emissão óptica, no qual a luz emitida se propaga em qualquer direção de ângulo sólido. A amplitude de espalhamento depende dos materiais como função da frequência do fóton, que determina a cor dos materiais. Por outro lado, no metal, a reflexão da luz ocorre pelo bloqueio do campo elétrico do fóton pela corrente elétrica induzida, que é a origem do brilho metálico.

Para a região de comprimentos de onda da luz visível, de 400 a 800 nm (3,01 eV a 1,54 eV), existem dois tipos de espalhamento de luz: elástico e inelástico, os quais se chamam de espalhamento Rayleigh e Raman, respectivamente. No espalhamento Rayleigh (Raman), a luz espalhada não (ou sim) altera a energia em relação à luz incidente. A amplitude do espalhamento torna-se forte se a diferença de energia entre os estados eletrônicos iniciais e finais for a mesma que a energia do fóton, seja ele incidente ou espalhado. Este efeito é chamado de espalhamento Rayleigh (Raman) ressonante. O espalhamento Rayleigh ressonante pode ser uma das razões pelas quais os materiais têm uma cor intrínseca.

A absorção óptica pode ser explicada pela teoria de perturbação para a estrutura eletrônica, na qual o Hamiltoniano de perturbação é dado pelo potencial vetorial do campo eletromagnético, conforme segue:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{1}{2m} \{-i\hbar\nabla - eA(t)\}^2 + V(r) \\ &= \frac{1}{2m} \{-\hbar^2 + ie\hbar A(t) \cdot \nabla + ie\hbar \nabla \cdot A(t) + e^2 A(t)^2\} + V(r)\end{aligned}\quad (3.22)$$

Ambos o campo elétrico ($E = i\omega A$) e o campo magnético ($B = \nabla \times A = ik \times A$) da onda eletromagnética podem ser expressos pelo potencial vetorial ($A(t)$). Na Eq. (3.22), adota-se a calibração de Coulomb ($\nabla \cdot A = 0$). Quando se negligencia o termo $(e^2 A(t)^2/2m)$ em comparação ao termo $(ie\hbar A \cdot \nabla)$, que é uma boa aproximação para o poder convencional da luz laser, obtém-se o Hamiltoniano de perturbação como segue:

$$\mathcal{H}' = \frac{ie\hbar}{m} A(t) \cdot \nabla \quad (3.23)$$

Quando se utiliza a regra de ouro de Fermi, a probabilidade de transição por unidade de tempo, (dP/dt) , do estado inicial (i) para o estado final (f), é dada por:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\pi}{\hbar^2} |\langle f | \mathcal{H}' | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.24)$$

em que δ é a função delta de Dirac. A função delta indica que a transição óptica ocorre quando a diferença de energia entre o estado inicial (E_i) e o estado final (E_f) é igual à energia do fônon ($\hbar\omega$), o que se chama de transição óptica ressonante.

O termo $\langle f | \mathcal{H}' | i \rangle$ na Eq. 3.24, chamado de momento de dipolo de transição, é calculado ao substituir a função de onda de valência e condução para os estados inicial e final, respectivamente. Aqui pode-se expressar o potencial vetorial da luz pelo vetor de polarização ($\mathbf{P}$), que é o vetor unitário na direção de ($\mathbf{A}$) (ou ($\mathbf{E}$)):

$$\mathbf{A} = \frac{i}{\omega} \sqrt{\frac{I_0}{c\varepsilon_0}} \exp\{i(k_{\text{opt}} \cdot r \pm \omega t)\} \mathbf{P}, \quad (3.25)$$

em que I_0 é a intensidade da luz laser incidente (W/m^2), ε_0 a permissividade do vácuo, k_{opt} o vetor de onda e ω a frequência angular da luz. Quando se define o vetor dipolo:

$$D^{fi}(k) = \langle f | \nabla | i \rangle, \quad (3.26)$$

expressa-se o elemento da matriz como um produto interno de D^{fi} e $\mathbf{P}$, conforme segue:

$$\langle f | \mathcal{H}' | i \rangle = \frac{e\hbar}{m\omega} \sqrt{\frac{I}{c\varepsilon_0}} \exp\{i(\omega_f - \omega_i \pm \omega)t\} D^{fi} \cdot \mathbf{P}. \quad (3.27)$$

No *Quantum ESPRESSO*, como a função de onda é expandida por ondas planas (Eq. 3.9), ao substituir a Eq. 3.9 na Eq. 3.26, $(D^{fi}(k))$ é expandida da seguinte forma:

$$\begin{aligned} D^{fi}(k) &= i \sum_G \sum_{G'} c_{G'}^f(k) c_G^i(k) (k + G) \int \exp\{i(G - G')r\} dr \\ &= i \sum_G c_G^f(k) c_G^i(k) (k + G) \delta_{G,G'} \\ &= i \sum_G c_G^f k c_G^i k G. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Assim, utilizando o resultado dos coeficientes da função de onda, podem-se calcular os espectros de absorção óptica.

Os espectros de absorção óptica podem ser calculados no *Quantum ESPRESSO* assim que as funções dielétricas forem calculadas em função de ω , $\varepsilon(\omega)$. Usando as funções dielétricas calculadas, a parte real e imaginária do índice de refração, $(n(\omega))$ e $(\kappa(\omega))$, são, respectivamente, dadas por:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \text{Re}(\varepsilon(\omega))}{2}}. \quad (3.29)$$

Os espectros de absorção óptica podem ser calculados no *Quantum ESPRESSO* uma vez que as funções dielétricas sejam calculadas em função de ω , $\varepsilon(\omega)$. Usando as funções dielétricas calculadas, a parte real e imaginária do índice de refração, $(n(\omega))$ e $(\kappa(\omega))$, são, respectivamente, dadas por:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \text{Re}(\varepsilon(\omega))}{2}}, \quad (3.30)$$

e

$$\kappa(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \text{Re}(\varepsilon(\omega))}{2}}. \quad (3.31)$$

A refletância adimensional, $(R(\omega))$, e o coeficiente de absorção, $(\alpha(\omega))$, em unidades de 1/m são expressos por $(n(\omega))$ e $(\kappa(\omega))$ da seguinte forma:

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + \kappa(\omega)^2}{(n(\omega) + 1)^2 + \kappa(\omega)^2}, \quad (3.32)$$

e

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega\kappa(\omega)}{c}, \quad (3.33)$$

onde c denota a velocidade da luz. O coeficiente de absorção, $(\alpha(\omega))$, é definido pela lei de Lambert-Beer, na qual a intensidade da luz transmitida, $(I(z))$, para uma intensidade incidente (I_0) , é expressa por:

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z). \quad (3.34)$$

O coeficiente de absorção torna-se grande quando o número de estados é grande para um par de estados iniciais e finais para uma dada diferença de energia (E). O número de estados para o par é calculado no *Quantum ESPRESSO* como densidade conjunta de estados ($JDOS(E)$), que é definida por:

$$JDOS(E) = \sum_{\sigma} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk \delta\{E_{c\sigma}(k) - E_{v\sigma}(k) - E\}. \quad (3.35)$$

onde a soma é feita sobre o spin dos elétrons, V é o volume da amostra, $(E_{c\sigma}(k))$ ($(E_{v\sigma}(k))$) representa a dispersão de energia da banda de condução (valência) com o spin σ . Aqui, assume-se que o vetor de onda do fóton é suficientemente pequeno em comparação com o vetor de rede recíproca e, portanto, o vetor de onda do fóton é desprezado para a conservação do momento. A suposição é válida para $(\hbar\omega < 3 \text{ eV})$. No caso de raios X, por outro lado, o vetor de onda do fóton não pode ser desprezado no cálculo dos espectros de absorção de raios X [105].

4 Estudo DFT de propriedades estruturais e eletrônicas em cristais de sarcosina em função da pressão

Resumo

Contexto: Cálculos baseados na teoria funcional da densidade foram realizados na intenção de estudar a dependência das propriedades estruturais e eletrônicas da estrutura cristalina do aminoácido sarcosina em relação à aplicação de pressão hidrostática. Os resultados são analisados e comparados com os dados experimentais disponíveis. Nossas descobertas indicam que a estrutura e as propriedades do cristal de sarcosina calculadas usando o funcional PBE com correção de dispersão D3 de Grimme (PBE-D3) apresentam boa concordância com os resultados experimentais disponíveis na literatura sob pressão hidrostática de até 3,7 GPa. Rearranjos estruturais críticos, como compressão da célula unitária, compressão nas ligações tipo 'espinha-de-peixe', ou seja, uma cadeia de ligações no formato de zig-zag e rotações moleculares, são investigados e elucidados no contexto das descobertas experimentais. Ajuste da energia do *band gap* e deslocamentos da densidade de estados indicativos da dispersão da banda são apresentados em relação às mudanças estruturais decorrentes da pressão elevada. As propriedades calculadas indicam que a sarcosina é promissora para aplicação em dispositivos eletrônicos que envolvem mudanças estruturais induzidas por pressão.

Três funcionais de aproximação de gradiente generalizado amplamente utilizados - PBE, PBEsol e revPBE - são empregados com a correção de dispersão D3 de Grimme. O funcional de densidade de *van der Waals* não local vdW-DF também é avaliado. Os cálculos são realizados usando o método de projetores de onda aumentada (PAW). Este método foi implementado no conjunto de software *Quantum Espresso*. Os resultados da otimização da geometria são visualizados usando o software VMD. Os programas Multiwfn e NCIPLOT são usados para análises de função de onda e interação intermolecular.

Palavras-chave: N-metilglicina, pressão, estabilidade, propriedades estruturais, *band gap*.

4.1 Introdução

Alguns compostos encontram-se na forma eletronicamente neutra e a maioria se apresenta na forma ionizada, denominada como *zwitteriônica* (do alemão *zwitter*, que

significa "híbrido"). Tal configuração dependerá do estado físico, ou seja, se o composto está na fase gasosa ou líquida [106]. Quando os aminoácidos estão em um solvente polar ou na fase cristalina, eles exibem normalmente a forma *zwitteriônica* [107]. Já na fase líquida, as interações entre os aminoácidos e as moléculas de água podem levar à transferência de prótons [106].

Nesse contexto, tem-se a sarcosina (N-metilglicina) que é um derivado do aminoácido glicina, cuja forma neutra e fórmulas químicas *zwitterion* são: $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-COOH}$ e $\text{CH}_3\text{-N}^+\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$, respectivamente. Conforme a estrutura cristalina determinada experimentalmente por difração de raios-X, a sarcosina em fase sólida se encontra em sua forma *zwitteriônica* [55]. Complementarmente, sabe-se que a glicina é o aminoácido mais simples com três polimorfos em condições ambientais [108] (α , β e γ glicina). Acrescente-se a isso a informação de que há mais de um polimorfo na glicina, dependendo da pressão aplicada [109].

Essencialmente, a sarcosina é um aminoácido cuja relevância está relacionada à sua participação no processo de reações de transmetilação, sendo encontrada em organismos marinhos e no antibiótico actinomicina [55, 110, 111]. Além disso, a sarcosina tem sido investigada como um potencial biomarcador para o câncer de próstata, devido à sua concentração elevada em casos de metástase [112]. A detecção não invasiva da sarcosina na urina pode auxiliar na distinção entre tumores de crescimento lento e agressivo, contribuindo para o monitoramento da progressão da doença [113].

Nessa conjuntura, os cristais orgânicos e semiorgânicos derivados de aminoácidos têm sido estudados nas últimas décadas por suas potenciais aplicações em optoeletrônica, comunicações, sensores e dispositivos de armazenamento de dados [114, 115, 116, 117, 118, 119]. Essas investigações abrangem diversos assuntos, como a estabilidade da estrutura cristalina sob diferentes condições termodinâmicas. Isso inclui os polimorfos de aminoácidos sob aplicação de pressão e temperatura e o estudo da anisotropia, bem como distorções estruturais induzidas por pressão, acompanhadas por transição de fase [120, 121, 122, 123, 124, 125, 126]. Sob pressão, é essencial entender a flexibilidade molecular associada a mudanças no comportamento das ligações de hidrogênio e obter *insights* acerca desse tipo de interação, que influencia diretamente a estabilidade dos cristais orgânicos.

Sabatini *et al.* [127] explicaram que o estudo de materiais orgânicos sob pressão é de grande interesse em diversas áreas, desde a questão industrialmente relevante do tratamento de produtos alimentícios sob pressão até estudos academicamente valiosos de bactérias extremófilas que vivem na crosta terrestre ou nas profundezas dos oceanos. Os autores apontam que estudos de alta pressão também são essenciais para explorar as novas fases dos cristais moleculares e sua estabilidade, como a previsão da estrutura cristalina.

De acordo com estudos experimentais de Kapustin *et al.* [128], a fase ortorrômbica dos cristais de sarcosina sofre rearranjos estruturais quando submetida à pressão, e a

extensão da transição de fase varia conforme as velocidades de compressão e descompressão aplicadas. Eles observaram que o rearranjo estrutural ocorreu em monocristais de sarcosina quando comprimidos rapidamente, mantendo as fases de pressão ambiente sobrepressurizadas durante a compressão lenta. Com base nos resultados coletados sob pressão crescente de até 3,7 GPa, os autores sugerem que, dado tempo suficiente, a estrutura se adaptará à pressão sem sofrer mudanças estruturais significativas ou fragmentação do cristal.

Ademais, é crucial salientar que a investigação experimental do comportamento sob alta pressão usando difração de raios X e outras técnicas, fornece uma compreensão abrangente das propriedades dos compostos, incluindo propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do sistema, o que é essencial para explorar e avaliar suas potenciais aplicações tecnológicas [129, 130, 131, 132].

Além disso, realizar estudos experimentais sob altas pressões é um processo de elevada complexidade técnica [125]. Isso demanda o uso de difração de raios X com radiação síncrotron [133], equipamentos sofisticados de espectroscopia Raman e, em muitos casos, células de bigorna de diamante (DAC) com fluidos para transmissão de pressão hidrostática [134, 135]. A combinação entre análises teóricas precisas e dados experimentais permite uma representação mais robusta das propriedades dos materiais, essencial para explorar suas aplicações tecnológicas.

Ao longo do tempo, a teoria funcional da densidade tem sido tanto um complemento à pesquisa experimental quanto um método eficiente para estudos de alta pressão em cristais moleculares [136, 137, 138, 139]. Schatschneider *et al.* [140] investigaram as propriedades estruturais e eletrônicas dos oligoacenos sob pressões que variam desde a pressão ambiente a 25 GPa. Uma excelente concordância foi observada entre previsões teóricas e dados experimentais em condições ambientais e de alta pressão no sistema dihidroxilamônio 5,5'-bistetrazol-1,1'-diolato (TKX-50) [141]. As frequências vibracionais foram medidas experimentalmente e reproduzidas teoricamente usando DFT [141]. Numerosos estudos teóricos empregaram cálculos de primeiros princípios usando DFT através da aplicação da aproximação de gradiente generalizado (GGA) para aminoácidos, como L-alanina [127, 22], L-leucina [22], L-isoleucina [22], α -glicina [127, 23], β e γ -glicina [127], L-serina [142], L-asparagina [143], L-treonina [144] e cristais de L-histidina [6]. No entanto, a maioria desses trabalhos tentou explicar as propriedades ópticas, estruturais e eletrônicas apenas em condições ambientais de pressão.

Portanto, neste estudo investigou-se o impacto da pressão aplicada nas propriedades estruturais e eletrônicas dos cristais ortorrômnicos de sarcosina usando quatro métodos DFT com correção de dispersão nos funcionais. Nosso objetivo é avaliar o desempenho desses métodos na previsão das mudanças estruturais e de ligação na estrutura cristalina associadas à pressão, bem como as potenciais aplicações tecnológicas da sarcosina em diferentes condições. As propriedades calculadas são comparadas aos nossos resultados

computacionais sobre as propriedades estruturais da sarcosina ortorrômbica com resultados experimentais à medida que a pressão hidrostática aumenta. As descobertas são essenciais para avaliar a adequação da sarcosina para melhor direcionar suas aplicações tecnológicas.

4.2 Detalhes computacionais

O Método do Projetor Aumentado de Onda (*Projector Augmented Wave, PAW*), implementado no conjunto de software *Quantum Espresso* [145], é empregado para realizar os cálculos de DFT. Os componentes de troca e correlação são descritos usando os funcionais *Perdew – Burke – Ernzerhof* (PBE) [146], PBE para sólidos (PBEsol) [147, 148] e PBE revisado (revPBE) [83], enquadrados no conjunto de funcionais do tipo GGA, bem como o funcional de correlação não local de *van der Waals* (vdW-DF) [82]. O termo de dispersão D3 de Grimme é aplicado em conjunto com todos os funcionais GGA para corrigir as interações de dispersão [149].

Os parâmetros de rede e as posições atômicas do cristal de sarcosina à pressão ambiente foram extraídos do trabalho de Kapustin *et al.* [128] e usados como parâmetros iniciais para a otimização da estrutura na célula unitária. No que diz respeito à estrutura cristalina, saliente-se que cada célula unitária contém quatro moléculas de sarcosina no grupo espacial não centrossimétrico $P2_12_12_1$ do sistema ortorrômbico, a otimização da geometria converge em 10^{-3} eV Å⁻¹.

O esquema Monkhorst-Pack [150] é usado para discretizar a zona de Brillouin através de uma grade de pontos- κ de $2 \times 2 \times 2$. Essa escolha balanceia o custo computacional e a precisão, sendo adequada para sistemas cristalinos com células unitárias relativamente grandes e simetria ortorrômbica, onde grades mais densas (p. ex., $4 \times 4 \times 4$) aumentariam o número de cálculos recíprocos em aproximadamente 800% [151]. Nesse aspecto, a energia de corte para o método PAW é definida como 50 Ry. O módulo de bulk é calculado usando o código EOSFIT [152].

No intuito de examinar como a pressão afeta a estrutura eletrônica e as propriedades da sarcosina, as simulações foram realizadas considerando-se um conjunto de pressões hidrostáticas discretas (0,0, 0,2, 0,8, 1,4, 2,1, 2,9, 3,4 e 3,7 GPa). Ou seja, a partir da pressão ambiente (dada como 0,0 GPa, seguindo a notação experimental), a célula unitária é totalmente otimizada aplicando-se a pressão hidrostática, incrementando os valores apresentados anteriormente a cada nova simulação realizada. Logo, nenhuma restrição de simetria é aplicada durante as otimizações de geometria, de modo que, à medida que a pressão é elevada e as células unitárias são otimizadas, garante-se que o sistema permaneça ortorrômbico. Esses valores de pressão são selecionados para reproduzir as condições experimentais investigadas por Kapustin *et al.* [128].

O programa para plotagem de análise de regiões de interação não covalentes

(NCIPlot) [153] é empregado para calcular as interações intermoleculares nos cristais de sarcosina e obter uma melhor compreensão de sua natureza. O programa Multiwfn 3.8 é usado para explorar e revelar interações intra e intermoleculares [154]. O software *Visual Molecular Dynamics* (VMD) 1.9.4 é empregado para visualizar os resultados obtidos [155].

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Propriedades Estruturais a pressão ambiente

Inicialmente, cumpre mencionar que os parâmetros de rede definem o tamanho e a forma da célula unitária em um sistema cristalino. Eles podem variar entre diferentes cristais moleculares compostos do mesmo material devido a diferenças em seu arranjo atômico. Essas diferenças abrangem não apenas a organização espacial das moléculas, mas também variações em sua geometria intrínseca, como ângulos de ligação, comprimentos de ligação e isomerismo, decorrentes de interações não covalentes [156].

Nesse sentido, os parâmetros de rede **a**, **b**, **c** e o volume, otimizados sob pressão ambiente para a fase ortorrômbica da sarcosina, estão listados na Tabela 1. Os parâmetros da rede otimizados estão com menos de 2% de desvio dos valores experimentais de Kapustin *et al.* [128]. A célula unitária otimizada usando o funcional PBE é mostrada na Fig. 10.

Tabela 1. Parâmetros de rede da célula unitária otimizados (em Å) e volume de célula unitária (em Å³ da fase ortorrômbica da sarcosina sob condições ambientais. Desvios dos valores experimentais obtidos por Kapustin *et al.* também são mostrados). **Fonte:** do próprio autor (2024). Funcionais GGA+Grimme D3 foram usados nas simulações computacionais.

XC	a (Å)	$\Delta \mathbf{a}$ (Å)	b (Å)	$\Delta \mathbf{b}$ (Å)	c (Å)	$\Delta \mathbf{c}$ (Å)	V (Å) ³	$\Delta \mathbf{V}$ (Å) ³
PBE	6,59	-0,05	7,82	-0,06	8,67	0,06	447,84	-4,17
revPBE	6,26	-0,39	7,88	-0,01	8,72	0,12	431,25	-20,76
PBEsol	6,33	-0,32	7,69	-0,19	8,56	-0,04	418,03	-33,98
vdw-DF	6,60	-0,05	8,06	0,17	8,88	0,28	473,57	21,56
Exp.	6,65 (1)		7,89 (1)		8,60 (1)		452,01 (2)	

Os funcionais de troca e correlação influenciam os valores dos parâmetros de rede e volumes calculados da célula unitária [127]. Em média, os resultados indicam uma subestimação dos eixos **a** e **b**. Especificamente, o volume calculado usando o funcional PBE está subestimado em 0,92%, enquanto que no funcional revPBE em 4,59% e PBEsol em 7,52% em relação ao experimental. Por outro lado, vdw-DF superestima o volume em 4,77%. Saliente-se que o método vdW-DF, embora forneça excelentes resultados para os parâmetros estruturais em comparação com os valores experimentais [128], exibe um comportamento de superestimação do funcional GGA na determinação do volume experimental [127]. Por conseguinte, Hyldgaard *et al.* [157] demonstraram a precisão do funcional vdW-DF. No que diz respeito aos parâmetros específicos da rede cristalina, é

notável que o PBE fornece valores de células unitárias em excelente concordância com os dados experimentais, como demonstrado por um erro de apenas $4,17 \text{ \AA}^3$, ou 0,92% relativo ao volume da célula unitária experimental, e um erro de apenas $0,065 \text{ \AA}$, ou 0,76% em relação ao eixo experimental **c**. Com base em nossas análises, fica evidente que a seleção adequada do funcional de troca e correlação desempenha um papel crítico na otimização precisa e acurada dos parâmetros estruturais, sendo o PBE o mais adequado na análise estrutural da sarcosina.

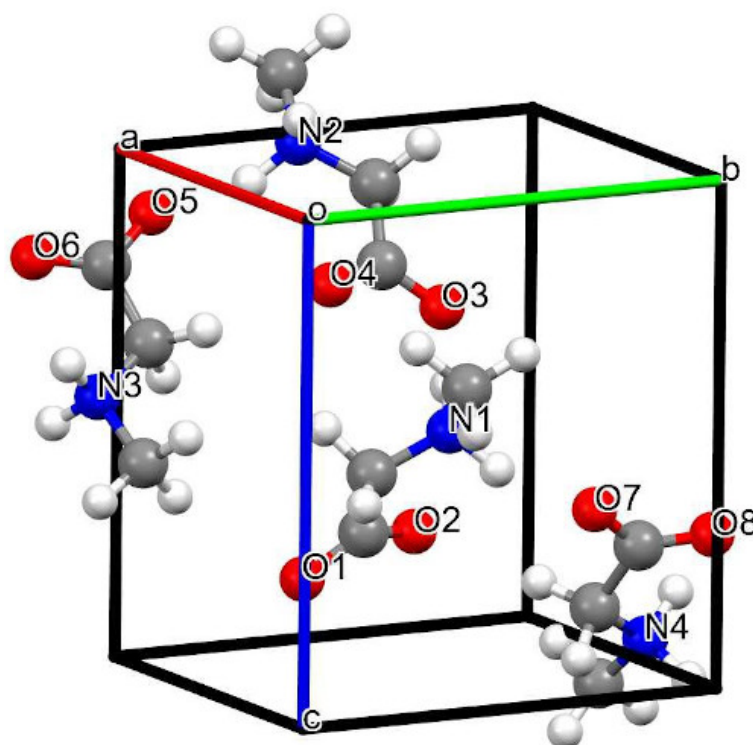


Figura 10. Célula unitária otimizada de sarcosina usando o método PBE-D3, mostrando ligações de hidrogênio empacotadas no formato de 'espinha-de-peixe' do tipo N-H...O. **Cores dos átomos:** C = cinza escuro, H = cinza claro, O = vermelho, N = azul. **Fonte:** do próprio autor (2024).

A figura 10 ilustra o sistema cristalino ortorrômbico do cristal de sarcosina, que forma uma cadeia infinita em zigue-zague empacotadas no formato de 'espinha-de-peixe' (Fig. 11) por meio de ligações de hidrogênio do tipo N-H...O ao longo do eixo **c** e possui dois átomos de H em cada grupo amino. O comprimento da ligação intramolecular calculado usando o funcional PBE é $2,72 \text{ \AA}$ (Fig. 11). Este valor é 1,31% menor que os resultados experimentais relatados por Kapustin *et al.* [128]. De acordo com Kapustin *et al.* [128], cada molécula *zwitteriônica* de sarcosina pode formar duas ligações de hidrogênio N-H...O com outras moléculas, formando uma rede tridimensional estabilizada por ligações de hidrogênio intermoleculares assistidas por ressonância ou por carga (RAHB, do inglês *Resonance-Assisted Hydrogen Bond* [158]). Os *zwitterions* estão alinhados no formato de 'espinha-de-peixe' ao longo dos eixos cristalográficos **b** e **c**.

A tabela 2 compara as ligações de hidrogênio intramoleculares calculadas para o composto investigado com os dados experimentais [128]. A numeração dos átomos na Tabela 2 encontra-se conforme apresentada na Fig. 11. Os resultados da otimização geométrica estão em ótima concordância com as descobertas de Kapustin *et al.* [128].

Tabela 2. Ligações de hidrogênio N-H $\cdots$ O otimizadas e ligações carboxilato C–O (Å) em cristal de sarcosina à pressão ambiente. A numeração dos átomos está de acordo com a Fig. 10. **Fonte:** do próprio autor (2024).

	Exp. [128]	PBE	revPBE	PBEsol	vdw-DF
N ₁ –H $\cdots$ O ₂ (Å)	2,76 (14)	2,72	2,73	2,67	2,81
Ângulos de ligação (°)	172,20 (13)	171,02	171,34	171,85	170,84
N ₂ –H $\cdots$ O ₃ (Å)	2,78	2,76	2,76	2,71	2,85
Ângulos de ligação (°)	158,60 (13)	156,18	154,38	155,65	155,12
C – O ₃ (Å)	1,26	1,28	1,28	1,28	1,26
C – O ₂ (Å)	1,23	1,25	1,25	1,25	1,28

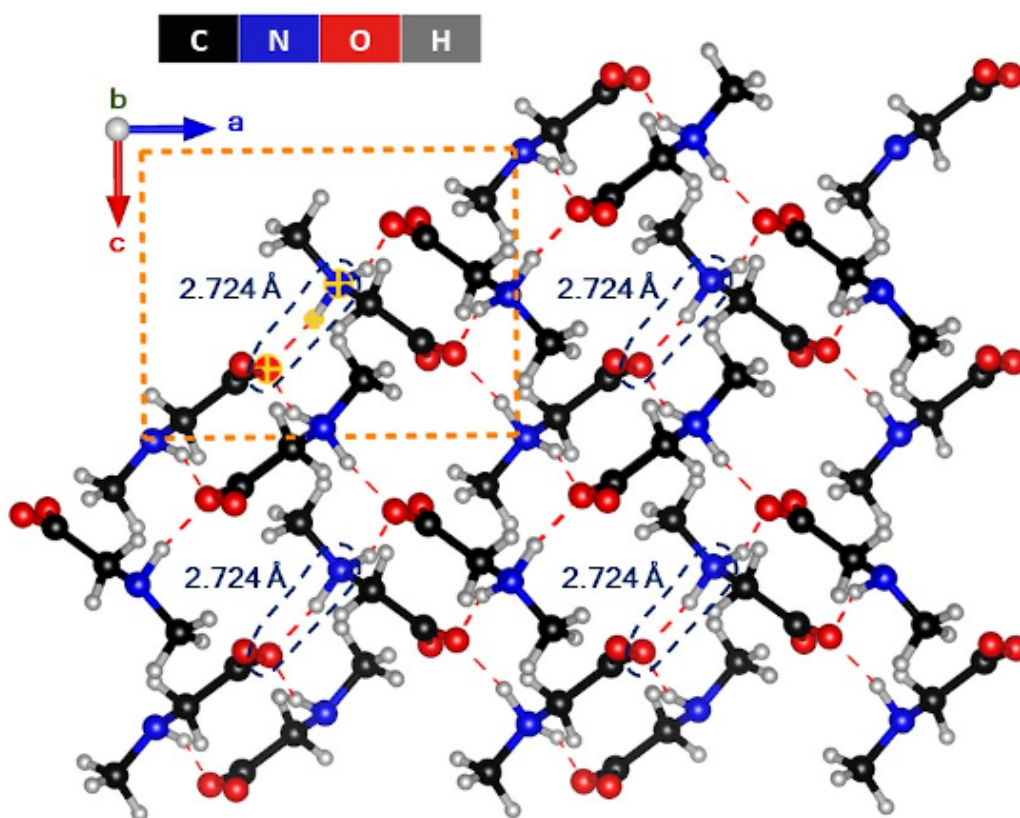


Figura 11. Supercélula otimizada 2×2×2 do cristal de sarcosina, mostrando ligações intermoleculares N–H $\cdots$ O formadas por ligações de hidrogênio empacotadas no formato de 'espinha-de-peixe' estendidas periodicamente (método PBE-D3). **Fonte:** do próprio autor (2024).

Adicionalmente, cumpre salientar que o comprimento das ligações C–O em cada grupo carboxilato dos *zwitterions* da sarcosina é muito diferente. Para ambas as ligações, o mesmo átomo de O do grupo carboxilato (O1) atua como um grupo aceitador de elétrons. Kapustin *et al.* [128] explicou esse comportamento como um importante envolvimento dos dois átomos de O na formação de ligações de hidrogênio. É interessante notar que Sabatini *et al.* [127] observa um fenômeno semelhante usando funcionais do tipo GGA. Esses autores relataram que para os aminoácidos L-alanina e glicina, os resultados tendem a subestimar os parâmetros da rede cristalina e descrevem razoavelmente bem o comprimento da ligação. Os desvios médios dos comprimentos de ligação calculados a partir dos dados medidos não são surpreendentes, uma vez que é bem conhecido na literatura que a DFT descreve com razoável precisão as interações covalentes intramoleculares por meio de funcionais de troca e correlação do tipo GGA [159].

4.3.2 Propriedades Eletrônicas a pressão ambiente

Inicialmente, destaque-se que os cristais moleculares são comumente considerados isolantes eletrônicos com base na literatura bem estabelecida [160]. A estabilidade desses sistemas depende principalmente de ligações de hidrogênio e interações de dispersão [161]. Nesse sentido, o cálculo da estrutura de banda, da densidade de estados total e da densidade de estados projetada orbitalmente é crucial para a compreensão das características eletrônicas desses materiais.

A estrutura de banda calculada, TDOS e PDOS da sarcosina usando o método PBE-D3 são mostradas nas Figs. 12 e 13.

O sistema sob investigação mostra um *band gap* direto à pressão ambiente (ao longo do ponto Γ). O intervalo de banda calculado é de aproximadamente 5,04 eV. Essa descoberta concorda com outros aminoácidos e indica que o composto possui propriedades eletrônicas isolantes [24]. Além disso, as bandas de energia no sistema estudado apresentam uma baixa dispersão de energia. Os resultados referem-se às interações intermoleculares das moléculas de sarcosina dentro da célula unitária e ao comportamento isolante resultante nesta configuração [162, 163]. Esta informação pode ser corroborada por uma breve revisão da literatura pertinente, como o artigo de Tulip e Clark [22], que calculou as propriedades eletrônicas usando DFT via aproximação GGA, em cristais ortorrômbicos de alanina e cristais monoclinicos de leucina, isoleucina e valina.

Notavelmente, Flores *et al.* [23] relatou um valor teórico de energia de *band gap* de 4,95 eV para cristais monoclinicos de α -glicina. Usando cálculos GGA-PBE DFT, Cândido Junior *et al.* relatou um valor teórico de *band gap* de 4,52 eV para os cristais ortorrômbicos de cisteína [24]. O valor teórico do *band gap* para o cristal monoclinico anidro de L-asparagina foi calculado como 4,23 eV usando o nível teórico GGA PBE [164]. Zanatta *et al.* obteve o valor de *band gap* para o cristal monoclinico anidro de L-asparagina

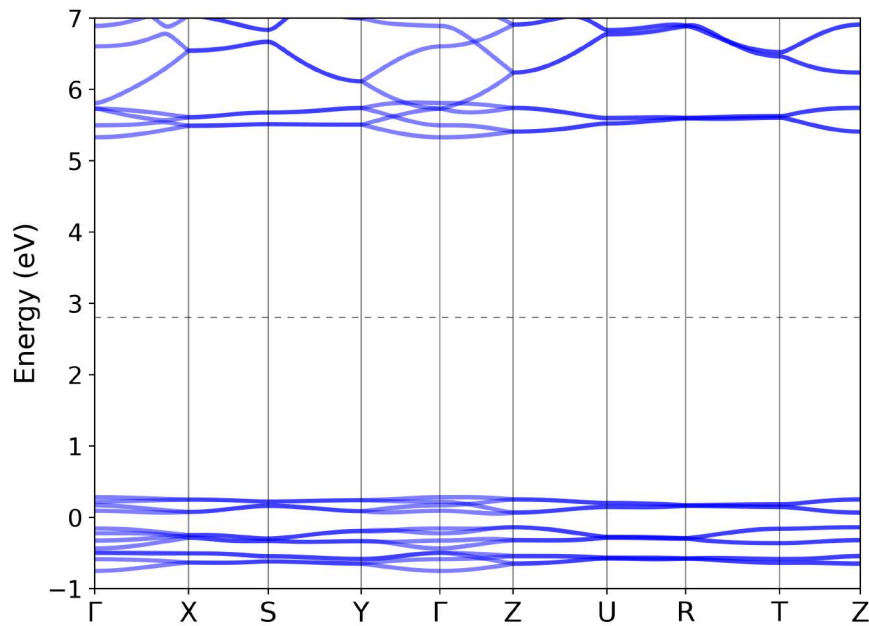


Figura 12. Estrutura de Bandas do sistema cristalino de sarcosina a 0,0 GPa, calculada usando o funcional PBE-D3 gerada via código utilizando o Python. **Fonte:** do próprio autor (2024).

como 4,23 eV através do nível de teoria GGA-PBE [164]. Pereira *et al.* obteve um valor teórico de *band gap* de aproximadamente 4,38 eV para o cristal monoclinico de L-histidina usando o mesmo nível de teoria relatado anteriormente [6]. Além disso, os valores de *band gap* calculados usando o funcional GGA+D realizados por Costa *et al.* [142], mostraram que o cristal anidro de L-serina possui um *band gap* teórico de 4,80 eV.

A Tabela 3 resume os resultados apresentados para o *band gap* eletrônico calculado e experimental para sistemas cristalinos de aminoácidos similares. De acordo com a Tabela 3, pode-se observar uma boa concordância entre os valores experimentais e calculados na maioria dos casos.

Os gráficos de TDOS e PDOS (Fig. 13) mostram as principais contribuições dos orbitais atômicos para cada banda. A partir desses gráficos de PDOS, pode-se notar que o topo da banda de valência é atribuído principalmente devido à hibridização entre os estados O 2p, C 2p e N 2p nesta região. Por outro lado, a parte inferior da banda de condução é composta principalmente de estados C 2p. A hibridização mostrada neste gráfico TDOS-PDOS descreve a interação covalente formada entre os grupos C–O e C–N do sistema de sarcosina.

Tabela 3. Comparação de alguns valores de *band gap* de aminoácidos reportados na literatura. **Fonte:** do próprio autor (2024).

Aminoácido	Estrutura	Teórico (GGA)	Experimental
Sarcosina (este trabalho)	Ortorrômbica	5,04 eV ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	-
L-histidina [6]	Monoclínica	4,38 eV ($D \rightarrow D$)	-
α -glicina [23]	Monoclínica	4,95 eV ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	$5,11 \pm 0,02$ eV
Cisteína [24]	Ortorrômbica	4,52 eV ($G \rightarrow Z$)	$4,68 \pm 0,02$ eV
L-asparagina [164]	Ortorrômbica	4,23 eV ($Z \rightarrow \Gamma$)	$4,95 \pm 0,05$ eV
L-alanina [156]	Ortorrômbica	4,97 eV ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	-
DL-alanina [156]	Ortorrômbica	4,93 eV ($\Gamma \rightarrow U$)	-
L-serina anidra [142]	Monoclínica	4,80 eV ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)	$5,90 \pm 0,02$ eV

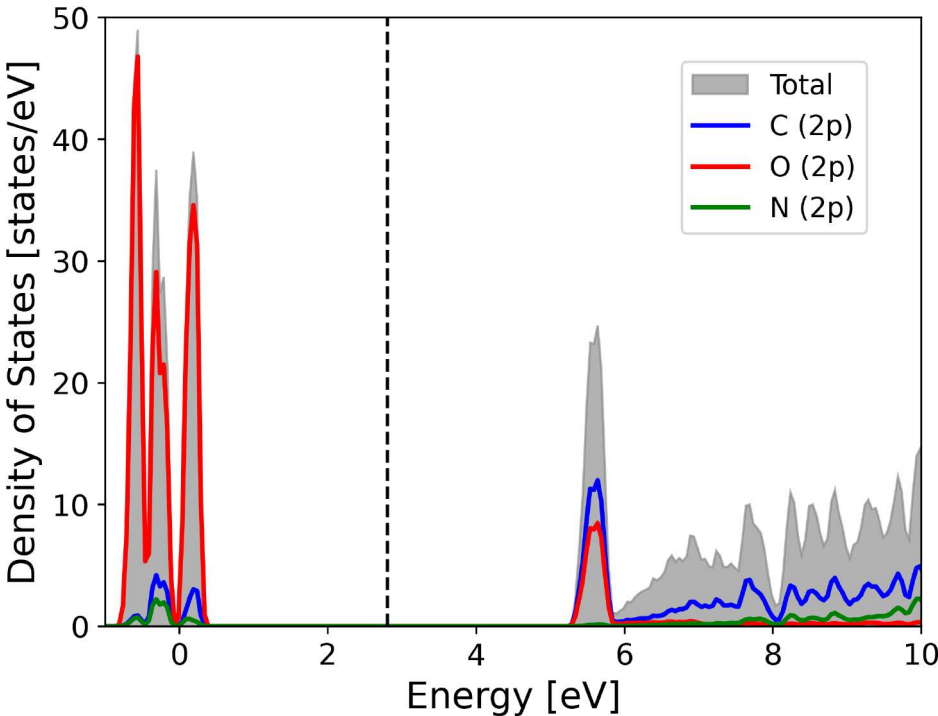


Figura 13. Densidade de estados total e projetada do sistema cristalino de sarcosina a 0,0 GPa, calculada usando o funcional PBE-D3 gerada via código utilizando o Python. **Fonte:** do próprio autor (2024).

4.3.3 Interação Não-Covalente à Pressão Ambiente

Interações não-covalentes são essenciais para compreender a estabilização de estruturas moleculares através de interações intra ou intermoleculares [165]. Nesse aspecto, o NCIPLOT é uma ferramenta de visualização que avalia todas as interações no composto estudado. O NCIPLOT é um índice visual obtido a partir da análise da densidade eletrônica e de seu gradiente reduzido, sendo representado por mapas que destacam regiões com diferentes tipos de interações não-covalentes [165, 153].

As isossuperfícies 3D do NCIPLOT nos cristais de sarcosina em pressão ambiente são obtidas e exibidas usando os programas Multiwfn [154] e VMD [155], respectivamente, conforme apresentado na Fig. 14. Os diferentes tipos de interações não covalentes que ocorrem no composto são representados pelo esquema de cores: vermelho para interação estérica, azul para interações fortes, no caso do composto estudado, são representadas as ligações de hidrogênio, e verde para interação de *van der Waals* [166, 167].

No gráfico de isossuperfície, as distribuições em azul intenso observadas entre os grupos carboxilato e amina, especialmente entre o átomo de nitrogênio da sarcosina e o átomo de oxigênio do grupo carboxila, evidenciam a atração por ligação de hidrogênio ($N_1-H \cdots O_2$ com uma distância de 2,72 Å e $N_2-H \cdots O_3$ com uma distância de 2,76 Å) (Tabela 2, PBE) na interação intermolecular, o que está em boa concordância com os resultados estruturais. De acordo com Tulip e Clark [22], espera-se que alguns aminoácidos (alanina, leucina, isoleucina e valina) sejam energeticamente favoráveis para formar *zwitterions*. Além disso, a zwitterionização tem implicações para a natureza da ligação de hidrogênio entre os grupos amina e carboxilato. Um comportamento semelhante é observado na L-valina, onde a ligação de hidrogênio formada é mais robusta quando ocorre a zwitterionização [22].

Os pontos vermelhos próximos aos átomos de carbono indicam o efeito de repulsão estérica. Em contraste, as interações de *van der Waals* ocorrem entre os átomos marcados pelos pontos verdes (Fig. 14, parte superior e inferior). Os resultados do RDG e do NCIPLOT ilustram que uma combinação de ligações de hidrogênio, baixa interferência estérica e interações de *van der Waals* estabilizam coletivamente o cristal de sarcosina.

No contexto das interações moleculares, especialmente em cristais, a baixa interferência estérica permite que as moléculas se aproximem o suficiente para que interações fracas, como as forças estéricas ou as interações de *van der Waals*, atuem de forma mais eficaz, contribuindo para a estabilidade estrutural.

Adicionalmente, a presença de ligações de hidrogênio, evidenciada pelas regiões azuis intensas nos mapas do NCIPLOT, destaca interações atrativas fortes entre os grupos funcionais, promovendo uma organização robusta na rede cristalina. Tais ligações direcionais, aliadas às forças de *van der Waals* e à minimização de repulsão estérica, favorecem um arranjo denso e energeticamente estável das moléculas. Desse modo, o equilíbrio entre atrações (ligações de hidrogênio e interações de *van der Waals*) e repulsões estéricas define não apenas a estabilidade, mas também as propriedades físicas e químicas do cristal de sarcosina, evidenciando o papel fundamental das interações não-covalentes na arquitetura molecular dos sólidos.

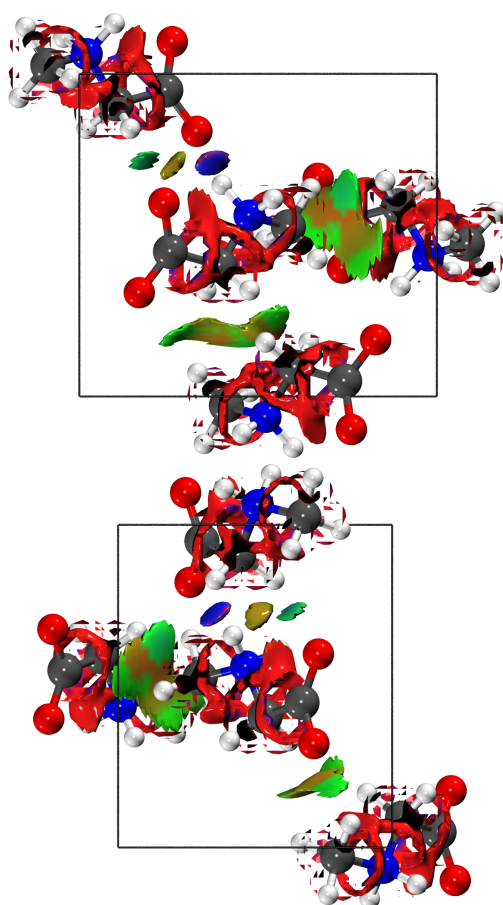
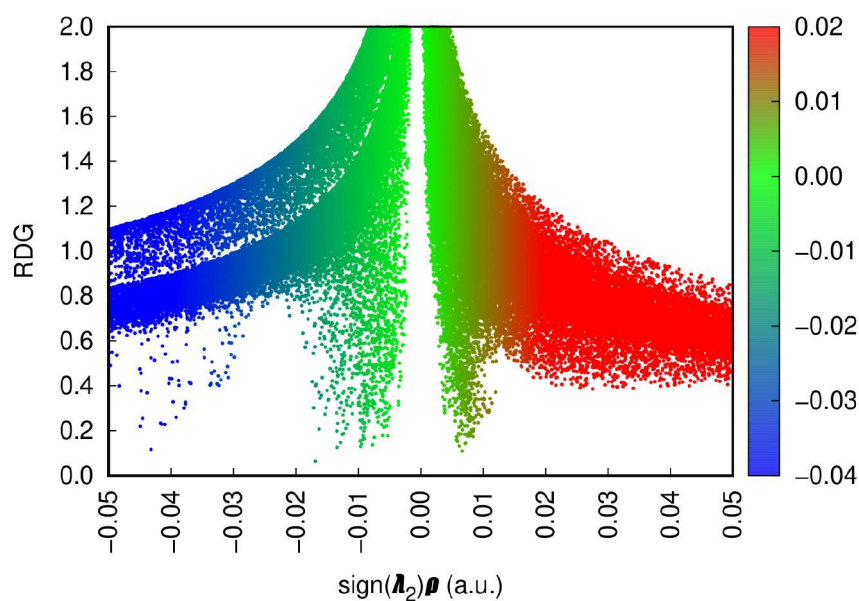


Figura 14. Mapa do gradiente de densidade reduzida (RDG) e NCIPlot da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina a 0,0 GPa, calculados usando o método PBE-D3. Topo: gráfico de dispersão; meio: interações não covalentes ao longo do eixo a ; base: interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2024).

4.3.4 Propriedades estruturais em pressões elevadas

Os parâmetros de rede e o volume da célula calculados sob aplicação de pressão elevada são sensíveis aos funcionais de troca e correlação utilizados. Dentre os funcionais avaliados, o PBE apresentou os resultados mais acurados, com melhor concordância em relação aos dados experimentais disponíveis. Isso destaca sua eficácia na descrição das propriedades estruturais da sarcosina sob compressão. Os valores dos parâmetros de rede sob diferentes pressões são apresentados na Fig. 15.

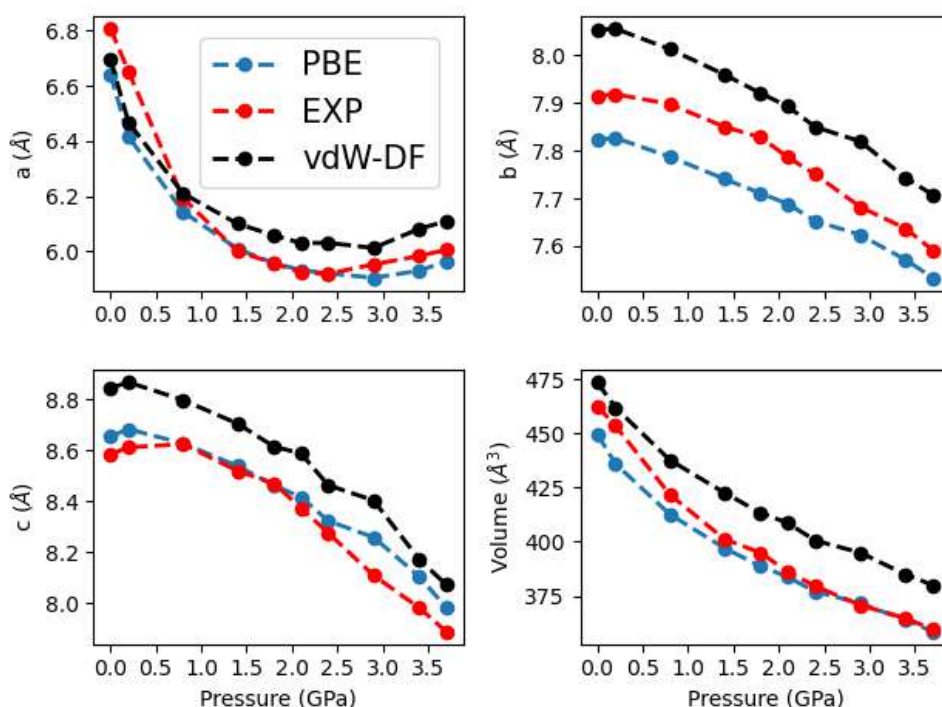


Figura 15. Dimensões da célula unitária otimizada e volume da sarcosina em pressões de 0,0 a 3,7 GPa. As linhas de tendência são guias visuais. As figuras foram geradas via código utilizando o Python. **Fonte:** do próprio autor (2024).

Em média, esses resultados subestimam os eixos **a** e **b**. Usando o funcional PBE, o volume é subestimado em 0,92%. Os funcionais revPBE e PBEsol subestimam o volume em 4,59% e 7,52%, respectivamente. O volume calculado usando o funcional não local vdW-DF é superestimado em 4,77%. Pode-se observar as mudanças relativas nos parâmetros de rede variando os parâmetros de rede de baixa a alta pressão (Fig. 17). Além disso, a célula unitária é menos rígida ao longo da direção **b** do que nas direções **a** e **c**.

Comportamento similar é observado no cristal de L-asparagina reportado por Zanatta *et al.* [164]. Esses resultados mostram que os funcionais GGA com correção de Grimme-D3, como o método PBE-D3, descrevem melhor os principais parâmetros estruturais da sarcosina do que o funcional não local como o vdW-DF. Podemos ver que o funcional

PBE com a correção de Grimme fornece resultados que estão em melhor concordância com os valores experimentais. Vale notar que a estrutura cristalina ortorrômbica observada experimentalmente em pressão ambiente sofre rearranjos no sistema durante a aplicação de pressão externa, como a rotação de moléculas ao redor de ligações intermoleculares. Kapustin *et al.* [128] relataram que o aumento da pressão leva à compressão das ligações de hidrogênio ao longo das infinitas cadeias do tipo 'espinha-de-peixe' e a um complexo jogo de distorções nas ligações de hidrogênio $N-H\cdots O$ e mudanças nas conformações moleculares associadas à rotação do grupo metil.

Esses efeitos combinados resultam em um rearranjo complexo da rede de ligações de hidrogênio e nas propriedades físicas do material sob alta pressão, impactando diretamente sua estabilidade e comportamento cristalino.

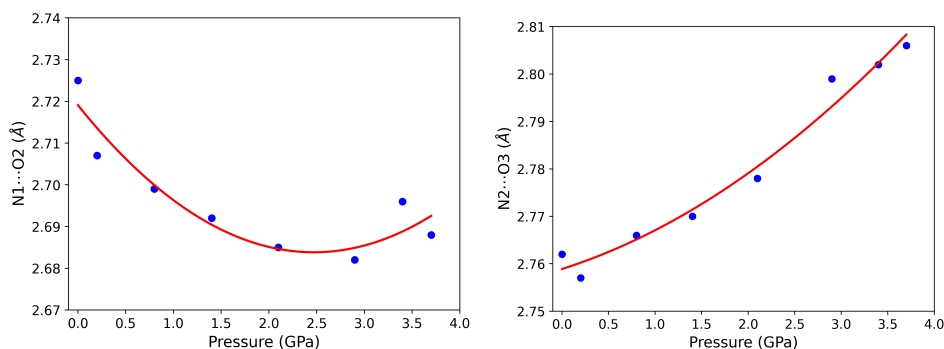


Figura 16. Distâncias nas ligações de hidrogênio do tipo $N-H\cdots O$ entre pares doador-aceptor na sarcosina em função do aumento da pressão (de pressão ambiente até 3,7 GPa), calculadas com o funcional PBE-D3. Esquerda: $N1-H\cdots O2$; direita: $N2-H\cdots O3$. As linhas de tendência são guias visuais. As figuras foram geradas via código utilizando o Python. **Fonte:** do próprio autor (2024).

A Fig. 16 mostra o comportamento das ligações de hidrogênio intermoleculares calculadas da sarcosina sob mudanças de pressão induzidas por compressão. As ligações $N_1-H\cdots O_2$ (Fig. 16, à esquerda) e $N_2-H\cdots O_3$ (Fig. 16, à direita) apresentam comportamentos distintos em termos de variação induzida pela pressão aplicada. Enquanto $N_1-H\cdots O_2$ é a ligação de hidrogênio mais robusta (ou "principal", com base na definição proposta na Ref. [128]) e mantém-se relativamente estável sob compressão, a ligação $N_2-H\cdots O_3$ é mais fraca (ou "adicional" [128]) e sofre encurtamento mais significativo, refletindo sua maior sensibilidade à pressão aplicada.

De acordo com a Ref. [168], a compressão hidrostática experimental provocou distorções nessas ligações sob pressões elevadas, afetando sobretudo as ligações mais frágeis. Esse comportamento também foi relatado em compostos estruturais similares, como os polimorfos da glicina, em que a difração de raios X identificou encurtamentos e desvios angulares nas ligações de hidrogênio sob compressão [108].

As tendências observadas nas curvas obtidas por meio dos cálculos teóricos (Fig. 16)

estão em excelente concordância com os dados experimentais relatados por Kapustin *et al.* [128], confirmando que o funcional PBE-D3 é capaz de reproduzir com boa fidelidade o comportamento dinâmico das interações não-covalentes sob variações de pressão. Esses resultados reforçam a natureza anisotrópica da resposta estrutural da sarcosina à compressão, em que diferentes ligações absorvem tensões de maneira diferenciada, contribuindo para a reorganização local da rede cristalina.

A dependência da pressão *versus* parâmetros de rede e do volume, usando o funcional PBE, é apresentada na Fig. 17. A direção de máxima compressão ocorre ao longo do eixo **a**; desde a pressão ambiente até 2,1 GPa, observa-se que a estrutura comprime 10,92% nessa direção e, em seguida, expande para alcançar 10,26% a 3,7 GPa. Esses efeitos estão em excelente concordância com os resultados experimentais relatados por Kapustin *et al.* [128].

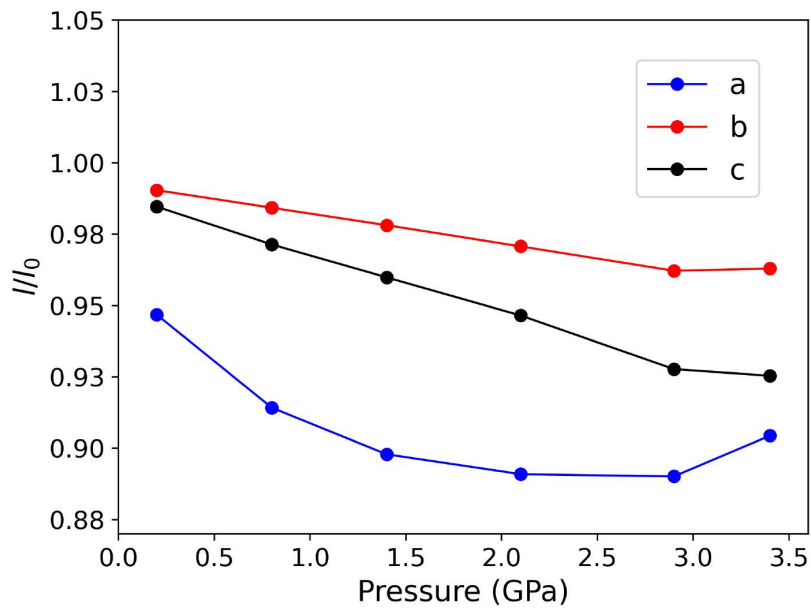


Figura 17. Mudanças relativas nos parâmetros de célula da sarcosina em relação à compressão por pressão, calculadas usando o funcional PBE. Triângulos pretos - eixo cristalográfico **a**, quadrados vermelhos - eixo **b**, círculos azuis - eixo **c**. Todas as curvas são guias visuais. Os resultados foram plotados via código utilizando o Python. **Fonte:** do próprio autor (2024).

De acordo com esses autores, as mudanças não-monotônicas na deformação linear ao longo do eixo **a** podem ser interpretadas em termos do fechamento dos vazios intersticiais (*voids*) em pressões mais baixas, acompanhado por um processo de compressão estrutural preferencialmente ao longo das cadeias de ligações do tipo 'espinha-de-peixe' em pressões superiores a 2,1 GPa. A direção de mínima deformação é observada ao longo do eixo

cristalográfico **c** conforme se observa na Fig. 18, ou seja, ao longo das infinitas cadeias do tipo “espinha-de-peixe” formadas pelas ligações de hidrogênio mais curtas $N_2-H_1 \cdots O_1$.

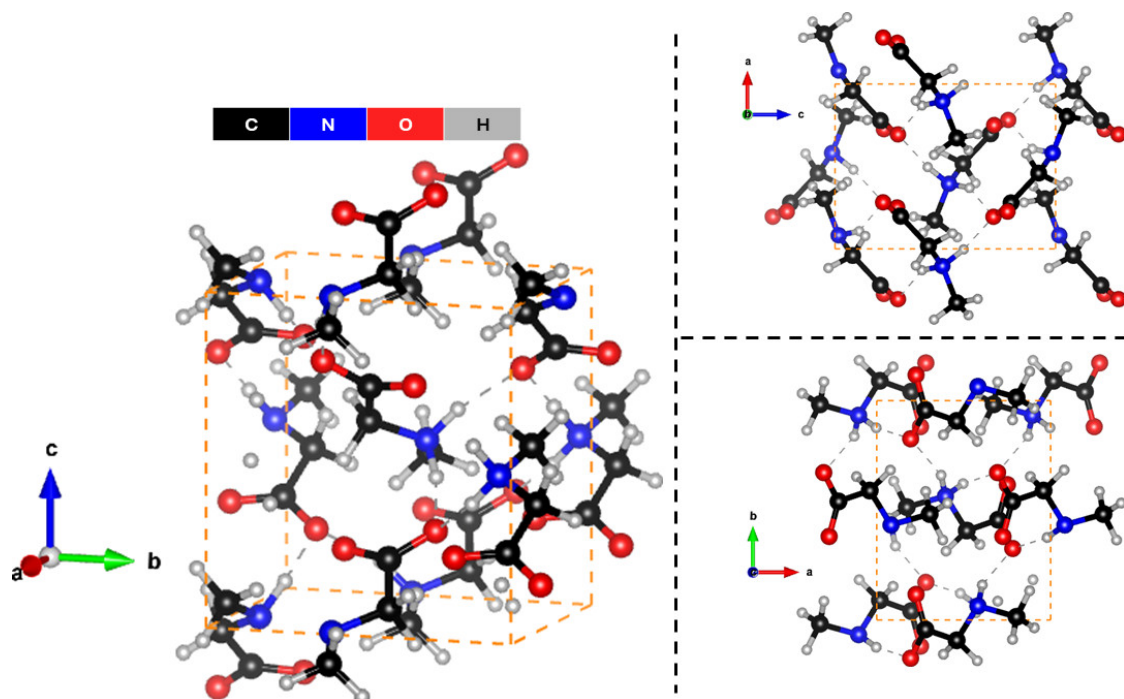


Figura 18. Célula unitária da sarcosina a 3,7 GPa tridimensional (esquerda), planos *ac* e *ab* (direita). **Fonte:** do próprio autor (2024).

Esses dados experimentais são cruciais para entender como as ligações de hidrogênio, fundamentais na estabilidade de inúmeras estruturas cristalinas, reagem à compressão sob condições de alta pressão, revelando um comportamento anisotrópico da deformação estrutural.

4.3.5 Compressibilidade

As constantes B_0 e B'_0 foram avaliadas teoricamente com base nos volumes otimizados da célula unitária com o funcional PBE-D3 (Fig. 15) e na equação de estado acima, sendo 6,98 GPa e 7,01, respectivamente. O módulo de compressibilidade calculado e sua derivada usando os parâmetros experimentais obtidos no trabalho de Kapustin *et al.* [128] são 6,76 GPa e 5,46, respectivamente. O módulo de compressibilidade calculado com base na otimização da célula unitária encontra-se de acordo com o valor derivado dos dados experimentais em [128]. Os valores relatados estão em boa concordância com estudos anteriores, como a L-alanina deuterada $B_0 = 9,87$ GPa [60], 2-(- α -metilbenzilamino)-5-dinitropiridina (MBANP) na faixa de 0-0,8 GPa com o valor de $B_0 = 8,7(7)$ GPa [133], e a forma I da Tolazamida, $B_0 = 6,4(3)$ GPa [169]. Esses valores reforçam a estabilidade estrutural do sistema ortorrômbico e um baixo módulo de compressibilidade, o que indica alta compressibilidade. Além disso, o cálculo da propriedade mecânica do módulo de com-

pressibilidade apresenta uma consistência notável com os dados experimentais reportados na literatura.

4.3.6 Propriedades eletrônicas sob pressão elevada

Para entender como a pressão hidrostática afeta a estrutura eletrônica do cristal de sarcosina, examinamos a estrutura de bandas, TDOS e PDOS. Elas são mostradas nas Figuras 43 - 56 nas Informações Suplementares no intervalo de pressão analisado. Observa-se que o topo da banda de valência se divide quando a pressão externa é aplicada em todas as configurações estudadas. Os valores calculados de HOVB (do inglês, *Highest Occupied Valence Band*) e LUCB (do inglês, *Lowest Unoccupied Conduction Band*) e das energias de *band gap* estão listados na Tabela 4.

Tabela 4. HOVB (do inglês, *Highest Occupied Valence Band*), LUCB (do inglês, *Lowest Unoccupied Conduction Band*), e energias de *gap* de banda do cristal ortorrômbico de sarcosina, calculadas usando o funcional PBE-D3 em pressões elevadas. **Fonte:** do próprio autor (2024).

Pressão (GPa)	0,0	0,2	0,8	1,4	2,1	2,9	3,4	3,7
HOVB (eV)	0,29	0,51	0,81	1,07	1,30	1,55	1,73	1,86
LUCB (eV)	5,49	5,58	5,82	5,97	6,29	6,55	6,75	6,91
<i>Band Gap</i> (eV)	5,20	5,07	5,01	4,90	4,99	5,00	5,02	5,05

A HOVB e a LUCB são deslocadas para valores de energia mais altos devido à aplicação da pressão hidrostática. Também pode-se observar que a estrutura de bandas se alarga com o aumento da pressão, como mostrado na Fig. 55 (Apêndice A) para 3,7 GPa. Os cálculos confirmam que todos os cristais de sarcosina possuem um *gap* de banda direto no ponto de simetria Γ sob aplicação de pressão. Como visto na Tabela 4, a energia do *band gap* da sarcosina diminui gradualmente com o aumento da pressão até 1,4 GPa, de 5,20 eV para 4,90 eV, preservando a natureza eletronicamente isolante do sistema estudado. À medida que a pressão aumenta, os resultados na Tabela 4 mostram que o *band gap* aumenta ligeiramente de 4,99 eV (2,1 GPa) para 5,05 eV (3,7 GPa).

Em todos os casos investigados, o TDOS e o PDOS mostram claramente que o topo da banda de valência é composto principalmente pelos estados 2p de O e C, com uma pequena contribuição dos estados 2p de N. Em todos os casos, o mínimo da banda de condução é novamente dominado pelos estados 2p de O, com uma pequena contribuição dos estados 2p de C e N. Os picos dos estados 2p de C, O e N da HOVB diminuem à medida que a pressão aumenta além de 1,4 GPa. Essa diminuição indica que as forças das ligações C–O e C–N enfraquecem à medida que a pressão aumenta. Esse comportamento pode ser atribuído à competição entre a contração da célula unitária e a rotação das moléculas que a compõem.

Até a pressão de 1,4 GPa, é possível afirmar que a redução no tamanho da célula unitária supera a rotação das moléculas que compõem o cristal, aumentando a sobreposição entre os orbitais do cristal e diminuindo o *band gap*. Acima dessa pressão, a rotação se torna dominante. É importante notar que a rotação reduz a sobreposição entre os orbitais envolvidos na região do *band gap*, de modo que o *band gap* aumenta [170]. Esse fenômeno é frequentemente observado em alguns tipos de perovskitas [170, 171].

Vale destacar que as extremidades das bandas de valência e de condução se deslocam para a direita com a aplicação de pressão. A extremidade da banda de valência se moveu muito mais rapidamente do que a extremidade da banda de condução na região de redução do *band gap*. Por outro lado, acima de 2,1 GPa, o mínimo da banda de condução se move a uma taxa maior que o topo da banda de valência, levando a um aumento na energia do *band gap*.

4.3.7 Interação Não Covalente sob pressão elevada

Como pode ser visto nas Figs. 57 - 76 (Apêndice A), a aplicação de pressão em valores discretos ao longo da simulação não altera significativamente o arranjo molecular que forma o sistema cristalino. Isso é atribuído à estabilização intermolecular resultante das interações de ligação de hidrogênio e das interações de dispersão, que atuam como uma "cola" e não permitem a modificação drástica do arranjo estrutural que forma a célula unitária. Assim, a estabilidade do sistema estudado é mantida (sistema cristalino ortorrômbico).

A descrição das interações intermoleculares entre as moléculas que compõem cada célula unitária fornece informações valiosas para mostrar por que o sistema sob investigação não sofre uma transição de fase quando uma pressão externa é aplicada [168]. Experimentalmente, à medida que a pressão é aplicada, a estrutura é um tanto comprimida, após o que os *zwitterions* se aproximam e levam ao alongamento gradual das distâncias intermoleculares [128]. Portanto, essas mudanças estruturais têm sido relacionadas ao fechamento de vazios intersticiais (*voids*), durante o processo de compressão, preferencialmente ao longo das infinitas ligações do tipo 'espinha-de-peixe'. Isso pode ser confirmado considerando a direção dos eixos mais compressíveis na Fig. 15.

4.4 Conclusão

O presente artigo apresenta uma investigação sobre a estrutura cristalina e eletrônica da sarcosina sob pressão variável, cujo intervalo variou desde a pressão ambiente até 3,7 GPa. Para isso, utilizamos cálculos teóricos empregando vários funcionais de troca-correlação da DFT com correções de dispersão. Após cuidadosa consideração, utilizamos o funcional PBE, ampliado com a correção de dispersão D3 de Grimme, como o principal funcional

para nosso estudo. Isso decorre do fato de que o método PBE-D3 fornece previsões mais precisas dos aspectos estruturais da sarcosina em comparação com os outros métodos avaliados.

Os cálculos com PBE-D3 mostraram que as propriedades estruturais calculadas estão em boa conformidade com os dados experimentais. Os parâmetros da célula unitária estimados mostram pequenos desvios em comparação com os dados experimentais de difração de raios X: $\Delta \mathbf{a} = -0,057 \text{ \AA}$, $\Delta \mathbf{b} = -0,066 \text{ \AA}$ e $\Delta \mathbf{c} = 0,065 \text{ \AA}$. As principais mudanças estruturais observadas experimentalmente, como a compressão das ligações de hidrogênio do tipo 'espinha-de-peixe' e a rotação molecular ao redor das ligações intermoleculares, são reproduzidas corretamente conforme as observações experimentais.

A análise dos cálculos da estrutura de bandas eletrônicas confirma um pequeno ajuste no *band gap* dentro da faixa de pressão aplicada neste trabalho. À medida que a pressão aumenta, a energia do *band gap* diminui, atingindo um mínimo a 1,4 GPa, e aumenta conforme a pressão é superior a esse valor. Esse efeito da pressão é atribuído à interação entre a contração da célula unitária e a rotação molecular. O ajuste da energia do *band gap* não altera o caráter dielétrico do cristal. A dispersão da banda está associada ao aumento das interações intermoleculares decorrentes da pressão elevada.

Os cálculos do NCIPLOT fornecem informações sobre as interações intermoleculares entre os constituintes do cristal descrito que contribuem para sua estabilidade na faixa de pressões estudadas. As interações de ligação de hidrogênio, *van der Waals* e estéricas são interpretadas em termos da "zwitterionização" e estabilização coletiva do cristal de sarcosina.

O método PBE-D3 possibilita uma investigação abrangente sobre o efeito da pressão hidrostática na estrutura e nas propriedades eletrônicas da sarcosina. Esses cristais passam por rearranjos complexos em suas ligações e ajustes na estrutura eletrônica, tornando-os atrativos para aplicações tecnológicas.

5 Propriedades Ópticas do Cristal de Sarcosina sob Pressão Hidrostática: Uma Abordagem Computacional Baseada em DFT

Resumo

Cristais orgânicos tornaram-se atraentes para aplicações em materiais ópticos não lineares devido à sua susceptibilidade não linear, transparência óptica e outras propriedades que podem ser ajustadas pela aplicação de pressão. Investigamos as propriedades ópticas da sarcosina utilizando o método do Projetor de Ondas Aumentadas (PAW) e funcionais de troca-correlação do tipo GGA e híbridos. A sarcosina em sua forma cristalina é composta por um sistema ortorrômbico e apresenta uma conformação zwitteriônica, disposta de maneira antiparalela, formando infinitas cadeias de ligações de hidrogênio nos planos (100), (010) e (001). Nesse sentido, as propriedades ópticas anisotrópicas obtidas teoricamente para o cristal de sarcosina, incluindo constante dielétrica, absorção, índice de refração, coeficiente de extinção, função de perda de energia, refletividade e condutividade, foram determinadas em condições de pressão cujos valores variaram de 0,0 a 3,7 GPa ao longo dos eixos cristalográficos **a**, **b** e **c**.

Adicionalmente, cumpre mencionar que a sarcosina apresenta anisotropia óptica tanto em pressão ambiente quanto em altas pressões, caracterizada por picos específicos no espectro ultravioleta. Observamos que os comprimentos das ligações C=O em cada molécula de sarcosina dentro da célula unitária não sofrem variações significativas sob a aplicação de pressão, enfatizando a inflexibilidade estrutural deste grupo funcional. Por fim, é possível afirmar que a ausência de mudanças nas características do espectro de absorção de baixas energias sugere que as características eletrônicas do grupo carbonila podem ser menos suscetíveis a variações de pressão.

5.1 Introdução

Desde a descoberta da geração de segundo harmônico (SHG) por Franken *et al.* [172], os materiais ópticos não lineares (NLO) passaram a ter um papel de destaque na pesquisa científica, tornando-se, inclusive, um campo essencial nesse âmbito. No mecanismo de geração do SHG, um material não linear sofre uma conversão de dois fótons incidentes de frequência 2ω em um fóton de frequência única de energia mais alta 2ω [173]. A área de pesquisa de NLO tem experimentado um crescimento exponencial, impulsionado pela

sua ampla variedade de possíveis novos materiais não centrossimétricos e pelo contínuo aprimoramento das técnicas relacionadas à sua síntese/produção [174, 175, 176].

Nesse contexto, é imperativo ressaltar que a investigação em materiais NLO pode ser compreendida como um campo multidisciplinar, uma vez que apresenta características ligadas às engenharias. Além disso, é uma temática frequentemente abordada pela física e por outras áreas do conhecimento. Ademais, é possível observar as aplicações dos materiais NLO em áreas como a química e a biologia [177, 178, 179, 180, 181]. Dentro deste panorama, o presente grupo de pesquisa tem se concentrado no estudo teórico de materiais que apresentam tais atributos. O artigo relatado por Neto *et al.* [182] apresentou os resultados obtidos para um material inorgânico conhecido como sais de Tuton. O autor discutiu os aspectos estruturais e eletrônicos do composto por meio de resultados teóricos em nível molecular e dados experimentais. Além disso, deve-se ressaltar o artigo publicado por Reis e colaboradores [176] no qual foram apresentados resultados teóricos relacionados a um material orgânico conhecido como fluoreto de L-histidina. Nesse estudo, foram explorados aspectos relacionados à estabilidade do composto e sua possível aplicação em óptica não linear.

Assim, cabe destacar que os materiais NLO orgânicos têm sido amplamente estudados devido às suas características notáveis, tais como elevada durabilidade, flexibilidade estrutural, susceptibilidade eletrônica, biodisponibilidade e facilidade nos processos de síntese e produção [174]. A elasticidade e o longo tempo de resposta conferem aos materiais orgânicos com propriedades ópticas não-lineares uma eficiência superior à dos materiais NLO inorgânicos [183]. Em virtude da diversidade de dimensões e configurações, os cristais de aminoácidos são reconhecidos como notáveis materiais NLO, que podem ser aplicados em substratos flexíveis, destinados, por exemplo, à detecção de movimentos [3]. A característica zwitterônica dos aminoácidos resulta em um grupo de ácido carboxílico desprotonado (COO^-) e um grupo amino protonado (NH_3^+) que se mantém no estado sólido, conforme observado por Shkir *et al.* [184]. A natureza dipolar dos aminoácidos fornece as propriedades necessárias, incluindo ampla transparência óptica e suscetibilidade não linear, para aplicações NLO, que variam desde a biofotônica às telecomunicações. A natureza dipolar dos aminoácidos confere outras propriedades, como transparência óptica e suscetibilidade não linear, tornando-os apropriados para aplicações em NLO, conforme demonstrado em estudos recentes [184, 185, 186]. A biodegradabilidade dos cristais de aminoácidos, por outro lado, é uma característica desejável, pois pode conferir maior biocompatibilidade, expressa pela ausência de desencadeamento de respostas imunogênicas, assegurando um meio ambiente ecologicamente equilibrado. Tais características tornam os cristais de aminoácidos atraentes para a produção de sensores transitórios implantáveis e dispositivos biológicos de coleta de energia [187].

Exemplos de ligações de hidrogênio intermoleculares em estado sólido foram usados

para elucidar a estabilidade dos cristais de aminoácidos [55]. Com isso, os dados de difração de raios X da sarcosina com célula unitária ortorrômbica $P2_12_12_1$ ($Z = 4$) indicam que cada molécula está ligada a quatro moléculas vizinhas na estrutura cristalina, gerando camadas de ligação de hidrogênio paralelas ao eixo a . Além disso, apenas forças de *van der Waals* se manifestam entre essas camadas. Os contatos mais curtos são entre o grupo N -metil de uma camada e os átomos de oxigênio carboxílico da outra camada [55].

A sarcosina, também conhecida como N -metilglicina ($\text{CH}_3\text{NH}_2^+\text{CH}_2\text{OO}^-$), é um aminoácido zwitteriônico [188]. Vários artigos investigaram experimentalmente a estrutura cristalina da sarcosina [55, 189, 168] e vários outros complexos de aminoácidos usando compostos orgânicos e inorgânicos [190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198]. Além disso, Chaudhari e seus colegas descreveram um estudo teórico sobre o exame de moléculas de sarcosina usando a teoria de perturbação de segunda ordem *ab initio*, Møller-Plesset (MP2) e a teoria funcional da densidade para compreender as interações da sarcosina na ligação de hidrogênio em uma estrutura complexa de sarcosina-água [199]. Além disso, Kapustin e seus coautores detalharam os efeitos da alteração dos parâmetros termodinâmicos, como alta pressão e baixa temperatura, e demonstraram o impacto desses parâmetros na estrutura cristalina por meio de dados experimentais de difração de raios X [128, 168].

O ajuste das propriedades físicas e químicas dos materiais, que geralmente são um pré-requisito para sua aplicação comercial, pode ser feito por meio de variadas técnicas experimentais, como a aplicação de pressão hidrostática e a variação da temperatura do sistema. Uma dessas maneiras é aplicar pressão hidrostática para ajustar as propriedades físicas e químicas e ampliar o escopo de aplicações dos materiais ópticos, conforme descrito por Fakhera *et al.* [200]. A solução das propriedades do material sob pressão, bem como a previsão de quão ajustáveis elas serão, pode fornecer uma base sólida para medidas experimentais, com cálculos que podem ser feitos antes da realização de qualquer experimento.

Kapustin *et al.* [128] investigaram as variações de pressão e seus efeitos nas interações intermoleculares, proporcionando uma compreensão abrangente sobre a estabilidade estrutural em cristais de aminoácidos. O estudo mostrou que a redução de vazios estruturais aumenta a estabilidade frente à variação da pressão. Evidências indicam que mudanças na estrutura e arranjo molecular, assim como na polarização eletrônica induzida pela pressão externa, impactam diretamente as propriedades ópticas [201]. Essas modificações influenciam a absorção, transmissão e reflexão da luz, afetando a aparência e a aplicabilidade dos materiais em dispositivos ópticos [202]. Compreender a resposta óptica sob diferentes pressões é crucial para determinar a adequação dos materiais a aplicações específicas [203]. A identificação dessas propriedades é fundamental para o desenvolvimento e otimização de materiais, especialmente nos campos de óptica não linear e fotônica, onde variações induzidas por pressão podem alterar significativamente o desempenho [204, 205].

Nesse aspecto, a comunidade científica tem se empenhado em descrever teoricamente as propriedades ópticas de uma variedade de sistemas, buscando compreender melhor a estrutura e as características desses materiais. Flores *et al.* calcularam as propriedades ópticas e eletrônicas dos cristais de α -glicina usando a DFT [23]. Consoante os resultados obtidos neste artigo, foi encontrada uma concordância entre as propriedades experimentais calculadas e publicadas até o presente momento. Costa *et al.* [142] usaram a DFT para calcular e discutir o comportamento anisotrópico óptico da L-serina em sua absorção óptica e função dielétrica. Os resultados dos cálculos de DFT realizados por Araújo *et al.* [144] demonstraram que o cristal de L-treonina absorve na região ultravioleta. Além disso, os autores observaram uma excelente concordância na região de absorção com os dados experimentais descritos em seu artigo. Eles também demonstraram que esse aminoácido é um material interessante para a geração de segundo harmônico.

Informações sobre propriedades ópticas, como condutividade, índice de refração e outras propriedades físicas, sob pressões não ambientais, desempenhando um papel essencial na análise da estabilidade geral de compostos orgânicos, inclusive aminoácidos, para aplicações de NLO, conforme descrito por Fleck *et al.* [49]. Recentemente, estudamos computacionalmente a estrutura cristalina e as propriedades eletrônicas do cristal de sarcosina sob pressões hidrostáticas de até 3,7 GPa [206]. Como nossa pesquisa apontou, a estrutura de banda desse aminoácido sugeriu que ele poderia ser um material isolante mesmo sob pressão aplicada, o que é um resultado muito promissor para futuros estudos na área. O efeito da pressão elevada na estrutura eletrônica desse material indica a possibilidade de ajustar suas propriedades ópticas, que são relevantes para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos bioorgânicos [25] e na bionanoeletrônica [26].

Neste trabalho, foram estudadas teoricamente as propriedades ópticas do cristal de sarcosina, tais como absorção, refletividade, função de perda de energia, índice de refração e condutividade óptica. Esse estudo foi realizado tanto nas configurações de pressão ambiente quanto de alta pressão (até 3,7 GPa). Os cálculos foram realizados utilizando a DFT para compreender os efeitos da alta pressão nas alterações ópticas, complementando e ampliando as percepções obtidas por meio de resultados experimentais. As propriedades ópticas mostram-se cruciais para a ciência dos materiais, pois materiais mecanicamente responsivos podem ser empregados no projeto e fabricação de novos dispositivos [207].

5.2 Detalhes Computacionais

Os cálculos de otimização da estrutura cristalina foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), empregando o método do projetor de ondas aumentadas (PAW) [79] e o funcional de aproximação do gradiente generalizado de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [208], conforme implementado no software Quantum

ESPRESSO [145]. Para corrigir as interações de dispersão, foi utilizada a abordagem proposta por Grimme em conjunto com o funcional de troca-correlação PBE (PBE-D3) [149]. A escolha do método PBE-D3 baseou-se em um estudo metodológico recente, no qual se demonstrou que esse método representa adequadamente o efeito da pressão hidrostática na célula unitária da sarcosina [206]. Informações detalhadas sobre a célula unitária do cristal de sarcosina podem ser encontradas em nosso trabalho anterior [206].

A célula unitária foi otimizada sob pressão elevada mediante aplicação gradual de pressão hidrostática. Nenhuma restrição de simetria foi imposta durante as simulações, e a estrutura ortorrômbica foi mantida ao longo de todo o processo. A otimização geométrica foi considerada convergida quando as forças atingiram o critério de 10^{-3} eV Å⁻¹. O valor de corte de energia para a base PAW foi fixado em 50 Ry. Para a amostragem da primeira zona de Brillouin irreduzível, utilizou-se uma malha Monkhorst-Pack de $8 \times 8 \times 8$ pontos- κ .

O efeito da pressão hidrostática sobre a estrutura e as propriedades do cristal foi investigado para valores discretos de 0,0; 0,2; 0,8; 1,4; 2,1; 2,9; 3,4 e 3,7 GPa, selecionados de modo a reproduzir as condições experimentais estudadas por Kapustin *et al.* [128]. O ponto de partida corresponde à pressão ambiente, considerada como 0,0 GPa neste trabalho. Para corrigir a subestimação do gap de banda inerente ao funcional PBE e, assim, aprimorar os cálculos das propriedades ópticas, aplicou-se o operador *scissor* no programa Quantum ESPRESSO, utilizando a diferença entre os valores do gap obtidos com os funcionais híbrido HSE06 e GGA PBE.

A constante dielétrica também foi calculada utilizando o método de Hartree-Fock/Kohn-Sham Perturbado Acoplado, implementado no código CRYSTAL17 [209]. Os cálculos de DFT foram realizados com o conjunto de bases gaussianas triple-zeta-valence com polarização (TZVP - rev2) para descrever os centros atômicos de C, H, N e O [210]. Foram empregados funcionais híbridos com separação de alcance curto e longo, especificamente SC-BLYP [211] e RSHX LDA [212, 213], utilizando uma malha de pontos- κ de $4 \times 4 \times 4$.

As componentes real e imaginária da constante dielétrica são fundamentais para o cálculo de diversas propriedades ópticas relevantes, tais como o coeficiente de absorção óptica $\alpha(\omega)$, o índice de refração $n(\omega)$, o coeficiente de extinção $k(\omega)$, a refletividade $R(\omega)$ e a função de perda de energia $L(\omega)$. Essas propriedades são determinadas pelas seguintes equações:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left(\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

$$n(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega)}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.2)$$

$$k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.3)$$

$$R(\omega) = \frac{(1-n)^{\frac{1}{2}} + k^2}{(1+n)^{\frac{1}{2}} + k^2} \quad (5.4)$$

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (5.5)$$

A condutividade óptica $\sigma(\omega)$ é dada por:

$$\sigma(\omega) = \sigma_1 + i\sigma_2(\omega) \quad (5.6)$$

em que as componentes real (σ_1) e imaginária (σ_2) da condutividade óptica são expressas como:

$$\sigma_1(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon_2 \quad (5.7)$$

$$\sigma_2(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon_1 \quad (5.8)$$

em que ϵ_0 representa a permissividade elétrica do vácuo.

5.3 Resultados e Discussão

A análise do espaço livre na estrutura cristalina da sarcosina (Fig. 19) sob pressão ambiente revela que os vazios (*voids*) se distribuem de maneira não uniforme [128]. É importante destacar que as interações intermoleculares e o arranjo anisotrópico das moléculas, ou seja, a forma como essas moléculas se organizam no cristal, afetam diretamente a resposta óptica do material [214]. As ligações de hidrogênio $\text{NH}_3^+ \cdots \text{COO}^-$ organizam as moléculas de sarcosina em cadeias infinitas do tipo 'espinha-de-peixe', que se estendem ao longo do eixo a (Fig. 19, centro) [128]. As moléculas se distribuem perpendicularmente ao longo do eixo b (Fig. 19, direita) e se alinham quase linearmente em colunas ao longo do eixo c , conforme ilustrado na Fig. 19 à esquerda. Além disso, vale mencionar que a direção de máxima compressão ocorre ao longo do eixo a , onde são observadas ligações do tipo "*herring-bone*" [128], ao longo das quais ocorre uma rotação das moléculas em torno das ligações intermoleculares, relacionada à rotação do grupo metil [206].

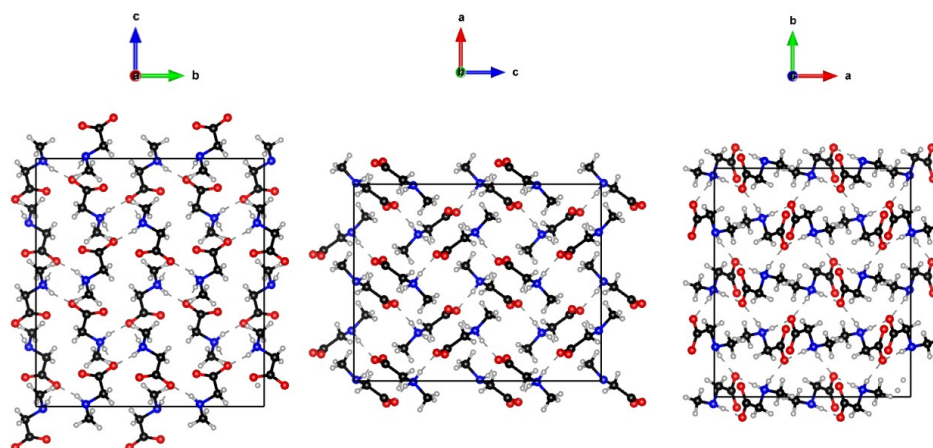


Figura 19. Camadas de sarcosina, formadas nos planos bc , ac e ab , construídas de cadeias antiparalelas à pressão ambiente, otimizadas usando o funcional PBE-D3. Linhas tracejadas representam ligações de hidrogênio. **Fonte:** do próprio autor (2025).

No intervalo de pressão considerado, observa-se também uma compressão negativa entre 2,1 e 3,7 GPa ao longo do eixo a , o que resulta em um aumento desse parâmetro. Um exemplo desse efeito pode ser observado nos valores do *gap* de energia do material, que se reduzem (2,1 GPa) e retornam a valores próximos aos de pressão ambiente [206].

A estrutura cristalina da sarcosina revela ainda uma característica interessante: a glicina apresenta o mesmo modo de agregação intermolecular [109]. Em pressão atmosférica, ligações de hidrogênio e interações de *van der Waals* estabilizam o cristal de sarcosina. A compressão provoca alterações nos parâmetros de rede em altas pressões; em especial, a redução dos parâmetros de rede é mais pronunciada ao longo da direção (100), e as ligações de hidrogênio intermoleculares sofrem distorções, observadas por meio de mudanças conformacionais associadas à rotação do grupo metil [206]. A formação de redes de ligações de hidrogênio com diferentes geometrias proporciona um arranjo molecular anisotrópico, o que resulta em variações na resposta óptica do cristal de sarcosina nas superfícies analisadas [215].

5.3.1 Propriedades Ópticas à Pressão Ambiente

A Fig. 20 apresenta as componentes real (superior) e imaginária (central) da constante dielétrica em função da energia do fóton, conforme definido nas Equações 5.7–5.8.

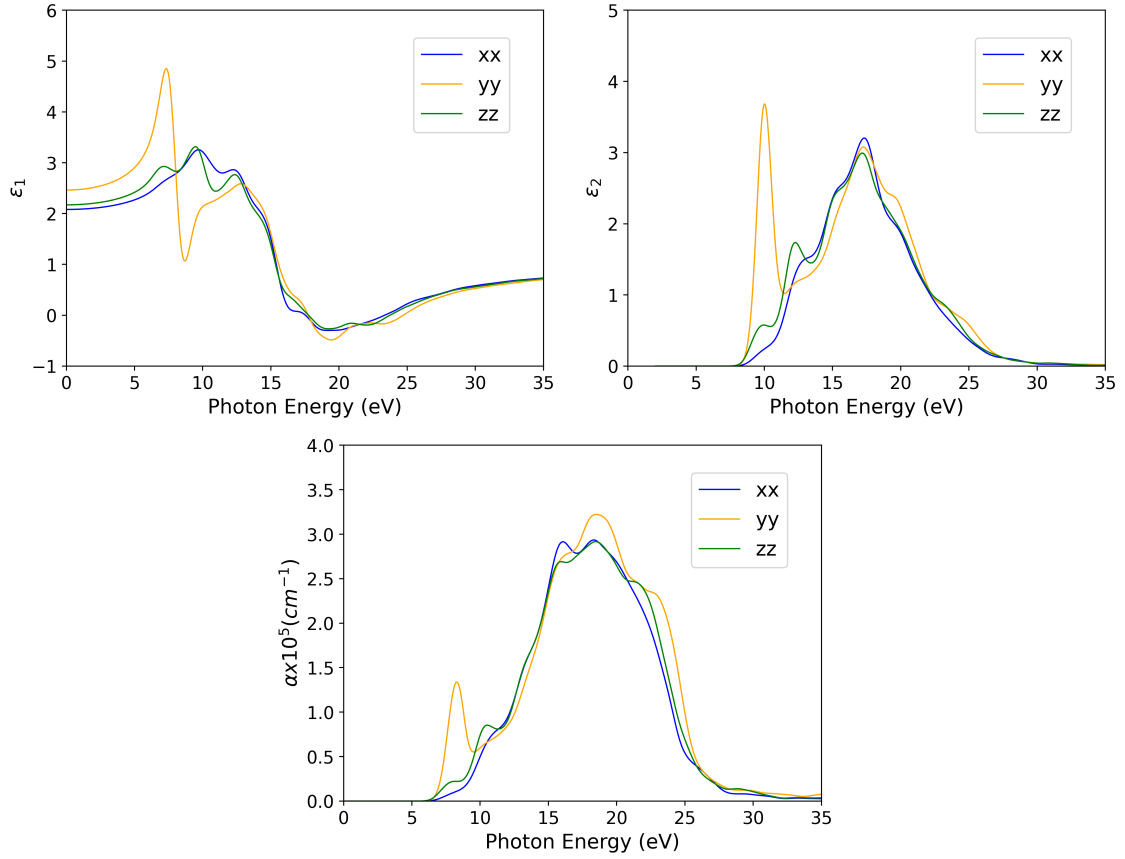


Figura 20. Dependência energética das componentes real (à esquerda) e imaginária (ao centro) da constante dielétrica, e do coeficiente de absorção (abaixo) do cristal de sarcosina ao longo das direções a , b e c sob pressão ambiente. **Fonte:** do próprio autor (2025).

A discussão a seguir aborda o impacto das ligações de hidrogênio presentes na sarcosina sobre suas propriedades ópticas. Observa-se que a constante dielétrica é anisotrópica ao longo das direções a , b e c (ou xx , yy , zz). Na Fig. 19, as ligações de hidrogênio são destacadas em cada plano cristalino. Os canais verticais e horizontais podem ser visualizados nos planos bc e ab , respectivamente. Em contraste, no plano ac , observa-se a formação de uma cadeia infinita de *zwitterions*, conforme relatado por Kapustin *et al.* [128]. Verificou-se que algumas dessas ligações de hidrogênio sofrem expansão com o aumento da pressão, como relatado em outro artigo [206]. Esses efeitos alteram as propriedades ópticas do composto, como será discutido a seguir. Em 0,0 eV, a componente real da constante dielétrica dependente da frequência, conhecida como constante dielétrica estática, apresenta valores de 2,08, 2,47 e 2,17 ao longo das direções a , b e c , respectivamente. Para energias superiores a 20 eV, $\varepsilon_2(\omega) \rightarrow 0$, enquanto $\varepsilon_1(\omega) \rightarrow \infty$. Esse comportamento também foi observado no cristal ortorrômbico anidro de L-treonina [144] e no cristal inorgânico de ZnAl_2Se_4 [216].

Para fins de comparação e validação, também foram calculadas as constantes

dielétricas estáticas utilizando os funcionais RSHXLDA e SC-BLYP. Com o primeiro funcional mencionado, obtêm-se valores de constante dielétrica estática de 1,86, 2,12 e 1,93 ao longo das direções a , b e c , respectivamente. Nos demais casos calculados, os valores de 1,92, 2,18 e 2,01 correspondem às constantes dielétricas estáticas ao longo das direções a , b e c , respectivamente.

Esses efeitos demonstraram alterar as propriedades ópticas do composto, como discutido abaixo. A 0,0 eV, a componente real da constante dielétrica dependente da frequência, conhecida como constante dielétrica estática, é calculada como sendo 2,08, 2,47 e 2,17 ao longo das direções a , b e c , respectivamente. Para energias acima de 20 eV, $\varepsilon_2(\omega) \rightarrow 0$, enquanto $\varepsilon_1(\omega) \rightarrow \infty$. Este comportamento também foi observado no cristal anidro ortorrômbico de L-treonina [144] e no cristal inorgânico de ZnAl_2Se_4 [216].

Na direção b (Fig. 19, centro), a constante dielétrica apresenta picos de amplitude mais elevados do que nas direções a e c . A anisotropia dielétrica observada acima determina como o sistema investigado armazena energia elétrica e responde a campos elétricos, influenciando sua polarização e separação de cargas diante de um campo elétrico aplicado [217]. A literatura indica que a energia elétrica é armazenada em um material por meio da separação de cargas e da criação de um campo elétrico [218].

Conforme observado neste trabalho, em materiais anisotrópicos, a constante dielétrica varia conforme a direção/orientação, resultando em uma capacidade de armazenamento de energia dependente da orientação. Um valor elevado da constante dielétrica favorece o armazenamento de cargas e a polarização do material, características essenciais para aplicações em capacitores [217]. Nesse sentido, novos materiais orgânicos eletricamente ordenados podem ser explorados devido às suas fascinantes atividades dielétricas [219].

As componentes real e imaginária da constante dielétrica apresentam variações significativas ao longo de uma dada direção/orientação no empacotamento cristalino da estrutura. A parte real, ε_1 , atinge seu valor máximo em 7,33 eV (direção yy). Além disso, valores negativos de ε_1 em torno de 15,88 eV indicam que os fótons incidentes são refletidos. O comportamento observado indica a existência de um momento de dipolo significativo induzido pelo campo elétrico da luz incidente, fenômeno atribuído à transição entre bandas de valência e de condução [23]. A maior intensidade em ε_{2yy} é observada na componente imaginária, com o pico principal em torno de 9,95 eV (direção yy). De forma análoga, o cristal de histidina também exibe comportamento anisotrópico [6]. Dessa forma, infere-se que o cristal de histidina constitui um sistema de referência robusto para a interpretação das propriedades ópticas da sarcosina, em virtude do comportamento semelhante da função dielétrica e da resposta óptica.

De acordo com Pereira e colaboradores [6], a histidina apresenta propriedades que abrangem uma extensa faixa de energias fotônicas, indicando potencial para aplicações como limitador óptico, modulador de luz e em armazenamento óptico de memória.

Em geral, a realização de uma comparação direta da resposta óptica de outros aminoácidos ou *zwitterions* é dificultada pelas variações em suas propriedades eletrônicas e estruturas moleculares [6]. No entanto, uma comparação entre as componentes real e imaginária da função dielétrica teórica para a L-histidina [6] e os resultados teóricos obtidos para a sarcosina mostra que ambos os aminoácidos apresentam comportamento anisotrópico ao longo dos planos de incidência. Ademais, o cristal de L-histidina exibe um intenso momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da luz incidente, fenômeno também observado no cristal de sarcosina. Conforme demonstrado por Silva *et al.*, ao se utilizar Aproximações da Densidade Local e do Gradiente Generalizado da DFT, é possível obter as componentes real e imaginária da constante dielétrica dos cristais de ácido L-aspártico. Foi observado um comportamento semelhante, no qual o cristal do aminoácido exibe anisotropia significativa para a luz incidente polarizada ao longo dos planos (001), (010), (100), $(4\bar{1}7)$ e $(3\bar{2}\bar{1})$.

Conforme demonstrado na Fig. 20, os efeitos ópticos apresentam-se pronunciados ao longo do plano *ac* (Fig. 19), exibindo picos que dependem significativamente da face cristalina considerada. Os cristais de sarcosina apresentam uma configuração molecular em cadeia infinita no formato de zigue-zague denominada 'espinha-de-peixe', estabelecida por meio de ligações de hidrogênio do tipo $N-H \cdots O$ ao longo do eixo *b* [206].

A penetração da luz de um determinado comprimento de onda é dada pelo coeficiente de absorção óptica, definido na Equação 5.1 [220], sendo este um parâmetro fundamental para aplicações em optoeletrônica.

Ao observar a Fig. 20 (parte inferior), nota-se uma região significativa de absorção entre 8,1 e 30,0 eV, indicando intensa atividade de absorção na região do ultravioleta.

Shobhana e colaboradores [189] realizaram experimentos para obter o espectro de transmissão óptica no intervalo de 200 a 1200 nm, correspondente à faixa de energia de 4,6 a 17,4 eV, o que está em concordância com nossa previsão teórica. O coeficiente de absorção óptica (α) aumenta em torno de 8,10 eV, atingindo um valor relativamente elevado de $3,21 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ por volta de 18,00 eV. Esses resultados são relevantes para dispositivos optoeletrônicos utilizados como polarizadores, conforme descrito em Pan *et al.* [221]. Da mesma forma, tais observações destacam o potencial do cristal de sarcosina como material para geração de segundo harmônico [189].

A refletividade da sarcosina, $R(\omega)$, sob pressão ambiente, calculada com base na Equação 5.2, pode ser observada na Fig. 21.

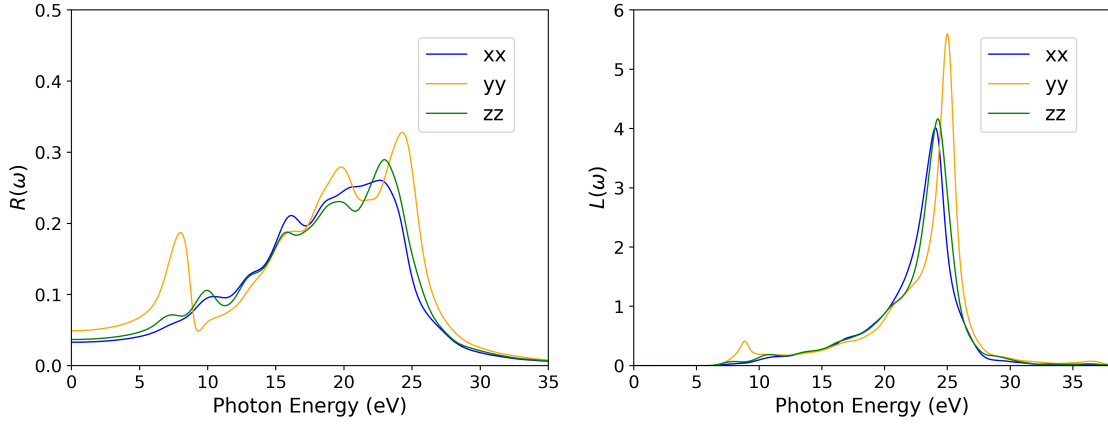


Figura 21. Refletividade $R(\omega)$ (à esquerda) e função de perda eletrônica $L(\omega)$ (à direita) da sarcosina sob pressão ambiente. **Fonte:** do próprio autor (2025).

Conforme mostrado na Fig. 21 (à esquerda), a refletividade é registrada para valores de energia de até 25,0 eV. Observa-se que a refletividade $R(\omega_{yy})$ aumenta com o incremento da energia do fóton. Destaca-se, na região do ultravioleta, um pico intenso de refletividade $R(\omega_{yy})$ em torno de 6 a 8 eV, especificamente de 6,07 a 8,96 eV. Por fim, ao longo das direções a e c , picos de $R(\omega)$ são observados em energias superiores a 20,0 eV.

A função de perda de energia $L(\omega)$ (Equação 5.3) constitui um parâmetro óptico fundamental, relacionado à energia absorvida quando os elétrons atravessam rapidamente o material [222]. Os espectros apresentados na Fig. 21 (direita) ilustram a função de perda de energia e mostram um pico distinto em 8,73 eV, observado em $L(\omega_{yy})$. O pico principal de $L(\omega)$ localiza-se no intervalo de 21,0 a 25,90 eV. Conforme demonstrado na Fig. 21 (direita), o material torna-se transparente quando a frequência do fóton incidente é maior que a frequência de plasma (ω_p). Isso ocorre porque a função de perda se aproxima de zero.

Em suma, a intensa resposta espectral e a marcada anisotropia observadas nestes parâmetros ópticos ($R(\omega)$ e $L(\omega)$) sugerem o potencial intrínseco do material para aplicações que exploram a interação da luz com o material. A partir dessas observações, é pertinente analisar os parâmetros que quantificam essa interação, especificamente o índice de refração $n(\omega)$, o qual é crucial para determinar a viabilidade em aplicações ópticas não lineares (NLO), como será apresentado a seguir.

O índice de refração $n(\omega)$ sob pressão ambiente, utilizando a Equação 5.4, resulta em valores elevados na região do ultravioleta em diversos picos espectrais, conforme demonstrado na Fig. 22.

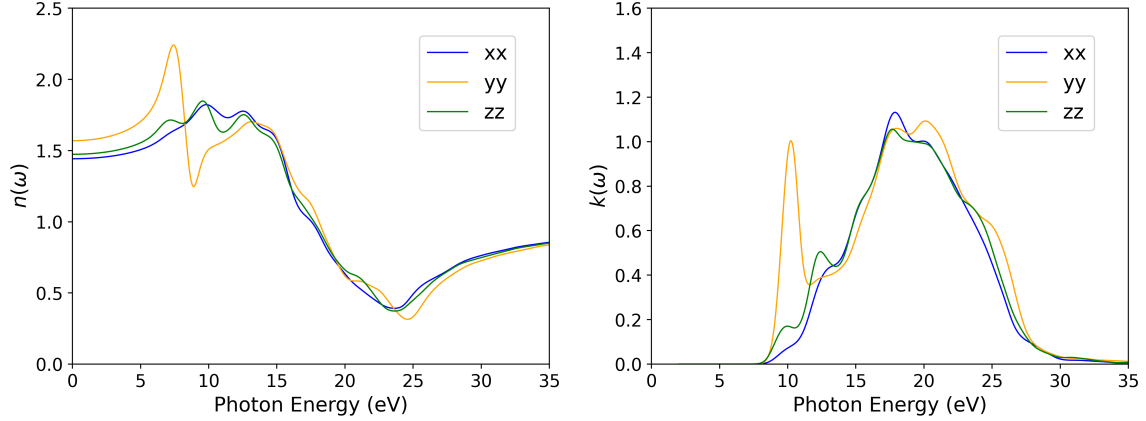


Figura 22. Índice de refração óptico $n(\omega)$ (à esquerda) e coeficiente de extinção $k(\omega)$ (à direita) em função da energia do fóton incidente para a sarcosina sob pressão ambiente. **Fonte:** do próprio autor (2025).

Os altos valores do coeficiente de extinção e do índice de refração da sarcosina confirmam sua aplicabilidade em aplicações não lineares ópticas (NLO) [189]. Os valores dos índices de refração principais $n(\omega_{xx})$, $n(\omega_{yy})$ e $n(\omega_{zz})$ da sarcosina ao longo dos três eixos principais são distintos, refletindo a anisotropia estrutural do material (Fig. 19). O maior valor do índice de refração, na faixa de energia do fóton entre 5,65 e 8,19 eV (ou seja, até o limite óptico entre 219,44 nm e 151,38 nm), ocorre ao longo da direção b .

Em resumo, o índice de refração e o coeficiente de extinção quantificam a interação refrativa e absorptiva do cristal com o campo eletromagnético. Contudo, para uma compreensão completa da dinâmica eletrônica e do transporte de carga, é fundamental analisar a condutividade óptica $\sigma(\omega)$. Este parâmetro traduz a resposta dielétrica em termos de capacidade de condução eletrônica, tornando-se essencial para elucidar os mecanismos das transições interbanda. Portanto, o próximo foco da discussão serão as componentes real e imaginária da condutividade óptica.

As componentes real e imaginária da condutividade óptica, representadas por $\sigma(\omega)$, conforme apresentadas nas Equações 5.6 - 5.8, também foram objeto de análise no que diz respeito ao cristal de sarcosina, conforme demonstrado na Fig. 23.

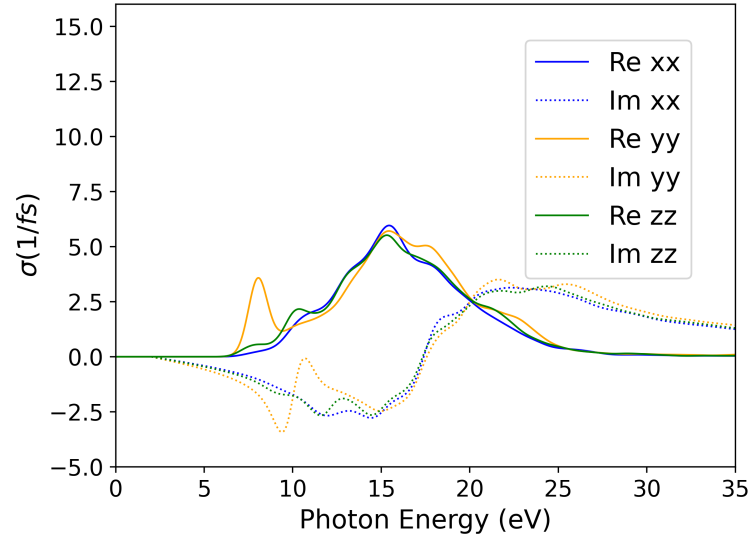


Figura 23. Condutividade óptica $\sigma(\omega)$ da sarcosina sob pressão ambiente. **Fonte:** do próprio autor (2025).

Para ambas as componentes, a condutividade óptica estática ao longo de todas as direções investigadas é nula. Constata-se que o valor da condutividade real é zero para energia em torno de 6,77 eV sob pressão ambiente. Quando a energia do fóton ultrapassa esse valor, a condutividade óptica aumenta, atingindo o pico máximo em aproximadamente 8,11 eV ao longo da direção *b*. Após alcançar esse valor máximo, a condutividade óptica diminui com o aumento da energia do fóton até cerca de 25,0 eV. A componente imaginária da condutividade apresenta valor máximo em 9,39 eV.

5.3.2 Propriedades Ópticas sob Pressão Elevada

Esta seção examina os parâmetros ópticos calculados para a sarcosina cristalina sob pressões elevadas e os compara com as propriedades correspondentes da estrutura cristalina em pressão ambiente.

A seguir, é abordado o impacto da pressão nas componentes da constante dielétrica, o parâmetro fundamental que governa todas as demais propriedades ópticas.

Os valores da parte real da constante dielétrica, $\varepsilon_1(\omega)$, são apresentados na Fig. 24.

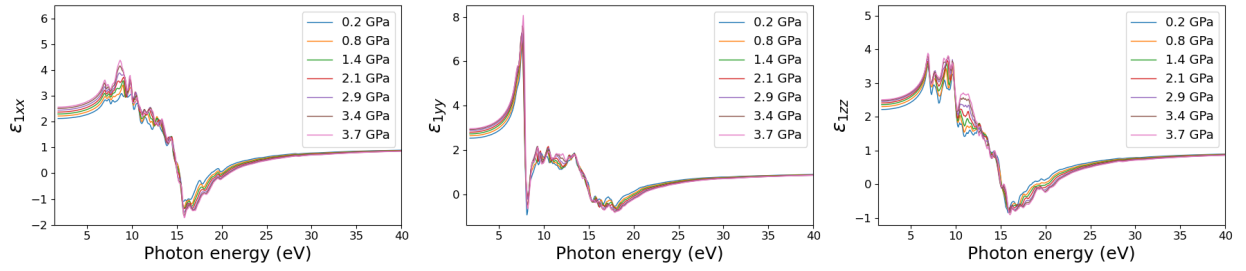


Figura 24. Componente real da constante dielétrica $\varepsilon_1(\omega)$ do cristal de sarcosina em função da pressão, ao longo das direções a (à esquerda), b (ao centro) e c (à direita). **Fonte:** do próprio autor (2025).

À medida que a pressão aumenta de 0,0 até 3,7 GPa, observa-se que as constantes dielétricas estáticas em frequência zero, $\varepsilon_{1xx}(0)$ e $\varepsilon_{1zz}(0)$, aumentam de 2,08 para 2,40 e de 2,17 para 2,81, respectivamente. A constante dielétrica estática ao longo da direção b , $\varepsilon_{1yy}(0)$, cresce de 2,47 para 2,74 entre a pressão atmosférica e 2,1 GPa, diminuindo para 2,31 em 2,9 GPa e voltando a aumentar para 2,40 em 3,4 GPa.

De acordo com esses resultados, observa-se que as constantes dielétricas estáticas ao longo das três direções investigadas são todas afetadas pela pressão. Tanto $\varepsilon_{1xx}(0)$ quanto $\varepsilon_{1zz}(0)$ apresentam um aumento contínuo à medida que a pressão é elevada no intervalo de pressões analisado. Isso indica que, com o aumento da pressão, a capacidade do cristal de sarcosina de armazenar energia elétrica nas direções a e c é significativamente ampliada.

Um comportamento mais complexo, em comparação com os componentes $\varepsilon_{1xx}(0)$ e $\varepsilon_{1zz}(0)$, é observado para o componente $\varepsilon_{1yy}(0)$. Este valor aumenta conforme a pressão cresce da pressão atmosférica até 2,1 GPa; em seguida, diminui até 2,9 GPa e volta a aumentar em 3,4 e 3,7 GPa. A resposta não monotônica na parte real da constante dielétrica ao longo do eixo cristalográfico b , em contraste com as respostas monotônicas observadas nos eixos a e c , sugere uma interação complexa de processos induzidos pela pressão [206]. Esses processos possivelmente envolvem mecanismos concorrentes, como distorção da estrutura molecular ou redistribuição da carga eletrônica na estrutura cristalina molecular [206].

O comportamento da constante dielétrica estática, $\varepsilon_1(0)$, já foi previamente discutido. Além disso, ao longo da direção a , à medida que a pressão aplicada aumenta até 2,1 GPa, observa-se que o pico principal se torna mais intenso e sofre um deslocamento para o vermelho. Vale ressaltar que, em 2,9 GPa, a componente real da constante dielétrica nessa direção passa a diminuir. Esse resultado confirma que a transição da contribuição dielétrica da sarcosina atinge seu máximo ao longo da direção a sob a pressão de 2,1 GPa.

A evolução do pico principal com a pressão também mostra que, acima de 2,9 GPa, o pico principal se desloca para energias mais altas e se intensifica com o aumento da pressão.

Na direção b , observa-se um pico principal mais agudo em 7,15 eV e uma estrutura mais complexa na região de alta energia. O deslocamento do pico principal após 2,9 GPa é mais evidente nesta direção. O pico principal, no intervalo de 2,9 a 3,7 GPa, apresenta menor intensidade e se desloca para energias mais elevadas.

É importante destacar que, ao longo do eixo c , observa-se um comportamento semelhante ao de $\varepsilon_{1xx}(\omega)$ em relação à posição do pico principal, com a diferença de que os picos estão deslocados para energias mais baixas. Em aproximadamente 16,4 eV, ocorre uma transição em que todos os valores da componente real da função dielétrica, $\varepsilon_1(\omega)$, tornam-se negativos em todas as direções investigadas. Isso indica que o cristal de sarcosina torna-se refletivo nesse nível de energia [223].

Esses resultados evidenciam a forte anisotropia e sensibilidade do comportamento dielétrico do cristal de sarcosina frente a variações de pressão, refletindo alterações na estrutura eletrônica e na polarização induzida. A não monotonicidade observada ao longo do eixo b destaca a complexidade dos processos internos, possivelmente relacionados a rearranjos moleculares ou efeitos de acoplamento eletrônico que afetam as respostas ópticas e eletrônicas do material. Tal entendimento é fundamental para a exploração e otimização de cristais de aminoácidos em aplicações optoeletrônicas sensíveis a condições ambientais e de pressão.

A componente imaginária da constante dielétrica, ε_2 , é apresentada na Fig. 25.

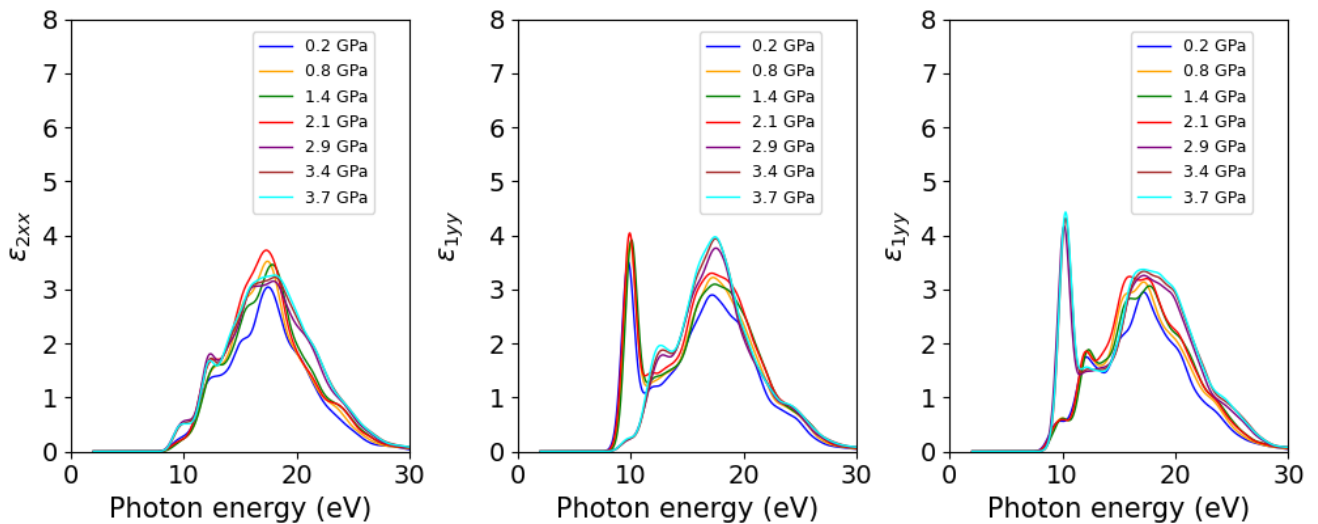


Figura 25. Componente imaginária $\varepsilon_2(\omega)$ da constante dielétrica do cristal de sarcosina em função da pressão, ao longo das direções a (à esquerda), b (ao centro) e c (à direita). **Fonte:** do próprio autor (2025).

Observa-se uma anisotropia evidente, com valores em 0,2 GPa ocorrendo aproximadamente em 8,88 eV (ε_{2xx}), 8,10 eV (ε_{2yy}) e 8,0 eV (ε_{2zz}), e máximos dos picos localizados em 17,40 eV, 9,70 eV e 10,20 eV, respectivamente.

As tendências dependentes da pressão observadas na componente real, incluindo deslocamentos e variações de intensidade dos picos, também são verificadas em ε_2 e nas demais propriedades ópticas calculadas a partir das componentes real e imaginária da constante dielétrica.

Esses resultados estão em boa concordância com propriedades anisotrópicas previamente relatadas em cristais de triaquiltetrel-etinil-aceno [224].

Modificações na constante dielétrica estão relacionadas a transformações estruturais induzidas por pressão e à redistribuição da carga eletrônica. As moléculas dentro da célula unitária do cristal rotacionam em seus respectivos sítios até 2,1 GPa, conforme relatado por GSW18 [206]. Com o aumento da pressão aplicada para 2,9 GPa, as moléculas que compõem a célula unitária passam a torcer-se para acomodar a redução do volume da célula unitária sob compressão progressiva. Apesar do aumento da pressão, o grupo pontual (ou grupo de isometria) da sarcosina observado em pressão ambiente permanece inalterado ao longo de toda a simulação. Essas adaptações estruturais resultam em alterações tanto no módulo quanto na orientação do momento de dipolo do cristal.

A evolução do momento de dipolo em função da pressão é apresentada na Fig. 26 e na Tabela 5.

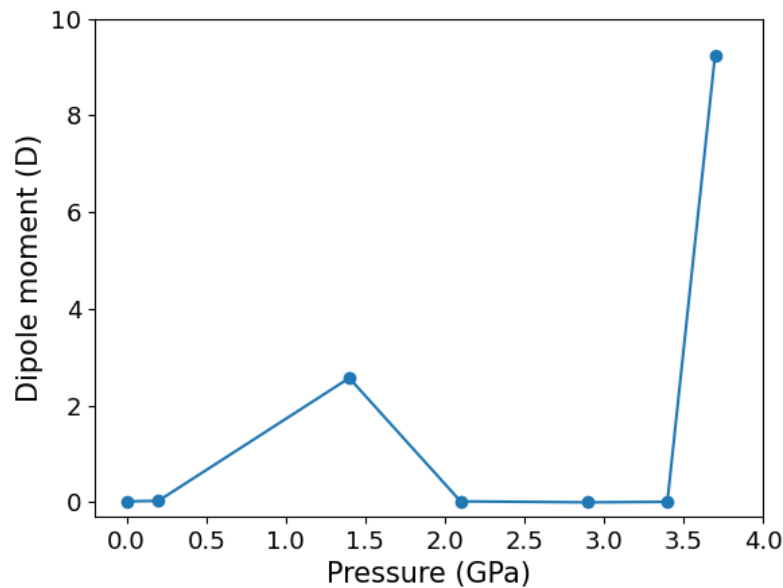


Figura 26. Momento de dipolo do cristal de sarcosina em função da pressão aplicada. Os resultados foram plotados via código utilizando o Python. **Fonte:** do próprio autor (2025).

Observa-se que o momento de dipolo atinge seu valor máximo em 1,4 GPa, acompanhado de uma mudança na orientação de seu vetor. Em pressão ambiente, o momento de dipolo está orientado ao longo do plano bc ; em 0,2 GPa e 1,4 GPa, ocorre uma rotação para os eixos b e c , respectivamente. Em 2,9 GPa, o módulo do momento de dipolo apresenta uma diminuição significativa no plano bc . Novamente, com o sistema alinhado ao longo do eixo b e sob compressão de 3,7 GPa, o vetor do momento de dipolo aumenta e atinge um máximo de 9,25 D após reorganização estrutural.

Tabela 5. Pressão (em GPa), momento de dipolo (em Debye) e orientação do momento de dipolo. **Fonte:** do próprio autor (2025).

Pressão (GPa)	Momento de dipolo (D)	Orientação
0,0	0,20	bc
0,2	0,20	b
1,4	2,57	c
2,1	0,20	bc
2,9	0,00	-
3,4	0,01	$\bar{b}c$
3,7	9,25	b

Os fenômenos de resposta não linear apresentados neste trabalho evidenciam diferentes reorganizações estruturais e alterações eletrônicas que ocorrem em limiares de pressão bem definidos, provocando mudanças nas características de polarização do cristal.

A evolução do momento de dipolo em função da pressão revela uma correlação direta entre as alterações estruturais e a resposta de polarização do material. Para melhor continuidade acerca da análise das propriedades ópticas sob pressão, é crucial examinar a manifestação cumulativa dessas alterações estruturais e eletrônicas no coeficiente de absorção. Este parâmetro, por ser derivado diretamente das componentes real e imaginária da constante dielétrica, é uma métrica adequada para quantificar a atenuação da luz e consolidar a compreensão do impacto da pressão no espectro de absorção do cristal.

Os coeficientes de absorção da sarcosina sob diferentes pressões são apresentados na Fig. 27.

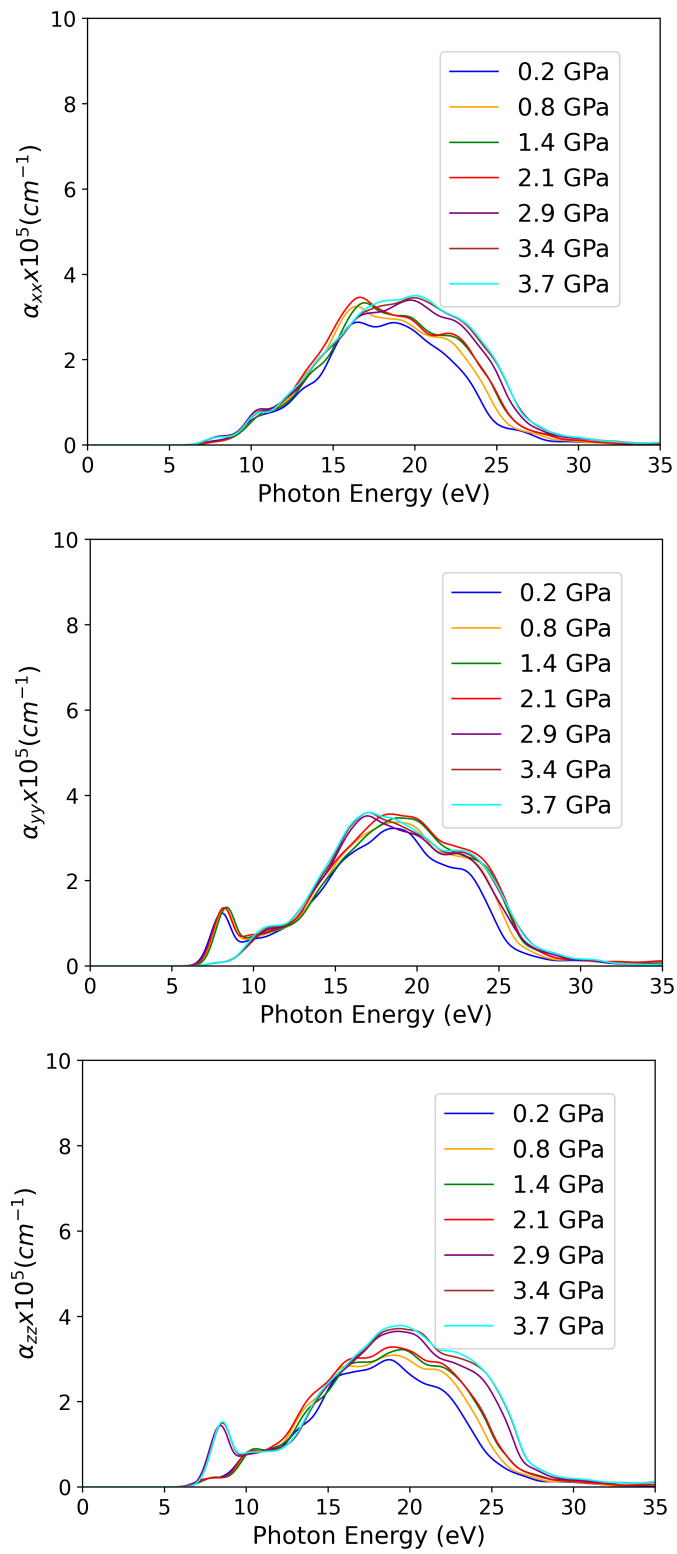


Figura 27. Coeficiente de absorção do cristal de sarcosina dependente da pressão ao longo das direções a (superior), b (meio) e c (inferior). **Fonte:** do próprio autor (2025).

Os espectros de absorção mostram-se ativos no intervalo de 6,56 a 28,44 eV em todas as direções. Observa-se uma semelhança qualitativa no padrão de evolução dos espectros de absorção para as diferentes pressões aplicadas. Os máximos dos picos de absorção localizam-se em 19,00, 16,74 e 19,33 eV nas direções *a*, *b* e *c*, respectivamente. Os resultados sugerem bandas intensas em altas pressões na região de absorção do ultravioleta, indicando potencial para aplicações em óptica não linear, de modo semelhante ao DAST [225], e em detecção UV, como observado em P3HT [226].

Curiosamente, embora haja alterações nas ligações de hidrogênio e nas transições eletrônicas dentro desse intervalo de pressão de transição, o comprimento da ligação carbonila (C=O) permanece inalterado com o aumento da pressão. A estabilidade observada no comprimento da ligação C=O deve-se ao fato de a ligação de hidrogênio formada ser classificada como moderada [227], sendo, portanto, preservada independentemente das condições de pressão aplicadas. A estabilidade estrutural do comprimento da ligação C=O sob pressão hidrostática ao longo da simulação reforça os deslocamentos mínimos observados nos espectros de absorção.

A refletividade sob pressões elevadas é apresentada nas Figs. 28 e 29, parâmetro derivado da resposta dielétrica, que fornecerá uma visão sobre a interação da luz com a superfície do cristal sob as condições de pressão extrema.

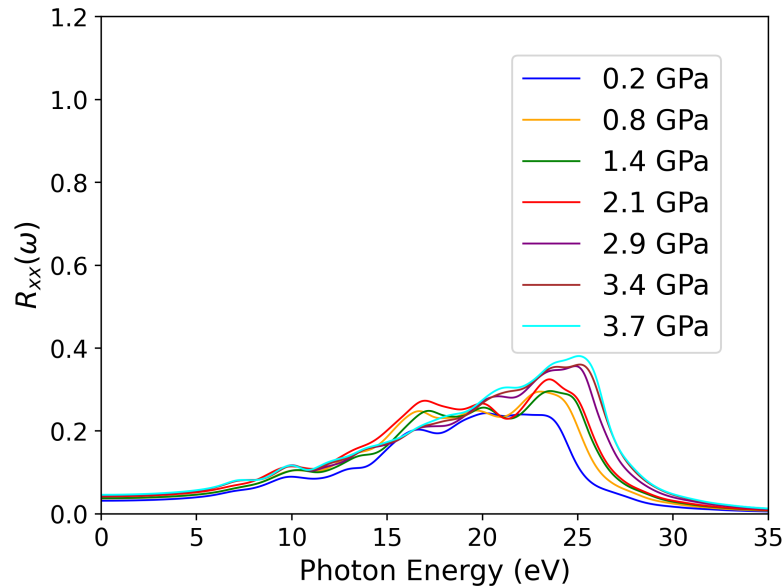


Figura 28. Refletividade $R(\omega)$ do cristal de sarcosina dependente da pressão ao longo das direções *a*. **Fonte:** do próprio autor (2025).

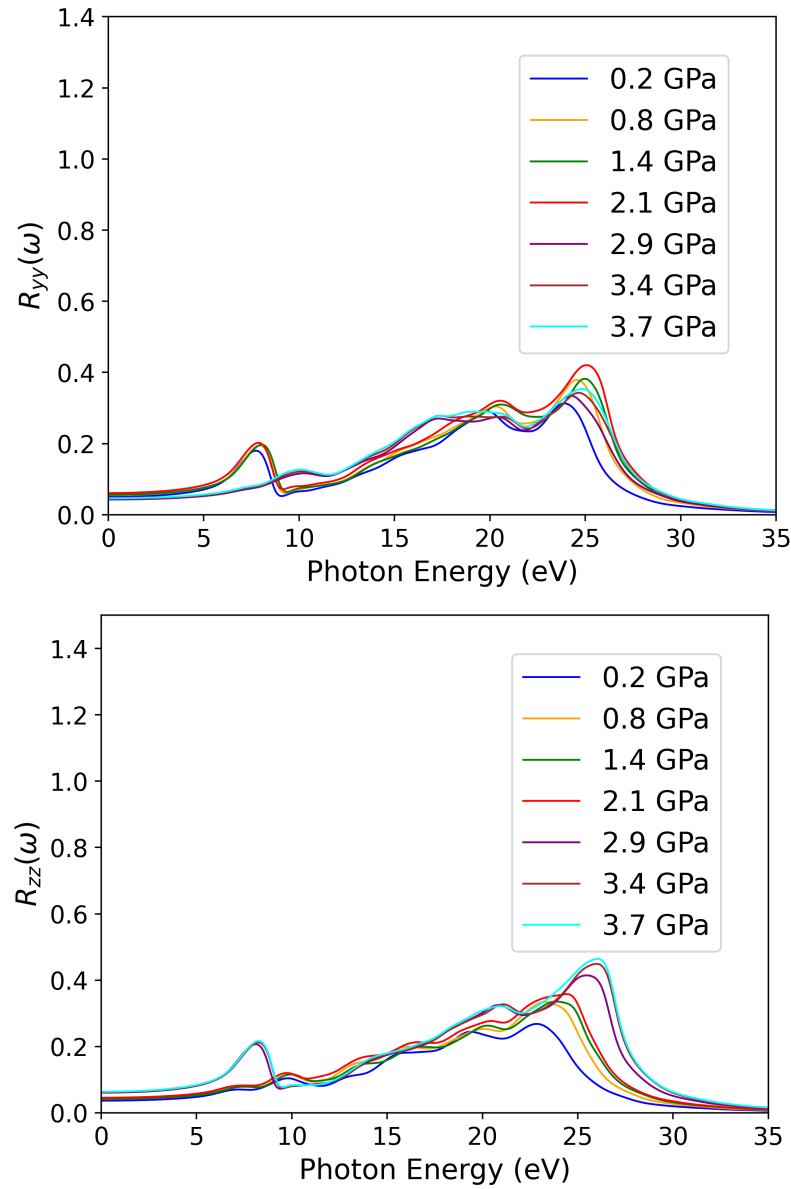


Figura 29. Refletividade $R(\omega)$ do cristal de sarcosina dependente da pressão ao longo das direções b (superior) e c (inferior). **Fonte:** do próprio autor (2025).

Observa-se que a refletividade em energia zero, $R(0)$, aumenta com a pressão: 0,03 em 25,05 eV (direção a), 0,04 em 25,84 eV (direção b) e 0,04 em 25,48 eV (direção c), atingindo valores máximos de refletividade de 0,05 (direção a) e 0,06 (direções b e c). Esses valores máximos de refletividade correspondem a valores negativos da parte real da função dielétrica [228]. A Fig. 30 apresenta a função de perda de energia $L(\omega)$ em função do aumento da pressão aplicada.

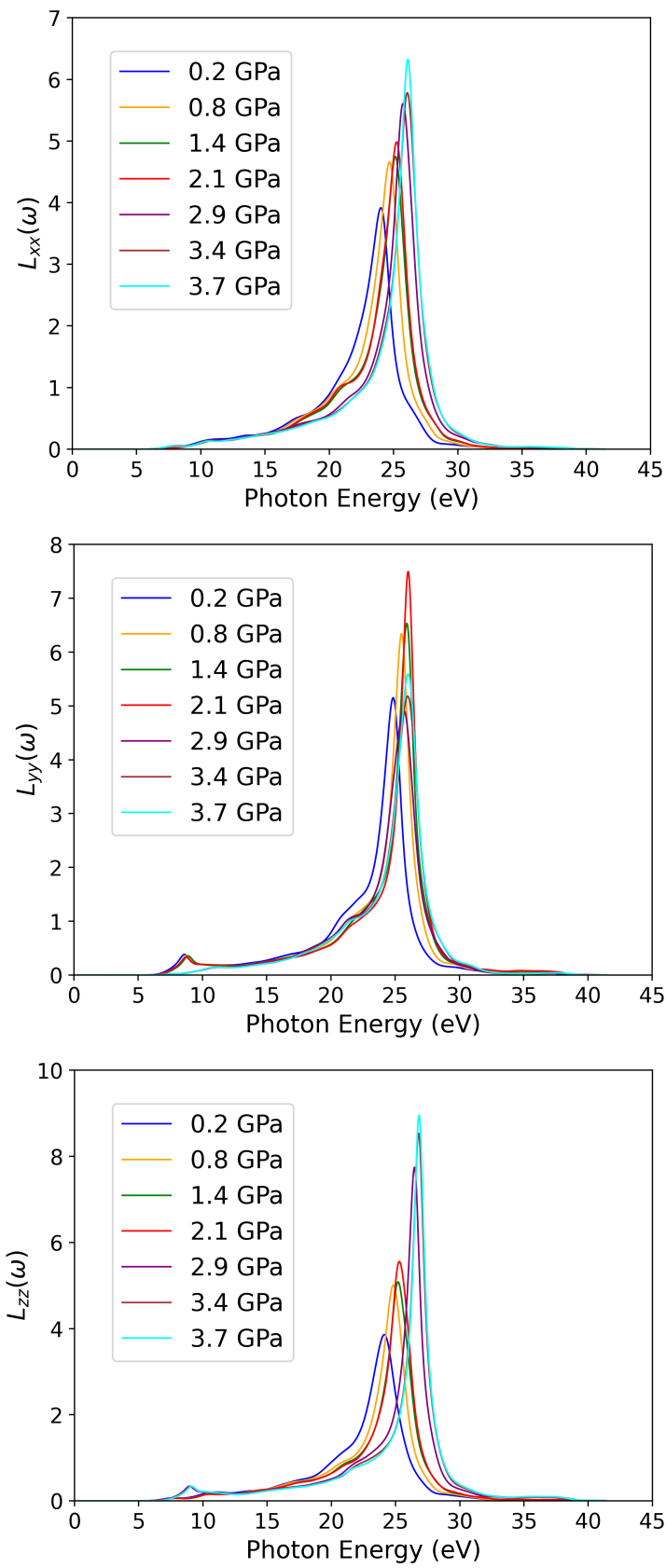


Figura 30. (Função de perda $L(\omega)$ do cristal de sarcosina dependente da pressão ao longo das direções a (superior), b (meio) e c (inferior). **Fonte:** do próprio autor (2025).

Não há perda de energia no intervalo de 0,0 a 6,26 eV para todas as pressões de 0,0 a 3,7 GPa. Simultaneamente, à medida que a energia dos fótons aumenta nos eixos a , b e c , observa-se um aumento da perda de energia até os picos máximos em aproximadamente 26,13, 25,95 e 26,85 eV, respectivamente. A frequência do plásmon pode ser definida como a frequência característica próxima ao máximo do pico mais intenso de $L(\omega)$ [229]. Esse pico ilustra as oscilações dos portadores de carga livres em um determinado material e é influenciado pelas propriedades eletrônicas do mesmo [230].

Os resultados aqui apresentados demonstram que o cristal de sarcosina mantém atividade óptica em uma ampla faixa de energia ultravioleta, com picos de absorção definidos que se mantêm estáveis frente à variação de pressão. A estabilidade do comprimento da ligação carbonila (C=O), mesmo sob pressões elevadas, evidencia a estabilidade das interações de hidrogênio na estrutura cristalina, o que contribui para a manutenção das características eletrônicas do composto. Além disso, o aumento da refletividade em energias correspondentes a valores negativos da parte real da função dielétrica sugere um comportamento relevante nessa região, capaz de influenciar as propriedades ópticas e a resposta à radiação ultravioleta.

A ausência de perdas de energia em baixas energias indica que o material apresenta transparência nesta faixa, sendo potencialmente vantajoso para aplicações em dispositivos fotônicos e ópticos que requerem baixa dissipação. Por outro lado, a presença de picos de perda de energia próximos às frequências plasmônicas evidencia a contribuição dos portadores de carga livres nas respostas dielétricas e ópticas, especialmente sob condições de alta pressão. Esta combinação de estabilidade estrutural, anisotropia óptica e comportamento plasmônico ressalta o potencial do cristal de sarcosina para uso em sistemas de óptica não linear, sensores ultravioletas e tecnologias emergentes, onde o controle da interação luz-matéria é fundamental.

Para referência, o índice de refração calculado, $n(\omega)$, ao longo dos eixos a , b e c está apresentado na Fig. 31.

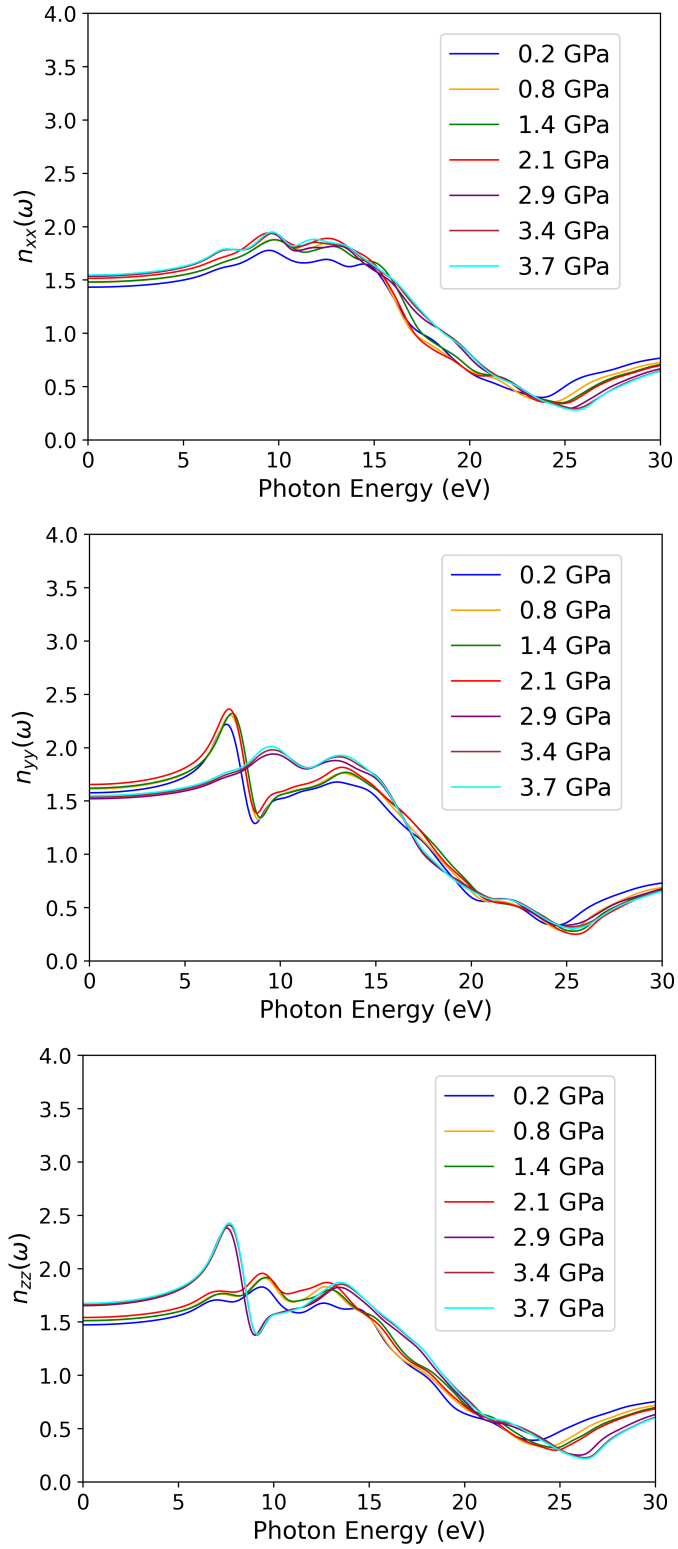


Figura 31. Índice de refração dependente da pressão, $n(\omega)$, do cristal de sarcosina ao longo das direções a (superior), b (meio) e c (inferior). **Fonte:** do próprio autor (2025).

O índice de refração apresenta valores estáticos nos eixos a , b e c , que, com o aumento da pressão até 3,7 GPa, variam de 1,46 a 1,55, de 1,52 a 1,66 e de 1,49 a 1,69, respectivamente. O aumento ao longo dos eixos a e c é monotônico, enquanto ao longo de b observa-se uma variação não monotônica. O elevado índice de refração do material sob pressão, conforme investigado, sugere aplicações no campo de dispositivos ópticos e emissores de luz à base de pontos quânticos [231].

Na região do ultravioleta (UV), os índices de refração ao longo dos eixos a , b e c atingem máximos em 9,34, 7,38 e 7,62 eV, respectivamente, com magnitudes correspondentes de 1,97, 2,43 e 2,45 (Fig. 31). Observam-se deslocamentos dependentes da pressão nesses picos: um deslocamento para energias mais baixas até 2,1 GPa, seguido de um deslocamento para energias mais altas acima dessa pressão. Os valores calculados de índice de refração são comparáveis aos de polímeros de alto índice de refração utilizados em aplicações optoeletrônicas [232].

Os coeficientes de extinção sob pressões elevadas, variando de 0,2 a 3,7 GPa, são apresentados na Fig. 32.

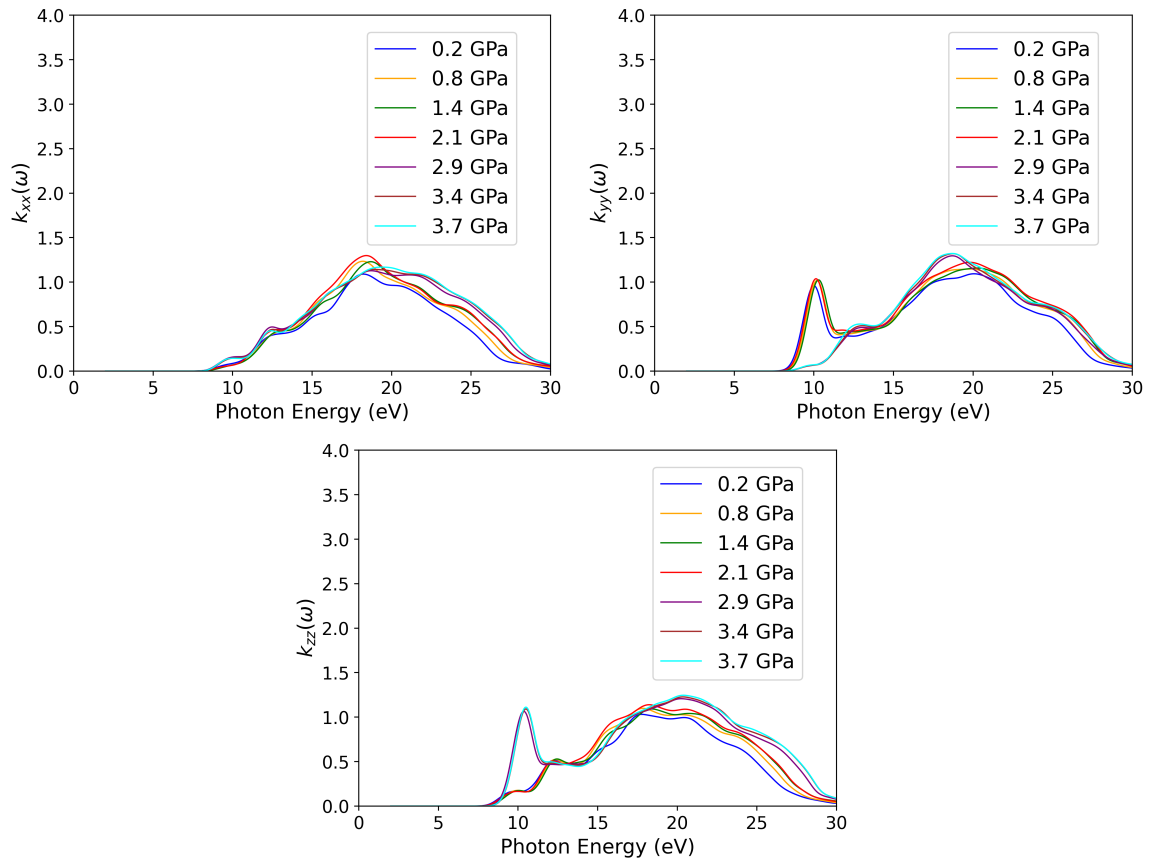


Figura 32. Coeficientes de extinção dependentes da pressão do cristal de sarcosina ao longo das direções a (esquerda), b (direita) e c (inferior). **Fonte:** do próprio autor (2025).

Os picos do coeficiente de extinção exibem perfis semelhantes aos do espectro de absorção na região de transição eletrônica da sarcosina. Além disso, o coeficiente de extinção apresenta mudanças rápidas na borda da banda, especialmente ao longo do eixo b , onde se observam excelente refletividade e absorção no composto orgânico investigado. Esses resultados evidenciam a anisotropia eletrônica e óptica do cristal, cuja análise contribui para entender os mecanismos de transição eletrônica e dissipação de energia.

As Figs. 33 e 34 demonstra que a condutividade óptica da sarcosina exibe uma tendência consistente com as demais propriedades ópticas previamente calculadas sob aumento da pressão hidrostática. Essa forte dependência direcional e a influência da pressão são confirmadas pela análise subsequente da condutividade óptica.

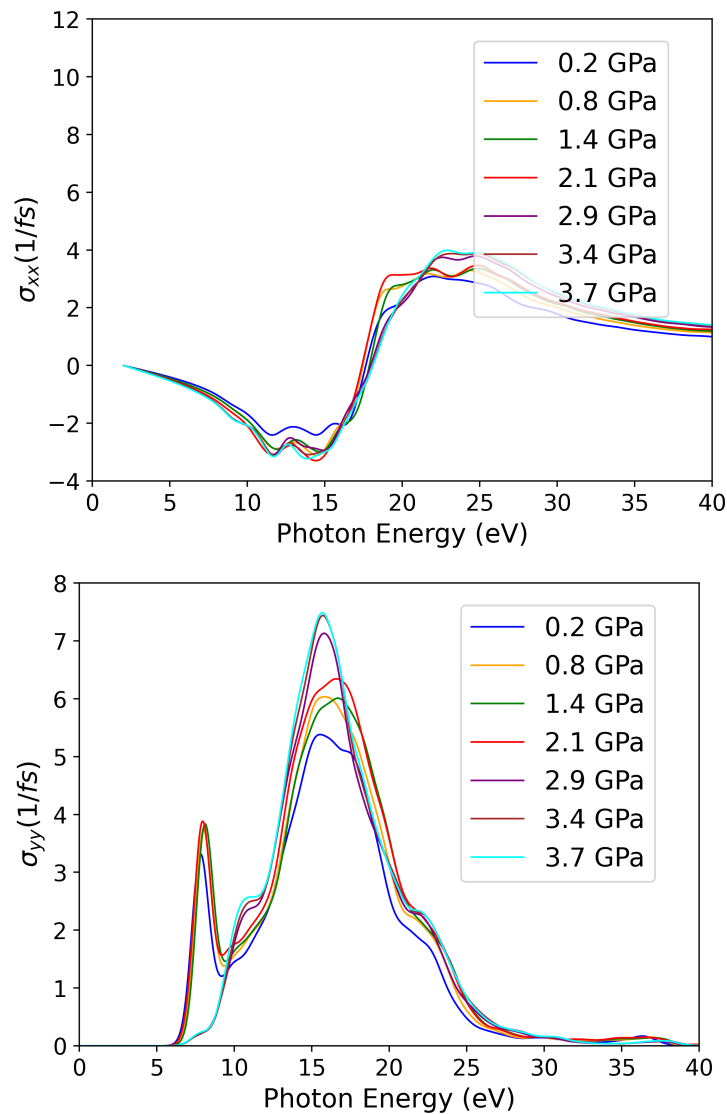


Figura 33. Parte real da condutividade óptica do cristal de sarcosina dependente da pressão ao longo das direções a e b . **Fonte:** do próprio autor (2025).

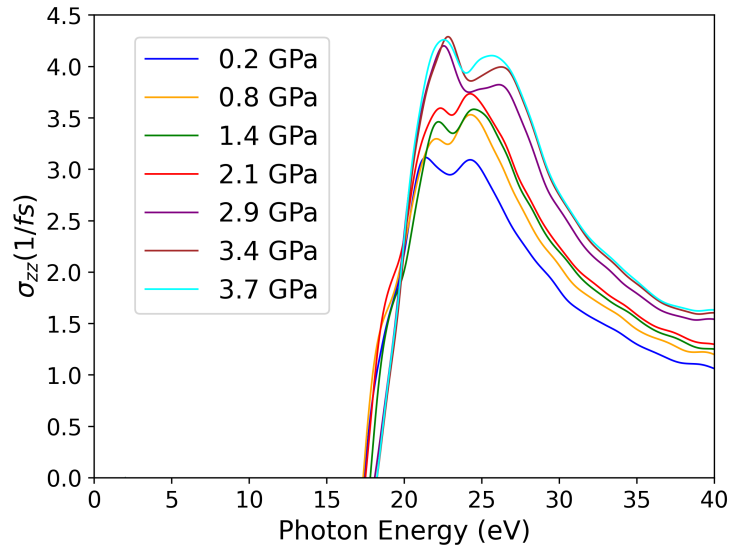


Figura 34. Parte real da condutividade óptica do cristal de sarcosina dependente da pressão ao longo da direção c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

Especificamente, as modificações observadas na intensidade dos picos e nos deslocamentos ao longo dos eixos a , b e c estão em concordância com as propriedades eletrônicas calculadas [206].

A tendência consistente observada na condutividade óptica do cristal de sarcosina sob pressão hidrostática, como demonstrado na Fig. 35, possui implicações significativas para potenciais aplicações. O fato de as modificações na intensidade e no deslocamento dos picos ao longo dos eixos a , b e c estarem em acordo com as propriedades eletrônicas calculadas sugere que a resposta óptica da sarcosina pode ser ajustada de forma previsível pela pressão. Essa possibilidade de ajuste abre caminhos para aplicações em moduladores ópticos, fotônica de alta pressão e sensores de pressão [233, 234, 235].

Esta capacidade de modular a resposta da condutividade óptica — e, por extensão, as propriedades eletrônicas do material — por meio da variação da pressão é relevante em fotônica e no desenvolvimento de materiais funcionais. A natureza anisotrópica dos cristais de sarcosina sob pressão permite que este ajuste óptico seja realizado de forma seletiva em diferentes direções cristalográficas. Assim, o controle/ajuste da pressão oferece uma rota promissora para o estudo desses sistemas e para a otimização de dispositivos optoeletrônicos, fornecendo um mecanismo eficaz, que seja capaz de sintonizar a absorção e o transporte de carga para o desenvolvimento de componentes ópticos.

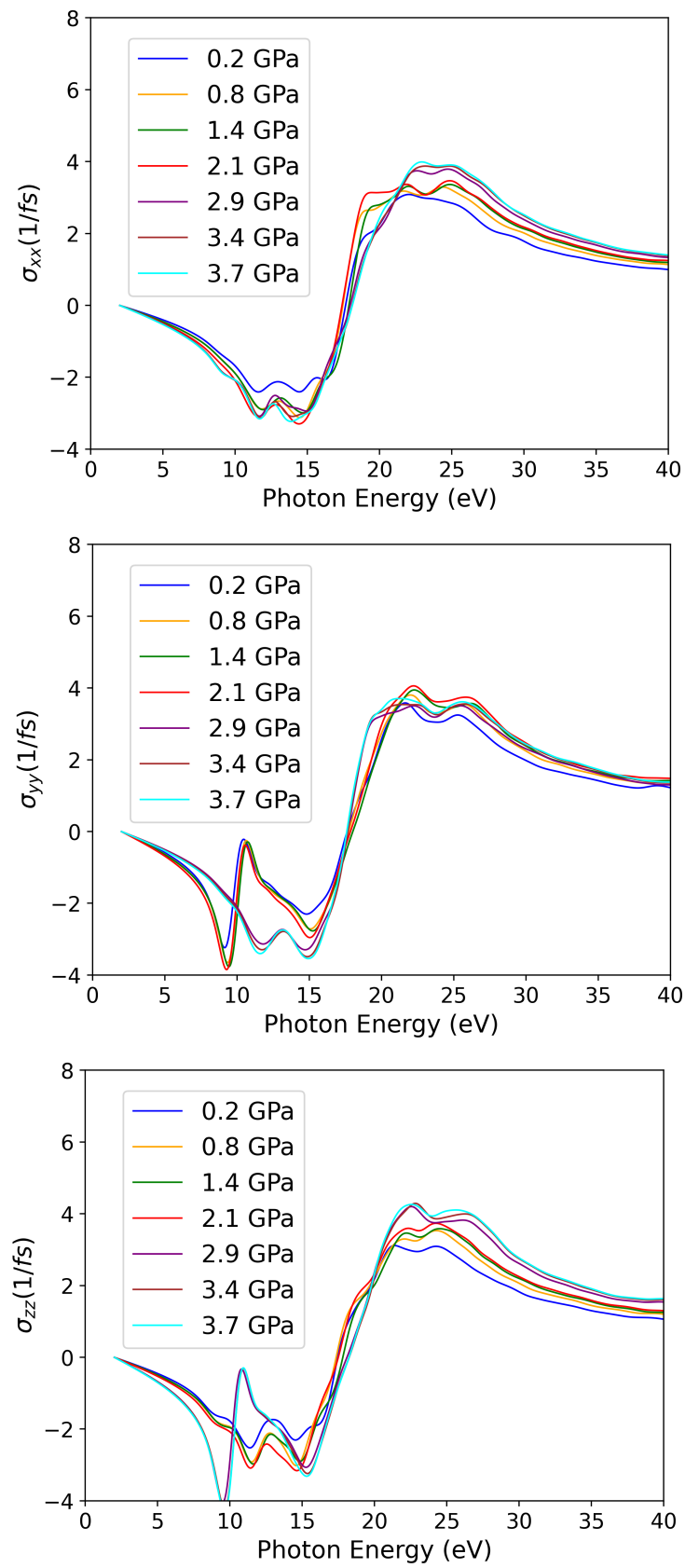


Figura 35. Parte imaginária da condutividade óptica do cristal de sarcosina dependente da pressão ao longo das direções a (esquerda), b (centro) e c (direita). **Fonte:** do próprio autor (2025).

5.4 Conclusão

Neste trabalho, cálculos baseados na DFT utilizando os funcionais PBE e HSE06 para o cristal de sarcosina sob aplicação de pressão forneceram informações sobre suas propriedades ópticas dependentes desse parâmetro. Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

A sarcosina apresenta uma pronunciada anisotropia óptica, atribuída à sua distinta rede de ligações de hidrogênio, especialmente ao longo do eixo cristalográfico b . Foi demonstrado que essa anisotropia é preservada mesmo sob pressão externa, o que reforça a estabilidade estrutural do material. Observou-se que os comprimentos das ligações C=O permanecem praticamente constantes sob altas pressões, indicando que esse grupo funcional é rígido e contribui minimamente para transições eletrônicas sob compressão. As constantes dielétricas estáticas, quando calculadas ao longo dos eixos a e c , exibem um aumento monotônico com a pressão, enquanto o eixo b não apresenta resposta monotônica.

De fato, todos os parâmetros ópticos calculados neste estudo sofrem alterações em resposta à pressão hidrostática, revelando que a compressão externa pode ser utilizada como um método de ajuste das propriedades optoeletrônicas da sarcosina.

Assim, de acordo com os resultados obtidos, as propriedades ópticas dependentes da pressão da sarcosina podem ser exploradas em sensores para ambientes extremos, bem como para geração de segundo harmônico ou modulação óptica em ambientes controlados, devido à forte anisotropia e à resposta dielétrica ajustável. Este trabalho destaca o potencial mais amplo de cristais orgânicos zwitteriônicos e não-centrossimétricos em fotônica de alta pressão e óptica não linear, abrindo caminho para aplicações inovadoras em tecnologias ópticas avançadas e conectando o conhecimento teórico a aplicações práticas.

6 Estudo DFT da DL-Alanina sob Pressão Hidrostática: Comportamento Estrutural e Eletrônico até 18,0 GPa

Resumo

As propriedades estruturais da DL-Alanina foram investigadas por meio de cálculos de primeiros princípios, utilizando o método PAW e o funcional de troca e correlação do tipo GGA. O objetivo foi avaliar a estabilidade da estrutura cristalina sob a aplicação de pressão hidrostática externa. Foram calculados os volumes dos vazios intersticiais (*voids*) para o intervalo de pressão analisado. Os parâmetros de célula unitária obtidos foram comparados com dados experimentais disponíveis na literatura. Os resultados indicam que a estrutura cristalina da DL-alanina permanece estável até 18 GPa, o que sugere seu potencial para aplicações tecnológicas avançadas, como sensores de alta pressão e dispositivos para ambientes extremos.

6.1 Introdução

A DL-alanina é caracterizada por um sistema cristalino ortorrômbico com grupo espacial não-centrossimétrico $Pna2_1$. Esse composto apresenta quatro moléculas de DL-alanina por célula unitária. Destaca-se que uma rede de ligações de hidrogênio entre os grupos amino e carboxilato das moléculas vizinhas de DL-alanina estabiliza a estrutura cristalina molecular. Esse sistema tem sido amplamente estudado tanto em pesquisas experimentais quanto em aplicações tecnológicas, especialmente na forma de cristais com propriedades de interesse para materiais ópticos não lineares e sensores para altas pressões [156, 236, 58, 237].

Diversos estudos experimentais exploraram as propriedades estruturais, dinâmicas vibracionais e transições de fase da DL-alanina sob condições extremas. As investigações experimentais de Kolesov *et al.* [58] destacam a formação de estados vibracionais do tipo N-H autolocalizados em DL-alanina e outros aminoácidos. Esse fenômeno, observado por espectroscopia Raman a baixas temperaturas, fornece informações essenciais sobre as interações de ligações de hidrogênio na rede cristalina. Estudos similares realizados por Belo *et al.* [59] e Funnell *et al.* [60] investigaram a estabilidade estrutural da DL-alanina sob altas pressões, concluindo que o composto mantém sua estrutura cristalina até pressões próximas de 16,3 GPa, embora algumas divergências quanto às transições de fase tenham

sido observadas.

Apesar dos experimentos fornecerem importantes informações sobre as características físicas da DL-alanina, sua natureza fundamental ainda não foi completamente explorada por meio de ferramentas teóricas atomísticas. Em particular, o uso da Teoria do Funcional da Densidade para compreender como as moléculas interagem e como a estrutura se mantém sob diferentes pressões é um campo ainda em desenvolvimento [138, 238, 239].

Considerando a lacuna na investigação do comportamento da DL-alanina sob pressão via métodos computacionais, este trabalho busca abordá-la. Os cálculos de DFT foram empregados para explorar a estrutura e a estabilidade da DL-alanina sob pressão. O objetivo foi fornecer uma nova compreensão de suas propriedades físicas e complementar os dados experimentais já disponíveis, analisando as interações moleculares sob pressões de até 16,4 GPa. Este estudo pode abrir caminho para futuras aplicações da DL-alanina em tecnologias avançadas, como biossensores e dispositivos operando em ambientes de alta pressão.

Este trabalho expande a linha de pesquisa do grupo sobre o comportamento de aminoácidos cristalinos sob pressão hidrostática, aplicando a metodologia computacional previamente validada no estudo das propriedades estruturais e eletrônicas da sarcosina à DL-alanina [206].

6.2 Detalhes Computacionais

O comportamento estrutural da DL-alanina sob altas pressões foi explorado por meio de simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional da Densidade utilizando o software *Quantum ESPRESSO* [145]. Para descrever com precisão as interações eletrônicas no sistema, empregou-se o funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof, classificado como sendo uma Aproximação do Gradiente Generalizado [208]. Para tornar os cálculos mais eficientes e precisos, os elétrons do núcleo dos átomos foram representados por pseudopotenciais do tipo Projeter de Ondas Aumentado.

A fim de garantir resultados confiáveis para a energia e demais parâmetros na estrutura da DL-alanina, utilizou-se um conjunto de ondas planas com limites de energia específicos: 50 Rydberg para a energia cinética e 500 Rydberg para a densidade de carga. Esses parâmetros asseguram a convergência dos parâmetros adotados e a precisão dos cálculos. Além disso, para obter uma descrição mais realista de como as moléculas de DL-alanina se organizam para formar cristais moleculares, foi incluída a correção DFT-D3 de Grimme [149] durante as simulações, permitindo uma melhor consideração das interações de dispersão, que são sutis, porém essenciais. Esses parâmetros foram aplicados para otimizar e simular o comportamento do composto sob pressão.

O algoritmo BFGS foi utilizado para permitir que a estrutura cristalina da DL-alanina encontrasse seu arranjo mais estável em diferentes pressões, variando desde condições ambientais até pressões elevadas, cujo limite superior de pressão é de 18 GPa. Esse procedimento possibilita observar como a forma cristalina e as posições dos átomos se modificam sob compressão. A isossuperfície de densidade eletrônica foi usada para compreender o grau de empacotamento das moléculas de DL-alanina e identificar eventuais vazios na estrutura cristalina (*voids*). Para a geração das representações visuais dessas densidades eletrônicas e dos espaços vazios, foram utilizados os programas Crystal Explorer [240], XCrySDen [241] e VMD [155].

6.3 Resultados e Discussão

6.3.1 Propriedades Estruturais

Inicialmente, a estrutura cristalina da DL-alanina foi otimizada para a pressão ambiente ($P = 0$ GPa) para garantir que o modelo teórico reproduzisse com precisão as dimensões da célula unitária observadas experimentalmente. Os resultados dos parâmetros de rede a , b , c e do volume (V) obtidos após a otimização são utilizados como ponto de referência para toda a análise subsequente sob pressão. A variação de cada parâmetro de rede (painéis (a), (b) e (c)) e, conseqüentemente, do volume total (painel (d)) sob compressão hidrostática oferece informações cruciais acerca da anisotropia da compressibilidade do cristal. A comparação direta entre os dados teóricos e experimentais disponíveis (apresentados na Figura 36) não só valida a precisão do modelo computacional (funcional PBE e pseudopotenciais) mas também permite identificar as direções cristalográficas que são mais suscetíveis à deformação induzida pela pressão.

A aplicação discreta de pressão hidrostática permite mapear como o volume da célula unitária e os eixos cristalográficos se comportam teoricamente. Neste aspecto, a análise da compressibilidade é fundamental para identificar os mecanismos de empacotamento intermoleculares que governam o comportamento do cristal. O estudo das deformações induzidas pela pressão torna-se, assim, indispensável, pois qualquer alteração na geometria da célula unitária ou nas distâncias interatômicas resultará em uma reorganização na estrutura da célula unitária, afetando suas propriedades eletrônicas e ópticas.

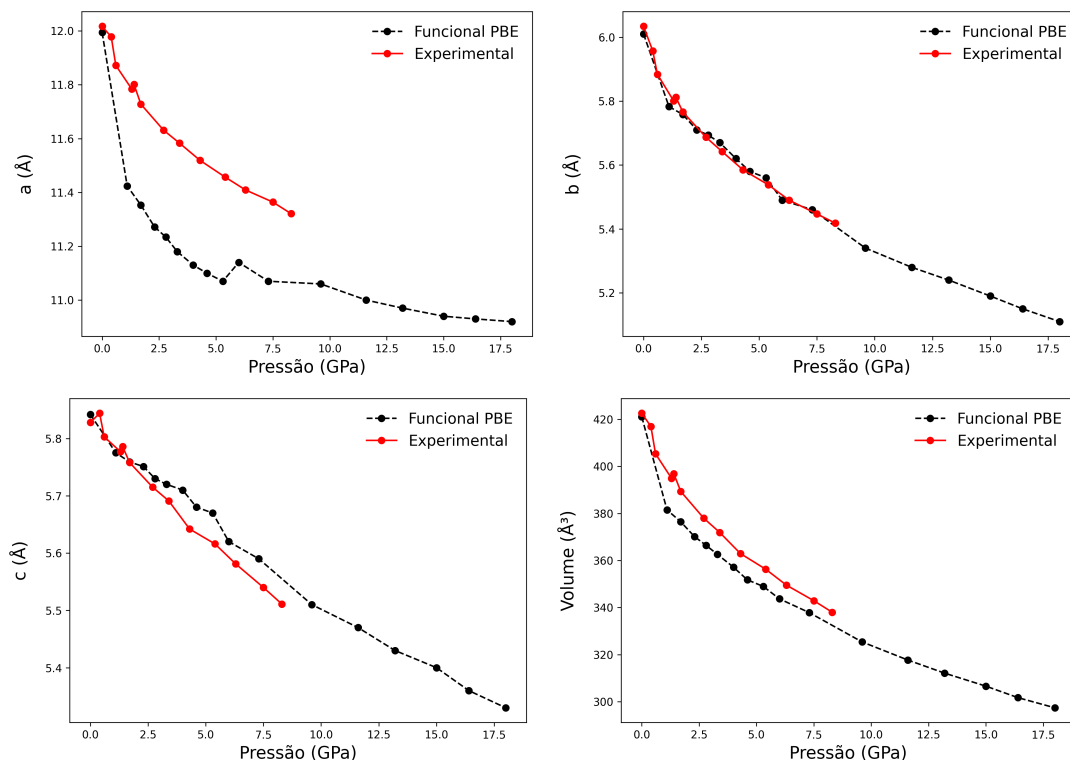


Figura 36. Parâmetros de rede otimizados da célula unitária da DL-alanina em pressões de 0,0 a 18 GPa. As linhas de tendência servem apenas como guia visual. **Fonte:** do próprio autor (2025).

Os resultados evidenciam uma redução contínua de todos os parâmetros de rede e do volume da célula unitária com o aumento da pressão, comportamento esperado devido à compressibilidade típica de cristais moleculares. Destaca-se que os valores teóricos tendem a ser ligeiramente inferiores aos experimentais, especialmente para o parâmetro a e para o volume da célula unitária. Em contrapartida, os parâmetros b e c apresentam concordância muito próxima entre teoria e experimento ao longo de toda a faixa de pressão analisada.

Essa tendência está em concordância com trabalhos anteriores sobre o funcional PBE, o qual é conhecido por subestimar levemente os parâmetros de rede e os volumes [206, 127, 6]. Nossos resultados reforçam a confiabilidade do funcional PBE, incluindo as correções DFT-D3, para a modelagem de aminoácidos cristalinos sob pressão hidrostática [206]. Ademais, os resultados obtidos apresentam boa concordância com os parâmetros estruturais reportados por Tumanov e Boldyreva [236], o que reforça a validade da abordagem computacional empregada neste trabalho.

Além disso, a variação relativa dos parâmetros de rede teóricos em relação aos seus valores em pressão ambiente é apresentada na Figura 37.

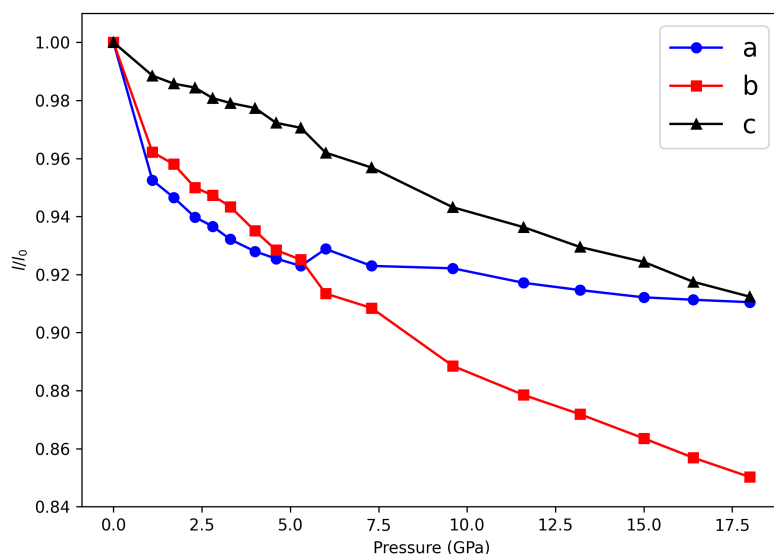


Figura 37. Gráfico das variações relativas dos parâmetros de célula da DL-alanina em função da compressão por pressão, calculadas utilizando o funcional PBE. Círculos azuis: eixo cristalográfico **a**; quadrados vermelhos: eixo **b**; triângulos pretos: eixo **c**. Todas as curvas servem apenas como guia visual. **Fonte:** do próprio autor (2025).

À medida que a pressão aumenta, todos os parâmetros de rede reduzem progressivamente, comportamento esperado para cristais moleculares sob compressão. No entanto, torna-se evidente que nem todas as direções dentro do cristal respondem de maneira igual à pressão.

Dentre os três eixos cristalográficos, o eixo **b** destaca-se como o mais compressível. Quando a pressão atinge 16,4 GPa, o parâmetro **b** apresenta uma redução de aproximadamente 14%, evidenciando a maior flexibilidade do cristal nessa direção. Em contraste, os eixos **a** e **c** são menos afetados, exibindo reduções quase paralelas de cerca de 9% e 8,8%, respectivamente, na maior pressão estudada. Isso sugere que a estrutura cristalina é consideravelmente mais rígida ao longo das direções **a** e **c**, resistindo à compressão de forma mais significativa do que ao longo do eixo **b**. Uma comparação detalhada entre os parâmetros de rede teóricos e experimentais da DL-alanina sob diferentes pressões hidrostáticas pode ser encontrada na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de rede da DL-alanina: Comparação teórica e experimental em diferentes pressões hidrostáticas.

Pressão (GPa)		Teórico			Experimental			Diferença (Δ)		
Exp [236]	Exp [156]	a	b	c	a	b	c	Δa	Δb	Δc
0,0	0,0	11,99	6,01	5,84	12,02	6,03	5,83	0,02	0,023	-0,014
1,3	1,1	11,42	5,78	5,77	11,78	5,81	5,77	0,36	0,02	0,02
1,7	1,7	11,35	5,76	5,76	11,73	5,76	5,76	0,38	0,01	-0,01
	2,3	11,27	5,71	5,75						
2,7	2,8	11,23	5,70	5,73	11,63	5,68	5,72	0,40	-0,01	-0,02
3,4	3,3	11,18	5,67	5,72	11,59	5,64	5,70	0,41	-0,03	-0,03
4,3	4,0	11,13	5,62	5,71	11,52	5,59	5,66	0,39	-0,03	-0,05
	4,6	11,10	5,58	5,68						
5,4	5,3	11,07	5,56	5,67	11,46	5,54	5,62	0,39	-0,02	-0,05
6,3	6,0	11,14	5,49	5,62	11,41	5,49	5,58	0,27	0,00	-0,04
7,5	7,3	11,07	5,46	5,59	11,36	5,45	5,54	0,30	-0,01	-0,05
	9,6	11,06	5,34	5,51						
	11,6	11,00	5,28	5,47						
	13,2	10,97	5,24	5,43						
	15	10,94	5,19	5,40						
	16,4	10,93	5,15	5,36						
	18	10,92	5,11	5,33						

Esse comportamento anisotrópico pode ser diretamente associado à cadeia de ligações de hidrogênio descrita inicialmente por Corey e Levy [242]. Nessa estrutura, os grupos metil vizinhos ficam confinados em canais formados por redes de ligações $N-H \cdots O$. A baixa compressibilidade observada ao longo do eixo **c** pode ser explicada pelo alinhamento das moléculas em cadeias do tipo “espinha de peixe”, estabilizadas por fortes ligações de hidrogênio $N-H \cdots O$ [236] - um elemento estrutural comum em cristais de aminoácidos [243, 244, 245]. De modo semelhante, a rigidez do eixo **a** está associada a cadeias moleculares em forma de zigue-zague interligadas por ligações de hidrogênio [246, 244].

Esses arranjos estruturais desempenham papel fundamental ao limitar o grau de reorientação ou rotação das moléculas dentro do cristal, impondo orientações preferenciais e resultando na resposta mecânica anisotrópica observada. Os resultados apresentados aqui reforçam estudos anteriores ao evidenciar que as ligações de hidrogênio não apenas controlam a compressibilidade, mas também contribuem para a estabilidade estrutural da DL-alanina sob pressão [244, 245].

6.3.2 Compressibilidade

Neste estudo, determinaram-se os valores de B_0 e B'_0 por meio de duas abordagens complementares. Teoricamente, utilizou-se o método PBE-D3 para otimizar os volumes das células unitárias e ajustaram-se os dados resultantes à equação de Murnaghan. Experimentalmente, extraiu-se esses parâmetros ajustando os dados de pressão-volume com base nos

parâmetros de rede e volumes de célula unitária experimentais reportados por Tumanov e Boldyreva [236], utilizando a equação de estado de Birch-Murnaghan de terceira ordem (ver Fig. 38).

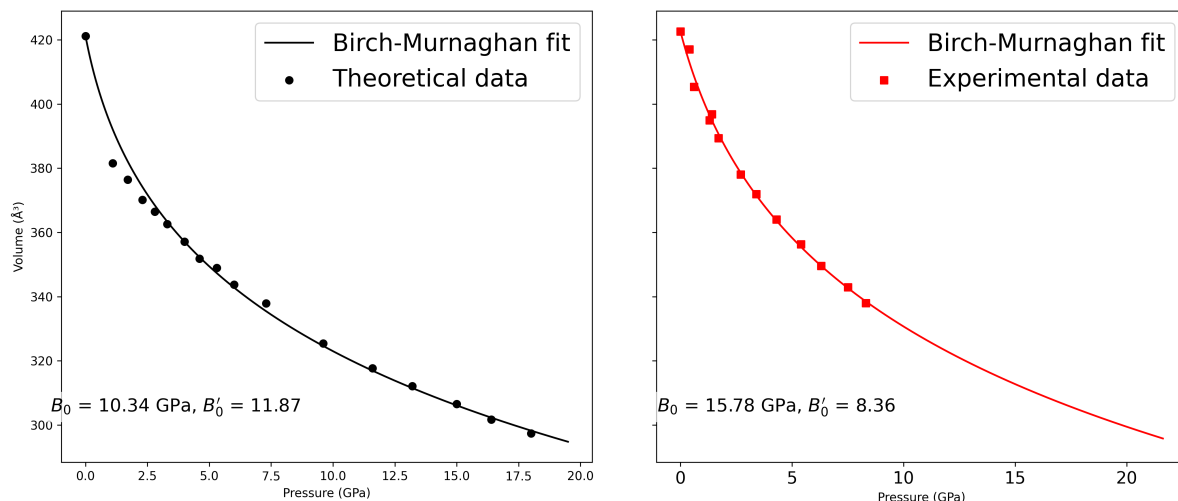


Figura 38. Gráfico de dados de volume *vs.* pressão com a curva de ajuste para a equação de Murnaghan de terceira ordem. **Fonte:** do próprio autor (2025).

O fato do módulo de compressibilidade experimental ser superior ao valor teórico não é surpreendente. Em contrapartida, os cálculos teóricos consideram uma rede cristalina idealizada e perfeitamente ordenada, livre de tais imperfeições [247]. Esse tipo de discrepância é frequentemente observado em estudos de cristais moleculares e ressalta a importância de integrar abordagens teóricas e experimentais na avaliação das propriedades mecânicas [248].

Os valores relativamente baixos de B_0 e a elevada derivada de pressão B'_0 indicam que a DL-alanina é altamente compressível, apresentando uma rápida diminuição da compressibilidade à medida que a pressão aumenta. Essas características são promissoras para aplicações em dispositivos compatíveis com tecidos biológicos e sensores para altas pressões [156, 236, 58, 237, 249].

É importante destacar, conforme salientado por Tumanov e Boldyreva [236], que a compressibilidade da DL-alanina é altamente anisotrópica. Isso significa que um único valor de módulo de compressibilidade, embora útil como um descritor médio, não captura plenamente as diferenças direcionais na resposta elástica - uma consideração fundamental para sistemas cristalinos e outros materiais anisotrópicos. De fato, a literatura relata uma faixa de valores do módulo de compressibilidade para compostos similares, refletindo não apenas diferenças nas condições experimentais, mas também a anisotropia intrínseca desses materiais, conforme apresentado na Tab. 7.

Tabela 7. Valores reportados do módulo de compressibilidade (B_0) para diferentes compostos cristalinos anisotrópicos.

Composto	B_0 (GPa)	Referência
DL-alanina (teórico, PBE-D3)	8,48	Este trabalho
DL-alanina (experimental)	11,16	[236]
Sarcosina (experimental)	6,76	[128]
Sarcosina (teórico, PBE-D3)	6,98	[239]
L-alanina Deuterada (experimental)	9,87	[60]

Conforme apresentado na Tabela 7, os valores de módulo de compressibilidade obtidos neste estudo para a DL-alanina estão em concordância com trabalhos anteriores para compostos cristalinos anisotrópicos similares, confirmando tanto a estabilidade estrutural quanto a elevada compressibilidade do sistema. Os resultados reforçam a importância de se considerar a anisotropia e a dependência da pressão na avaliação das propriedades mecânicas de cristais moleculares.

6.3.3 Momento de dipolo, ligações de hidrogênio, interações de dispersão e estéricas, e *voids*

Na Fig. 39, é apresentada a evolução do momento de dipolo cristalino com o aumento da pressão hidrostática.

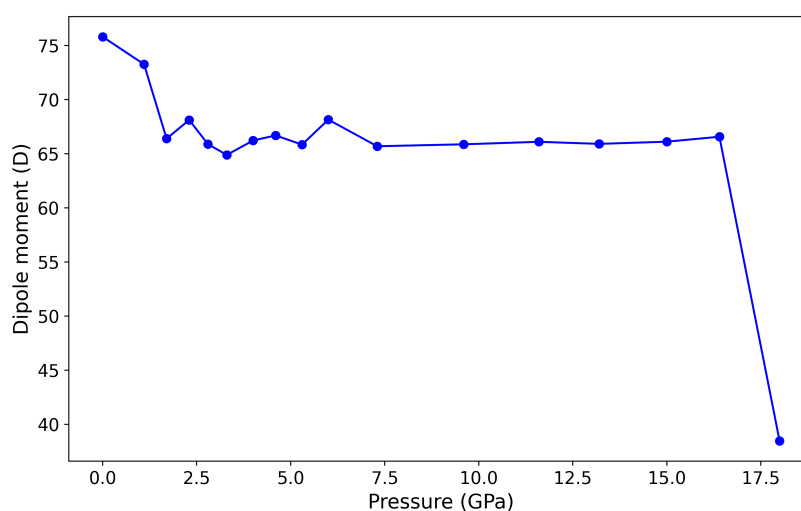


Figura 39. Variação do momento de dipolo sob aplicação de pressão hidrostática. **Fonte:** do próprio autor (2025).

A estrutura cristalina da DL-alanina é composta por moléculas zwitteriônicas, que desempenham papel crucial na organização da rede cristalina. Devido à distribuição de carga dessas moléculas, elas tendem a se organizar de modo a minimizar a energia do sistema, com a simetria cristalina favorecendo orientações que resultam no menor valor da componente do momento de dipolo molecular [250]. Esses compostos destacam-se por apresentarem valores significativos nos momentos de dipolo, consequência direta da separação interna de cargas. Essa característica não apenas define seu comportamento individual, mas também amplia sua influência coletiva nas propriedades do material. De fato, a interação entre momentos de dipolo, forças de dispersão e ligações de hidrogênio é fundamental para a estabilidade de cristais orgânicos na ausência de água [162, 251, 252].

Os resultados teóricos revelam um comportamento fascinante do momento de dipolo em função da pressão. Inicialmente, entre 0,0 GPa e 2,5 GPa, observa-se uma redução drástica do seu valor, indicando uma rápida reorganização de cargas e arranjos moleculares à medida que o cristal responde à pressão aplicada. Essa resposta imediata demonstra a alta sensibilidade da estrutura eletrônica à compressão inicial.

Entre 2,5 GPa e 7,5 GPa, o momento de dipolo começa a oscilar significativamente. Essas flutuações sugerem que o cristal está constantemente ajustando sua estrutura em busca da configuração mais estável sob pressão crescente. É notável que, mesmo durante essas alterações, a simetria ortorrômbica permaneça intacta, atestando a estabilidade do sistema cristalino.

O sistema atinge um equilíbrio relativo entre 7,5 GPa e aproximadamente 15 GPa, com o momento de dipolo estabilizando-se em torno de 65-66 Debye. Nossa análise RDG nessa região há um equilíbrio interessante entre forças atrativas (principalmente ligações de hidrogênio) e interações repulsivas. Apesar do aumento da compactação molecular, o cristal alcança um equilíbrio dinâmico que mantém o momento de dipolo relativamente estável.

O aspecto mais intrigante ocorre acima de 15 GPa, onde observou-se uma queda abrupta do momento de dipolo, atingindo aproximadamente 38 Debye em 17,5 GPa - redução de cerca de 42%. Essa mudança drástica coincide com alterações significativas no perfil de interações não covalentes, visíveis no gráfico RDG a 18 GPa, que mostra intensificação substancial de interações repulsivas e redistribuição de forças atrativas. O gráfico RDG nessa pressão extrema evidencia não apenas maior densidade na região repulsiva (valores positivos de $\text{sign}(\lambda_2)\rho$), mas também expansão da escala, indicando intensidades de interação mais extremas.

Cumprir frisar que, mesmo durante essa reorganização eletrônica, a simetria ortorrômbica do cristal é preservada. Isso implica que as transformações ocorrem principalmente por meio de alterações nas interações intermoleculares e redistribuições eletrônicas, em vez de mudanças no grupo espacial subjacente. Tal transição súbita no momento de dipolo

provavelmente origina-se de ajustes conformacionais nas moléculas de DL-alanina, reorientações de grupos zwitteriônicos ou redistribuições significativas da densidade eletrônica, remodelando a polarização do cristal.

De modo geral, a complexa trajetória do momento de dipolo em função da pressão reflete a evolução das interações não covalentes e da reorganização molecular no interior do cristal. Esses *insights* são valiosos para compreender como biomoléculas respondem a condições extremas [253], podendo subsidiar pesquisas em áreas que variam desde o polimorfismo farmacêutico a estudos astrobiológicos de compostos orgânicos sob condições específicas de pressão em certos planetas [254, 255].

Gráficos do gradiente de densidade reduzida (RDG) são utilizados para demonstrar a variação do RDG em função de $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$ (onde λ_2 é o segundo autovalor do Hessiano da densidade eletrônica e ρ é a densidade eletrônica). Esses gráficos fornecem informações sobre a identificação e caracterização das interações não covalentes presentes no sistema cristalino em estudo [256].

Os gráficos NCI e RDG para alguns valores de pressão (0, 1,7 e 18 GPa) são apresentados na Fig. 40.

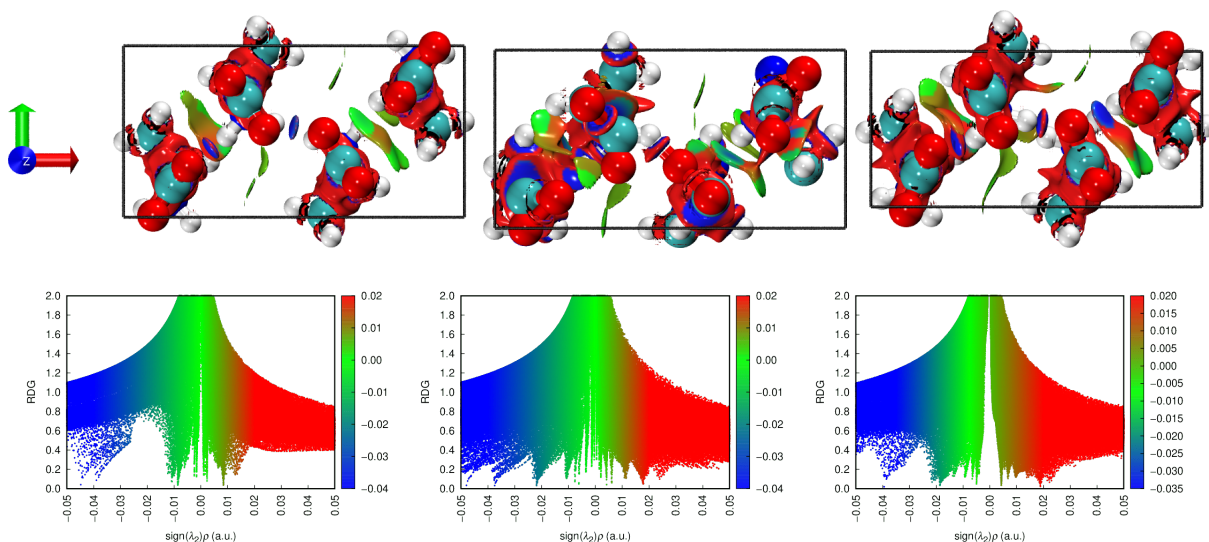


Figura 40. Mapas de interações não covalentes (NCI) (acima) e gráficos de dispersão (abaixo) do cristal de DL-alanina em (esquerda) temperatura ambiente, (centro) 1,7 GPa e (direita) 16,4 GPa. Código de cores: azul representa interações atrativas, verde indica interações de *van der Waals* e vermelho descreve interações repulsivas/estéricas. **Fonte:** do próprio autor (2025).

A análise dos gráficos RDG de 0,0 GPa a 18 GPa revela uma evolução significativa nos padrões de interações não covalentes. A presença de picos na região negativa indica interações atrativas ao longo de toda a faixa de pressão, principalmente ligações de hidrogênio entre as moléculas zwitteriônicas de DL-alanina. Em pressões mais baixas

(0,0 GPa a 1,7 GPa), observa-se uma moderada intensificação dessas interações atrativas, evidenciada pelo aumento da densidade na região negativa de $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$. Entretanto, a 18 GPa, a característica mais marcante é a expansão da escala de $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$ para valores mais extremos (variando de -0,035 a 0,020), indicando intensificação significativa tanto de interações atrativas quanto repulsivas. Essa mudança drástica no perfil RDG a 18 GPa correlaciona-se notavelmente com a queda abrupta do momento de dipolo observada a 17,5 GPa na Fig. 39.

Os gráficos RDG confirmam o fortalecimento das ligações de hidrogênio com o aumento da pressão, particularmente até 15 GPa. O aumento da intensidade e o deslocamento dos picos negativos para valores mais negativos de $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$ indicam que as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes e localizadas. Esse resultado está alinhado com a diminuição observada nas distâncias D-A, conforme ilustrado na Fig. 41 e na Tabela 8.

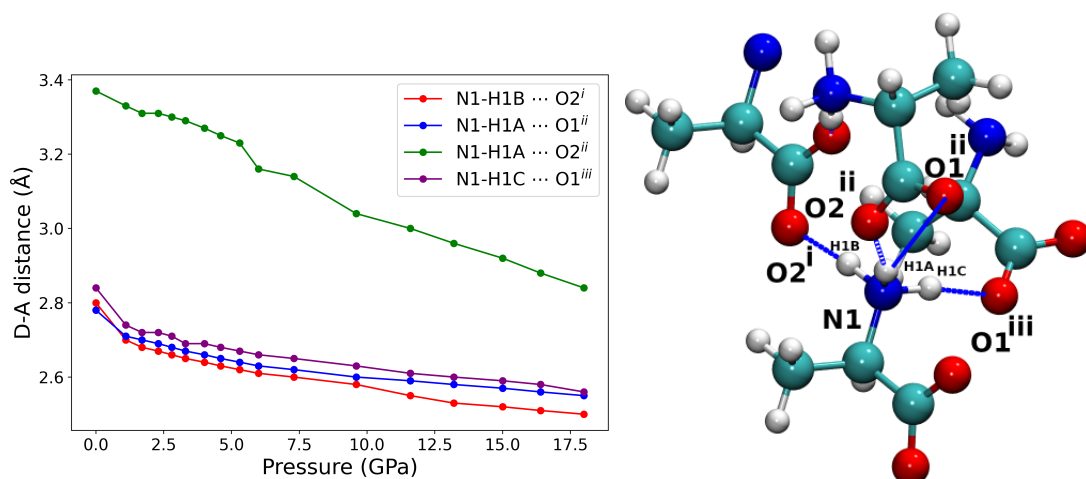


Figura 41. (Acima) Distâncias N–O nas ligações de hidrogênio N–H···O em função da pressão hidrostática. As definições dessas distâncias estão apresentadas no gráfico inferior. **Fonte:** do próprio autor (2025).

As alterações na região próxima a zero nos gráficos de dispersão RDG sugerem que a pressão também afeta as interações de dispersão, com maior intensidade nessas regiões indicando maior contribuição das forças de *van der Waals* para a estabilidade cristalina. Acima de 15 GPa, entretanto, observa-se uma mudança abrupta nesse comportamento, com aumento substancial de interações repulsivas (região positiva de $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$) no gráfico RDG a 18 GPa, sugerindo que o sistema aproxima-se de um limiar onde a repulsão molecular passa a dominar.

Tabela 8. Ângulo médio formado entre doador-aceptor (D–A), hidrogênio-aceptor (H–A) e doador-hidrogênio-aceptor (D–H–A) entre moléculas vizinhas na célula unitária em função da pressão aplicada. **Fonte:** do próprio autor (2025).

Pressão (GPa)	D–A (Å)	H–A (Å)	D–H–A (°)
0,0	2,84	1,82	163,76
1,1	2,74	1,72	161,96
1,7	2,73	1,71	161,98
2,3	2,71	1,70	161,89
2,8	2,71	1,69	161,88
3,3	2,69	1,68	161,87
4,0	2,69	1,68	161,96
4,6	2,67	1,67	162,18
5,3	2,66	1,65	162,22
6,0	2,66	1,64	163,68
7,3	2,64	1,62	163,62
9,6	2,62	1,60	165,91
11,6	2,61	1,59	165,58
13,2	2,59	1,57	166,08
15,0	2,59	1,57	166,88
16,4	2,58	1,55	167,96
18,0	2,56	1,54	168,82

A evolução das interações não covalentes revelada pelos gráficos RDG correlaciona-se notavelmente com o comportamento do momento de dipolo apresentado na Fig. 39. A rápida diminuição inicial do momento de dipolo (0,0-2,5 GPa) pode estar associada à reorganização mais significativa das redes de ligações de hidrogênio, conforme evidenciado pelas alterações na região negativa de $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$. Durante o período oscilatório (2,5-7,5 GPa), os gráficos RDG sugerem ajustes contínuos tanto de interações atrativas quanto repulsivas, enquanto o sistema busca estabilidade energética. A região compreendida entre 7,5 e 15 GPa coincide com uma relativa estabilização do perfil de interações, indicando que o cristal possa ter alcançado um equilíbrio metaestável sob compressão. Mais notavelmente, a queda drástica do momento de dipolo acima de 15 GPa correlaciona-se diretamente com as mudanças substanciais observadas no gráfico RDG a 18 GPa, onde verificamos significativa intensificação de interações repulsivas e expansão da escala $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$, sugerindo uma reorganização eletrônica sem alteração na simetria cristalina.

O cristal de DL-alanina manteve sua estrutura ortorrômbica em toda a faixa de pressão analisada (0,0 a 18 GPa), fato particularmente notável considerando as mudanças eletrônicas observadas entre 17,5-18 GPa. Essa persistência da simetria ortorrômbica sugere que, embora a distribuição eletrônica e as interações não covalentes sofram reorganização significativa, o empacotamento cristalino inicial permanece estável. A aplicação de pressão reduz progressivamente as distâncias intermoleculares na estrutura cristalina, fortalecendo inicialmente ligações de hidrogênio e interações de *van der Waals*.

Conforme demonstrado na Fig. 42, a compressão da DL-alanina sob pressão hidrostática resulta em uma redução progressiva e significativa dos espaços vazios (*voids*) na estrutura cristalina. Em pressão ambiente, observam-se vazios substanciais entre as moléculas, conferindo flexibilidade ao arranjo intermolecular.

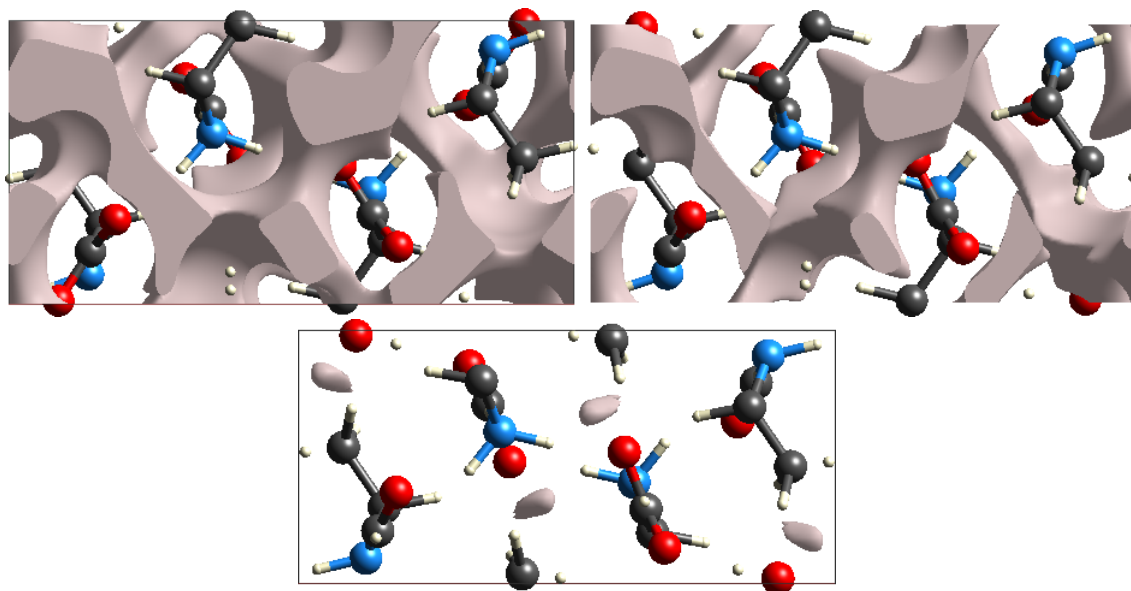


Figura 42. Visualização dos *voids* calculados em condições ambiente (superior), 1,7 GPa (meio) e 18 GPa (inferior). **Fonte:** do próprio autor (2025).

Com o aumento da pressão até 17 GPa, verifica-se uma diminuição moderada no volume dos *voids*, acompanhada pelo fortalecimento das ligações de hidrogênio e interações de *van der Waals*, conforme evidenciado pela análise RDG.

Em pressões extremas, a 18 GPa, os *voids* são drasticamente minimizados, resultando em uma estrutura cristalina compacta, onde as moléculas são forçadas à proximidade crítica. Essa eliminação sistemática de volume livre é um fator crucial na resposta do cristal à pressão, influenciando diretamente a redistribuição da densidade eletrônica e a queda abrupta no momento de dipolo observada a 17,5 GPa [236, 58].

6.4 Conclusão

A análise aqui apresentada em relação ao comportamento estrutural da DL-alanina sob pressão hidrostática revela uma estabilidade notável do sistema cristalino até 18 GPa, apesar de significativas reorganizações eletrônicas nas pressões mais elevadas. Essa persistência estrutural resulta de sistemáticas adaptações nas interações não covalentes e ajustes nos parâmetros de rede e valores de momento de dipolo. Os resultados obtidos por meio de cálculos de DFT com o funcional de troca e correlação GGA/PBE demonstram boa concordância com dados experimentais, particularmente para os parâmetros de rede *b*

e *c*, embora o parâmetro *a* apresente compressibilidade teórica mais acentuada do que a observada experimentalmente na faixa de pressão (ver Tabela 6, que apresenta os valores teóricos e experimentais dos parâmetros de rede). Os valores experimentais foram obtidos do trabalho reportado por Tumanov e Boldyreva [236].

A compressão anisotrópica dos parâmetros de rede, com maior redução no eixo *a* em comparação aos eixos *b* e *c*, correlaciona-se diretamente com a reorganização das ligações de hidrogênio evidenciada na Figura 41. O encurtamento progressivo das distâncias doador-aceptor nessas ligações, que atuam como “âncoras estruturais”, evidenciado pela diminuição sistemática das distâncias $N_1-H_{1A} \cdots O'_2$, $N_1-H_{1B} \cdots O'_2$, $N_1-H_{1A} \cdots O'_1$ e $N_1-H_{1C} \cdots O'_1$, demonstra o fortalecimento dessas interações com o aumento da pressão e corrobora a preservação da simetria ortorrômbica. Essa adaptação molecular é amplamente sustentada por nossa análise de gradiente de densidade reduzida, que revela intensificação progressiva tanto de interações não covalentes atrativas quanto repulsivas sob pressão crescente, culminando em significativas alterações a 18 GPa, onde o gráfico RDG mostra expansão substancial da escala $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$ e aumento de interações repulsivas.

O comportamento do momento de dipolo fornece *insights* sobre o processo adaptativo da estrutura cristalina sob pressão, exibindo três regimes distintos: queda acentuada nos valores iniciais (de 0,0 até 2,5 GPa), seguida por uma região oscilatória metaestável (entre 2,5 e 7,5 GPa) e estabilização entre 7,5 e 15 GPa. Mais notavelmente, observamos uma queda drástica do momento de dipolo (de aproximadamente 66 D para 38 D) a 17,5 GPa, que se correlaciona com as mudanças observadas no perfil RDG a 18 GPa. Essa abrupta diminuição do momento de dipolo sem alteração na simetria cristalina representa um exemplo notável de flexibilidade eletrônica dentro de uma rigidez estrutural, indicando redistribuição da densidade eletrônica e reorganização de interações não covalentes, enquanto mantém a estrutura ortorrômbica inicial.

Os resultados teóricos com o funcional de troca e correlação em conjunto com as correções de dispersão capturam adequadamente o comportamento qualitativo do sistema, reproduzindo a compressão anisotrópica e a ausência de transições de fase, conforme reportado por Tumanov e Boldyreva [236]. Nossos resultados estendem-se além da análise estrutural para revelar a complexa interação entre empacotamento cristalino, distribuição eletrônica e interações não covalentes sob condições extremas de pressão, destacando a DL-alanina como um sistema de referência para compreender a resposta biomolecular à compressão que combina adaptabilidade eletrônica notável com preservação estrutural. Esse comportamento dual – flexibilidade eletrônica e rigidez estrutural – pode representar um mecanismo importante pelo qual certas biomoléculas mantêm integridade funcional em condições extremas.

7 Conclusão Geral e Perspectivas

A pesquisa realizada sobre as propriedades estruturais e eletrônicas dos cristais de sarcosina e DL-alanina sob aplicação de pressão trouxe contribuições significativas para o entendimento do comportamento desses materiais em condições extremas. Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade com o funcional PBE-D3 de Grimme, foi possível observar que a aplicação de pressão resulta em rearranjos estruturais notáveis, que afetam diretamente as interações intermoleculares e as propriedades eletrônicas dos cristais analisados. Os resultados obtidos demonstraram que as propriedades estruturais calculadas estão em boa concordância com dados experimentais, apresentando desvios mínimos nos parâmetros da célula unitária, o que valida a eficácia do método DFT na descrição do comportamento tanto da sarcosina quanto da DL-alanina sob pressão.

Os cálculos indicaram que o *band gap* do cristal de sarcosina diminui com o aumento da pressão, atingindo um mínimo a 1,4 GPa, antes de aumentar novamente em pressões superiores. Esse comportamento é atribuído à interação entre a contração da célula unitária e a rotação molecular, evidenciando a complexidade das interações que ocorrem sob pressão. Além disso, a análise das ligações de hidrogênio revelou que as ligações $N_1-H \cdots O_2$ são mais robustas em comparação com as ligações $N_2-H \cdots O_3$, o que sugere que a compressão afeta de maneira diferente as ligações intermoleculares, refletindo a importância das interações não covalentes na estabilidade desse cristal.

Essas descobertas são essenciais para entender as potenciais aplicações tecnológicas da sarcosina em dispositivos eletrônicos que dependem de mudanças estruturais induzidas por pressão. A pesquisa não apenas amplia o conhecimento sobre as propriedades dos cristais de sarcosina e DL-alanina, mas também estabelece uma base sólida para futuras investigações sobre outros compostos orgânicos e suas respostas a condições extremas.

Para futuras investigações, recomenda-se a exploração de outros funcionais de troca-correlação e a aplicação de métodos híbridos que possam oferecer uma descrição ainda mais precisa das propriedades eletrônicas e estruturais sob pressão. A utilização de funcionais como o revPBE e o vdW-DF pode ser explorada para avaliar suas capacidades em descrever interações intermoleculares complexas e a compressibilidade em outros cristais. Além disso, a realização de estudos experimentais complementares, como difração de raios X sob alta pressão e espectroscopia Raman, pode fornecer dados adicionais que ajudem a validar e refinar os modelos teóricos.

Adicionalmente, cumpre mencionar que as propriedades estruturais da DL-alanina foram analisadas usando a DFT com o objetivo de investigar sua estabilidade até a pressão de 18 GPa. Esse esforço de análise teórica em diferentes aminoácidos contribui para uma

visão mais abrangente do comportamento de compostos orgânicos sob pressão.

Outro aspecto a ser considerado é a investigação de sistemas cristalinos mais complexos, incluindo misturas de aminoácidos, a inclusão de dopantes e o estudo de sais de Tuton e outros sistemas com potencial aplicação biomédica. O Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UFMA vem dedicando esforços para compreender o comportamento desses sais e sistemas, visando fornecer alternativas para sistemas anti-tumorais e anti-cancerígenos. A combinação de abordagens teóricas e experimentais permitirá uma compreensão mais abrangente das interações intermoleculares e das transições de fase em materiais orgânicos sob pressão, contribuindo para o avanço da ciência dos materiais, suas aplicações tecnológicas e o desenvolvimento de novos materiais com potencial terapêutico.

Além disso, a interseção entre a biologia e a ciência dos materiais pode ser explorada mais a fundo, utilizando ferramentas computacionais para investigar como as propriedades dos cristais de aminoácidos podem influenciar a interação com sistemas biológicos, como proteínas e ácidos nucleicos. Essa abordagem pode abrir novas perspectivas para o desenvolvimento de biossensores e dispositivos bioeletrônicos, que são cada vez mais relevantes na área de diagnóstico e tratamento de doenças.

Em suma, a pesquisa realizada não apenas fornece uma compreensão detalhada das propriedades dos cristais de sarcosina e DL-alanina sob condições ambientais, mas também em condições extremas de pressão. A continuidade desse trabalho poderá levar a descobertas inovadoras que impactem tanto a teoria quanto a prática na área de ciência dos materiais, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, materiais com ação terapêutica e soluções eficientes para desafios biomédicos contemporâneos.

Referências

- 1 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*, 2012. Citado na página 28.
- 2 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. Assessing the Role of Water on the Electronic Structure and Vibrational Spectra of Monohydrated L-aspartic Acid Crystals. *Cryst. Growth & Des.*, p. 4844, 2013. Citado na página 28.
- 3 SYLVESTRE, S.; SEBASTIAN, S.; EDWIN, S.; AMALANATHAN, M.; AYYAPAN, S.; JAYAVARTHANAN, T.; OUDAYAKUMAR, K.; SOLOMON, S. Vibrational spectra (FT-IR and FT-Raman), molecular structure, natural bond orbital, and TD-DFT analysis of L-asparagine monohydrate by Density Functional Theory approach. *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, v. 133, p. 190, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 82.
- 4 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*, v. 119, n. 49, p. 11791, 2015. Citado na página 28.
- 5 CAETANO, E.; FULCO, U.; ALBUQUERQUE, E.; COSTA, A. de L.; COSTA, S.; SILVA, A.; SALES, F.; FREIRE, V. Anhydrous proline crystals: Structural optimization, optoelectronic properties, effective masses and Frenkel exciton energy. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 121, p. 36, 2018. Citado na página 28.
- 6 PEREIRA, F. A. R.; MACEDO-FILHO, A.; SILVA, A. M.; FRAZÃO, N. F.; SARMENTO, R. G.; LIMA, K. A. L.; MELO, J. J. S.; JUNIOR, M. L. P.; JUNIOR, L. A. R.; FREIRE, V. N. On the structural, electronic, and optical properties of L-histidine crystal: a DFT study. *J. Mol. Model.*, v. 29, 2023. Citado 7 vezes nas páginas 28, 64, 70, 71, 89, 90 e 112.
- 7 PERESSI, M.; BALDERESCHI, A.; BARONI, S. Ab initio studies of structural and electronic properties. In: _____. *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*. [S.l.]: Elsevier, 2008. p. 17–54. Citado na página 28.
- 8 HAFNER, J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley, v. 29, n. 13, p. 2044–2078, jul. 2008. Citado na página 28.
- 9 GONZE, X.; BEUKEN, J.-M.; CARACAS, R.; DETRAUX, F.; FUCHS, M.; RIGNANESE, G.-M.; SINDIC, L.; VERSTRAETE, M.; ZERAH, G.; JOLLET, F.; TORRENT, M.; ROY, A.; MIKAMI, M.; GHOSEZ, P.; RATY, J.-Y.; ALLAN, D. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. *Computational Materials Science*, Elsevier BV, v. 25, n. 3, p. 478–492, nov. 2002. Citado na página 28.

- 10 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. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2717–2744, mar. 2002. Citado na página 28.
- 11 SILVA, A. M. *Propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de Cristais do Ácido Aspártico (ASP): simulações computacionais no formalismo DFT*. 145 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, 2015. Citado na página 28.
- 12 ARAÚJO, R. d. L. *Propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais do cristal L-treonina: simulações computacionais no formalismo DFT*. 72 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017. Citado na página 28.
- 13 SOEIRO, Y. R. M. S. *Aplicação de métodos de dinâmica molecular e QM/MM no estudo reacional da enzima lisina metiltransferase G9a*. 52 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Maranhão, 2023. Citado na página 28.
- 14 COSTA, L. M. da. *Um tratamento multiescala (QM/MM) das propriedades espectroscópicas da tetraciclina e seus complexos com Mg e Eu em água*. 143 p. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2014. Citado na página 28.
- 15 RUPP, M.; TKATCHENKO, A.; MÜLLER, K.-R.; LILIENFELD, O. A. von. Fast and Accurate Modeling of Molecular Atomization Energies with Machine Learning. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 108, n. 5, jan 2012. Citado na página 28.
- 16 WILLETT, R. L.; BALDWIN, K. W.; WEST, K. W.; PFEIFFER, L. N. Differential adhesion of amino acids to inorganic surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 102, n. 22, p. 7817–7822, maio 2005. ISSN 1091-6490. Citado na página 28.
- 17 ODA, M.; NAKAYAMA, T. Electronic-state control of amino acids on semiconductor surfaces. *Applied Surface Science*, Elsevier BV, v. 244, n. 1–4, p. 627–630, maio 2005. ISSN 0169-4332. Citado na página 28.
- 18 ODA, M.; NAKAYAMA, T. Charge Injection from Si Substrate into Amino Acids. *Japanese Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, v. 45, n. 11R, p. 8939, nov. 2006. ISSN 1347-4065. Citado na página 28.
- 19 YAMANAKA, T.; DUTTA, M.; STROSCIO, M. Monte Carlo simulation of polaron transport in DNA. *Journal of Computational Electronics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 7, n. 3, p. 252–255, dez. 2007. ISSN 1572-8137. Citado na página 28.
- 20 LI, H.; MALLIAKAS, C. D.; PETERS, J. A.; LIU, Z.; IM, J.; JIN, H.; MORRIS, C. D.; ZHAO, L.-D.; WESSELS, B. W.; FREEMAN, A. J.; KANATZIDIS, M. G. CsCdInQ₃ (Q = Se, Te): New photoconductive compounds as potential materials for hard radiation detection. *Chemistry of Materials*, American Chemical Society (ACS), v. 25, n. 10, p. 2089–2099, maio 2013. Citado na página 28.
- 21 MAIA, F. F.; 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. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 134, n. 17, maio 2011. ISSN 1089-7690. Citado na página 28.

- 22 TULIP, P. R.; CLARK, S. J. Structural and electronic properties of L-amino acids. *Phys. Rev. B.*, American Physical Society (APS), v. 71, n. 19, maio 2005. Citado 4 vezes nas páginas 29, 64, 69 e 72.
- 23 FLORES, M. Z. S.; FREIRE, V. N.; SANTOS, R. P. dos; FARIAS, G. A.; CAETANO, E. W. S.; OLIVEIRA, M. C. F. de; FERNANDEZ, J. R. L.; SCOLFARO, L. M. R.; BEZERRA, M. J. B.; OLIVEIRA, T. M.; BEZERRA, G. A.; CAVADA, B. S.; ALVES, H. W. L. Optical absorption and electronic band structure first-principles calculations of α -glycine crystals. *Phys. Rev. B.*, American Physical Society (APS), v. 77, n. 11, mar. 2008. Citado 6 vezes nas páginas 29, 64, 69, 71, 84 e 89.
- 24 CÂNDIDO-JÚNIOR, J.; SALES, F.; COSTA, S.; LIMA-NETO, P. de; AZEVEDO, D.; CAETANO, E.; ALBUQUERQUE, E.; FREIRE, V. Monoclinic and orthorhombic cysteine crystals are small gap insulators. *Chem. Phys. Lett.*, Elsevier BV, v. 512, n. 4-6, p. 208–210, ago. 2011. Citado 3 vezes nas páginas 29, 69 e 71.
- 25 IRIMIA-VLADU, M.; SARICIFTCI, N. S.; BAUER, S. Exotic materials for bio-organic electronics. *J. Mater. Chem.*, v. 21, n. 5, p. 1350–1361, 2011. ISSN 1364-5501. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 84.
- 26 PARPURA, V. Getting close to the action. *Nature Nanotechnology*, v. 7, n. 3, p. 143–145, fev. 2012. ISSN 1748-3395. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 84.
- 27 GUILLOT, T. THE INTERIORS OF GIANT PLANETS: Models and Outstanding Questions. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, Annual Reviews, v. 33, n. 1, p. 493–530, maio 2005. ISSN 1545-4495. Citado na página 29.
- 28 MATSUOKA, T.; SHIMIZU, K. Direct observation of a pressure-induced metal-to-semiconductor transition in lithium. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 458, n. 7235, p. 186–189, mar. 2009. ISSN 1476-4687. Citado na página 29.
- 29 MA, Y.; EREMETS, M.; OGANOV, A. R.; XIE, Y.; TROJAN, I.; MEDVEDEV, S.; LYAKHOV, A. O.; VALLE, M.; PRAKAPENKA, V. Transparent dense sodium. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 458, n. 7235, p. 182–185, mar. 2009. ISSN 1476-4687. Citado na página 29.
- 30 POLSIN, D. N.; LAZICKI, A.; GONG, X.; BURNS, S. J.; COPPARI, F.; HANSEN, L. E.; HENDERSON, B. J.; HUFF, M. F.; MCMAHON, M. I.; MILLOT, M.; PAUL, R.; SMITH, R. F.; EGGERT, J. H.; COLLINS, G. W.; RYGG, J. R. Structural complexity in ramp-compressed sodium to 480 GPa. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 13, n. 1, maio 2022. ISSN 2041-1723. Citado na página 29.
- 31 BUKOWINSKI, M. S. T. The effect of pressure on the physics and chemistry of potassium. *Geophysical Research Letters*, American Geophysical Union (AGU), v. 3, n. 8, p. 491–494, ago. 1976. ISSN 1944-8007. Citado na página 29.
- 32 ATOU, T.; HASEGAWA, M.; PARKER, L. J.; BADDING, J. V. Unusual chemical behavior for potassium under pressure: Potassium silver compounds. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 118, n. 48, p. 12104–12108, jan. 1996. ISSN 1520-5126. Citado na página 29.

- 33 PARKER, L. J.; ATOU, T.; BADDING, J. V. Transition Element-Like Chemistry for Potassium Under Pressure. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 273, n. 5271, p. 95–97, jul. 1996. ISSN 1095-9203. Citado na página 29.
- 34 ZHANG, M.; LIU, H.; LI, Q.; GAO, B.; WANG, Y.; LI, H.; CHEN, C.; MA, Y. Superhard BC₃ in cubic diamond structure. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 114, n. 1, jan. 2015. ISSN 1079-7114. Citado na página 29.
- 35 AVERY, P.; WANG, X.; OSES, C.; GOSSETT, E.; PROSERPIO, D. M.; TOHER, C.; CURTAROLO, S.; ZUREK, E. Predicting superhard materials via a machine learning informed evolutionary structure search. *Computational Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 5, n. 1, set. 2019. ISSN 2057-3960. Citado na página 29.
- 36 ZAGHOO, M.; SILVERA, I. F. Conductivity and dissociation in liquid metallic hydrogen and implications for planetary interiors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 114, n. 45, p. 11873–11877, out. 2017. ISSN 1091-6490. Citado na página 29.
- 37 JAYARAMAN, A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society (APS), v. 55, n. 1, p. 65–108, jan. 1983. ISSN 0034-6861. Citado na página 29.
- 38 BASSETT, W. A. Diamond anvil cell, 50th birthday. *High Pressure Research*, Informa UK Limited, v. 29, n. 2, p. 163–186, maio 2009. ISSN 1477-2299. Citado na página 29.
- 39 LI, B.; JI, C.; YANG, W.; WANG, J.; YANG, K.; XU, R.; LIU, W.; CAI, Z.; CHEN, J.; MAO, H.-k. Diamond anvil cell behavior up to 4 Mbar. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 115, n. 8, p. 1713–1717, fev. 2018. ISSN 1091-6490. Citado na página 29.
- 40 HILLEKE, K. P.; ZUREK, E. Crystal chemistry at high pressure. In: _____. *Comprehensive Inorganic Chemistry III*. [S.l.]: Elsevier, 2023. p. 421–445. ISBN 9780128231531. Citado na página 29.
- 41 WAGNER, I.; MUSSO, H. New naturally occurring amino acids. *Angewandte Chemie International Edition in English*, Wiley, v. 22, n. 11, p. 816–828, nov. 1983. Citado na página 29.
- 42 GUTIÉRREZ-PRECIADO, A.; ROMERO, H.; PEIMBERT, M. An evolutionary perspective on amino acids. *Nature Education*, v. 3, n. 9, p. 29, 2010. Citado na página 29.
- 43 WEBER, A. L.; MILLER, S. L. Reasons for the occurrence of the twenty coded protein amino acids. *Journal of Molecular Evolution*, Springer Science and Business Media LLC, v. 17, n. 5, p. 273–284, set. 1981. ISSN 1432-1432. Citado na página 29.
- 44 ZAPP, J. A.; WILSON, D. W. Quantitative studies of Carnosine and Anserine in mammalian muscle. *Journal of Biological Chemistry*, Elsevier BV, v. 126, n. 1, p. 19–27, nov. 1938. ISSN 0021-9258. Citado na página 29.
- 45 TORRES, A. M.; MENZ, I.; ALEWOOD, P. F.; BANSAL, P.; LAHNSTEIN, J.; GALLAGHER, C. H.; KUCHEL, P. W. D-amino acid residue in the C-type natriuretic peptide from the venom of the mammal, *Ornithorhynchus anatinus*, the Australian platypus. *FEBS letters*, Elsevier, v. 524, n. 1-3, p. 172–176, 2002. Citado na página 30.

- 46 SNYDER, S. H.; KIM, P. M. D-amino acids as putative neurotransmitters: focus on D-serine. *Neurochemical Research*, Springer Science and Business Media LLC, v. 25, n. 5, p. 553–560, 2000. ISSN 0364-3190. Citado na página 30.
- 47 D'ANIELLO, S.; SOMORJAI, I.; GARCIA-FERNÁNDEZ, J.; TOPO, E.; D'ANIELLO, A. D-aspartic acid is a novel endogenous neurotransmitter. *The FASEB Journal*, Wiley, v. 25, n. 3, p. 1014–1027, dez. 2010. ISSN 1530-6860. Citado na página 30.
- 48 CAVA, F.; LAM, H.; PEDRO, M. A. de; WALDOR, M. K. Emerging knowledge of regulatory roles of d-amino acids in bacteria. *Cellular and Molecular Life Sciences*, Springer Science and Business Media LLC, v. 68, n. 5, p. 817–831, dez. 2010. ISSN 1420-9071. Citado na página 30.
- 49 FLECK, M.; PETROSYAN, A. M. *Salts of Amino Acids*. [S.l.]: Springer International Publishing, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 84.
- 50 HIBBERT, D. B. *Compendium of terminology in analytical chemistry*. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2023. Citado na página 30.
- 51 BOEYENS, J. C.; OGILVIE, J. F. *Models, mysteries, and magic of molecules*. [S.l.]: Springer, 2008. Citado na página 30.
- 52 LIEBIG, J. F. von; GREGORY, W. *Researches on the Chemistry of Food*. [S.l.]: Taylor and Walton, 1847. Citado na página 30.
- 53 LANE, H.-Y.; HUANG, C.-L.; WU, P.-L.; LIU, Y.-C.; CHANG, Y.-C.; LIN, P.-Y.; CHEN, P.-W.; TSAI, G. Glycine transporter I Inhibitor, N-methylglycine (Sarcosine), Added to Clozapine for the Treatment of Schizophrenia. *Biological Psychiatry*, Elsevier BV, v. 60, n. 6, p. 645–649, set. 2006. ISSN 0006-3223. Citado na página 31.
- 54 PAVLOU, M.; DIAMANDIS, E. P. The Search for New Prostate Cancer Biomarkers Continues. *Clinical Chemistry*, Oxford University Press (OUP), v. 55, n. 7, p. 1277–1279, jul. 2009. ISSN 1530-8561. Citado na página 31.
- 55 MOSTAD, A.; NATARAJAN, S.; WILKINS, R. G.; LEGENDZIEWICZ, J.; HUSKOWSKA, E.; TEKENBERGS-HJELTE, L.; OHLSON, K.; ALMINGER, T.; ERICKSON, M.; GRUNDEVIK, I.; HAGIN, I.; HOFFMAN, K.-J.; JOHANSSON, S.; LARSSON, S.; LöFBERG, I.; OHLSON, K.; PERSSON, B.; SKÅNBERG, I.; TEKENBERGS-HJELTE, L. Crystal and molecular structure of sarcosine. *Acta Chem. Scand.*, Danish Chemical Society, v. 43, p. 1004–1006, 1989. Citado 3 vezes nas páginas 31, 63 e 83.
- 56 BOLDYREVA, E. V.; DREBUSHCHAK, V. A.; DREBUSHCHAK, T. N.; PAUKOV, I. E.; KOVALEVSKAYA, Y. A.; SHUTOVA, E. S. Polymorphism of glycine, part I. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 73, n. 2, p. 409–418, 2003. ISSN 1388-6150. Citado na página 31.
- 57 BOLDYREVA, E. V.; DREBUSHCHAK, V. A.; DREBUSHCHAK, T. N.; PAUKOV, I. E.; KOVALEVSKAYA, Y. A.; SHUTOVA, E. S. Polymorphism of glycine, part II. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 73, n. 2, p. 419–428, 2003. ISSN 1388-6150. Citado na página 31.

- 58 KOLESOV, B. A.; BOLDYREVA, E. V. Self-trapped N–H vibrational states in the polymorphs of glycine, L– and DL–alanine. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley, v. 41, n. 6, p. 670–677, out. 2009. Citado 4 vezes nas páginas 31, 109, 115 e 121.
- 59 BELO, E.; LIMA, J.; FREIRE, P.; MELO, F.; FILHO, J. M.; BORDALLO, H.; POLIAN, A. High-pressure raman spectra of racemate DL–alanine crystals. *Vibrational Spectroscopy*, Elsevier BV, v. 54, n. 2, p. 107–111, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 109.
- 60 FUNNELL, N. P.; DAWSON, A.; FRANCIS, D.; LENNIE, A. R.; MARSHALL, W. G.; MOGGACH, S. A.; WARREN, J. E.; PARSONS, S. The effect of pressure on the crystal structure of L-alanine. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 12, n. 9, p. 2573, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 31, 77, 109 e 116.
- 61 BOLDYREVA, E. V. High-pressure studies of the anisotropy of structural distortion of molecular crystals. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier BV, v. 647, n. 1–3, p. 159–179, fev. 2003. Citado na página 31.
- 62 BOLDYREVA, E. V. High-pressure-induced structural changes in molecular crystals preserving the space group symmetry: anisotropic distortion/isosymmetric polymorphism. *Crystal Engineering*, Elsevier BV, v. 6, n. 4, p. 235–254, dez. 2003. Citado na página 31.
- 63 BOLDYREVA, E. V. High-pressure studies of the hydrogen bond networks in molecular crystals. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier BV, v. 700, n. 1–3, p. 151–155, ago. 2004. Citado na página 31.
- 64 TSUCHIYA, J.; TSUCHIYA, T.; TSUNEYUKI, S. First-principles study of hydrogen bond symmetrization of phase d under high pressure. *American Mineralogist*, Mineralogical Society of America, v. 90, n. 1, p. 44–49, jan. 2005. Citado na página 31.
- 65 ROZA, A. O. de la; DILABIO, G. A. *Non-covalent interactions in quantum chemistry and physics: theory and applications*. [S.l.]: Elsevier, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 43.
- 66 HOLZAPFEL, W.; ISAACS, N. *High Pressure Techniques in Chemistry and Physics: A Practical Approach*. [S.l.]: Oxford University Press, 1997. (Practical approach in chemistry series). ISBN 9780198558118. Citado na página 31.
- 67 FERMI, E. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, v. 6, n. 602-607, p. 5, 1927. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- 68 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press (CUP), v. 23, n. 5, p. 542–548, jan. 1927. ISSN 1469-8064. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- 69 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, v. 136, p. B864–B871, 1964. Citado 3 vezes nas páginas 33, 35 e 42.
- 70 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov. 1965. ISSN 0031-899X. Citado 6 vezes nas páginas 33, 37, 39, 40, 42 e 196.

- 71 GUNNARSSON, O.; LUNDQVIST, B. I. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 13, n. 10, p. 4274–4298, maio 1976. ISSN 0556-2805. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 42.
- 72 HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 43, n. 20, p. 1494–1497, nov. 1979. ISSN 0031-9007. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 44.
- 73 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, Canadian Science Publishing, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, ago. 1980. ISSN 1208-6045. Citado 3 vezes nas páginas 33, 40 e 200.
- 74 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 23, n. 10, p. 5048–5079, maio 1981. ISSN 0163-1829. Citado 3 vezes nas páginas 33, 40 e 200.
- 75 PERDEW, J. P. Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 55, n. 16, p. 1665–1668, out. 1985. ISSN 0031-9007. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 39.
- 76 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 43, n. 3, p. 1993–2006, jan. 1991. ISSN 1095-3795. Citado na página 33.
- 77 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 45, n. 23, p. 13244–13249, jun. 1992. ISSN 1095-3795. Citado 5 vezes nas páginas 33, 40, 42, 200 e 202.
- 78 SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 51, n. 10, p. 846–851, maio 1937. ISSN 0031-899X. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 45.
- 79 BLÖCHL, P. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, v. 50, p. 17953–17978, 1994. Citado 3 vezes nas páginas 33, 45 e 84.
- 80 BARONE, V.; CASARIN, M.; FORRER, D.; PAVONE, M.; SAMBI, M.; VITTADINI, A. Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley, v. 30, n. 6, p. 934–939, set. 2008. ISSN 1096-987X. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 42.
- 81 GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, set. 2006. ISSN 1096-987X. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 42.
- 82 DION, M.; RYDBERG, H.; SCHRÖDER, E.; LANGRETH, D. C.; LUNDQVIST, B. I. Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 92, n. 24, jun. 2004. Citado 4 vezes nas páginas 33, 42, 43 e 65.

- 83 ZHANG, Y.; YANG, W. Comment on “generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 80, n. 4, p. 890–890, jan. 1998. Citado 3 vezes nas páginas 33, 43 e 65.
- 84 LEE, K.; MURRAY, D.; KONG, L.; LUNDQVIST, B. I.; LANGRETH, D. C. Higher-accuracy van der waals density functional. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 82, ago. 2010. ISSN 1550-235X. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 43.
- 85 MURRAY, D.; LEE, K.; LANGRETH, D. C. Investigation of exchange energy density functional accuracy for interacting molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, American Chemical Society (ACS), v. 5, n. 10, p. 2754–2762, set. 2009. ISSN 1549-9626. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 43.
- 86 KOHN, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society (APS), v. 71, n. 5, p. 1253–1266, out. 1999. Citado na página 34.
- 87 KOHANOFF, J. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 39.
- 88 SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. book. *Density functional theory: A Practical Introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2009. Citado na página 37.
- 89 BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 140, n. 18, abr. 2014. Citado na página 39.
- 90 MAURER, R. J.; FREYSOLDT, C.; REILLY, A. M.; BRANDENBURG, J. G.; HOFMANN, O. T.; BJÖRKMAN, T.; LEBÈGUE, S.; TKATCHENKO, A. Advances in density-functional calculations for materials modeling. *Annual Review of Materials Research*, Annual Reviews, v. 49, n. 1, p. 1–30, jul. 2019. Citado na página 39.
- 91 GROSS, E. K. U.; DREIZLER, R. M. Gradient expansion of the coulomb exchange energy. *Zeitschrift für Physik A: Atoms and Nuclei*, Springer Science and Business Media LLC, v. 302, n. 2, p. 103–106, jun. 1981. ISSN 1434-601X. Citado na página 39.
- 92 BAUMEIER, B. *Analysis of a generalised local-density approximation in density-functional theory*. Tese (Doutorado) — Eindhoven University of Technology, 2022. Citado na página 39.
- 93 HUNG, N. T.; NUGRAHA, A. R.; SAITO, R. *Quantum ESPRESSO course for solid-state physics: A hands-on*. [S.l.]: Jenny Stanford Publishing, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 53.
- 94 SAITO, R.; GRUENEIS, A.; CANCADO, L. G.; PIMENTA, M. A.; JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; FILHO, A. G. S. Double resonance raman spectrain disordered graphite and singlewall carbon nanotubes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Informa UK Limited, v. 387, n. 1, p. 63–72, jan. 2002. ISSN 1563-5287. Citado na página 46.

- 95 SAITO, R.; JORIO, A.; FILHO, A. G. S.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; PIMENTA, M. A. Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance raman scattering. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 88, n. 2, dez. 2001. ISSN 1079-7114. Citado na página 46.
- 96 SAITO, R.; GRÜNEIS, A.; SAMSONIDZE, G. G.; BRAR, V. W.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; CANCADO, L. G.; FANTINI, C.; PIMENTA, M. A.; FILHO, A. G. S. Double resonance raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 5, p. 157–157, dez. 2003. ISSN 1367-2630. Citado na página 46.
- 97 LAZZERI, M.; MAURI, F. First-principles calculation of vibrational raman spectra in large systems: Signature of small rings in crystalline SiO_2 . *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 90, n. 3, jan. 2003. ISSN 1079-7114. Citado na página 46.
- 98 PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; CANCADO, L. G.; JORIO, A.; SAITO, R. Studying disorder in graphite-based systems by raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 9, n. 11, p. 1276–1290, 2007. ISSN 1463-9084. Citado na página 46.
- 99 FOX, M. *Optical properties of solids*. [S.l.]: Oxford university press, 2010. v. 3. Citado na página 46.
- 100 TATSUMI, Y.; SAITO, R. Interplay of valley selection and helicity exchange of light in raman scattering for graphene and MoS_2 . *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 97, n. 11, mar. 2018. ISSN 2469-9969. Citado na página 46.
- 101 TATSUMI, Y.; KANEKO, T.; SAITO, R. Conservation law of angular momentum in helicity-dependent raman and rayleigh scattering. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 97, n. 19, maio 2018. ISSN 2469-9969. Citado na página 46.
- 102 CALLISTER, W. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 10. ed. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 49.
- 103 SHI, K.; SMITH, E. R.; SANTISO, E. E.; GUBBINS, K. E. A perspective on the microscopic pressure (stress) tensor: History, current understanding, and future challenges. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 158, n. 4, jan. 2023. Citado na página 46.
- 104 PEREVOSHCHIKOV, A. V.; MAKSIMOV, A. I.; KOVALENKO, N. A.; USPENSKAYA, I. A. Equations of state for a crystalline phase: Contemporary models. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Pleiades Publishing Ltd, v. 96, n. 10, p. 2059–2068, out. 2022. Citado na página 57.
- 105 CHOWDHURY, M. T.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, M. S. Polarization dependence of x-ray absorption spectra in graphene. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 85, n. 11, mar. 2012. ISSN 1550-235X. Citado na página 61.
- 106 MENG, X.; ZHAO, H.; JU, X. Theoretical studies on the proton transfer through water bridges in hydrated glycine cluster. *Commun. Comput. Inf. Sci.*, Springer Berlin Heidelberg, p. 289–296, 2010. Citado na página 63.

- 107 SHARMA, P.; SINGH, D. K.; GUPTA, V.; ASTHANA, B.; MISHRA, P.; SINGH, R. K. Study of hydration of sarcosine, formation of its zwitterion and their different oligomers in aqueous media: A raman spectroscopic and theoretical study. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, Elsevier BV, v. 116, p. 74–83, dez. 2013. Citado na página 63.
- 108 BOLDYREVA, E. V.; DREBUSHCHAK, V. A.; DREBUSHCHAK, T. N.; PAUKOV, I. E.; KOVALEVSKAYA, Y. A.; SHUTOVA, E. S. Polymorphism of glycine, part i. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 73, p. 409–418, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 75.
- 109 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. *Crystal Growth & Design*, American Chemical Society (ACS), v. 5, n. 4, p. 1415–1427, maio 2005. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 87.
- 110 ILCZYSZYN, M.; GODZISZ, D.; ILCZYSZYN, M. Sarcosine–maleic acid (1:1) crystal: structure, ^{13}C NMR and vibrational properties, protonation character. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, Elsevier BV, v. 59, n. 8, p. 1815–1828, jun. 2003. Citado na página 63.
- 111 JOTHY, V. B.; VIJAYAKUMAR, T.; SAJAN, D.; JAYAKUMAR, V. S.; JOE, I. H. Vibrational spectra and ab initio computations of sarcosinium oxalate monohydrate. *Laser Physics*, Pleiades Publishing Ltd, v. 16, n. 8, p. 1242–1252, ago. 2006. Citado na página 63.
- 112 SREEKUMAR, A.; POISSON, L. M.; RAJENDIRAN, T. M.; KHAN, A. P.; CAO, Q.; YU, J.; LAXMAN, B.; MEHRA, R.; LONIGRO, R. J.; LI, Y.; NYATI, M. K.; AHSAN, A.; KALYANA-SUNDARAM, S.; HAN, B.; CAO, X.; BYUN, J.; OMENN, G. S.; GHOSH, D.; PENNATHUR, S.; ALEXANDER, D. C.; BERGER, A.; SHUSTER, J. R.; WEI, J. T.; VARAMBALLY, S.; BEECHER, C.; CHINNAIYAN, A. M. Metabolomic profiles delineate potential role for sarcosine in prostate cancer progression. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 457, n. 7231, p. 910–914, fev. 2009. Citado na página 63.
- 113 STRUYS, E. A.; HEIJBOER, A. C.; MOORSELAAR, J. van; JAKOBS, C.; BLANKENSTEIN, M. A. Serum sarcosine is not a marker for prostate cancer. *Ann. Clin. Biochem.: International Journal of Laboratory Medicine*, SAGE Publications, v. 47, n. 3, p. 282–282, mar. 2010. Citado na página 63.
- 114 DEVAKIRUBAI, I. E.; KUMAR, S. R.; MOSES, S. A.; GUNASEELAN, R. Probing optical (2nd and 3rd order), mechanical and thermal traits of l-arginine hydrochloride monohydrate (LAHCM) NLO crystal for optoelectronics device applications. *Mater. Today: Proc.*, Elsevier BV, v. 50, p. 2802–2807, 2022. Citado na página 63.
- 115 JOHN, J. S.; KUMAR, M. S.; JOY, L. K.; SAJAN, D.; VINITHA, G.; VIJAYAN, N.; JOHN, N. L. Crystal growth, dielectric studies, charge transfer and ionic hydrogen-bonding interactions of l-arginine hydrobromide monohydrate single crystal: A novel third order nonlinear optical material for optoelectronic applications. *Optics & Laser Technology*, Elsevier BV, v. 125, p. 106043, maio 2020. Citado na página 63.

- 116 DEVI, S.; JANANAKUMAR, D. L-valine doped oxalate single crystals for optoelectronic applications. *Chin. J. Phys.*, Elsevier BV, v. 71, p. 159–167, jun. 2021. Citado na página 63.
- 117 SHKIR, M.; MANTHRAMMEL, M. A.; SAYED, M.; ALSHAHRANI, T.; YAHIA, I.; GANESH, V.; ZAHRAN, H.; ALGARNI, H.; ALFAIFY, S. Seed supported solution growth and characterization of l-alanine single crystals for optoelectronics. *J. Cryst. Growth*, Elsevier BV, v. 560-561, p. 126041, abr. 2021. Citado na página 63.
- 118 AARTHI, J.; DHANASEKARAN, P. Growth, structural, optical, thermal and dielectric properties of l-glutamic acid hydrochloride crystal for optoelectronic device applications. *J. Cryst. Growth*, Elsevier BV, v. 506, p. 79–82, jan. 2019. Citado na página 63.
- 119 HELEN, F.; KANCHANA, G. Growth and characterization of metal ions doped l-serine NLO single crystals for optoelectronic applications. *Optik*, Elsevier BV, v. 125, n. 9, p. 2051–2056, maio 2014. Citado na página 63.
- 120 SANTOS, C.; VASCONCELOS, D.; NOGUEIRA, C.; FREIRE, P.; LIMA, J.; LIMA, R.; SANTOS, A. dos; CARVALHO, J.; FILHO, P. F. Elucidating l-tyrosine crystal phase transitions by raman spectroscopy and ab initio calculations. *J. Phys. Chem. Solids*, Elsevier BV, v. 176, p. 111234, maio 2023. Citado na página 63.
- 121 PINHO, E.; FILHO, J. S.; SOUSA, F.; FREIRE, P.; LIMA, J.; SANTOS, A. dos; FILHO, P. Phase transitions of l-histidinium hydrogen oxalate crystal under high pressures investigated by raman spectroscopy. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, Elsevier BV, v. 298, p. 122800, out. 2023. Citado na página 63.
- 122 SANTOS, C.; LIMA, R.; PARAGUASSU, W.; FILHO, J. da S.; SANTOS, A. dos; LIMA, J.; FREIRE, P.; FILHO, P. F. High-pressures study by raman spectroscopy and DFT calculations of l-tyrosine hydrobromide crystal. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, Elsevier BV, v. 263, p. 120142, dez. 2021. Citado na página 63.
- 123 SILVA, R.; CASTRO, A. R. de; FILHO, J. da S.; SOUSA, F. de; PARAGUASSU, W.; FREIRE, P.; FILHO, P. F. Pressure-induced phase transition in glycine maleate crystal. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, Elsevier BV, v. 262, p. 120076, dez. 2021. Citado na página 63.
- 124 LOSEV, E. A.; ZAKHAROV, B. A.; BOLDYREVA, E. V. Polymorphic transformations in glycine co-crystals at low temperature and high pressure: two new examples as a follow-up to a glycine–glutaric acid study. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 18, n. 31, p. 5869–5875, 2016. Citado na página 63.
- 125 BOLDYREVA, E. V.; SOWA, H.; AHSBAHS, H.; GORYAINOV, S. V.; CHERNYSHEV, V. V.; DMITRIEV, V. P.; SEROTKIN, Y. V.; KOLESNIK, E. N.; SHAKHTSHNEIDER, T. P.; IVASHEVSKAYA, S. N.; DREBUSHCHAK, T. N. Pressure-induced phase transitions in organic molecular crystals: a combination of x-ray single-crystal and powder diffraction, raman and IR-spectroscopy. *J. Phys. Conf. Ser.*, IOP Publishing, v. 121, n. 2, p. 022023, jul. 2008. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 64.
- 126 MURLI, C.; SHARMA, S. M.; KARMAKAR, S.; SIKKA, S. -glycine under high pressures: a raman scattering study. *Physica B Condens. Matter*, Elsevier BV, v. 339, n. 1, p. 23–30, nov. 2003. Citado na página 63.

- 127 SABATINI, R.; KÜÇÜKBENLİ, E.; KOLB, B.; THONHAUSER, T.; GIRONCOLI, S. de. Structural evolution of amino acid crystals under stress from a non-empirical density functional. *J. Phys. Condens. Matter*, IOP Publishing, v. 24, n. 42, p. 424209, out. 2012. Citado 5 vezes nas páginas 63, 64, 66, 69 e 112.
- 128 KAPUSTIN, E. A.; MINKOV, V. S.; BOLDYREVA, E. V. Effect of pressure on methylated glycine derivatives: relative roles of hydrogen bonds and steric repulsion of methyl groups. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, v. 70, p. 517–532, 2014. Citado 15 vezes nas páginas 63, 65, 66, 67, 68, 69, 75, 76, 77, 79, 83, 85, 86, 88 e 116.
- 129 MOURA, G.; CARVALHO, J.; SILVA, M.; FILHO, P. F.; SANTOS, A. dos. Structural, vibrational and thermal characterization of phase transformation in l-histidinium bromide monohydrate single crystals. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier BV, v. 165, p. 150–155, set. 2015. Citado na página 64.
- 130 CARVALHO, J.; MOURA, G.; SANTOS, A. D.; LIMA, R.; FREIRE, P.; FILHO, P. F. High pressure raman spectra of monoglycine nitrate single crystal. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, v. 161, p. 109–114, 2016. Citado na página 64.
- 131 PAZ, E.; DIAS, J.; MELO, G.; LODI, T.; CARVALHO, J.; FILHO, P. F.; BARBOZA, M.; PEDROCHI, F.; STEIMACHER, A. Physical, thermal and structural properties of calcium borotellurite glass system. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier BV, v. 178, p. 133–138, ago. 2016. Citado na página 64.
- 132 SANTOS, C. dos; CARVALHO, J.; FILHO, J. da S.; RODRIGUES, J.; LIMA, R.; PINHEIRO, G.; FREIRE, P.; FILHO, P. F. High-pressure raman spectra and dft calculations of l -tyrosine hydrochloride crystal. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier BV, v. 531, p. 35–44, fev. 2018. Citado na página 64.
- 133 JUNIOR, M. F.; PARAGUASSU, W.; SANTOS, A. dos; REMÉDIOS, C. Pressure-induced phase transitions in MBANP crystal: A study by synchrotron radiation x-ray diffraction and raman spectroscopy. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, Elsevier BV, v. 272, p. 120944, maio 2022. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 77.
- 134 ERRANDONEA, D.; MENG, Y.; SOMAYAZULU, M.; HÄUSERMANN, D. Pressure-induced transition in titanium metal: a systematic study of the effects of uniaxial stress. *Physica B Condens. Matter*, Elsevier BV, v. 355, n. 1-4, p. 116–125, jan. 2005. Citado na página 64.
- 135 KLOTZ, S.; CHERVIN, J.-C.; MUNSCH, P.; MARCHAND, G. L. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *J. Phys. D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 42, n. 7, p. 075413, mar. 2009. Citado na página 64.
- 136 WINKLER, B.; MILMAN, V. Density functional theory based calculations for high pressure research. *Z. für Krist. - Cryst. Mater.*, v. 229, 2014. Citado na página 64.
- 137 DÍAZ-ANICHTCHENKO, D.; GRACIA, L.; ERRANDONEA, D. Density-functional study of pressure-induced phase transitions and electronic properties of zn 2 v 2 o 7. *RSC Adv.*, v. 11, p. 10401–10415, 2021. Citado na página 64.

- 138 WILSON, C. J. G.; CERVENKA, T.; WOOD, P. A.; PARSONS, S. Behavior of occupied and void space in molecular crystal structures at high pressure. *Cryst. Growth Des.*, v. 22, p. 2328–2341, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 110.
- 139 RÊGO, F.; MELO, F.; NOGUEIRA, C.; POLIAN, A.; FREIRE, P.; FILHO, P. F.; LIMA, J. High pressure raman scattering of DL-isoleucine crystals and DFT calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 214, p. 207–215, 2019. Citado na página 64.
- 140 SCHATSCHNEIDER, B.; MONACO, S.; TKATCHENKO, A.; LIANG, J. J. Understanding the structure and electronic properties of molecular crystals under pressure: Application of dispersion corrected DFT to oligoacenes. *J. Phys. Chem. A*, v. 117, p. 8323–8331, 2013. Citado na página 64.
- 141 DREGER, Z. A.; TAO, Y.; AVERKIEV, B. B.; GUPTA, Y. M.; KLAPÖTKE, T. M. High-pressure stability of energetic crystal of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate: Raman spectroscopy and DFT calculations. *J. Phys. Chem. B*, v. 119, p. 6836–6847, 2015. Citado na página 64.
- 142 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. <scp>l</scp>-serine anhydrous crystals: Structural, electronic, and optical properties by first-principles calculations, and optical absorption measurement. *Crystal Growth & Design*, American Chemical Society (ACS), v. 13, p. 2793–2802, jun. 2013. Citado 4 vezes nas páginas 64, 70, 71 e 84.
- 143 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.*, v. 140, 2014. Citado na página 64.
- 144 ARAÚJO, R. L.; VASCONCELOS, M. S.; BARBOZA, C. A.; NETO, J. X. L.; ALBUQUERQUE, E. L.; FULCO, U. L. DFT calculations of the structural, electronic, optical and vibrational properties of anhydrous orthorhombic l-threonine crystals. *Comput. Theor. Chem.*, Elsevier BV, v. 1170, p. 112621, dez. 2019. Citado 4 vezes nas páginas 64, 84, 88 e 89.
- 145 GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCCIONI, M.; DABO, I.; CORSO, A. D.; GIRONCOLI, S. de; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A. P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Condens. Matter Phys.*, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 65, 85 e 110.
- 146 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 78, n. 7, p. 1396–1396, fev. 1997. Citado na página 65.

- 147 PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; CSONKA, G. I.; VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E.; CONSTANTIN, L. A.; ZHOU, X.; BURKE, K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 100, n. 13, abr. 2008. Citado na página 65.
- 148 PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; CSONKA, G. I.; VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E.; CONSTANTIN, L. A.; ZHOU, X.; BURKE, K. Erratum: Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces [phys. rev. lett.b100/b, 136406 (2008)]. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 102, n. 3, jan. 2009. Citado na página 65.
- 149 GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.*, Wiley, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, mar. 2011. Citado 3 vezes nas páginas 65, 85 e 110.
- 150 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society (APS), v. 13, n. 12, p. 5188–5192, jun. 1976. Citado na página 65.
- 151 MORGAN, W. S.; JORGENSEN, J. J.; HESS, B. C.; HART, G. L. Efficiency of generalized regular k-point grids. *Computational Materials Science*, Elsevier BV, v. 153, p. 424–430, out. 2018. Citado na página 65.
- 152 ANGEL, R. Eosfit version 5.2,(2002) virginia tech. *Blackburg, VA, USA*, 2002. Citado na página 65.
- 153 CONTRERAS-GARCÍA, J.; JOHNSON, E. R.; KEINAN, S.; CHAUDRET, R.; PIQUEMAL, J.-P.; BERATAN, D. N.; YANG, W. Nciplot: A program for plotting noncovalent interaction regions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 3, p. 625–632, jan. 2011. ISSN 1549-9626. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 71.
- 154 LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.*, Wiley, v. 33, n. 5, p. 580–592, dez. 2011. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 72.
- 155 HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.*, Elsevier BV, v. 14, n. 1, p. 33–38, fev. 1996. Citado 3 vezes nas páginas 66, 72 e 111.
- 156 CAETANO, E. W.; SILVA, J. B.; BRUNO, C. H.; ALBUQUERQUE, E. L.; SILVA, B. P. e; SANTOS, R. C. dos; TEIXEIRA, A. M.; FREIRE, V. N. Investigating the molecular crystals of L-Alanine, DL-Alanine, β -Alanine, and Alanine hydrogen chloride: Experimental and DFT analysis of structural and optoelectronic properties. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier BV, v. 1300, p. 137228, mar. 2024. ISSN 0022-2860. Citado 5 vezes nas páginas 66, 71, 109, 114 e 115.
- 157 HYLDGAARD, P.; JIAO, Y.; SHUKLA, V. Screening nature of the van der waals density functional method: a review and analysis of the many-body physics foundation. *J. Phys. Condens. Matter*, IOP Publishing, v. 32, n. 39, p. 393001, jun. 2020. Citado na página 66.

- 158 GILLI, G.; BELLUCCI, F.; FERRETTI, V.; BERTOLASI, V. Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the .beta.-diketone fragment. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 111, n. 3, p. 1023–1028, fev. 1989. ISSN 1520-5126. Citado na página 67.
- 159 LU, L.-Y.; WEI, D.-Q.; CHEN, X.-R.; LIAN, D.; JI, G.-F.; ZHANG, Q.-M.; GONG, Z.-Z. The first principle studies of the structural and vibrational properties of solid -HMX under compression. *Mol. Phys.*, Informa UK Limited, v. 106, n. 21, p. 2569–2580, nov. 2008. Citado na página 69.
- 160 SILINSH, E. A. *Organic molecular crystals: their electronic states*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 16. Citado na página 69.
- 161 EBERHEIM, K.; DUES, C.; ATTACCALITE, C.; MÜLLER, M. J.; SCHWAN, S.; MOLLENHAUER, D.; CHATTERJEE, S.; SANNA, S. Tetraphenyl tetrel molecules and molecular crystals: From structural properties to nonlinear optics. *J. Phys. Chem. C*, v. 126, p. 3713–3726, 2022. Citado na página 69.
- 162 ANDRADE-FILHO, T.; FERREIRA, F. F.; ALVES, W. A.; ROCHA, A. R. The effects of water molecules on the electronic and structural properties of peptide nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 15, p. 7555, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 117.
- 163 FREITAS, H. A. de S.; NETO, A. M. C.; SOUSA, F. F. de; AMORIM, R. G.; GESTER, R.; STOYANOV, S. R.; ROCHA, A. R.; ANDRADE-FILHO, T. Hydration-dependent band gap tunability of self-assembled phenylalanyl tryptophan nanotubes. *Physica E*, v. 134, p. 114910, 2021. Citado na página 69.
- 164 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.*, AIP Publishing, v. 140, n. 12, p. 124511, mar 2014. Citado 4 vezes nas páginas 69, 70, 71 e 74.
- 165 BENYAHLOU, Z. D.; BAARA, F. T.; YAHIAOUI, S.; MEGROUSS, Y.; BOUKABCHA, N.; DJAFRI, A.; CHOUAIIH, A.; HATZIDIMITRIOU, A. Synthesis, crystal structure, hirshfeld surface, energy framework, NCI-RDG, theoretical calculations and molecular docking of (z)4, 4'-bis[-3-n-ethyl-2-n'-(phenylimino) thiazolidin-4-one] methane. *J. Mol. Struct.*, Elsevier BV, v. 1277, p. 134781, abr. 2023. Citado na página 71.
- 166 SAIKIA, J.; DEVI, T.; KARLO, T. A combined spectroscopic and quantum chemical approach to study the molecular interaction between anti-inflammatory drug hydrocortisone and amino acid l-phenylalanine. *J. Mol. Struct.*, Elsevier BV, v. 1286, p. 135546, ago. 2023. Citado na página 72.
- 167 SOUMYA, S.; JOE, I. H. A combined experimental and quantum chemical study on molecular structure, spectroscopic properties and biological activity of anti-inflammatory glucocorticosteroid drug, dexamethasone. *J. Mol. Struct.*, Elsevier BV, v. 1245, p. 130999, dez. 2021. Citado na página 72.
- 168 KAPUSTIN, E. A.; MINKOV, V. S.; BOLDYREVA, E. V. Sarcosine and betaine crystals upon cooling: structural motifs unstable at high pressure become stable at low

temperatures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 17, n. 5, p. 3534–3543, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 75, 79 e 83.

169 FEDOROV, A. Y.; RYCHKOV, D. A.; LOSEV, E. A.; ZAKHAROV, B. A.; STARE, J.; BOLDYREVA, E. V. Effect of pressure on two polymorphs of tolazamide: why no interconversion? *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 19, n. 16, p. 2243–2252, 2017. Citado na página 77.

170 PRASANNA, R.; GOLD-PARKER, A.; LEIJTENS, T.; CONINGS, B.; BABAYIGIT, A.; BOYEN, H. G.; TONEY, M. F.; MCGEHEE, M. D. Band gap tuning via lattice contraction and octahedral tilting in perovskite materials for photovoltaics. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 139, p. 11117–11124, 2017. Citado na página 79.

171 HUANG, Y.; WANG, Y.; MA, Z.; WANG, F. Pressure-induced band structure evolution of halide perovskites: A first-principles atomic and electronic structure study. *J. Phys. Chem. C*, v. 123, p. 739, 2018. Citado na página 79.

172 FRANKEN, P. A.; HILL, A. E.; PETERS, C. W.; WEINREICH, G. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 7, n. 4, p. 118–119, ago. 1961. ISSN 0031-9007. Citado na página 81.

173 ZU, R.; WANG, B.; HE, J.; WANG, J.-J.; WEBER, L.; CHEN, L.-Q.; GOPALAN, V. Analytical and numerical modeling of optical second harmonic generation in anisotropic crystals using shaarp package. *npj Comput. Mater.*, v. 8, 2022. Citado na página 81.

174 LAKHERA, S.; RANA, M.; DEVLAL, K. Theoretical study on spectral and optical properties of essential amino acids: a comparative study. *Optical and Quantum Electronics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 54, n. 11, set. 2022. ISSN 1572-817X. Citado na página 82.

175 AISHWARYA, P.; ILANGO, E.; RAMALINGAM, G.; VETRIVELAN, V. Crystal growth, structural, optical, thermal, dielectric, mechanical and nlo studies of l-tyrosine zinc carbonate single crystals. *Mater. Today Proc.*, v. 49, p. 2574–2579, 2022. Citado na página 82.

176 REIS, I. F. S.; VIANA, J. R.; NETO, J. G. de O.; STOYANOV, S. R.; CARNEIRO, J. W. de M.; LAGE, M. R.; SANTOS, A. O. dos. Synthesis, characterization, and thermal and computational investigations of the l-histidine bis(fluoride) crystal. *J. Mol. Model.*, v. 28, p. 222, 2022. Citado na página 82.

177 MIDGLEY, P. A.; DUNIN-BORKOWSKI, R. E. Electron tomography and holography in materials science. *Nature Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 8, n. 4, p. 271–280, abr. 2009. ISSN 1476-4660. Citado na página 82.

178 LAKHERA, S.; DEVLAL, K.; RANA, M.; DHULIYA, V. Quantum mechanical study of three aromatic bioactive fatty alcohol compounds with nonlinear optical and potential light harvesting properties. *Optical Materials*, Elsevier BV, v. 129, p. 112476, jul. 2022. ISSN 0925-3467. Citado na página 82.

179 LAKHERA, S.; DEVLAL, K.; RANA, M.; CELIK, I. Study of nonlinear optical responses of phytochemicals of clitoria ternatea by quantum mechanical approach and investigation of their anti-alzheimer activity with in silico approach. *Structural Chemistry*,

Springer Science and Business Media LLC, v. 34, n. 2, p. 439–454, jun. 2022. ISSN 1572-9001. Citado na página 82.

180 LAKHERA, S.; RANA, M.; DEVLAL, K.; CELIK, I.; YADAV, R. A comprehensive exploration of pharmacological properties, bioactivities and inhibitory potentiality of luteolin from *tridax procumbens* as anticancer drug by in-silico approach. *Structural Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 33, n. 3, p. 703–719, jan. 2022. ISSN 1572-9001. Citado na página 82.

181 LAKHERA, S.; DEVLAL, K.; GHOSH, A.; CHOWDHURY, P.; RANA, M. Modelling the dft structural and reactivity study of feverfew and evaluation of its potential antiviral activity against covid-19 using molecular docking and md simulations. *Chemical Papers*, Springer Science and Business Media LLC, v. 76, n. 5, p. 2759–2776, jan. 2022. ISSN 2585-7290. Citado na página 82.

182 NETO, J. G. O.; VIANA, J. R.; LOPES, J. B. O.; LIMA, A. D. S. G.; SOUSA, M. L.; LAGE, M. R.; STOYANOV, S. R.; LANG, R.; SANTOS, A. O. Crystal growth, crystal structure determination, and computational studies of a new mixed $(\text{nh}_4)_2\text{mn}_1\text{-xzn}_x(\text{so}_4)_2(\text{h}_2\text{o})_6$ tutton salt. *Journal of Molecular Modeling*, Springer Science and Business Media LLC, v. 28, n. 11, out. 2022. ISSN 0948-5023. Citado na página 82.

183 KOOLYANKAL, N.; SREEDHARAN, R.; RAVI, S.; RAVINDRAN, R. K.; KRISHNANKUTTY, M. K. T. Experimental and computational studies on optical properties of a promising n-benzylideneaniline derivative for non-linear optical applications. *Zeitschrift für Naturforschung A*, Walter de Gruyter GmbH, v. 75, n. 6, p. 557–573, maio 2020. ISSN 0932-0784. Citado na página 82.

184 SHKIR, M.; MUHAMMAD, S.; ALFAIFY, S.; IRFAN, A.; YAHIA, I. A dual approach to study the electro-optical properties of a noncentrosymmetric l-asparagine monohydrate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 137, p. 432–441, 2015. Citado na página 82.

185 MEI, A.; LUO, X. The structural, electronic and optical properties of -glycine under pressure: a first principles study. *RSC Adv.*, v. 9, p. 3877–3883, 2019. Citado na página 82.

186 BOCKOVÁ, J.; JONES, N. C.; TOPIN, J.; HOFFMANN, S. V.; MEINERT, C. Uncovering the chiral bias of meteoritic isovaline through asymmetric photochemistry. *Nature Comm.*, v. 14, p. 3381, 2023. Citado na página 82.

187 LI, J.; LONG, Y.; YANG, F.; WANG, X. Degradable piezoelectric biomaterials for wearable and implantable bioelectronics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Elsevier BV, v. 24, n. 1, p. 100806, fev. 2020. ISSN 1359-0286. Citado na página 82.

188 GÜNAY, N.; PIR, H.; AVCI, D.; ATALAY, Y. NLO and NBO analysis of sarcosine-maleic acid by using HF and b3lyp calculations. *J. Chem.*, Hindawi Limited, v. 2013, p. 1–16, 2013. Citado na página 83.

189 SHOBHANA, E.; KANNAN, R.; KESAVASAMY, R.; BABU, B.; THIRUMOORTHY, P. Growth and characterization of sarcosine single crystal for nonlinear optical applications. In: *PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED*

MATERIALS: ICAM 2019. [S.l.]: AIP Publishing, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 83, 90 e 92.

190 FLECK, M.; GHAZARYAN, V.; PETROSYAN, A. Hexafluorosilicates of sarcosine. *Solid State Sciences*, Elsevier BV, v. 14, n. 7, p. 952–963, jul. 2012. ISSN 1293-2558. Citado na página 83.

191 FLECK, M.; GHAZARYAN, V. V.; PETROSYAN, A. M. Diaquaiodidotetrasarcosinepotassium: an overview of sarcosine metal halogenide structures. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, v. 69, n. 1, p. 11–16, dez. 2012. ISSN 0108-2701. Citado na página 83.

192 GHAZARYAN, V.; FLECK, M.; PETROSYAN, A. Sarcosine sarcosinium tetrafluoroborate and sarcosine sarcosinium perchlorate: Synthesis, structure and vibrational spectra. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier BV, v. 1021, p. 130–137, ago. 2012. ISSN 0022-2860. Citado na página 83.

193 FLECK, M.; GHAZARYAN, V.; PETROSYAN, A. Two forms of sarcosine sarcosinium hydrogen l-tartrate. *Journal of Molecular Structure*, v. 1045, p. 95–103, 2013. Citado na página 83.

194 GHAZARYAN, V.; FLECK, M.; PETROSYAN, A. Iodides of sarcosine. *J. Mol. Struct.*, v. 1032, p. 35–40, jan. 2013. Citado na página 83.

195 KRIPAL, R.; SINGH, M. Epr, optical and modeling of mn²⁺ doped sarcosinium oxalate monohydrate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 135, p. 865–870, 2015. Citado na página 83.

196 PETROSYAN, A.; GHAZARYAN, V.; GIESTER, G.; FLECK, M. Sarcosine sarcosinium trifluoroacetate. *Journal of Molecular Structure*, v. 1115, p. 117–123, 2016. Citado na página 83.

197 GIESTER, G.; GHAZARYAN, V.; FLECK, M.; THAMOTHARAN, S.; PERCINO, M.; PETROSYAN, A. Mixed salt of sarcosine containing dimeric undecafluoridodialuminate anion and fluoride ion. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 209, p. 73–78, 2018. Citado na página 83.

198 KAMARAJ, C.; PASUPATHI, G. Growth and characterization of a semi-organic nonlinear optical single crystal: sarcosine barium chloride. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 33, n. 7, p. 3501–3513, 2022. ISSN 1573-482X. Citado na página 83.

199 CHAUDHARI, A.; SAHU, P. K.; LEE, S.-L. Hydrogen bonding interaction in sarcosine-water complex using ab initio and DFT method. *Int. J. Quantum Chem.*, Wiley, v. 101, n. 1, p. 97–103, out. 2004. Citado na página 83.

200 FAKHERA, F.; HOSSAIN, K.; KHANOM, S.; HOSSAIN, M. K.; AHMED, F. Effect of pressure in tuning the physical properties of max phase zr₂an (a = in, ga): A dft scheme. *Results in Physics*, Elsevier BV, v. 53, p. 106912, out. 2023. ISSN 2211-3797. Citado na página 83.

201 SATO, O. Dynamic molecular crystals with switchable physical properties. *Nature Chemistry*, v. 8, p. 644–656, 2016. Citado na página 83.

- 202 WANG, S.; ZHANG, J.; LUO, D.; GU, F.; TANG, D.; DONG, Z.; TAN, G.; QUE, W.; ZHANG, T.; LI, S.; KONG, L. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 41, p. 20–54, 2013. Citado na página 83.
- 203 ALI, M. L.; ALAM, M. K.; KHAN, M.; NOBIN, M. N. M.; ISLAM, N.; FARUK, U.; RAHAMAN, M. Z. Pressure-dependent structural, electronic, optical, and mechanical properties of superconductor CeRh_2As_2 : *A first – principles study*. *Physica B: Condensed Matter*, v. 668, p. 415224, 2023. Citado na página 83.
- 204 KAR, T. Amino acids-precursors for synthesizing nonlinear optical materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 58, p. 74–83, 2012. Citado na página 83.
- 205 LI, H.; LIU, J.; SHENG, T.; LI, J.; ZHANG, D.; JIANG, Y. All-sic fiber-optic sensor for pressure and temperature dual-mode sensing in harsh environments. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 373, p. 115388, 2024. Citado na página 83.
- 206 MOURA, G. M. de; LAGE, M. R.; SANTOS, A. O. dos; GESTER, R.; STOYANOV, S. R.; ANDRADE-FILHO, T. A dft study of the effect of hydrostatic pressure on the structure and electronic properties of sarcosine crystal. *submitted*, 2024. Citado 11 vezes nas páginas 84, 85, 86, 87, 88, 90, 94, 96, 106, 110 e 112.
- 207 ZAKHAROV, B. A.; BOLDYREVA, E. V. High pressure: a complementary tool for probing solid-state processes. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 21, p. 10–22, 2019. Citado na página 84.
- 208 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865, 1996. Citado 3 vezes nas páginas 84, 110 e 201.
- 209 DOVESI, R.; ERBA, A.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; CIVALLERI, B.; MASCHIO, L.; RÉRAT, M.; CASASSA, S.; BAIMA, J.; SALUSTRO, S.; KIRTMAN, B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with crystal. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 8, p. 1, mar. 2018. Citado na página 85.
- 210 OLIVEIRA, D. V.; LAUN, J.; PEINTINGER, M. F.; BREDOW, T. Bsse-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *Journal of Computational Chemistry*, v. 40, p. 2364–2376, 2019. Citado na página 85.
- 211 IIKURA, H.; TSUNEDA, T.; YANAI, T.; HIRAO, K. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 115, p. 3540–3544, 2001. Citado na página 85.
- 212 TOULOUSE, J.; SAVIN, A.; FLAD, H. Short-range exchange-correlation energy of a uniform electron gas with modified electron–electron interaction. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 100, p. 1047–1056, 2004. Citado na página 85.
- 213 GERBER, I. C.; ÁNGYÁN, J. G. London dispersion forces by range-separated hybrid density functional with second order perturbational corrections: The case of rare gas complexes. *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, p. 044103, jan. 2007. Citado na página 85.

- 214 RADHAKRISHNAN, T. P. Molecular structure, symmetry, and shape as design elements in the fabrication of molecular crystals for second harmonic generation and the role of molecules-in-materials. *Accounts of Chemical Research*, v. 41, n. 3, p. 367–376, fev. 2008. ISSN 1520-4898. Citado na página 86.
- 215 HARA, S.; HOUJOU, H.; YOSHIKAWA, I.; ARAKI, K. Relation between crystal packing and optical anisotropy for schiff base-nickel complexes that form various ladder-like hydrogen-bonding networks. *Crystal Growth & Design*, v. 11, p. 5113–5121, 2011. Citado na página 87.
- 216 VERMA, U. P.; SINGH, P.; JENSEN, P. A study of the electronic, optical and thermal properties for $\text{ZnAl}_{2/3}\text{S}_{4/3}$ using the FP-LAPW method. *Phys. Status Solidi B Basic Res.*, v. 248, p. 1682, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 88 e 89.
- 217 KHAN, I.; ULLAH, A.; RAHMAN, N.; HUSAIN, M.; TIRTH, V.; SOHAIL, M. First principle study of structural and optoelectronic properties of znlix_3 ($x = \text{cl}$ or f) perovskites. *Results in Physics*, v. 66, p. 108019, 2024. Citado na página 89.
- 218 FONASH, S. J. *Solar Cell Device Physics*. [S.l.]: Elsevier, 1981. Citado na página 89.
- 219 YANG, T.; TENG, B.; HAN, S.; LI, M.; XU, Z.; LI, Y.; LIU, Y.; LUO, J.; SUN, Z. Structural phase transition and dielectric anisotropy properties of a lead-free organic–inorganic hybrid. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 6, n. 7, p. 1761–1766, 2019. ISSN 2052-1553. Citado na página 89.
- 220 HELAL, M.; ISLAM, A. F. U.; LITON, M.; KAMRUZZAMAN, M. Hydrostatic pressure dependent structural, elastic, vibrational, electronic, and optoelectronic properties of superconducting BaCuO_3 : A DFT insight. *J. Phys. Chem. Solids*, Elsevier BV, v. 161, p. 110452, fev. 2022. Citado na página 90.
- 221 PAN, Y.; ZHENG, T.; GAO, F.; QI, L.; GAO, W.; ZHANG, J.; LI, L.; AN, K.; GU, H.; CHEN, H. High-performance photoinduced tunneling self-driven photodetector for polarized imaging and polarization-coded optical communication based on broken-gap $\text{reSe}_2/\text{SnSe}_2$ van der waals heterojunction. *Small*, v. 20, 2024. Citado na página 90.
- 222 GOUMRI-SAID, S.; SHAH, M. A.; AZAM, S.; IRFAN, M.; KANOUN, M. B. Investigation of electronic and optical properties of the ternary chalcogenides for optoelectronic applications: A TB-mBJ DFT study. *Curr. Appl. Phys.*, Elsevier BV, v. 49, p. 151–157, maio 2023. Citado na página 91.
- 223 IQBAL, M. W.; ASGHAR, M.; NOOR, N. A.; ULLAH, H.; ZAHID, T.; AFTAB, S.; MAHMOOD, A. Analysis of ternary AlGa_2 ($x = \text{as, sb}$) compounds for opto-electronic and renewable energy devices using density functional theory. *Physica Scripta*, v. 96, p. 125706, 2021. Citado na página 95.
- 224 HUANG, L.-Y.; AI, Q.; RISKÓ, C. The role of crystal packing on the optical response of trialkyltetraethynyl acenes. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 157, n. 8, 2022. ISSN 1089-7690. Citado na página 96.
- 225 SOHMA, S.; TAKAHASHI, H.; TANIUCHI, T.; ITO, H. Organic nonlinear optical crystal dast growth and its device applications. *Chemical Physics*, v. 245, p. 359–364, 1999. Citado na página 99.

- 226 FEI, Z.; BOUFFLET, P.; WOOD, S.; WADE, J.; MORIARTY, J.; GANN, E.; RATCLIFF, E. L.; MCNEILL, C. R.; SIRRINGHAUS, H.; KIM, J.-S.; HEENEY, M. Influence of backbone fluorination in regioregular poly(3-alkyl-4-fluoro)thiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, p. 6866–6879, 2015. Citado na página 99.
- 227 DANNENBERG, J. J. An introduction to hydrogen bonding by george a. jeffrey (university of pittsburgh). oxford university press: new york and oxford. 1997. ix + 303 pp. 60.00.*isbn*0 – 19 – 509549 – 9. *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, p. 5604–5604, 1998. Citado na página 99.
- 228 YASEEN, M.; BUTT, M. K.; ASHFAQ, A.; IQBAL, J.; ALMONEEF, M. M.; IQBAL, M.; MURTAZA, A.; LAREF, A. Phase transition and thermoelectric properties of cubic KNbO₃ under pressure: DFT approach. *J. Mater. Res. Techn.*, v. 11, p. 2106, 2021. Citado na página 100.
- 229 CIFTCI, Y. O.; ALP, I. O. The pressure effect on optoelectronic and mechanical properties of chalcopyrite BeSiN₂. *Mater. Today Comm.*, v. 24, p. 101263, 2020. Citado na página 102.
- 230 YU, H.; PENG, Y.; YANG, Y.; LI, Z.-Y. Plasmon-enhanced light–matter interactions and applications. *npj Computational Materials*, v. 5, p. 45, 2019. Citado na página 102.
- 231 ISLAM, R.; HOSSAIN, M. M.; ALI, M. A.; UDDIN, M. M.; NAQIB, S. H. Metallic boro-carbides of a_{sub}2/b_{sub}BC (a = ti, zr, hf and w): a comprehensive theoretical study for thermo-mechanical and optoelectronic applications. *RSC Advances*, v. 12, p. 32994–33007, 2022. Citado na página 104.
- 232 LIU, J. gang; UEDA, M. High refractive index polymers: fundamental research and practical applications. *J. Mater. Chem.*, v. 19, p. 8907, 2009. Citado na página 104.
- 233 CHANDRASEKAR, R. Mechanophotonics—mechanical micromanipulation of single-crystals toward organic photonic integrated circuits. *Small*, v. 17, 2021. Citado na página 106.
- 234 CATAACCHIO, M.; CAPUTO, M.; SARCINA, L.; SCANDURRA, C.; TRICASE, A.; MARCHIANÒ, V.; MACCHIA, E.; BOLLELLA, P.; TORSI, L. Spiers memorial lecture: Challenges and prospects in organic photonics and electronics. *Faraday Discussions*, v. 250, p. 9–42, 2024. Citado na página 106.
- 235 LU, K.; LI, L.; JIANG, S.; CHEN, X.; CHANG, Q.; SHI, Y.; LI, Y. Advanced bioinspired organic sensors for future-oriented intelligent applications. *Advanced Sensor Research*, v. 2, fev. 2023. Citado na página 106.
- 236 TUMANOV, N. A.; BOLDYREVA, E. V. X-ray diffraction and raman study of DL–alanine at high pressure: revision of phase transitions. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 68, n. 4, p. 412–423, jul. 2012. Citado 7 vezes nas páginas 109, 112, 114, 115, 116, 121 e 122.
- 237 DHAS, S. M. B.; NATARAJAN, S. Growth and characterization of DL–alanine — a new nlo material from the amino acid family. *Materials Letters*, Elsevier BV, v. 62, n. 17–18, p. 2633–2636, jun. 2008. Citado 2 vezes nas páginas 109 e 115.

- 238 ZHAO, M.; CAO, J.; XU, J.; XIA, W.; XU, X.; ZHANG, R.; MA, P.; MA, C. Structural transformation of methyl urotropine perchlorate under high pressure. *Journal of Molecular Modeling*, v. 28, 2022. Citado na página 110.
- 239 MOURA, G. M. de; LAGE, M. R.; SANTOS, A.; GESTER, R.; STOYANOV, S. R.; ANDRADE-FILHO, T. A dft study of the effect of hydrostatic pressure on the structure and electronic properties of sarcosine crystal. *Journal of Molecular Modeling*, Springer Science and Business Media LLC, v. 30, n. 11, out. 2024. Citado 2 vezes nas páginas 110 e 116.
- 240 SPACKMAN, P. R.; TURNER, M. J.; MCKINNON, J. J.; WOLFF, S. K.; GRIMWOOD, D. J.; JAYATILAKA, D.; SPACKMAN, M. A. Crystalexplorer: a program for hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 54, n. 3, p. 1006–1011, abr. 2021. Citado na página 111.
- 241 KOKALJ, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, v. 28, p. 155–168, 2003. Citado na página 111.
- 242 LEVY, H. A.; COREY, R. B. The crystal structure of dl-alanine. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 63, n. 8, p. 2095–2108, ago. 1941. Citado na página 114.
- 243 GÖRBITZ, C. H. Hydrogen-bond distances and angles in the structures of amino acids and peptides. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, International Union of Crystallography (IUCr), n. 4, p. 390–395, ago. 1989. Citado na página 114.
- 244 BALDEZ, T.; REMÉDIOS, C.; MENEZES, A. de; SANTOS, A. dos; SOUSA, F. de. New structural phases of [bis(l-alaninato) diaqua] nickel(ii) dihydrate crystal. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier BV, v. 214, p. 294–301, maio 2019. Citado na página 114.
- 245 BELO, E. d. A. *Espectroscopia vibracional em cristais de D-alanina e DL-alanina sob condições extremas*. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, 2013. Citado na página 114.
- 246 TUMANOV, N. A.; BOLDYREVA, E. V.; KOLESOV, B. A.; KURNOSOV, A. V.; CABRERA, R. Q. Pressure-induced phase transitions in L-alanine, revisited. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, International Union of Crystallography (IUCr), n. 4, p. 458–471, jul. 2010. Citado na página 114.
- 247 FEDOROV, I. A.; NGUYEN, C. V.; PROSEKOV, A. Y. Study of the elastic properties of the energetic molecular crystals using density functionals with van der waals corrections. *ACS Omega*, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 1, p. 642–648, dez. 2020. Citado na página 115.
- 248 AWAD, W. M.; DAVIES, D. W.; KITAGAWA, D.; HALABI, J. M.; AL-HANDAWI, M. B.; TAHIR, I.; TONG, F.; CAMPILLO-ALVARADO, G.; SHTUKENBERG, A. G.; ALKHIDIR, T.; HAGIWARA, Y.; ALMEHAIRBI, M.; LAN, L.; HASEBE, S.; KAROTHU, D. P.; MOHAMED, S.; KOSHIMA, H.; KOBATAKE, S.; DIAO, Y.; CHANDRASEKAR, R.; ZHANG, H.; SUN, C. C.; BARDEEN, C.; AL-KAYSI, R. O.;

KAHR, B.; NAUMOV, P. Mechanical properties and peculiarities of molecular crystals. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 52, n. 9, p. 3098–3169, 2023. Citado na página 115.

249 LI, J.; CARLOS, C.; ZHOU, H.; SUI, J.; WANG, Y.; SILVA-PEDRAZA, Z.; YANG, F.; DONG, Y.; ZHANG, Z.; HACKER, T. A.; LIU, B.; MAO, Y.; WANG, X. Stretchable piezoelectric biocrystal thin films. *Nature Communications*, v. 14, 2023. Citado na página 115.

250 BOEYENS, J. C.; OGILVIE, J. F. *Models, mysteries, and magic of molecules*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007. Citado na página 117.

251 ANDRADE-FILHO, T.; MARTINS, T. C.; FERREIRA, F. F.; ALVES, W. A.; ROCHA, A. R. Water-driven stabilization of diphenylalanine nanotube structures. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 135, jul. 2016. Citado na página 117.

252 FREITAS, H. A. de S.; NETO, A. M. C.; SOUSA, F. F. de; AMORIM, R. G.; GESTER, R.; STOYANOV, S. R.; ROCHA, A. R.; ANDRADE-FILHO, T. Hydration-dependent band gap tunability of self-assembled phenylalanyl tryptophan nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 134, p. 114910, 2021. Citado na página 117.

253 ROZA, A. O. de la; DILABIO, G. A. *Non-covalent interactions in quantum chemistry and physics: theory and applications*. [S.l.]: Elsevier, 2017. Citado na página 118.

254 MANJÓN, F. J.; ERRANDONEA, D. Pressure-induced structural phase transitions in materials and earth sciences. *physica status solidi (b)*, Wiley, v. 246, n. 1, p. 9–31, dez. 2008. Citado na página 118.

255 ZUREK, E.; GROCHALA, W. Predicting crystal structures and properties of matter under extreme conditions via quantum mechanics: the pressure is on. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 17, n. 5, p. 2917–2934, 2015. ISSN 1463-9084. Citado na página 118.

256 VENGATESH, G.; VINUSHYA, N.; JEYAPRAKASH, G.; MOHINI, A.; MONDAL, P.; REDDY, R.; SHRIRAM, Z. O. Crystal structures, nci-rdg, hirshfeld surface and energy framework analysis of tetra aryl substitute bispidine and oxaquinuclidine core containing derivatives: A potential covid-19 drug candidate. *Journal of Molecular Structure*, v. 1321, p. 140202, fev. 2025. Citado na página 118.

257 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, Wiley, v. 389, n. 20, p. 457–484, jan. 1927. ISSN 1521-3889. Citado na página 184.

258 KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics, 5th edn Wiley*. [S.l.]: John Wiley & Sons; 5th Revised edition edition, 1976. Citado na página 186.

259 PAULI, W. Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren. *Zeitschrift für Physik*, Springer Science and Business Media LLC, v. 31, n. 1, p. 765–783, fev. 1925. ISSN 0044-3328. Citado na página 186.

260 SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 34, n. 10, p. 1293–1322, nov. 1929. ISSN 0031-899X. Citado na página 186.

- 261 HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press (CUP), v. 24, n. 1, p. 111–132, jan. 1928. ISSN 1469-8064. Citado na página 188.
- 262 KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure. *The journal of physical chemistry*, ACS Publications, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, 1996. Citado na página 188.
- 263 JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2021. Citado na página 189.
- 264 SLATER, J. C. Note on hartree's method. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 35, n. 2, p. 210–211, jan. 1930. ISSN 0031-899X. Citado na página 190.
- 265 GELL-MANN, M.; BRUECKNER, K. A. Correlation energy of an electron gas at high density. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 106, n. 2, p. 364–368, abr. 1957. ISSN 0031-899X. Citado na página 200.
- 266 CARR, W. J.; COLDWELL-HORSFALL, R. A.; FEIN, A. E. Anharmonic contribution to the energy of a dilute electron gas—interpolation for the correlation energy. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 124, n. 3, p. 747–752, nov. 1961. ISSN 0031-899X. Citado na página 200.
- 267 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 45, n. 7, p. 566–569, ago. 1980. ISSN 0031-9007. Citado na página 200.
- 268 LIEB, E. H.; OXFORD, S. Improved lower bound on the indirect coulomb energy. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley, v. 19, n. 3, p. 427–439, mar. 1981. ISSN 1097-461X. Citado na página 201.
- 269 SHAM, L. J.; SCHLÜTER, M. Density-functional theory of the energy gap. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 51, n. 20, p. 1888–1891, nov. 1983. ISSN 0031-9007. Citado na página 202.
- 270 SHAM, L. J.; SCHLÜTER, M. Density-functional theory of the band gap. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 32, n. 6, p. 3883–3889, set. 1985. ISSN 0163-1829. Citado na página 202.
- 271 PERDEW, J. P.; LEVY, M. Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuities. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 51, n. 20, p. 1884–1887, nov. 1983. ISSN 0031-9007. Citado na página 202.
- 272 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, abr. 1993. ISSN 1089-7690. Citado na página 203.
- 273 STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 98, n. 45, p. 11623–11627, nov. 1994. ISSN 1541-5740. Citado na página 203.

- 274 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, American Physical Society (APS), v. 38, n. 6, p. 3098–3100, set. 1988. ISSN 0556-2791. Citado na página 203.
- 275 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*, American Physical Society (APS), v. 37, n. 2, p. 785–789, jan. 1988. ISSN 0163-1829. Citado na página 203.
- 276 PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, dez. 1996. ISSN 1089-7690. Citado na página 203.
- 277 ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, abr. 1999. ISSN 1089-7690. Citado na página 203.
- 278 BARDEEN, J. Theory of the work function. ii. the surface double layer. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 49, n. 9, p. 653–663, maio 1936. ISSN 0031-899X. Citado na página 203.
- 279 EWALD, P. P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, Wiley, v. 369, n. 3, p. 253–287, jan. 1921. ISSN 1521-3889. Citado na página 203.
- 280 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, maio 2003. ISSN 1089-7690. Citado na página 204.
- 281 ASHCROFT, N. Electron-ion pseudopotentials in metals. *Physics Letters*, Elsevier BV, v. 23, n. 1, p. 48–50, out. 1966. ISSN 0031-9163. Citado na página 206.
- 282 HEINE, V.; ABARENKOV, I. A new method for the electronic structure of metals. *Philosophical Magazine*, Informa UK Limited, v. 9, n. 99, p. 451–465, mar. 1964. ISSN 0031-8086. Citado na página 206.
- 283 PICKETT, W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, Elsevier BV, v. 9, n. 3, p. 115–197, abr. 1989. ISSN 0167-7977. Citado na página 208.

APÊNDICE A . Efeitos da Pressão
Hidrostática nas Propriedades Estruturais,
Eletrônicas e Ópticas do Cristal de Sarcosina a
partir de Cálculos de DFT - Informações
Suplementares

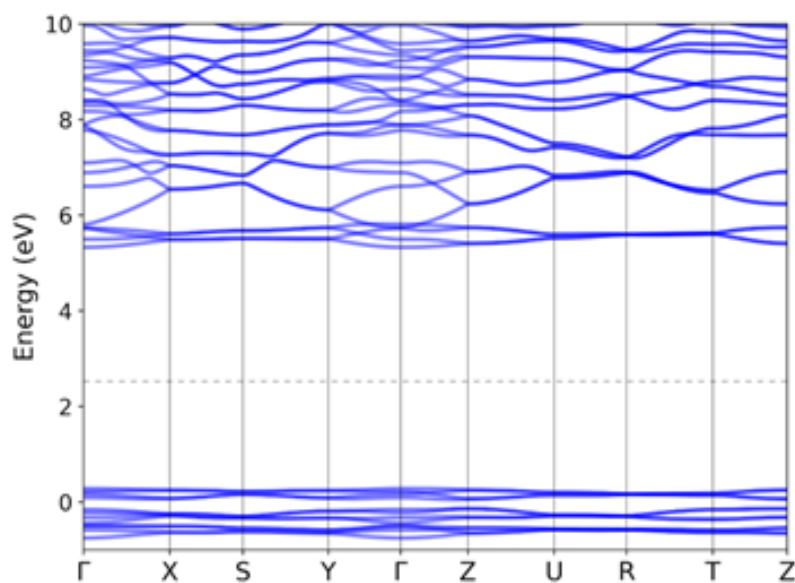


Figura 43. Estrutura de bandas calculada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 0,2 GPa. **Fonte:** do próprio autor (2024).

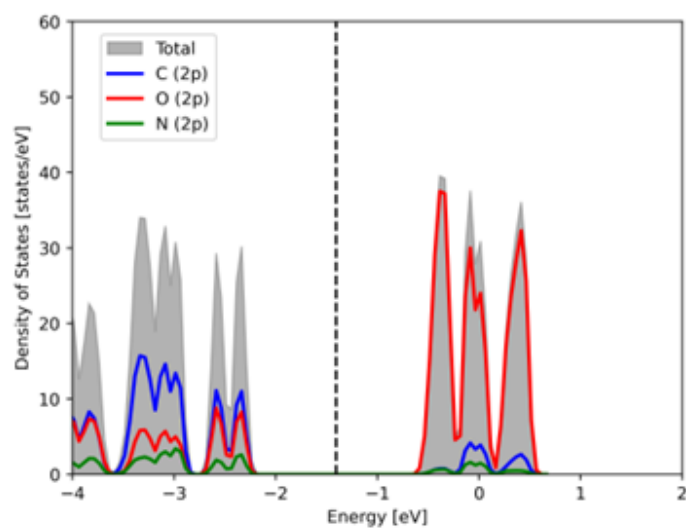


Figura 44. Densidade de estados total e projetada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 0,2 GPa. **Fonte:** do próprio autor (2024).

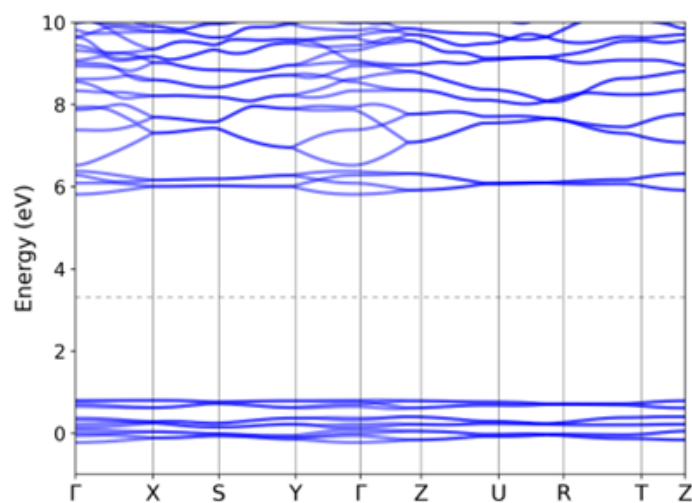


Figura 45. Estrutura de bandas calculada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 0,8 GPa. **Fonte:** do próprio autor (2024).

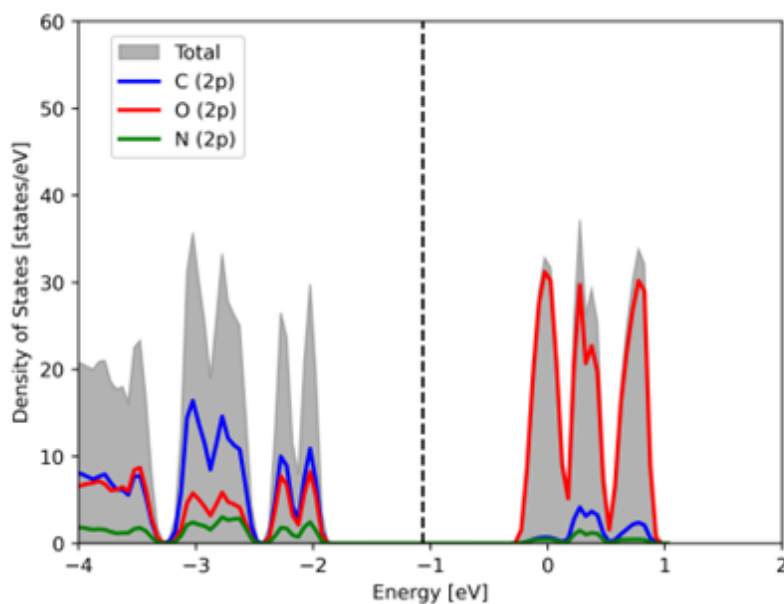


Figura 46. Densidade de estados total e projetada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 0,8 GPa. **Fonte:** do próprio autor (2024).

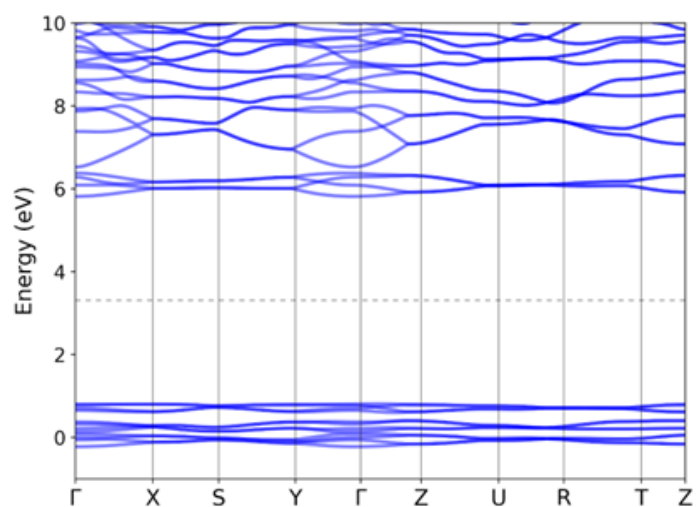


Figura 47. Estrutura de bandas calculada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 1,4 GPa. **Fonte:** do próprio autor (2024).

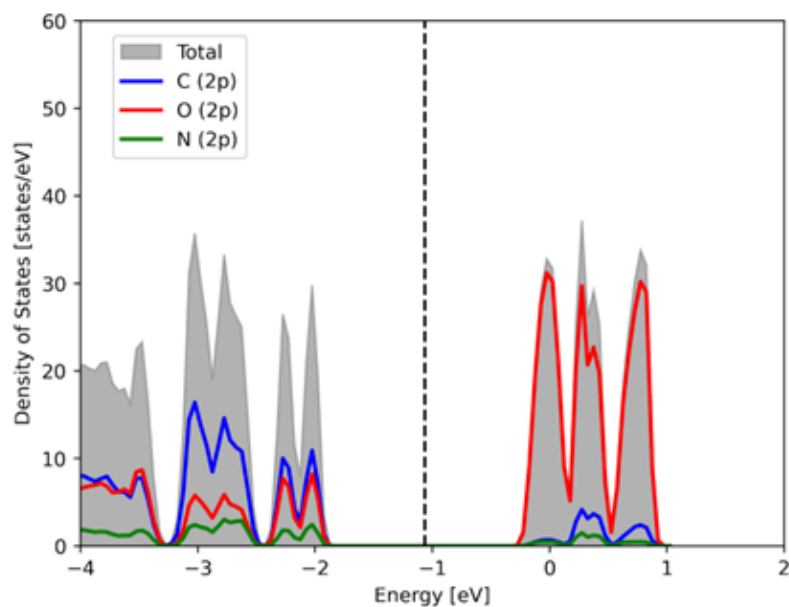


Figura 48. Densidade de estados total e projetada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 1,4 GPa. **Fonte:** do próprio autor (2024).

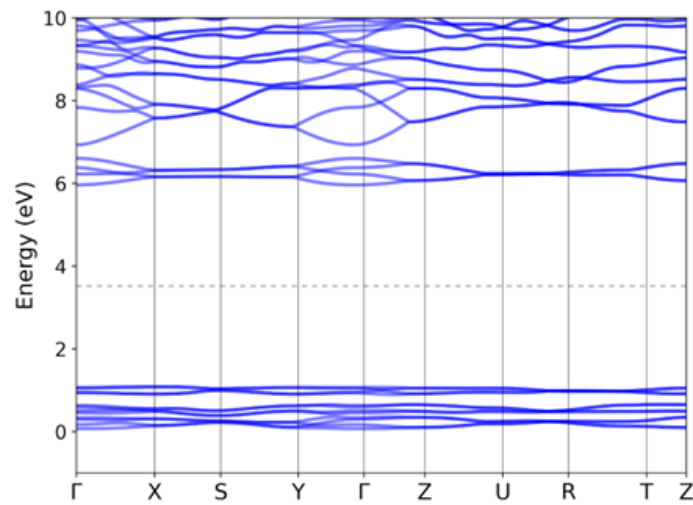


Figura 49. Estrutura de bandas calculada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 2,1 GPa. **Fonte:** do próprio autor (2024).

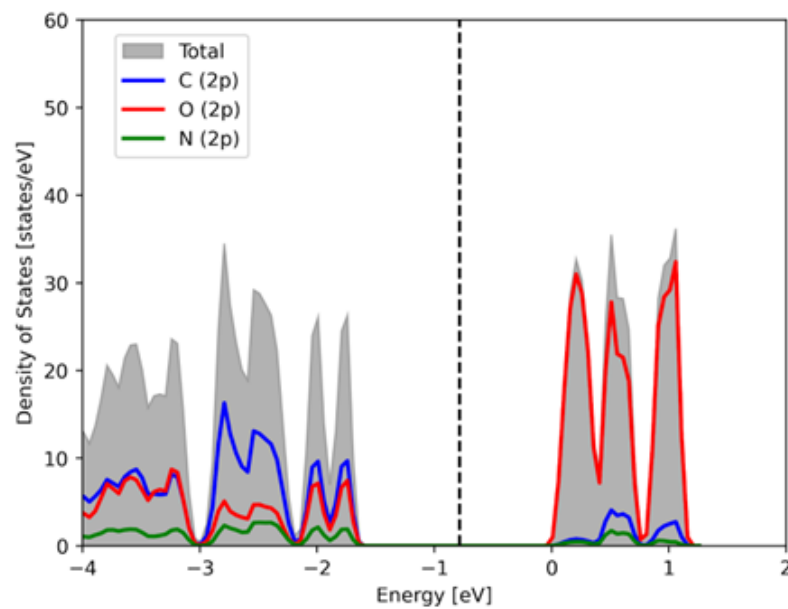


Figura 50. Densidade de estados total e projetada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 2,1 GPa. **Fonte:** do próprio autor (2024).

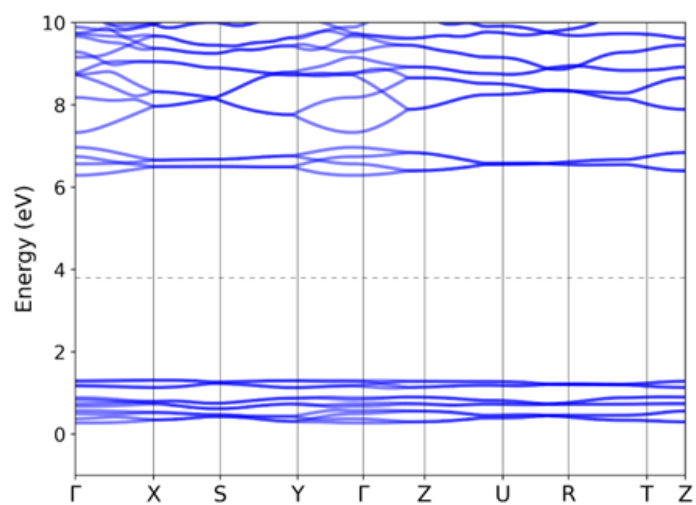


Figura 51. Estrutura de bandas calculada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 2,9 GPa. **Fonte:** do próprio autor (2024).

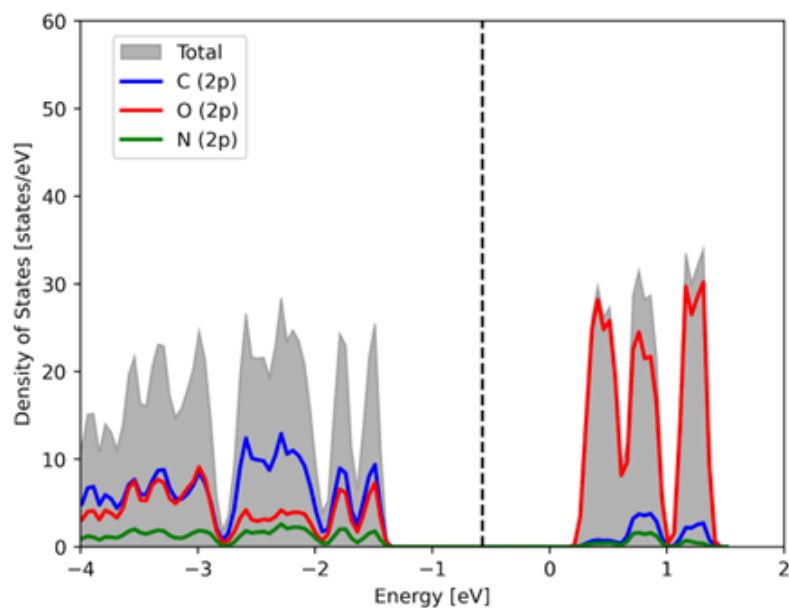


Figura 52. Densidade de estados total e projetada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 2,9 GPa. **Fonte:** do próprio autor (2024).

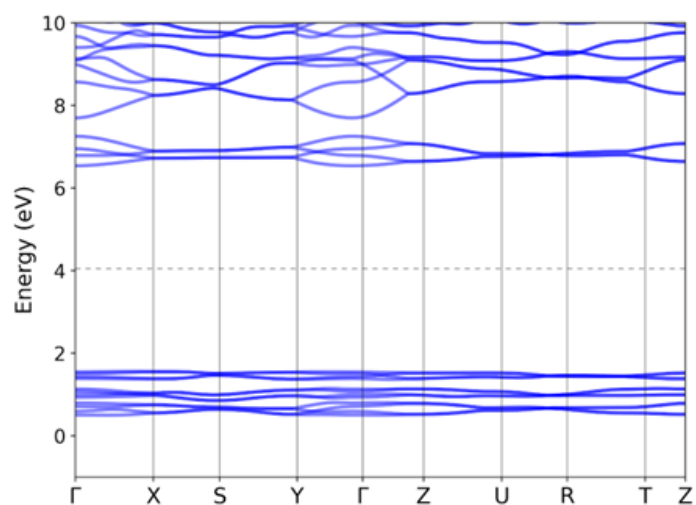


Figura 53. Estrutura de bandas calculada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 3,4 GPa. **Fonte:** do próprio autor (2024).

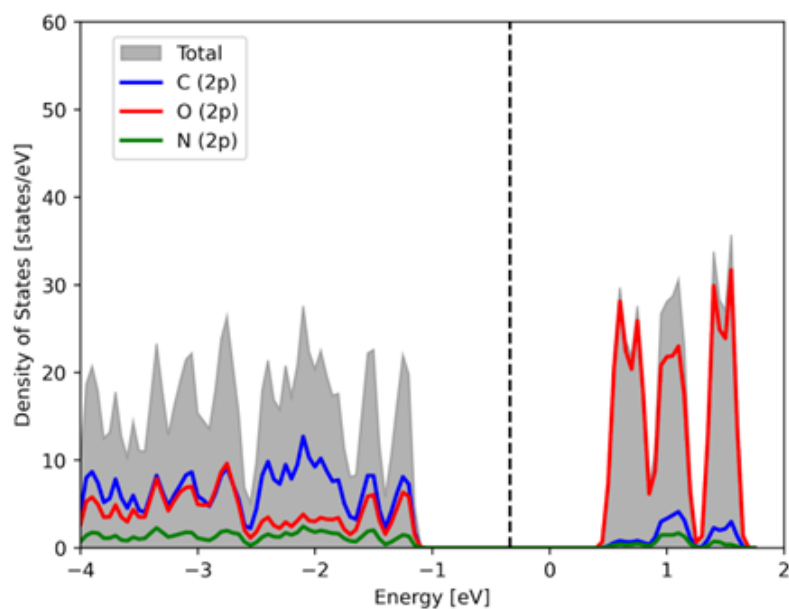


Figura 54. Densidade de estados total e projetada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 3,4 GPa. **Fonte:** do próprio autor (2024).

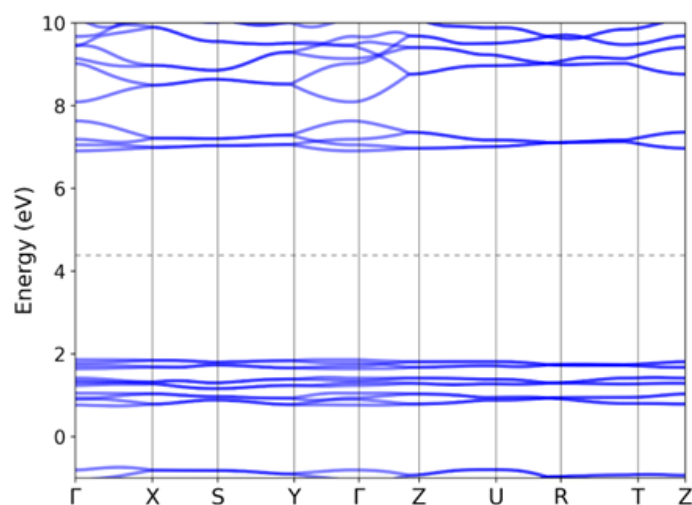


Figura 55. Estrutura de bandas calculada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 3,7 GPa. **Fonte:** do próprio autor (2024).

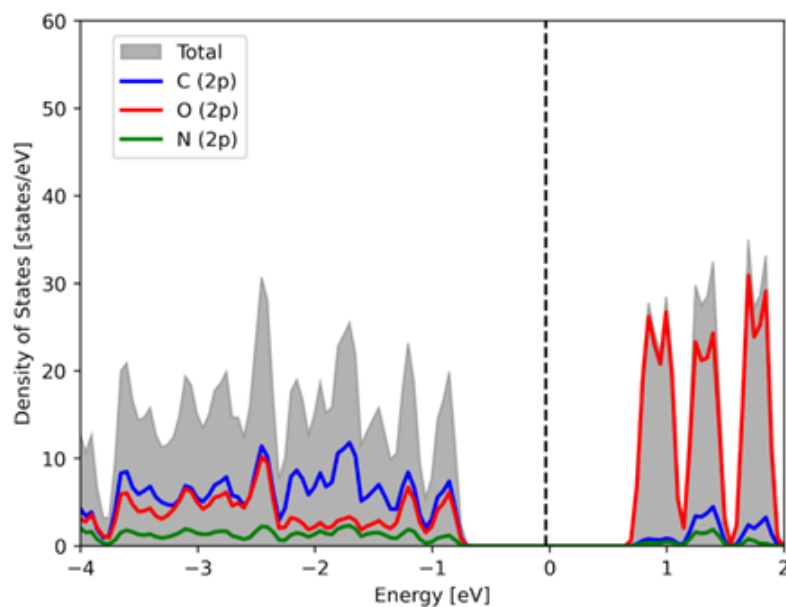


Figura 56. Densidade de estados total e projetada da estrutura cristalina de sarcosina sob pressão de 3,7 GPa. **Fonte:** do próprio autor (2024).

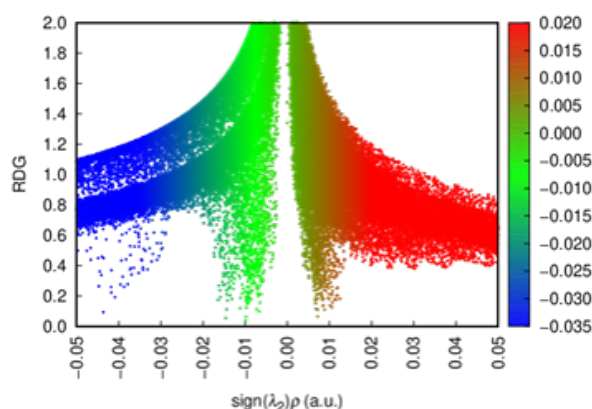


Figura 57. Mapa RDG do cristal de sarcosina sob 0,2 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2024).

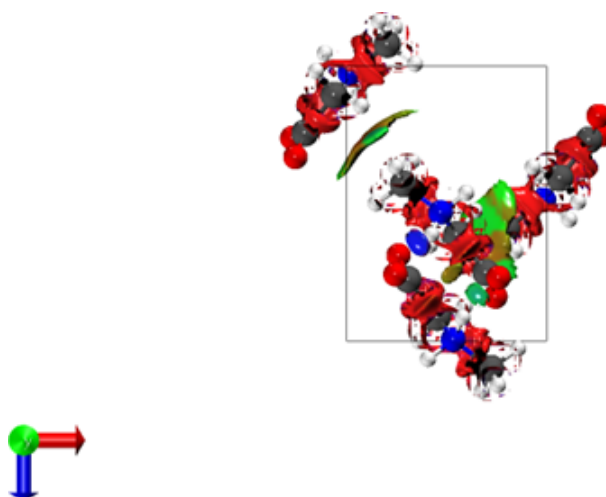


Figura 58. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 0,2 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo *a*. **Fonte:** do próprio autor (2024).

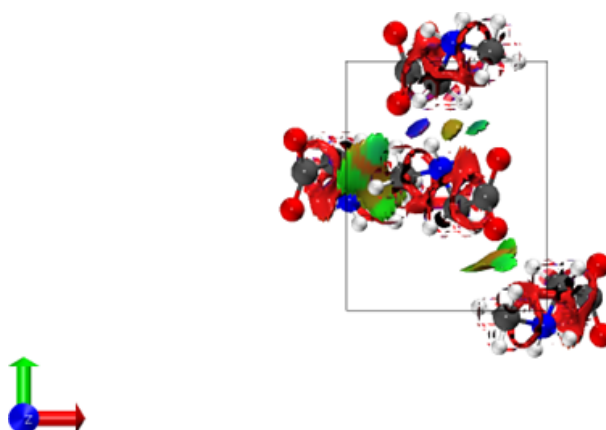


Figura 59. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 0,2 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo *c*. **Fonte:** do próprio autor (2024).

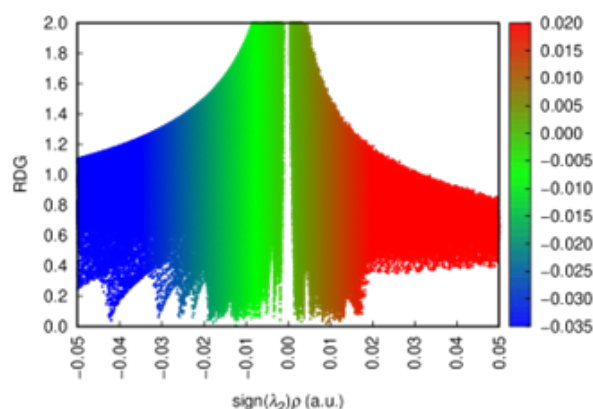


Figura 60. Mapa RDG do cristal de sarcosina sob 0,8 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2024).

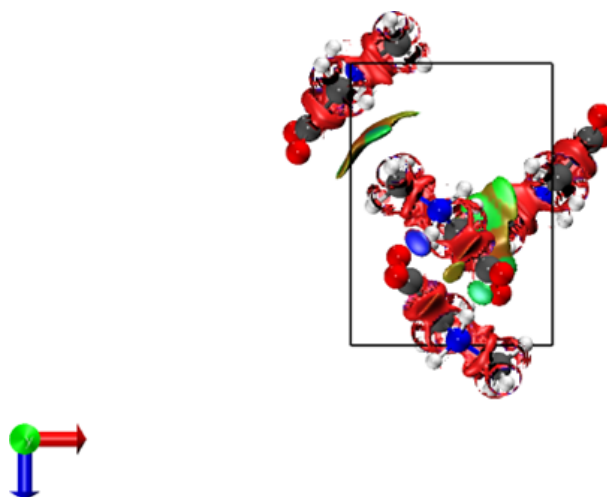


Figura 61. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 0,8 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo *a*. **Fonte:** do próprio autor (2024).

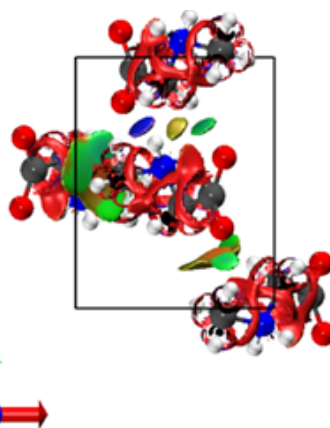


Figura 62. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 0,8 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo *c*. **Fonte:** do próprio autor (2024).

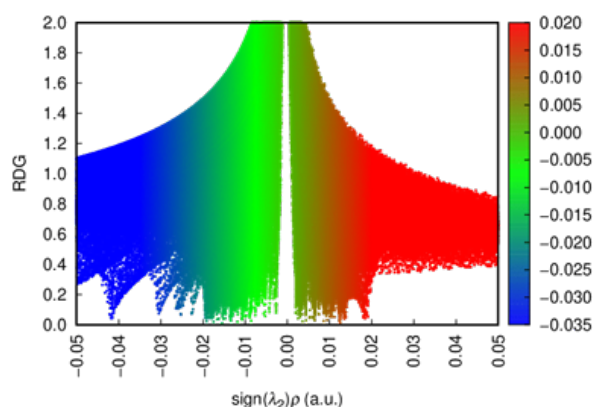


Figura 63. Mapa RDG do cristal de sarcosina sob 1,4 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2024).

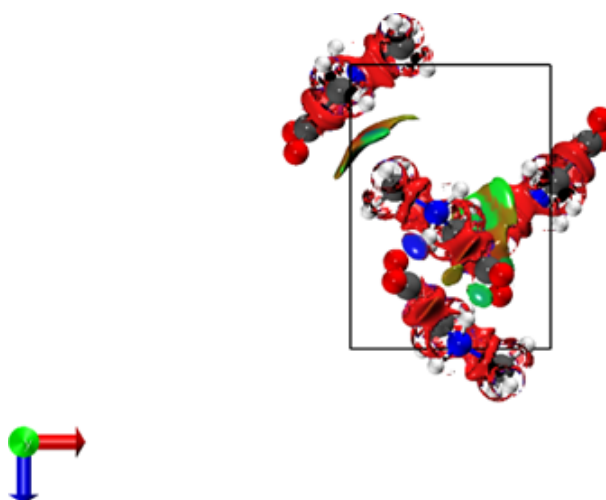


Figura 64. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 1,4 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo *a*. **Fonte:** do próprio autor (2024).

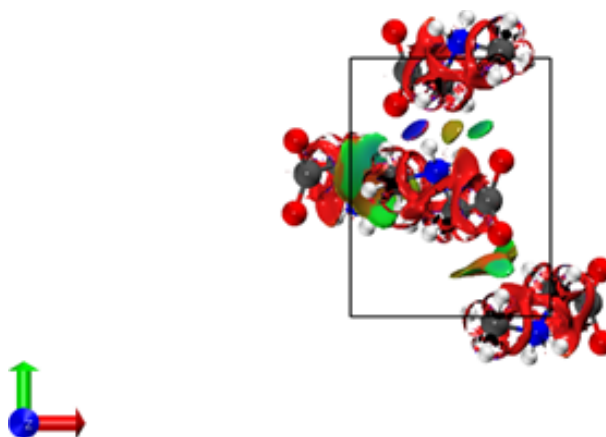


Figura 65. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 1,4 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo *c*. **Fonte:** do próprio autor (2024).

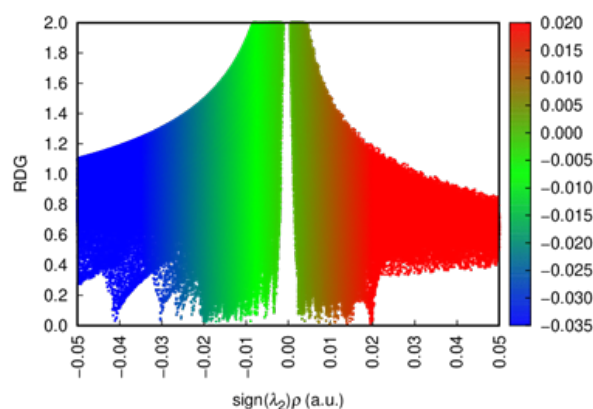


Figura 66. Mapa RDG do cristal de sarcosina sob 1,8 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2024).

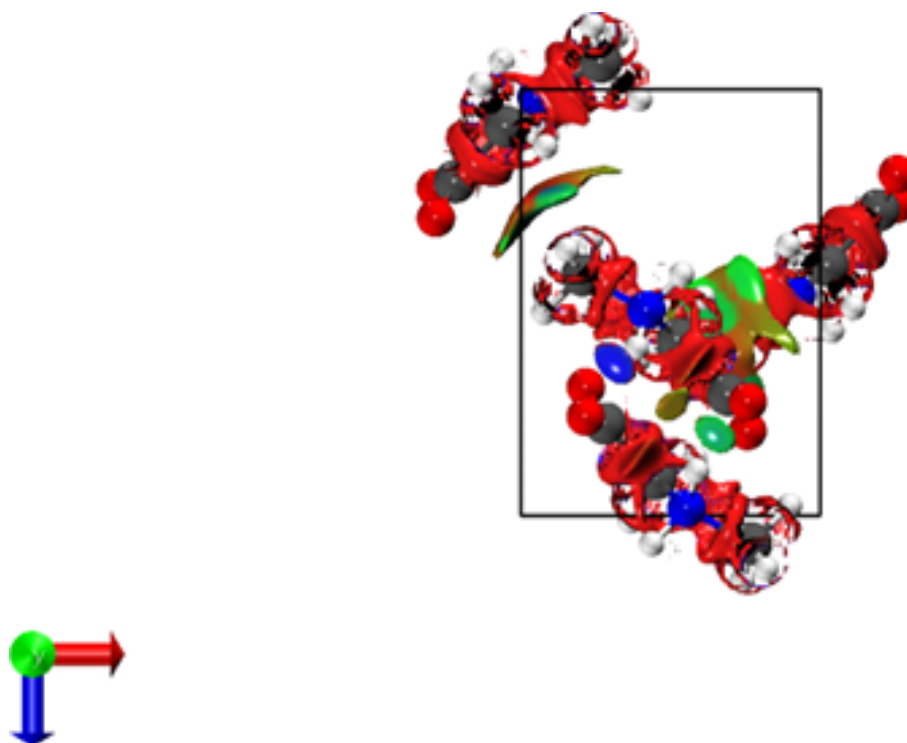


Figura 67. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 1,8 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo a . **Fonte:** do próprio autor (2024).

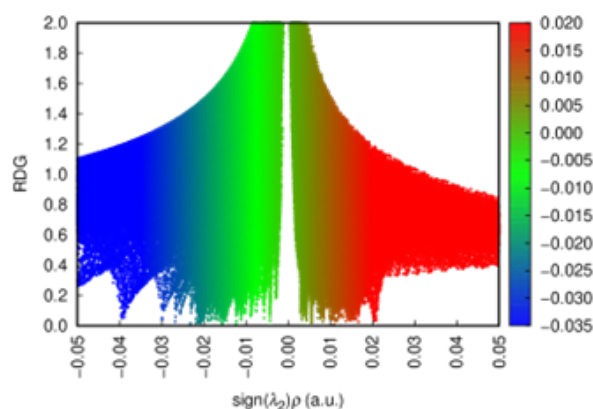


Figura 68. Mapa RDG do cristal de sarcosina sob 2,9 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2024).

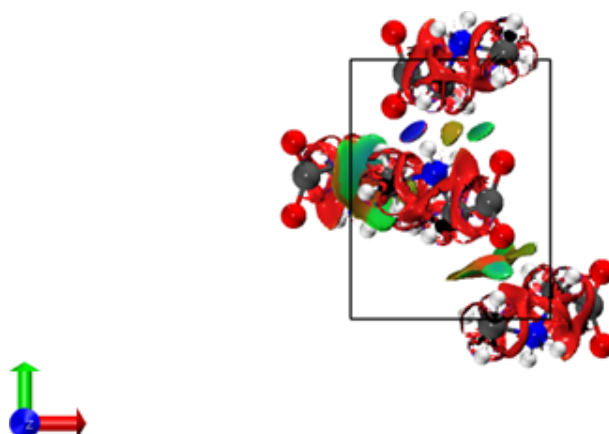


Figura 69. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 2,9 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo *a*. **Fonte:** do próprio autor (2024).

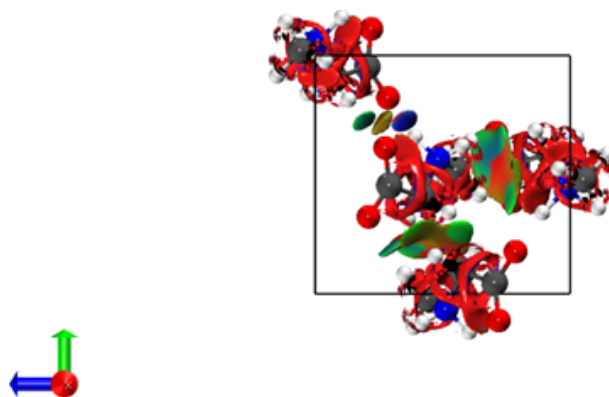


Figura 70. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 2,9 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo *c*. **Fonte:** do próprio autor (2024).

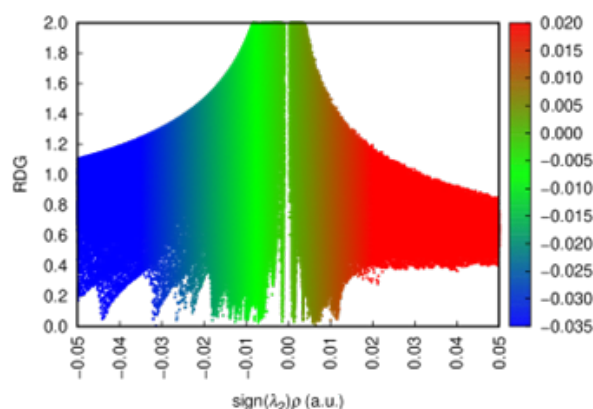


Figura 71. Mapa RDG do cristal de sarcosina sob 3,4 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2024).

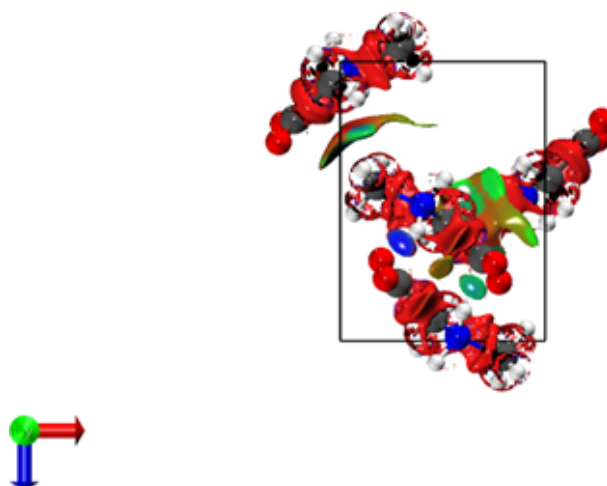


Figura 72. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 3,4 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo *a*. **Fonte:** do próprio autor (2024).

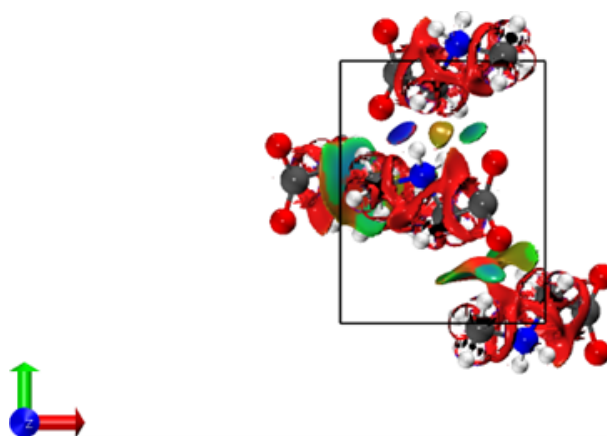


Figura 73. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 3,4 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo *c*. **Fonte:** do próprio autor (2024).

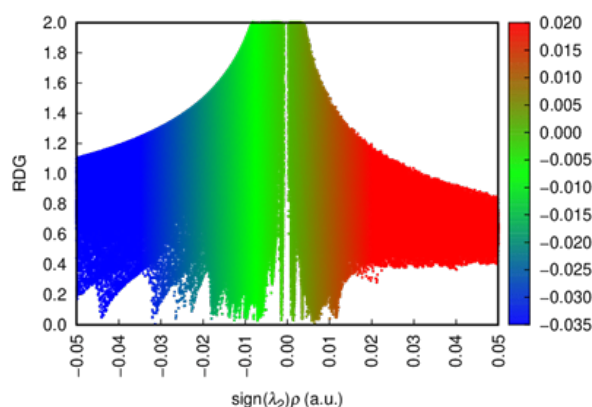


Figura 74. Mapa RDG do cristal de sarcosina sob 3,7 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2024).

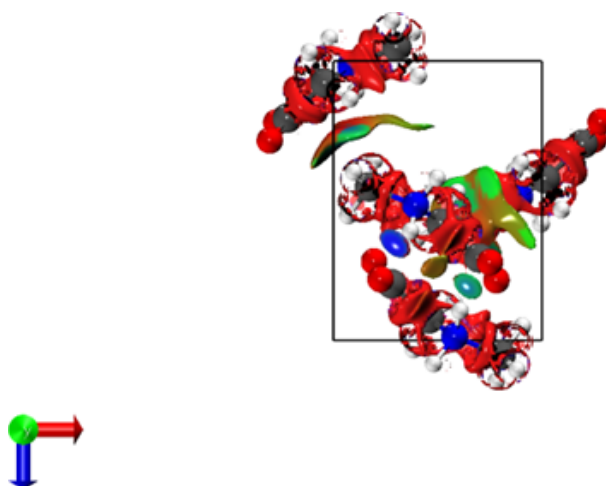


Figura 75. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 3,7 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo *a*. **Fonte:** do próprio autor (2024).

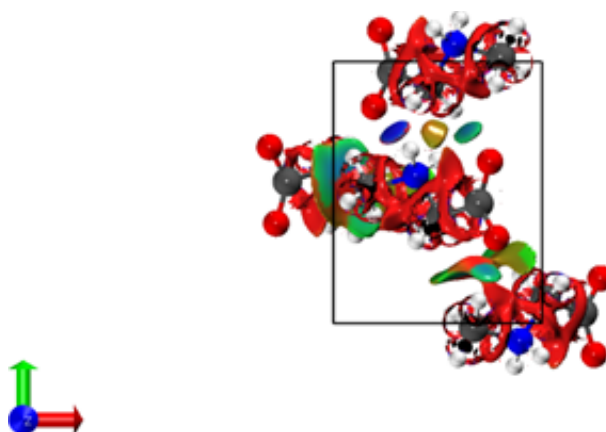


Figura 76. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de sarcosina sob 3,7 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo *c*. **Fonte:** do próprio autor (2024).

APÊNDICE B . Sob Pressão Hidrostática de
até 18,0 GPa: A DL-Alanina muda sua
“personalidade” cristalina? - Detetive DFT -
Informações Suplementares

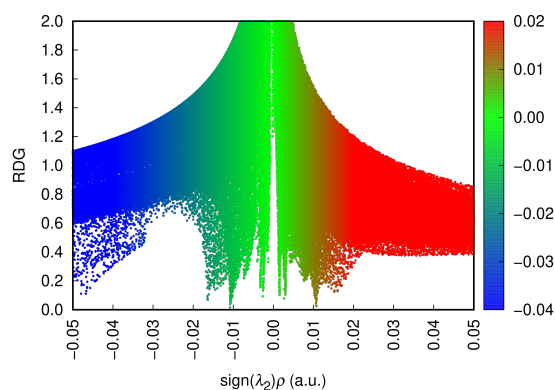


Figura 77. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 1,1 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

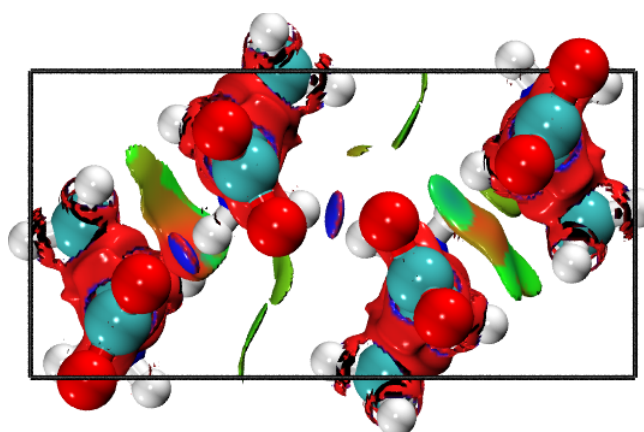


Figura 78. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 1,1 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

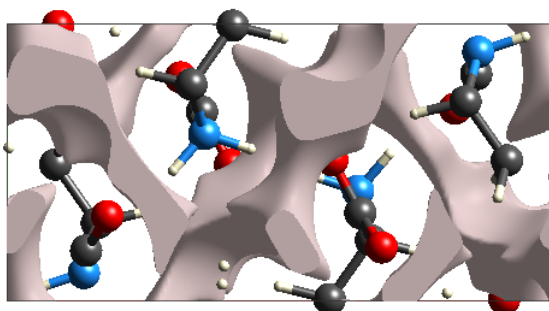


Figura 79. Visualização dos *voids* sob pressão de 1,1 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

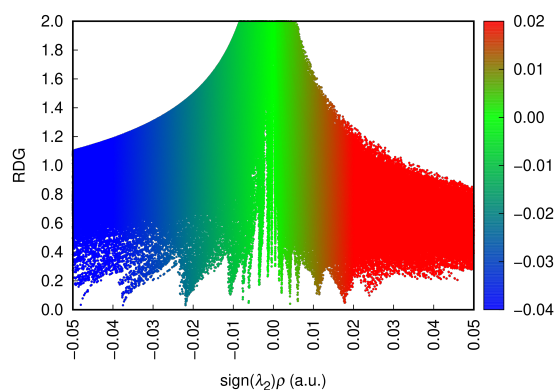


Figura 80. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 1,7 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

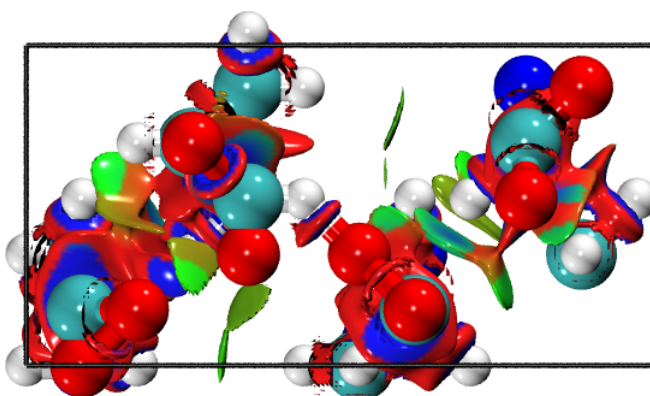


Figura 81. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 1,7 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

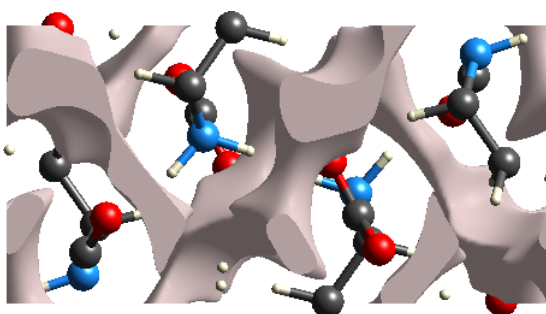


Figura 82. Visualização dos *voids* sob pressão de 1,7 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

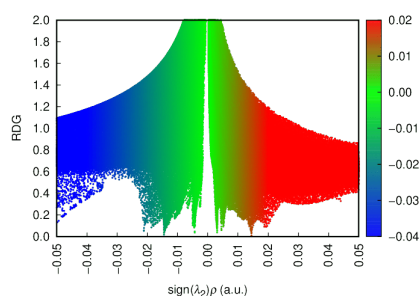


Figura 83. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 2,3 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

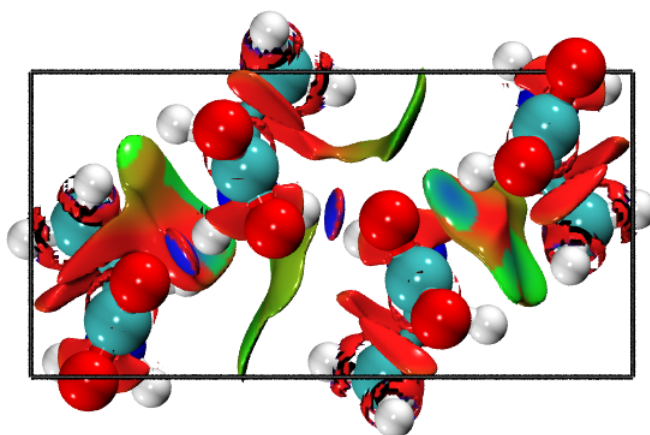


Figura 84. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 2,3 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

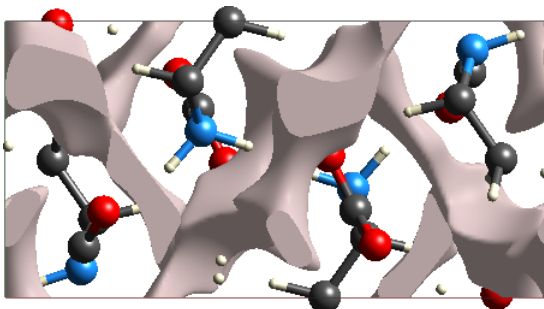


Figura 85. Visualização dos *voids* sob pressão de 2,3 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

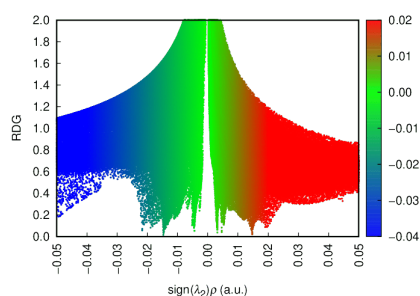


Figura 86. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 2,8 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

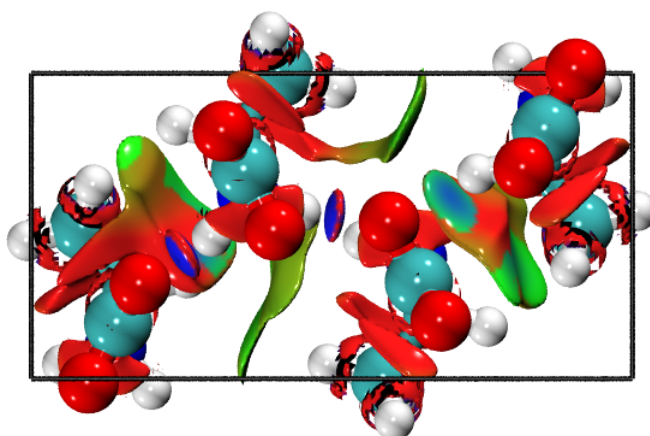


Figura 87. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 2,8 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

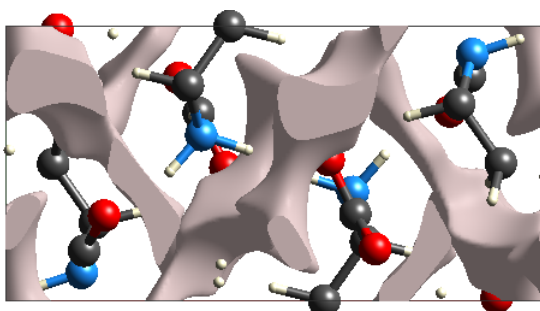


Figura 88. Visualização dos *voids* sob pressão de 2,8 GPa . **Fonte:** do próprio autor (2025).

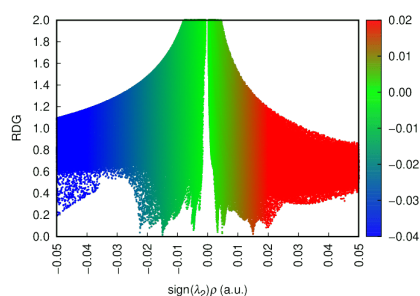


Figura 89. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 3,3 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

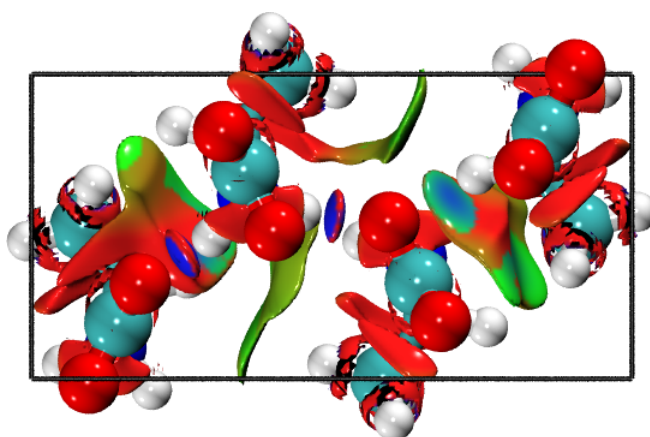


Figura 90. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 3,3 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

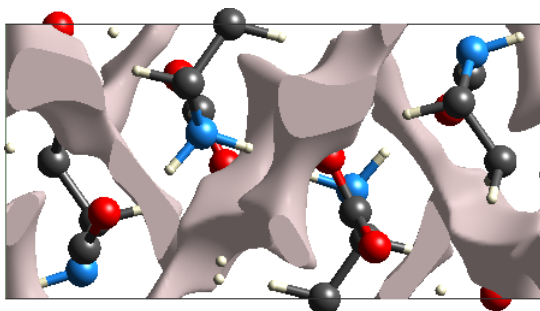


Figura 91. Visualização dos *voids* sob pressão de 3,3 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

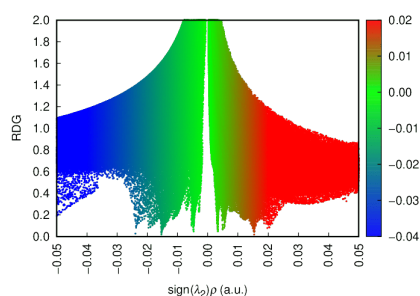


Figura 92. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 4,0 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

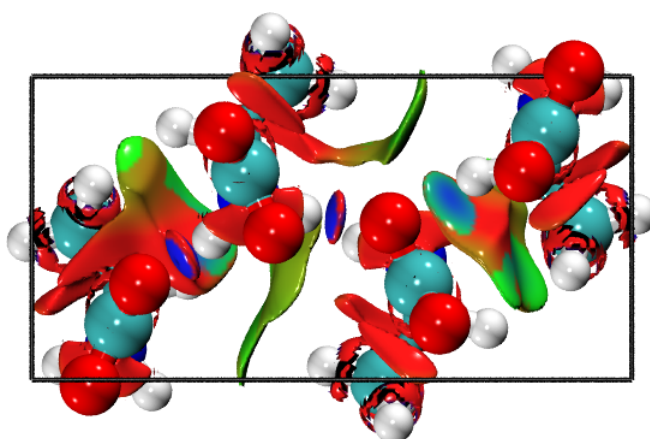


Figura 93. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 4,0 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

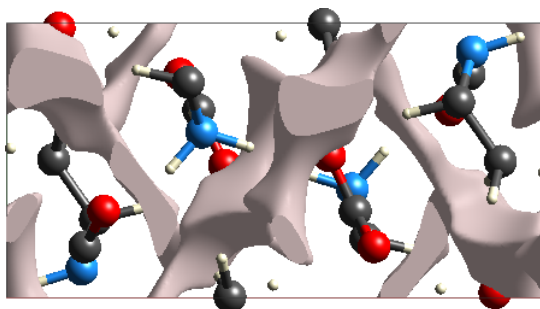


Figura 94. Visualização dos *voids* sob pressão de 4,0 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

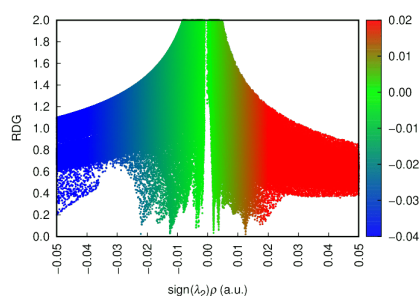


Figura 95. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 4,6 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

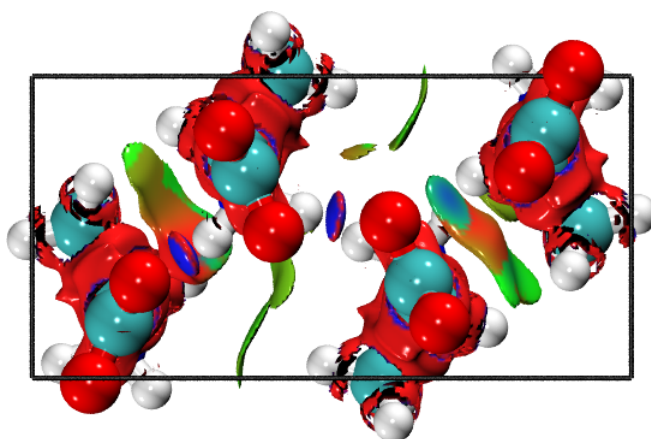


Figura 96. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 4,6 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

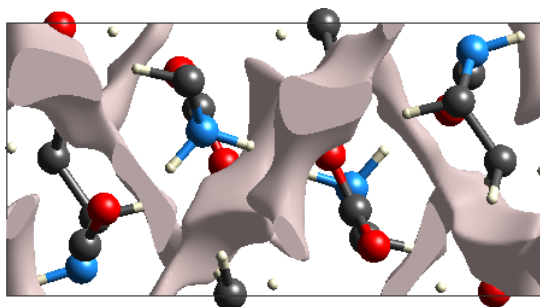


Figura 97. Visualização dos *voids* sob pressão de 4,6 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

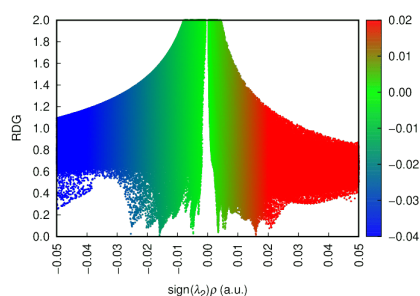


Figura 98. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 5,3 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

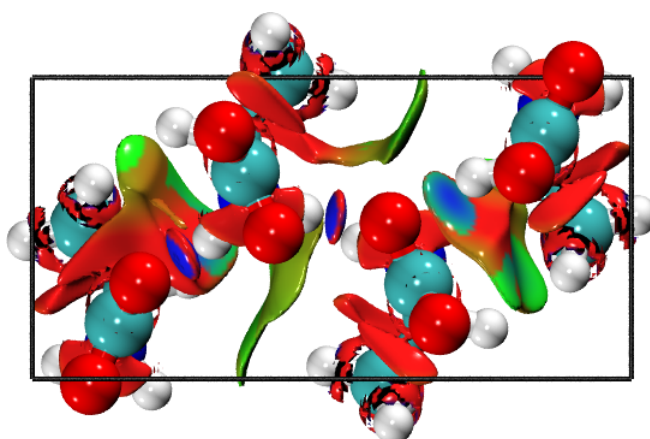


Figura 99. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 5,3 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

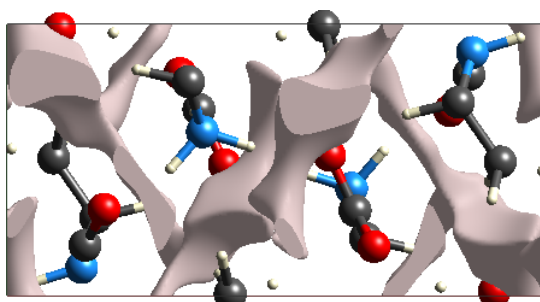


Figura 100. Visualização dos *voids* sob pressão de 5,3 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

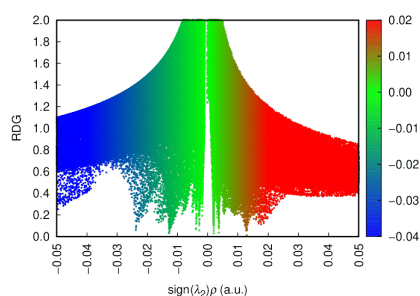


Figura 101. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 6,0 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

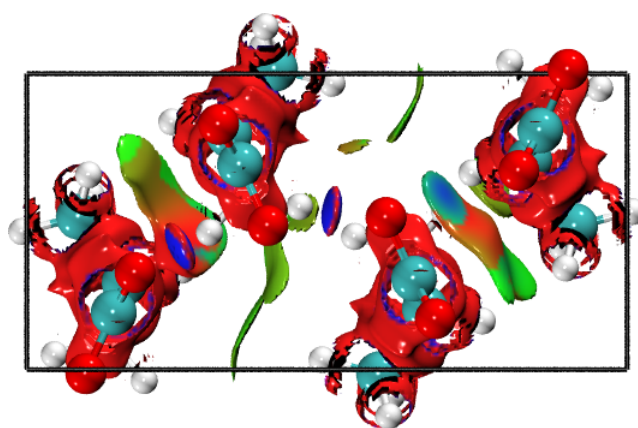


Figura 102. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 6,0 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

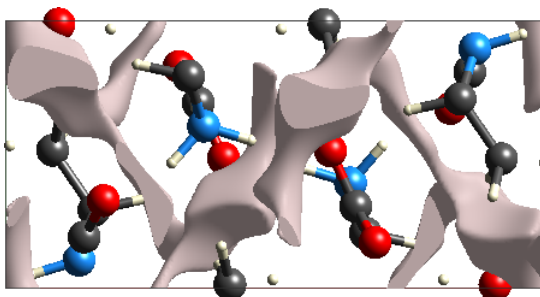


Figura 103. Visualização dos *voids* sob pressão de 6,0 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

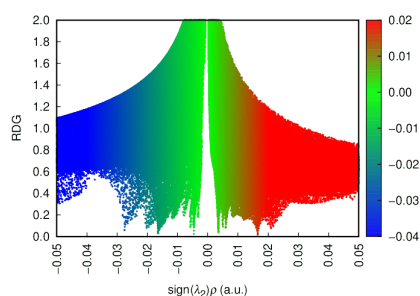


Figura 104. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 7,3 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

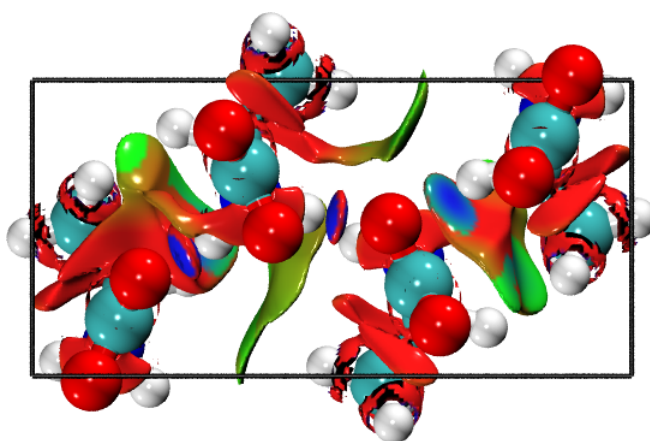


Figura 105. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 7,3 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

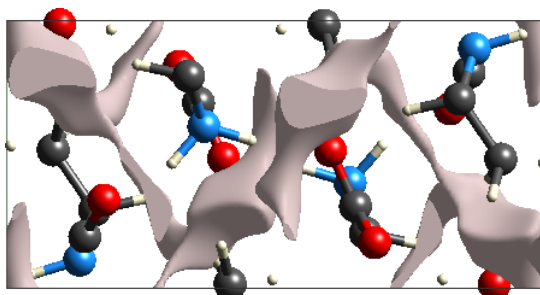


Figura 106. Visualização dos *voids* sob pressão de 7,3 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

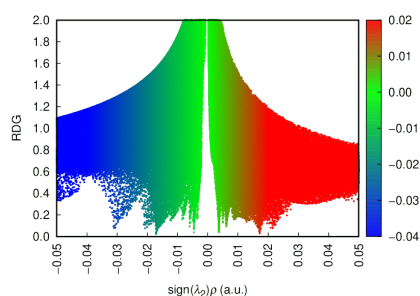


Figura 107. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 9,6 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

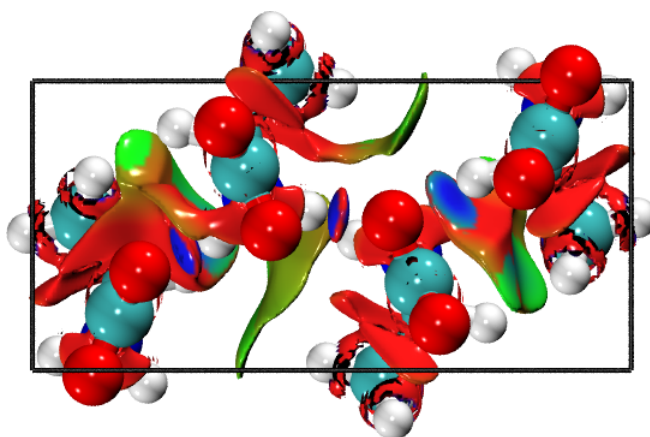


Figura 108. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 9,6 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

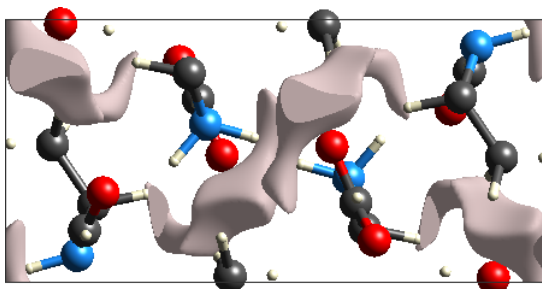


Figura 109. Visualização dos *voids* sob pressão de 9,6 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

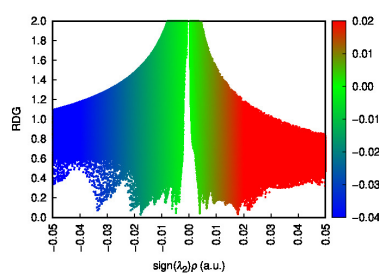


Figura 110. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 11,6 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

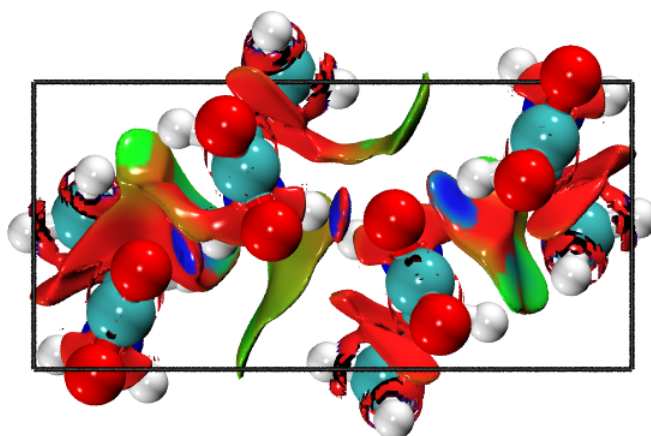


Figura 111. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 11,6 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

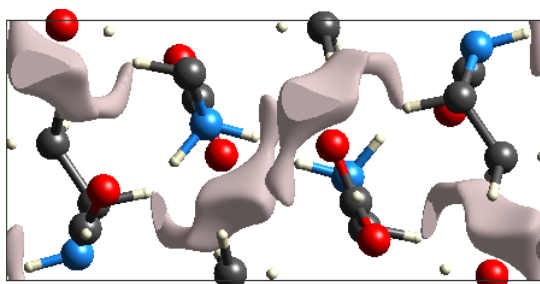


Figura 112. Visualização dos *voids* sob pressão de 11,6 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

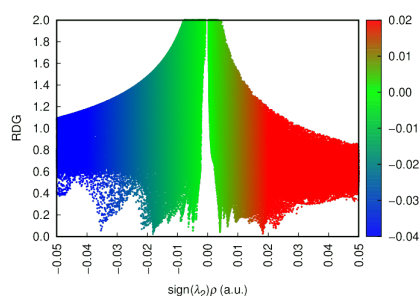


Figura 113. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 13,2 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

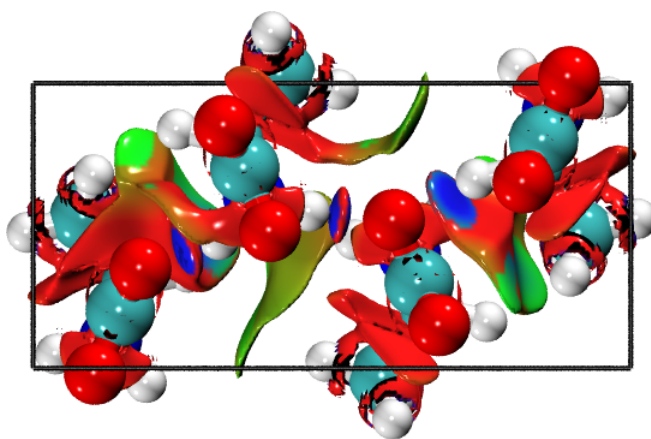


Figura 114. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 13,2 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

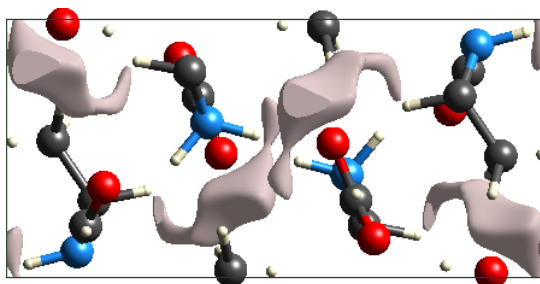


Figura 115. Visualização dos *voids* sob pressão de 13,2 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

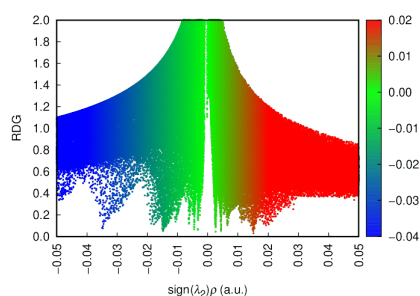


Figura 116. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 15,0 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

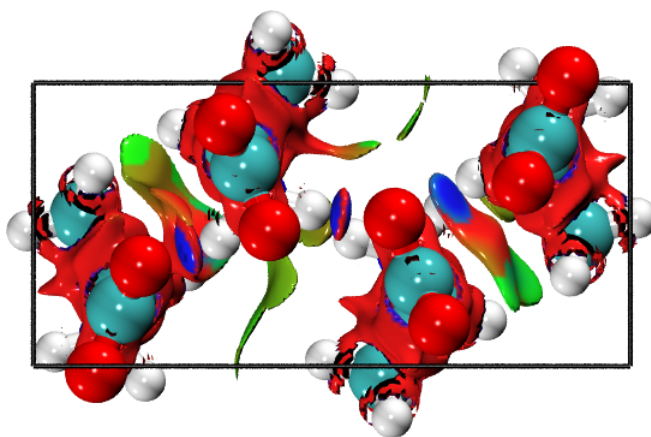


Figura 117. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 15,0 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

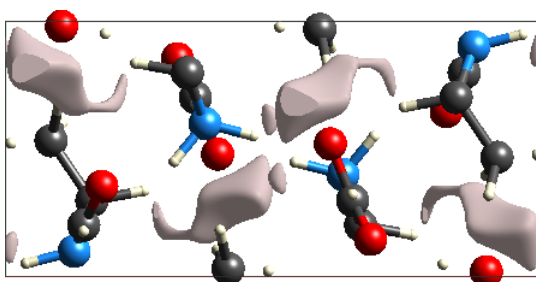


Figura 118. Visualização dos *voids* sob pressão de 15,0 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

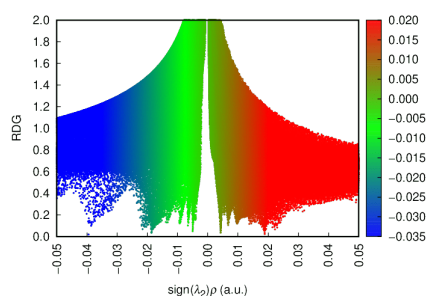


Figura 119. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 16,4 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

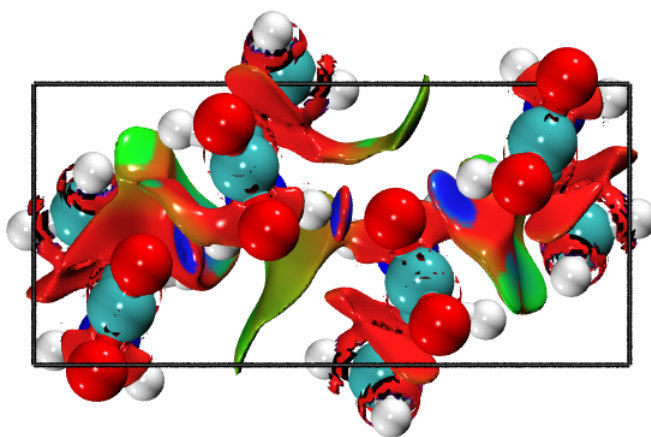


Figura 120. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 16,4 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

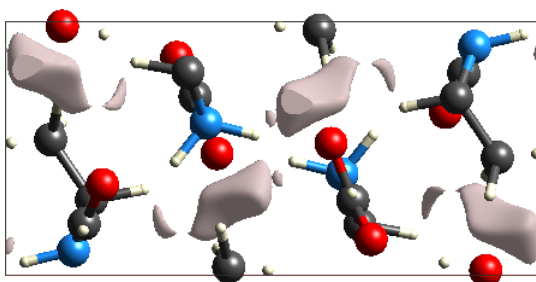


Figura 121. Visualização dos *voids* sob pressão de 16,4 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

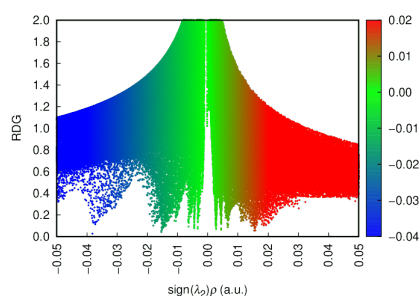


Figura 122. Mapa RDG do cristal de DL-alanina sob 18,0 GPa - gráfico de dispersão em uma escala azul, verde e vermelho, os valores de $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ confirmam uma ligação de hidrogênio, pois os valores são negativos, sendo menores que zero, de $-0,05$ (a.u.) variando até $-0,05$ (a. u.) em uma escala de gradiente de densidade reduzida. **Fonte:** do próprio autor (2025).

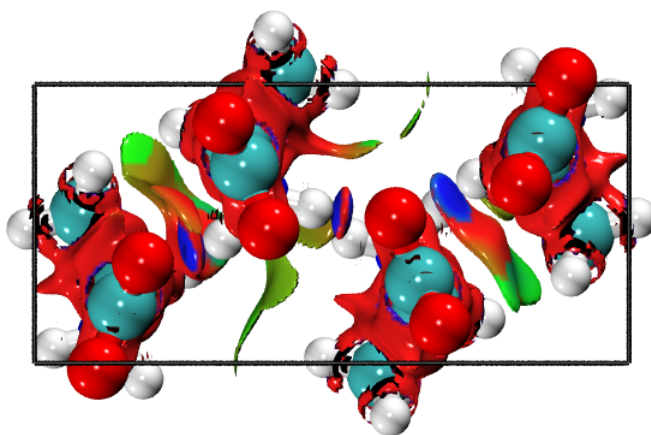


Figura 123. Gráfico NCI da isossuperfície do gradiente do cristal de DL-alanina sob 18,0 GPa - interações não covalentes ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

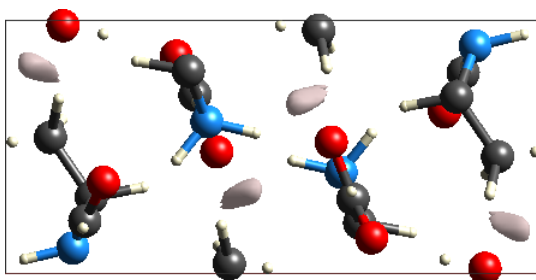


Figura 124. Visualização dos *voids* sob pressão de 18,0 GPa ao longo do eixo c . **Fonte:** do próprio autor (2025).

ANEXO A . Teoria do Funcional da Densidade

O *Quantum ESPRESSO* utiliza como base teórica a teoria do funcional da densidade (*DFT*), ferramenta crucial para cálculos de primeiros princípios. Este capítulo orienta o uso prático do software, explorando desde os cálculos autoconsistentes (*SCF*) até a parametrização de pseudopotenciais, elementos-chave para a obtenção de resultados confiáveis na determinação de propriedades eletrônicas.

“Caixa Preta” do Quantum ESPRESSO

Ao fornecer arquivos de entrada ao Quantum ESPRESSO, podemos obter arquivos de saída contendo informações e propriedades dos materiais. Portanto, o *Quantum ESPRESSO* funciona como uma caixa preta, como mostrado na Figura 125.

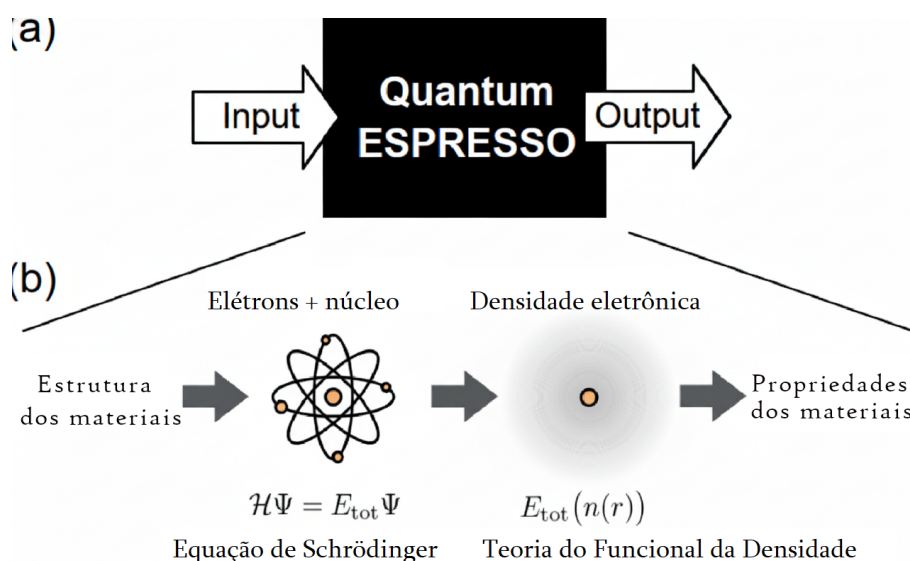


Figura 125. (a) Quantum ESPRESSO como uma caixa preta. (b) A teoria de funcional da densidade é usada no Quantum ESPRESSO para resolver a equação de Schrödinger dos materiais. **Fonte:** do próprio autor (2025).

A execução de códigos computacionais muitas vezes ocorre como uma "caixa preta", mas a interpretação correta dos dados exige desvendar seus mecanismos internos. No *Quantum ESPRESSO*, esse núcleo teórico reside na equação de Schrödinger - ferramenta quântica que descreve interações elétron-núcleo via potenciais de Coulomb. Para sistemas com $N > 2$ elétrons, onde a equação torna-se intratável, implementa-se a *DFT* como

solução numérica, mapeando problemas de muitos corpos em funcionais de densidade eletrônica (Figura 125b).

A.1 A equação de Schrödinger

Um sistema de elétrons e núcleos é descrito pela equação de Schrödinger como

$$\mathcal{H}\Psi = E_{tot}\Psi \quad (\text{A.1})$$

em que $\mathcal{H}$ é o Hamiltoniano do sistema, E_{tot} é a energia total dos elétrons e núcleos, e $\Psi(r_1, \dots, r_{N_e}, R_1, \dots, R_{N_n})$ é a função de onda de muitas partículas (elétrons e núcleos). Usando as unidades atômicas padrões, um Hamiltoniano geral na Eq. A.1 é dado pelas energias cinéticas $\mathcal{T}$ e energias potenciais $\mathcal{V}$ dos elétrons e núcleos como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_n + \mathcal{V}_n + \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_e + \mathcal{V}_{en}$$

Agora, separando a equação completa com o uso de `split`:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{N_n} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \\ & - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} \\ & - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Notas:

- $\mathcal{T}_n$: energia cinética dos núcleos
- $\mathcal{V}_n$: repulsão de Coulomb entre pares de núcleos
- $\mathcal{T}_e$: energia cinética dos elétrons
- $\mathcal{V}_e$: repulsão de Coulomb entre pares de elétrons
- $\mathcal{V}_{en}$: atração de Coulomb entre elétrons e núcleos
- **R**: posição do núcleo
- **r**: posição do elétron
- N_n : número de núcleos

- N_e : número de elétrons
- I, J : rótulo de um núcleo
- i, j : rótulo de um elétron
- M : massa nuclear
- Z : carga nuclear (número atômico)

Observe que um fator de $1/2$ aparece nas somas de $\mathcal{V}_n$ e $\mathcal{V}_e$ para levar em conta a contagem dupla nas somas i e j ($i \neq j$). Aqui, adotamos as unidades atômicas $e = \hbar = c = m_e = 1$ e a unidade CGS para a interação de Coulomb. Se as unidades SI forem adotadas, $\mathcal{T}_e + \mathcal{V}_e$ é ajustada e a equação pode expressa por:

$$-\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{A.3})$$

O Hamiltoniano na Eq. A.2 é considerado como um problema acoplado entre núcleos e elétrons. No entanto, os núcleos são muito mais pesados do que os elétrons (por exemplo, $M_H/m_e = 1,836$ no hidrogênio ou $M_C/m_e = 21,868$ no carbono). Além disso, a velocidade média dos núcleos é muito menor do que a dos elétrons. Portanto, podemos assumir que os elétrons seguirão os movimentos dos núcleos sem atraso, e podemos desacoplar os movimentos dos elétrons e dos núcleos para a primeira aproximação, conhecida como a *aproximação de Born-Oppenheimer* [257]. Os núcleos no material estão quase imóveis, exceto os átomos de hidrogênio, e suas posições podem ser determinadas com precisão pela cristalografia de raios X. Assim, podemos fixar as posições dos núcleos no espaço real com energia cinética zero (isto é, $\mathcal{T}_n = 0$) para calcular a banda de energia eletrônica. Então, $\mathcal{V}_n$ se torna um potencial externo (ou simplesmente uma constante). Nesse caso, o problema que temos que resolver se torna puramente eletrônico, como:

$$\mathcal{H}_e \psi = (\mathcal{T}_e + \mathcal{V}_e + \mathcal{V}_{en}) \psi = E \psi \quad (\text{A.4})$$

em que $E = E_{tot} - \mathcal{V}_n$ é a energia total dos elétrons, e ψ é a função de onda de muitos corpos dos N elétrons, na qual ψ é uma função de muitos corpos das posições de N elétrons r_i ($i = 1, 2, \dots, N$): $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$. Como um elétron interage com o restante dos elétrons devido à repulsão de Coulomb $\mathcal{V}_e$, o estado de muitos corpos deve levar em conta todos os graus de liberdade dos N elétrons no sistema (ou o espaço de configuração tridimensional dos elétrons).

A.2 Sistemas de elétrons não interagentes

Antes de explicar a DFT, é fundamental apresentar algumas aproximações para resolver a Eq. A.1, que são consideradas a origem conceitual da DFT. O problema de resolver a equação de Schrödinger surge da repulsão de Coulomb entre os elétrons $\mathcal{V}_e$. Se assumirmos que os N_e elétrons no sistema não interagem entre si, podemos definir $\mathcal{V}_e = 0$, e a Eq. A.4 pode ser reescrita como uma função de r_i ($i = 1, \dots, N_e$):

$$(\mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{en})\psi = \left(-\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{-Z_I}{|r_i - R_I|} \right) \psi = E\psi \quad (\text{A.5})$$

Aqui definimos o *Hamiltoniano de uma partícula* para um elétron como:

$$h(r) = -\frac{\nabla_r^2}{2} + \sum_{I=1}^{N_n} \frac{-Z_I}{|r - R_I|} \quad (\text{A.6})$$

De modo que a Eq. A.5 pode ser reescrita como:

$$h(r_i)\psi(r_i) = E\psi(r_i), \quad \text{com} \quad (i = 1, \dots, N_e). \quad (\text{A.7})$$

A partir da Eq. A.7, podemos dizer que, no caso de elétrons não interagentes, o Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como N_e Hamiltonianos independentes de uma partícula, e a função de onda é escrita como $\psi(r_i)$. A Eq. A.7 é usada para obter a energia dos elétrons nos seguintes dois casos: (1) elétrons distinguíveis e (2) elétrons indistinguíveis.

Para simplificar, consideramos os dois elétrons em um átomo de hélio da seguinte forma:

(1) *Dois elétrons distinguíveis*: Considere o elétron 1 em um estado $\phi_a(r_1)$ e o elétron 2 em outro estado $\phi_b(r_2)$. Como dois elétrons são independentes um do outro, a probabilidade de encontrar o elétron 1 em r_1 e o elétron 2 em r_2 pode ser dada pelo produto:

$$|\psi(r_1, r_2)|^2 = |\phi_a(r_1)|^2 |\phi_b(r_2)|^2$$

Neste caso, a função de onda pode ser expressa pelo produto das funções de onda de uma partícula, $\psi(r_1, r_2) = \phi_a(r_1)\phi_b(r_2)$, o que é conhecido como a *aproximação de uma partícula*. Neste caso, a Eq. A.7 pode ser reescrita como:

$$[h(r_1) + h(r_2)]\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) = E\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) \quad (\text{A.8})$$

Como $h(r_i)$ ($i = 1, 2$) atua apenas em $\phi_\alpha(r_i)$ ($\alpha = a, b$) como

$$h(r_i)\phi_\alpha(r_i) = \epsilon_\alpha\phi_\alpha(r_i), \quad (\text{A.9})$$

em que ϵ_α é a energia de um elétron, o lado esquerdo da Eq. A.8 pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} [h(r_1) + h(r_2)]\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) &= [h(r_1)\phi_a(r_1)]\phi_b(r_2) + \phi_a(r_1)[h(r_2)\phi_b(r_2)] \\ &= \epsilon_a\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) + \phi_a(r_1)\epsilon_b\phi_b(r_2) \\ &= (\epsilon_a + \epsilon_b)\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Substituindo a Eq. A.10 na Eq. A.8, obtemos

$$E = \epsilon_a + \epsilon_b \quad (\text{A.11})$$

Assim, no caso do sistema de elétrons não interagentes com elétrons distinguíveis, a energia total dos elétrons é a soma da energia de cada elétron.

(2) *Dois elétrons indistinguíveis*: Na mecânica quântica, dois elétrons são indistinguíveis (ou seja, $\phi_a(r_1)\phi_b(r_2)$ é equivalente a $\phi_a(r_2)\phi_b(r_1)$). Assim, uma possível forma da função de onda $\psi(r_1, r_2)$ é uma combinação linear de dois estados, como mostrado por [258]:

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) - \phi_b(r_1)\phi_a(r_2)] \quad (\text{A.12})$$

em que o fator de normalização $\frac{1}{\sqrt{2}}$ é usado para garantir que $\int |\psi(r_1, r_2)|^2 dr_1 dr_2 = 1$. A Eq. A.12 mostra que a função de onda é anti-simétrica para a troca de r_1 e r_2 , ou seja, $\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1)$. Quando colocamos $r_1 = r_2$ em $\psi(r_1, r_2)$, obtemos $\psi = 0$. Isso significa que dois elétrons não podem ocupar a mesma posição, de acordo com o *princípio da exclusão de Pauli* [259]. A Eq. A.12 também pode ser escrita usando um determinante de matriz como:

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(r_1) & \phi_b(r_1) \\ \phi_a(r_2) & \phi_b(r_2) \end{vmatrix} \quad (\text{A.13})$$

o que é conhecido como o *determinante de Slater* [260].

Substituindo a Eq. A.12 na Eq. A.7, obtemos a mesma energia que no caso de dois elétrons distinguíveis (ou seja, $E = \epsilon_a + \epsilon_b$). A probabilidade de encontrar um elétron na posição r , ou seja, a *densidade eletrônica*, é dada por:

$$n(r) = P_1(r) + P_2(r), \quad (\text{A.14})$$

em que $P_1(r) = \int |\psi(r, r_2)|^2 dr_2$ e $P_2(r) = \int |\psi(r_1, r)|^2 dr_1$ são as probabilidades de encontrar o primeiro e o segundo elétrons em r , respectivamente, enquanto os outros elétrons podem existir em qualquer lugar, exceto em r . Como os dois elétrons são indistinguíveis (isto é, $P_1(r) = P_2(r)$), a Eq. A.14 pode ser reescrita como:

$$n(r) = 2 \int |\psi(r, r_2)|^2 dr_2. \quad (\text{A.15})$$

Substituindo a Eq. A.12 na Eq. A.15 e usando as condições de normalização e ortogonalidade, respectivamente, como:

$$\int \phi_a^*(r) \phi_a(r) dr = \int \phi_b^*(r) \phi_b(r) dr = 1 \quad (\text{A.16})$$

e

$$\int \phi_b^*(r) \phi_a(r) dr = \int \phi_a^*(r) \phi_b(r) dr = 0, \quad (\text{A.17})$$

a densidade eletrônica é expressa por:

$$n(r) = |\phi_a(r)|^2 + |\phi_b(r)|^2. \quad (\text{A.18})$$

Portanto, a densidade eletrônica dos elétrons não interagentes é simplesmente igual à soma dos quadrados dos estados ocupados.

A.3 Potencial de Hartree

Anteriormente, demonstrou-se que os elétrons não interagentes, sem a repulsão de Coulomb, apresentam uma grande diferença na energia. Aqui, é fundamental manter a expressão de $n(r)$ como no caso dos elétrons não interagentes (Eq. A.18), e considerar a repulsão de Coulomb em consideração na energia E . Quando isso acontece, a interação de Coulomb na Eq. A.4 pode ser reescrita como:

$$\left[h(r_1) + h(r_2) + \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right] \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) = E \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) \quad (\text{A.19})$$

Se multiplicarmos $\phi_b^*(r_2)$ pela Eq. A.19 e integrarmos ambos os lados da Eq. A.19 em r_2 , usando a condição de normalização na Eq. A.16, podemos obter a *equação de Schrödinger de uma partícula* para o primeiro elétron como:

$$\left[h(r_1) + \int \frac{|\phi_b(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_2 \right] \phi_a(r_1) = \epsilon_a^H \phi_a(r_1), \quad (\text{A.20})$$

em que ϵ_a^H é expresso por:

$$\epsilon_a^H = E - \int \phi_b^*(r_2) h(r_2) \phi_b(r_2) dr_2 = E - \epsilon_b, \quad (\text{A.21})$$

onde ϵ_b é a energia do segundo elétron no Hamiltoniano não interagente $h(r_2)$, como definido na Eq. A.9. A equação de Schrödinger de uma partícula para o segundo elétron também pode ser escrita multiplicando $\int \phi_a^*(r_1) dr_1$ como:

$$\left[h(r_2) + \int \frac{|\phi_a(r_1)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_1 \right] \phi_b(r_2) = \epsilon_b^H \phi_b(r_2), \quad (\text{A.22})$$

com

$$\epsilon_b^H = E - \epsilon_a, \quad (\text{A.23})$$

em que ϵ_a é a energia do primeiro elétron.

A integração na Eq. A.20 pode ser reescrita em termos da densidade eletrônica, $n(r_2) = |\phi_a(r_2)|^2 + |\phi_b(r_2)|^2$, como:

$$\int \frac{|\phi_b(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_2 = \int \frac{n(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 - \int \frac{|\phi_a(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_2. \quad (\text{A.24})$$

O primeiro termo, V_H , é chamado de *potencial de Hartree* [261], que descreve o potencial de repulsão de Coulomb como uma função de r_1 . O segundo termo, $V_H^{sic}(r_1)$, é chamado de *correção de auto-interação* do potencial de Hartree, que leva em consideração que o elétron no estado ϕ_a não deve interagir consigo mesmo, mas com os demais elétrons. Quando o sistema tem muitos elétrons ($\sim 10^{23}$), V_H^{sic} pode ser desprezado, já que ele pode contribuir de forma insignificante para a energia total [262].

A partir da Eq. A.20, podemos escrever a energia como uma funcional das funções de onda como:

$$\epsilon_a^H = \int \phi_a^*(r_1) \left[h(r_1) + \int \frac{|\phi_b(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_2 \right] \phi_a(r_1) dr_1 = \epsilon_a + \int \int \frac{|\phi_a(r_1)|^2 |\phi_b(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2. \quad (\text{A.25})$$

Substituindo a Eq. A.21 na Eq. A.25, a energia total E é dada por:

$$E = \epsilon_a + \epsilon_b + \int \int \frac{|\phi_a(r_1)|^2 |\phi_b(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2. \quad (\text{A.26})$$

Agora, a energia total E não é igual nem a $\epsilon_a + \epsilon_b$ nem a $\epsilon_a^H + \epsilon_b^H$. Isso ocorre porque a interação de Coulomb positiva entre os dois elétrons é incluída duas vezes em

$\epsilon_a^H + \epsilon_b^H$ (Eqs. A.20 e A.22). Portanto, apenas um termo da interação entre os elétrons é adicionado a $\epsilon_a + \epsilon_b$ na expressão para E , conforme mostrado na Eq. A.26.

A.4 Campo autoconsistente

Uma dificuldade ao resolver a equação de Schrödinger de uma partícula é que o potencial de Hartree V_H na Eq. A.24 requer o valor do estado ϕ , o qual não é conhecido antes de se resolver a equação de Schrödinger de uma partícula na Eq. A.20. Isso é chamado de *problema autoconsistente*.

O potencial de Hartree pode ser expresso em uma forma diferencial da equação de Maxwell como $\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi n(r)$, onde $n(r)$ é a densidade eletrônica em r e $\mathbf{E} = -\nabla V_H(r)$, onde $V_H(r)$ é geralmente chamado de potencial eletrostático. Combinando as duas equações, obtém-se a *equação de Poisson* [263]:

$$\nabla^2 V_H(r) = -4\pi n(r). \quad (\text{A.27})$$

A solução da equação de Poisson é dada da seguinte forma:

$$V_H(r) = \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr'. \quad (\text{A.28})$$

Agora, introduz-se o método de *campo autoconsistente* (SCF), que pode ser aplicado para resolver a equação de Schrödinger de uma partícula usando a equação de Poisson. Conforme mostrado na Figura 4.4, primeiramente, assume-se uma densidade eletrônica inicial $n(r)$ para a solução, e coloca-se $n(r)$ na Eq. A.28 para obter o potencial de Hartree $V_H(r)$. Em seguida, coloca-se V_H na equação de Schrödinger de uma partícula para obter o autovalor $\phi(r)$ e, então, obtém-se a nova $n(r) = \sum |\phi(r)|^2$, onde a soma percorre os estados ocupados. Repete-se o procedimento até que $n(r)$ não mude significativamente, isto é, até que a solução tenha convergido. Este procedimento é chamado de método SCF. Aqui, constrói-se a próxima estimativa de $n(r)$ misturando o novo $n^{\text{new}}(r)$ com o anterior $n(r)$. Se o parâmetro de mistura α ($0 < \alpha < 1$) for grande, pode-se encontrar um comportamento oscilatório de $n(r)$. Note-se que o termo de auto-interação V_H^{sic} na Eq. A.24 é negligenciado neste procedimento.

A.5 Potencial de troca

Anteriormente, foi mostrado que a equação de Schrödinger pode ser resolvida usando a aproximação de Hartree e o método SCF. Na aproximação de Hartree, a repulsão de Coulomb entre dois elétrons no sistema é aproximada pelo potencial de Hartree, no

qual cada elétron individual se move independentemente dos outros, sentindo apenas o potencial eletrostático médio dos outros elétrons.

No entanto, em 1930, Slater apontou que o método de Hartree não levava em conta o princípio de exclusão de Pauli para muitos elétrons [264]. Ou seja, se dois elétrons têm spins paralelos, eles não podem ocupar os mesmos estados ao mesmo tempo. Como os dois elétrons não podem estar próximos um do outro devido ao princípio de Pauli, a repulsão de Coulomb não pode ser muito grande. Para considerar o princípio de exclusão de Pauli, introduz-se um *potencial de troca*, que é uma interação de Coulomb atrativa entre dois elétrons com spins paralelos. Observa-se que o potencial de Hartree é uma interação de Coulomb repulsiva entre um elétron e a densidade de elétrons dos outros ($V_H > 0$). O potencial de troca é um termo de correção para V_H , que é superestimado em comparação com o caso real.

Usando o determinante de Slater na Eq. A.13, a Eq. A.7 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} & \left[h(r_1) + h(r_2) + \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right] [\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) - \phi_b(r_1)\phi_a(r_2)] \\ & = E [\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) - \phi_b(r_1)\phi_a(r_2)]. \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Multiplicando $\phi_b^*(r_2)$ na Eq. (A.29) e integrando sobre r_2 com as condições de normalização e ortogonalidade (Eqs. A.16 e A.17), obtém-se:

$$\begin{aligned} & h(r_1)\phi_a(r_1) + \phi_a(r_1) \int \frac{\phi_b^*(r_2)\phi_b(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 \\ & - \int \frac{\phi_b^*(r_2)\phi_b(r_1)}{|r_1 - r_2|} dr_2 \phi_a(r_2) = \epsilon_a^{HF} \phi_a(r_1), \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

onde ϵ_a^{HF} é definido por:

$$\epsilon_a^{HF} = E - \int \phi_b^*(r_2)h(r_2)\phi_b(r_2) dr_2 = E - \epsilon_b. \quad (\text{A.31})$$

Substituindo a Eq. A.24 na Eq. A.30, obtém-se a equação de Schrödinger de uma única partícula para $\phi_a(r_1)$ como:

$$[h(r_1) + V_H(r_1)] \phi_a(r_1) - \int \frac{\gamma(r_2, r_1)}{|r_1 - r_2|} \phi_a(r_2) dr_2 = \epsilon_a^{HF} \phi_a(r_1), \quad (\text{A.32})$$

onde $\gamma(r_2, r_1)$ é definido como:

$$\gamma(r_2, r_1) = \phi_a^*(r_2)\phi_a(r_1) + \phi_b^*(r_2)\phi_b(r_1). \quad (\text{A.33})$$

A equação de Schrödinger de uma única partícula também pode ser escrita para $\phi_b(r_2)$ como:

$$[h(r_2) + V_H(r_2)] \phi_b(r_2) - \int \frac{\gamma(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} \phi_b(r_1) dr_1 = \epsilon_b^{HF} \phi_b(r_2), \quad (\text{A.34})$$

na qual ϵ_b^{HF} é simetricamente dado por:

$$\epsilon_b^{HF} = E - \epsilon_a. \quad (\text{A.35})$$

A Eq. (A.32) ou (A.34) é conhecida como a *equação de Hartree-Fock* [Fock (1930)], na qual o potencial de troca V_x na Eq. (A.32) é definido por:

$$V_x(r_1, r_2) = -\frac{\gamma(r_2, r_1)}{|r_1 - r_2|}. \quad (\text{A.36})$$

V_x existe apenas para dois elétrons em r_1 e r_2 , que têm o mesmo estado quântico ϕ_a ou ϕ_b , incluindo o spin, ou seja, o potencial de troca é a interação de Coulomb efetiva entre os elétrons com spins paralelos no sistema. A origem de V_x é que dois elétrons com o mesmo spin não podem existir na mesma posição ($r_1 = r_2$), em que V_H deve ser pequeno pela restrição do princípio de Pauli. Considerando V_H e V_x , dois elétrons interagem não apenas por sua carga eletrônica, mas também por seus spins. Portanto, o comportamento quântico dos elétrons é incluído pelo termo V_x na equação de Hartree-Fock. É importante notar que V_x é um potencial não-local em r_1 , pois depende de uma integração sobre a variável adicional r_2 . Portanto, a solução prática da equação de Hartree-Fock torna-se mais complicada e demorada.

Discute-se a energia obtida pela equação de Hartree-Fock. A partir da Eq. A.32, pode-se escrever a energia integrando as funções de onda como:

$$\epsilon_a^{HF} = \int \phi_a^*(r_1)[h(r_1) + V_H(r_1)]\phi_a(r_1) dr_1 + \iint \frac{\phi_a^*(r_1)\gamma(r_2, r_1)}{|r_1 - r_2|}\phi_a(r_2) dr_1 dr_2 = \epsilon_a + J - K, \quad (\text{A.37})$$

em que J e K são chamados de integrais de Coulomb e de troca, respectivamente, que são dados por:

$$J = \iint \frac{|\phi_a(r_1)|^2 |\phi_b(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{A.38})$$

e

$$K = \iint \frac{\phi_a^*(r_1)\phi_b(r_1)\phi_b^*(r_2)\phi_a(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2. \quad (\text{A.39})$$

J representa a repulsão de Coulomb entre o elétron no estado $\phi_a(r_1)$ e o outro elétron no estado $\phi_b(r_2)$. K tem uma interpretação física relacionada à superestimação da interação de Coulomb para dois elétrons no caso de spins paralelos. Isso significa que, com os spins paralelos, os dois elétrons não podem estar próximos um do outro devido ao princípio de exclusão de Pauli. Nota-se que ambos os valores de J e K são positivos e $J \geq K$, como mostrado abaixo [Roothaan (1951)]:

Substituindo a Eq. A.35 na Eq. A.37, a energia total do elétron E na aproximação de Hartree-Fock é expressa por:

$$E = \epsilon_a + \epsilon_b + J - K. \quad (\text{A.40})$$

Por outro lado, a partir da Eq. A.29, a energia total do elétron também pode ser obtida como:

$$\begin{aligned}
 E &= \iint \psi^*(r_1, r_2) [h(r_1) + h(r_2)] \psi(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \\
 &\quad + \iint \psi^*(r_1, r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \psi(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \\
 &= \epsilon_a + \epsilon_b + \iint \frac{|\psi(r_1, r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2.
 \end{aligned} \tag{A.41}$$

Subtraindo a Eq. (A.41) da Eq. (A.40), obtém-se:

$$J - K = \iint \frac{|\psi(r_1, r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \geq 0. \tag{A.42}$$

Portanto, $J \geq K$ e a energia total do elétron E é sempre maior que a soma das energias de um único elétron ($\epsilon_a + \epsilon_b$) devido à interação líquida de repulsão de Coulomb entre dois elétrons.

A.6 Potencial de correlação

Até então, foi mostrado que, devido ao princípio de exclusão de Pauli, os elétrons com spins paralelos possuem um termo de troca da interação de Coulomb (V_x). Os dois elétrons com spin paralelo movem-se para evitar um ao outro, pois os elétrons não podem se sobrepor. Deve haver um movimento de afastamento também para os dois elétrons com spins antiparalelos, já que esses elétrons também se movem mantendo-se afastados para reduzir a repulsão de Coulomb. Esse comportamento dos elétrons com spins antiparalelos está ausente na aproximação de Hartree, bem como na aproximação de Hartree-Fock. Uma visão completa do movimento de um elétron em um sistema é mostrada na Figura 126.

De modo geral, a interação de correlação, (V_c), é definida pelo termo restante que falta no método de Hartree-Fock. Assim, um *potencial efetivo* na equação de Schrödinger de uma única partícula é definido por:

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{en}} + V_H + V_{xc}, \tag{A.43}$$

onde $V_{xc} \equiv V_x + V_c$ é chamado de *potencial de troca-correlação*.

Uma vez que V_H é obtido pela densidade eletrônica total $n(r)$, sugere-se que, se V_{xc} puder ser expresso como uma funcional de $n(r)$, a equação de Schrödinger de uma única partícula pode ser escrita como:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2r} + V_{\text{eff}}[n(r)] \right\} \phi(r) = \epsilon \phi(r). \tag{A.44}$$

Quando se conhece o valor de $V_{xc}[n(r)]$, a equação pode ser resolvida utilizando o método SCF. No entanto, não se conhece a forma exata de $V_{xc}[n(r)]$. Muitas pessoas propuseram

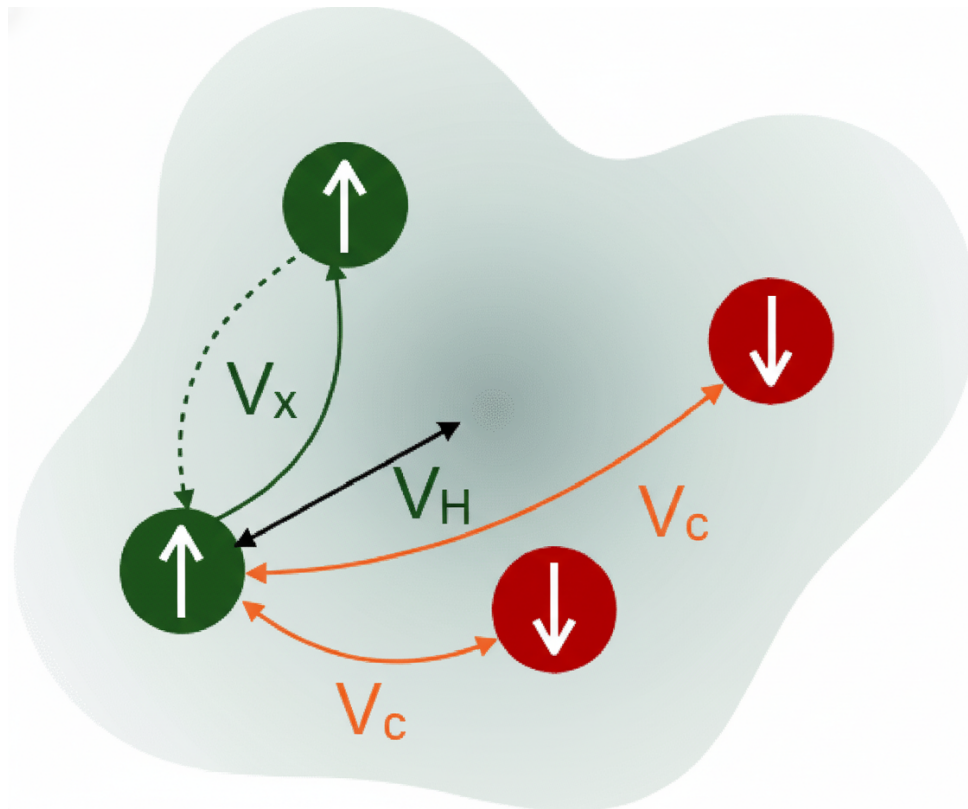


Figura 126. O movimento de um elétron com spin para cima em um sistema é afetado por três interações, incluindo os potenciais de Hartree (V_H), troca (V_x), e correlação (V_c). V_H é a interação de Coulomb entre um elétron e a densidade total de carga, que é gerada por todos os elétrons no sistema. V_x surge devido ao princípio de exclusão de Pauli, no qual os elétrons com spins paralelos não podem existir na mesma posição ao mesmo tempo. V_c surge devido ao fato de que os elétrons com spins antiparalelos também se mantêm afastados para reduzir sua repulsão mútua de Coulomb. **Fonte:** do próprio autor (2025).

diversos funcionais para $V_{xc}[n(r)]$ nas últimas décadas. Os esforços para desenvolver aproximações precisas para $V_{xc}[n(r)]$ levaram a uma teoria, a chamada *teoria do funcional da densidade* (DFT).

A.7 Teoria de Thomas-Fermi-Dirac

A teoria de Thomas-Fermi-Dirac oferece uma primeira aproximação para calcular a energia total de sistemas não uniformes. É importante notar que ambos os trabalhos [Thomas (1927), Fermi (1928)] foram publicados por Thomas e Fermi em 1927 e 1928, respectivamente, antes do desenvolvimento da teoria de Hartree-Fock em 1930. Embora Thomas e Fermi tenham negligenciado os potenciais de troca e correção, a aproximação foi estendida por Dirac [Dirac (1930)] em 1930, com base na teoria de Hartree-Fock.

Considera-se um átomo com N_e elétrons, de modo que o número atômico é $Z = N_e$.

Assume-se que a presença da carga positiva não uniforme não altera significativamente os resultados de Hartree-Fock para as energias cinéticas e de troca do fundo uniforme. Nesse caso, a energia total por átomo na equação é modificada pela adição de dois termos da seguinte forma:

$$\frac{E}{N_e} = C_1 n^{2/3} + C_2 n^{1/3} - \frac{Z}{|r|} + \frac{1}{2} \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr', \quad (\text{A.45})$$

em que $Z/|r|$ é o potencial externo que cada elétron sente pela presença dos íons, e o último termo é a repulsão de Coulomb entre um elétron na posição r e todos os outros elétrons em r' , expresso pela densidade $n(r')$. O fator de $1/2$ no último termo... A contagem dupla da interação de Coulomb é evitada. Para sistemas não uniformes, N_e é definido por:

$$N_e = \int n(r) dr. \quad (\text{A.46})$$

Substituindo a Eq. A.46 na Eq. A.45, a energia total do sistema é expressa como:

$$\begin{aligned} E[n(r)] &= C_1 \int n^{5/3}(r) dr + C_2 \int n^{4/3}(r) dr \\ &\quad - Z \int \frac{n(r)}{|r|} dr \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr' dr, \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

em que o primeiro e o segundo termos do lado direito correspondem às energias cinéticas e de troca do gás de elétrons livres, respectivamente, o terceiro termo é a atração de Coulomb entre os íons e a densidade de elétrons, e o último termo descreve a repulsão de Coulomb entre os elétrons. A função $n(r)$ para o estado fundamental e a energia total do sistema podem ser obtidas minimizando o funcional de energia $E[n(r)]$. Embora a aproximação de Thomas-Fermi-Dirac não seja suficientemente precisa em comparação com o cálculo eletrônico atual, a abordagem mostra uma expressão protótipo da DFT, na qual $n(r)$ é uma quantidade física crucial para calcular as propriedades do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons.

A.8 DFT: Hohenberg-Kohn-Sham

A DFT foi estabelecida por dois artigos de Hohenberg e Kohn em 1964 e de Kohn e Sham em 1965. A formulação original discutida no primeiro artigo de Hohenberg e Kohn é conhecida como o *teorema de Hohenberg-Kohn*. O segundo artigo de Kohn e Sham desenvolveu um método para aplicar o teorema de Hohenberg-Kohn, conhecido como a *equação de Kohn-Sham*.

A.8.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

Teorema: Existe uma correspondência biunívoca entre um potencial externo ($V_{\text{en}}(r)$) e uma densidade eletrônica ($n(r)$).

Prova: Para provar o teorema, supõe-se que dois potenciais externos diferentes, ($V_{\text{en}}(r)$) e ($V'_{\text{en}}(r)$), fornecem a mesma densidade eletrônica ($n(r)$). Será demonstrado que essa situação não é possível. Consideram-se os dois Hamiltonianos ($\mathcal{H}$) e ($\mathcal{H}'$), que contêm (V_{en}) e (V'_{en}), respectivamente, como segue:

$$\mathcal{H} = \mathcal{F} + V_{\text{en}}, \quad \mathcal{H}' = \mathcal{F} + V'_{\text{en}}, \quad (\text{A.48})$$

em que $\mathcal{F}$ inclui todos os termos no Hamiltoniano, exceto o potencial externo. Isso significa que $\mathcal{F}$ contém a energia cinética e os termos de interação elétron-elétron. Portanto, $\mathcal{F}$ tem a mesma forma para todos os sistemas com N_e -elétrons com quaisquer potenciais externos.

As energias totais dos estados fundamentais dos Hamiltonianos são dadas por:

$$E = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle, \quad E' = \langle \psi' | \mathcal{H}' | \psi' \rangle, \quad (\text{A.49})$$

em que ψ e ψ' são as funções de onda dos estados fundamentais de $\mathcal{H}$ e $\mathcal{H}'$, respectivamente. Aqui pode-se afirmar que $E \neq E'$ e $\psi \neq \psi'$, pois os potenciais não são os mesmos. De acordo com o princípio variacional, tem-se:

$$E < \langle \psi' | \mathcal{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \mathcal{H}' - V'_{\text{en}} + V_{\text{en}} | \psi' \rangle = E' + \langle \psi' | V_{\text{en}} - V'_{\text{en}} | \psi' \rangle, \quad (\text{A.50})$$

e

$$E' < \langle \psi | \mathcal{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \mathcal{H} - V_{\text{en}} + V'_{\text{en}} | \psi \rangle = E + \langle \psi | V'_{\text{en}} - V_{\text{en}} | \psi \rangle. \quad (\text{A.51})$$

Somando as Eqs. A.50 e A.51, obtém-se:

$$(E + E') < (E + E') + \langle \psi' | V_{\text{en}} - V'_{\text{en}} | \psi' \rangle - \langle \psi | V_{\text{en}} - V'_{\text{en}} | \psi \rangle. \quad (\text{A.52})$$

Se V_{en} e V'_{en} dessem a mesma densidade eletrônica $n(r)$, os dois termos no lado direito da Eq. A.52 seriam expressos por:

$$\langle \psi' | V_{\text{en}} - V'_{\text{en}} | \psi' \rangle = \int [V_{\text{en}}(r) - V'_{\text{en}}(r)] n(r) dr, \quad (\text{A.53})$$

e

$$\langle \psi | V_{\text{en}} - V'_{\text{en}} | \psi \rangle = \int [V_{\text{en}}(r) - V'_{\text{en}}(r)] n(r) dr. \quad (\text{A.54})$$

As Eqs. A.52, A.53 e A.54 levam à relação contraditória $E + E' < E + E'$. Portanto, a suposição de que $n(r)$ é a mesma com os diferentes potenciais externos não está correta. Isso prova o teorema de Hohenberg-Kohn.

Corolário 1: A densidade eletrônica $n(r)$ especifica de forma única o potencial externo $V_{\text{en}}(r)$ e, portanto, o Hamiltoniano $\mathcal{H}$. Como a função de onda do estado fundamental ψ é obtida resolvendo a equação de Schrödinger para $\mathcal{H}$, ψ deve ser um funcional único de $n(r)$. Portanto, obtém-se a seguinte equação:

$$\langle \psi | \mathcal{H} - V_{\text{en}} | \psi \rangle = \langle \psi | \mathcal{F} | \psi \rangle = \mathcal{F}[n(r)], \quad (\text{A.55})$$

o que indica que $\mathcal{F}$ deve ser um funcional de $n(r)$. Também pode-se concluir que a energia total E é um funcional de $n(r)$, e E é dada por:

$$E[n(r)] = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = \mathcal{F}[n(r)] + \int V_{\text{en}}(r)n(r) dr. \quad (\text{A.56})$$

De acordo com o princípio variacional, pode-se deduzir que, para um dado $V_{\text{en}}(r)$, a Eq. A.56 fornece o valor mínimo global para a densidade eletrônica correta $n(r)$.

Obtém-se uma energia $E[n'(r)]$ maior:

$$E[n'(r)] = \mathcal{F}[n'(r)] + \int V_{\text{en}}(r)n'(r) dr = \langle \psi' | \mathcal{H} | \psi' \rangle < \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = E[n(r)]. \quad (\text{A.57})$$

Corolário 2: Se o funcional $\mathcal{F}[n(r)]$ fosse conhecido, então, minimizando a energia total na Eq. A.56, com respeito às variações na densidade eletrônica $n(r)$, o estado fundamental da densidade eletrônica e a energia total seriam obtidos. Nota-se que o funcional $\mathcal{F}[n(r)]$ determina apenas o estado fundamental não degenerado, e assim o teorema de Hohenberg-Kohn não fornece nenhuma orientação sobre os estados excitados.

A.8.2 Equação de Kohn-Sham

Anteriormente, foi discutido o teorema de Hohenberg-Kohn, que garante fornecer a energia do estado fundamental. No entanto, o teorema não fornece nenhuma solução analítica do estado fundamental, já que o funcional ($\mathcal{F}[n(r)]$) da Eq. A.56 não é explicitamente dado. Kohn e Sham [70] forneceram uma forma explícita para ($\mathcal{F}[n(r)]$), construindo uma equação semelhante à de Schrödinger baseada em ($\mathcal{F}[n(r)]$), utilizando o método SCF, o que permite sua implementação em códigos de computador.

Escreve-se o funcional ($\mathcal{F}[n(r)]$) para os estados de uma única partícula ($\phi_i(r)$) como:

$$\mathcal{F}[n(r)] = \mathcal{K}_e[n(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr dr' + \mathcal{E}_{\text{xc}}[n(r)], \quad (\text{A.58})$$

em que a densidade eletrônica ($n(r)$) é dada pela Eq. A.18 como:

$$n(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2, \quad (\text{A.59})$$

A energia cinética ($\mathcal{K}_e[n(r)]$) representa a energia cinética dos estados de partícula única:

$$\mathcal{K}_e[n(r)] = \sum_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\nabla_r^2}{2} \right| \varphi_i \right\rangle, \quad (\text{A.60})$$

O segundo termo do lado direito da equação representa a repulsão eletrostática de Coulomb entre os elétrons, com um fator de 1/2 devido à contagem dupla. Além disso, ($\mathcal{E}_{xc}[n(r)]$) é o funcional de troca e correlação, que contém todas as demais contribuições para a energia de muitos corpos dos elétrons. Vale notar que ($\mathcal{K}_e[n(r)]$) não é a energia cinética exata do sistema de muitos corpos de elétrons; portanto, ($\mathcal{E}_{xc}[n(r)]$) é necessária para reproduzir o funcional correto ($\mathcal{K}_e[n(r)]$).

Ao aplicar-se o teorema de Hohenberg-Kohn, substituindo a Eq. (A.58) na Eq. (A.56), a energia total é dada por:

$$E[n(r)] = \mathcal{K}_e[n(r)] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \mathcal{E}_{xc}[n(r)] + \int V_{en}(r)n(r)dr, \quad (\text{A.61})$$

Essa é a expressão que se deve minimizar com relação a ($n(r)$), a fim de obter a energia do estado fundamental. Considera-se uma variação na densidade eletrônica com a restrição de que o número total de elétrons não se altere:

$$\int \delta n(r) dr = 0. \quad (\text{A.62})$$

Utilizando o multiplicador de Lagrange (ϵ_i), juntamente com a restrição da Eq. (A.62), obtém-se a equação de Kohn-Sham:

$$\left\{ -\frac{\nabla_r^2}{2} + V_{\text{eff}}[n(r)] \right\} \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r), \quad (\text{A.63})$$

em que o potencial efetivo ($V_{\text{eff}}[n(r)]$) é dado por:

$$V_{\text{eff}}[n(r)] = V_{en}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta \mathcal{E}_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)}, \quad (\text{A.64})$$

O primeiro termo ($V_{en}(r)$) é o potencial externo devido aos íons, e o segundo termo é o potencial de Hartree (V_H) (veja a Eq. A.28).

O último termo é a derivada funcional variacional da interação de troca-correlação ($\mathcal{E}_{xc}[n(r)]$). O último termo na Eq. A.64 é definido como o potencial de troca-correlação:

$$V_{xc}[n(r)] = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)}. \quad (\text{A.65})$$

Ao assumir-se que se conhece ($E_{xc}[n(r)]$), ou ao menos uma aproximação adequada, a equação de Kohn-Sham na Eq. A.63 pode ser resolvida pelo método SCF pelos seguintes passos:

1. Faça um palpite inicial de ($n^{in}(r)$).
2. Calcule ($V_{xc}[n^{in}(r)]$) na Eq. (A.65) e, assim, ($V_{eff}[n^{in}(r)]$) na Eq. A.64.
3. Resolva a Eq. (4.99) para obter ($\phi_i(r)$).
4. Calcule a nova densidade eletrônica ($n^{new}(r)$) via Eq. A.59.
5. Se ($n^{new}(r) \neq n^{in}(r)$), volte ao passo (1).
6. Se ($n^{new}(r) = n^{in}(r)$), calcule a energia total usando a Eq. A.61.

O cálculo SCF é uma etapa essencial no Quantum ESPRESSO.

A.9 Relação entre a energia de Kohn-Sham e a energia total

Multiplicando a equação de Kohn-Sham na Eq.A.61 por $\phi_i^*(r)$ pela esquerda e somando sobre todos os estados ocupados, obtém-se a *energia de Kohn-Sham* como:

$$\sum_i \epsilon_i = \mathcal{K}_e[n(r)] + \int V_{\text{eff}}(r)n(r) dr. \quad (\text{A.66})$$

Substituindo $V_{\text{eff}}(r)$ da Eq.A.64 na Eq.A.66, e depois subtraindo a energia total $E[n(r)]$ da Eq.A.61, encontra-se:

$$E[n(r)] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' - \Delta \mathcal{E}_{\text{xc}}[n(r)], \quad (\text{A.67})$$

$$E[n(r)] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int V_H(r)n(r) dr - \Delta \mathcal{E}_{\text{xc}}[n(r)], \quad (\text{A.68})$$

em que $\Delta \mathcal{E}_{\text{xc}}[n(r)]$ é a diferença entre os potenciais de troca e correlação, definida como:

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{xc}}[n(r)] = \int V_{\text{xc}}(r)n(r) dr - \mathcal{E}_{\text{xc}}[n(r)]. \quad (\text{A.69})$$

A.10 Funcional de troca e correlação

Na seção anterior, mostramos como as propriedades do estado fundamental são calculadas pela equação de Kohn-Sham. Infelizmente, a forma exata do funcional de troca e correlação $\mathcal{E}_{xc}[n(r)]$ não é conhecida, e devemos utilizar uma aproximação dentre várias propostas existentes. As aproximações mais comuns são a *aproximação da densidade local* (LDA) e a *aproximação do gradiente generalizado* (GGA), que serão discutidas a seguir. Também abordaremos os *funcionais híbridos*, que vão além da LDA e da GGA.

A.10.1 Aproximação da densidade local (LDA)

A LDA é uma aproximação de $\mathcal{E}_{xc}[n(r)]$ baseada no sistema de elétrons uniformes. Conforme mostrado na Eq. A.51), a contribuição da interação de troca para a energia total no caso de uma carga eletrônica uniforme é dada por:

$$E_x(n) = N_e C_2 n^{1/3}, \quad (\text{A.70})$$

em que $C_2 = -0,738$ (veja Eq.A.52).

Agora, consideremos a Eq. A.70 para o caso de uma carga eletrônica não uniforme, na qual n é uma função de r . Se $n(r)$ varia lentamente, o funcional de troca $\mathcal{E}_x[n(r)]$ é aproximado como:

$$\mathcal{E}_x^{\text{LDA}}[n(r)] \approx N_e C_2 n^{1/3}(r). \quad (\text{A.71})$$

Substituindo o número de elétrons N_e da Eq. A.46 na Eq. A.71, obtemos:

$$\mathcal{E}_x^{\text{LDA}}[n(r)] = \int \epsilon_x(r) n(r) dr. \quad (\text{A.72})$$

em que $\epsilon_x(r)$ é a energia de troca, definida por:

$$\epsilon_x(r) = C_2 n^{1/3}(r). \quad (\text{A.73})$$

A Eq. A.73 permite calcular o potencial de troca $V_x[n(r)]$ como:

$$V_x[n(r)] = \frac{\delta \mathcal{E}_x^{\text{LDA}}[n(r)]}{\delta n(r)} = \frac{\partial [\epsilon_x(r) n(r)]}{\partial n(r)} = \frac{4}{3} C_2 n^{1/3}(r). \quad (\text{A.74})$$

Note que a razão entre o potencial de troca na Eq. A.74 e o potencial de troca de Slater na Eq. A.51 é $2/3$.

Como a Eq. A.72 é baseada no gás de elétrons livres, a interação de correlação é necessária para capturar com precisão o sistema de muitos corpos. Assim, a energia de interação de correlação $\epsilon_c(r)$ é adicionada à Eq. A.72, resultando em:

$$\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int [\epsilon_x(r) + \epsilon_c(r)] n(r) dr. \quad (A.75)$$

Ao considerarmos dois casos-limite de alta densidade ($n \rightarrow \infty$) e baixa densidade ($n \rightarrow 0$), $\epsilon_c(r)$ é proposto em formas analíticas por vários grupos da seguinte forma:

Para o limite de alta densidade:

$$\epsilon_c(r_s) = \sum_{i=0}^{\infty} [a_i \ln r_s + b_i] r_s^i = a_0 \ln r_s + b_0 + \dots \quad (r_s \ll 1). \quad (A.76)$$

em que r_s é o raio de uma esfera contendo um único elétron na unidade atômica, que é definido por:

$$\frac{4\pi r_s^3}{3} = \frac{1}{n(r)}, \quad \text{ou} \quad r_s = \left[\frac{3}{4\pi n(r)} \right]^{1/3}, \quad (A.77)$$

e $a_0 = 0,0311$ e $b_0 = -0,048$ são dados por Gell-Mann e Brueckner [265], ignorando as contribuições para os coeficientes de termos de ordem superior ($i \geq 1$).

Para o limite de baixa densidade:

$$\epsilon_c(r_s) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{c_i}{r_s^{i/2+1}} = \frac{c_0}{r_s} + \frac{c_1}{r_s^{3/2}} + \frac{c_2}{r_s^2} + \dots \quad (r_s \gg 1), \quad (A.78)$$

em que $c_0 = -1,792$, $c_1 = 2,65$ e $c_2 = -0,73$ são fornecidos por Carr *et al.* [266] para um sistema de rede cúbica centrada no corpo, no qual os termos de ordem superior ($i \geq 2$) são negligenciados.

O cálculo numérico mais preciso de $\epsilon_c(r_s)$ é fornecido por Ceperley e Alder [267]. Eles calcularam a energia total para o sistema de elétrons uniformes para diferentes valores de r_s utilizando o método de Monte Carlo quântico. A energia de correlação foi obtida subtraindo-se as energias cinética e de troca correspondentes da energia total. Com base nos resultados numéricos de Ceperley e Alder, várias formas de $\epsilon_c(r_s)$ foram propostas por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) [73], Perdew e Zunger (PZ) [74], e Perdew e Wang (PW) [77]. Embora as expressões de $\epsilon_c(r_s)$ não dependam da polarização de spin, os parâmetros de $\epsilon_c(r_s)$ dependem da polarização relativa do spin, que é definida por:

$$\zeta = \frac{n_{\uparrow}(r) - n_{\downarrow}(r)}{n(r)}, \quad (A.79)$$

em que $n_{\uparrow}(r)$ e $n_{\downarrow}(r)$ são as densidades eletrônicas dos estados com spin para cima e spin para baixo, respectivamente. $\zeta = 0$ e $\zeta = 1$ correspondem aos sistemas sem polarização de spin e com polarização total de spin, respectivamente.

A.10.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A LDA é uma aproximação válida no caso em que $n(r)$ é uma função que varia lentamente. No entanto, em materiais reais, $n(r)$ frequentemente varia rapidamente. Além disso, $n(r)$ geralmente é dependente do spin. Existem várias tentativas para melhorar a precisão da LDA em sistemas reais onde $n(r)$ apresenta variações rápidas. A mais bem-sucedida dessas tentativas é a *aproximação do gradiente generalizado* (GGA).

Na GGA, para o termo de troca, é adicionado um *fator de realce* F_x à Eq. A.72, conforme proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [208]. A expressão é dada por:

$$\mathcal{E}_x^{\text{GGA}}[n(r)] = \int \epsilon_x(r) n(r) F_x(s) dr = C_2 \int n^{4/3}(r) F_x(s) dr, \quad (\text{A.80})$$

em que s é o gradiente adimensional de $n(r)$, definido por:

$$s = \frac{|\nabla n(r)|}{2k_F n(r)}, \quad \text{com} \quad k_F = [3\pi^2 n(r)]^{1/3}, \quad (\text{A.81})$$

e o fator de realce $F_x(s)$ é expresso por:

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (\text{A.82})$$

em que $\kappa = 0,804$ e $\mu = 0,21951$ são constantes. Note que o intervalo de s para sistemas reais é $0 \leq s \leq 3$. As Eqs. A.80 e A.82 mostram que:

$$\mathcal{E}_x^{\text{GGA}}[n(r)] \geq \mathcal{E}_x^{\text{LDA}}[n(r)] \quad \text{com} \quad s \geq 0. \quad (\text{A.83})$$

Portanto, $\mathcal{E}_x^{\text{GGA}}[n(r)]$ satisfaz o limite inferior de Lieb-Oxford [268], conforme mostrado na Eq. A.83.

Para o termo de correlação, $\mathcal{E}_c^{\text{GGA}}[n(r)]$ é expresso por $\epsilon_c(r)$ do sistema de elétrons uniformes, mais um termo adicional $H[n(r), \zeta]$, que depende tanto do gradiente $\nabla n(r)$ quanto da polarização de spin ζ . O funcional $\mathcal{E}_c^{\text{GGA}}[n(r)]$, conforme definido por PBE, é dado por:

$$\mathcal{E}_c^{\text{GGA}}[n(r)] = \int \{\epsilon_c(r) + H[n(r), \zeta]\} n(r) dr, \quad (\text{A.84})$$

em que $H[n(r), \zeta]$ é dado por:

$$H[n(r), \zeta] = \gamma \phi^3 \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right]. \quad (\text{A.85})$$

Aqui, a função A na Eq. A.85 é dada por:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ \exp \left[-\frac{\epsilon_c(r)}{\gamma \phi^3} \right] - 1 \right\}^{-1}, \quad (\text{A.86})$$

em que $\beta = 0,066725$ e $\gamma = 0,031091$ são constantes não empíricas, e $\phi(\zeta) = \left[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right] / 2$ é o fator de escala de spin.

A função t na Eq. A.85 é dada por:

$$t = \frac{|\nabla n(r)|}{2\phi k_s \nabla n(r)}, \quad (\text{A.87})$$

em que $k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$ é o número de onda de blindagem de Thomas-Fermi. As funções $F(s)$ e $H[n(r), \zeta]$ nas Eqs. A.80 e A.84, respectivamente, também foram desenvolvidas por Perdew e Wang (PW91) [77] com formas e parâmetros ligeiramente diferentes. Embora tanto o PBE quanto o PW91 estejam disponíveis no *Quantum ESPRESSO*, o funcional PBE é frequentemente utilizado para diversos materiais.

A.10.3 Funcionais Híbridos

Um funcional híbrido é uma combinação entre o funcional GGA e uma fração da interação de troca Hartree-Fock não local. Os funcionais híbridos foram desenvolvidos para resolver o famoso “problema do *band gap*” [269], no qual tanto a LDA quanto a GGA sempre subestimam o *band gap*.

A GGA sempre subestima o *band gap*. Primeiro, vamos explicar a razão pela qual tanto a LDA quanto a GGA subestimam os *band gaps* de semicondutores e isolantes, embora sejam boas aproximações para as propriedades do estado fundamental.

A origem do problema do *band gap* é a descontinuidade do potencial químico no potencial de troca e correlação V_{xc} [270]. Isso ocorre porque a densidade é dada pela soma até o potencial químico μ , conforme:

$$n(r) = \sum_i \Theta(\mu - \epsilon_i) |\phi_i(r)|^2, \quad (\text{A.88})$$

em que Θ é a função de passo de Heaviside. Portanto, uma mudança $\delta n(r)$ leva a um salto descontínuo de μ da banda de valência para o fundo da banda de condução ao se passar do sistema com (N) para $(N + 1)$ elétrons.

Como $V_{xc}[n(r)] = \delta \mathcal{E}_{xc}[n(r)] / \delta n(r)$, conforme mostrado na Eq. (4.101), esperamos também uma descontinuidade Δ_{xc} (valor positivo) em $V_{xc}[n(r)]$.

Assim, o *band gap* quasipartícula E_g pode ser dividido em dois componentes, conforme mostrado por Perdew e Levy (1983) [271]:

$$E_g = \epsilon_g + \Delta_{xc}, \quad (\text{A.89})$$

em que ϵ_g é o *gap* obtido a partir da equação de Kohn-Sham para o estado fundamental. Todavia, tanto a LDA quanto a GGA não consideram a descontinuidade em $V_{xc}[n(r)]$, pois são funções suaves e locais de $n(r)$. Portanto, tanto a LDA quanto a GGA fornecem $\Delta_{xc} = 0$, o que explica por que ambas subestimam o valor de E_g , mesmo oferecendo uma boa aproximação para ϵ_g .

Vários funcionais híbridos foram propostos para obter um valor não nulo de Δ_{xc} . A ideia dos funcionais híbridos é baseada na combinação de um funcional não local com o funcional de troca-correlação $\mathcal{E}_{xc}[n(r)]$. Sabe-se que o potencial de troca na equação de Hartree-Fock é um potencial não local. A energia de troca pode ser obtida a partir do potencial de troca de Hartree-Fock, como:

$$\mathcal{E}_x^{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \iint \frac{\phi_i^*(r_1)\phi_j^*(r_2)\phi_j(r_1)\phi_i(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2, \quad (\text{A.90})$$

no qual o fator de $1/2$ leva em consideração a contagem dupla das interações de troca. Aqui, o potencial de troca é dado em termos de r_2 , o que explica a origem do caráter não local do potencial.

O funcional híbrido mais popular é o B3LYP (B = Becke, 3 = três coeficientes, LYP = Lee-Yang-Parr) [272, 273]. Para o B3LYP, $\mathcal{E}_x^{\text{GGA}}$ e $\mathcal{E}_c^{\text{GGA}}$ são os funcionais de troca de Becke (B88) [274] e o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [275], respectivamente, e os coeficientes a_0 , a_x e a_c são ajustados empiricamente para dados atômicos e moleculares.

Outro funcional híbrido importante é o PBE0 [276], no qual o coeficiente $a = 1/4$ é determinado por teoria de perturbação de quarta ordem [277].

Embora os funcionais B3LYP e PBE0 sejam muito bem-sucedidos para cálculos quantitativos em moléculas, eles podem não ser adequados para sólidos. Isso ocorre porque a aproximação de Hartree-Fock é problemática para elétrons deslocalizados, como em metais. Conforme discutido na Sec. 4.8, a equação de Hartree-Fock leva à função de Lindhard $F(k/k_F)$ na energia ϵ_k de um sistema de elétrons uniformes. Portanto, a velocidade $\frac{d\epsilon_k}{dk}$ diverge na superfície de Fermi, o que contradiz o experimento. A singularidade da função de Lindhard na superfície de Fermi, apontada por Bardeen [278], é uma consequência da interação de Coulomb de longo alcance. No entanto, a divergência de $\frac{d\epsilon_k}{dk}$ pode ser evitada, seja se houver uma lacuna finita (ou seja, em um isolante), ou se a interação de Coulomb for efetivamente de curto alcance, como será explicado a seguir.

A interação de Coulomb pode ser dividida em partes de curto alcance (SR) e longo alcance (LR) usando a soma de Ewald [279] como:

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{1 - \text{erf}(\eta r)}{r}}_{\text{SR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\eta r)}{r}}_{\text{LR}}, \quad (\text{A.91})$$

em que erf é a função erro e η é um parâmetro ajustável. Aplicando a Eq. A.91, o funcional híbrido HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) [280] é obtido a partir do funcional PBE0. A forma do HSE tem a vantagem de que pode ser aplicada a metais, e reduz ao funcional PBE para $\eta \rightarrow \infty$ e ao funcional híbrido PBE0 para $\eta \rightarrow 0$. Todas as opções B3LYP, PBE0 e HSE estão disponíveis no *Quantum ESPRESSO*. Embora os funcionais híbridos ofereçam um valor melhor, eles são significativamente mais demorados em comparação com os funcionais LDA e GGA.

A.11 Cálculo da Energia Total

Até o momento, considerou-se apenas a energia total dos elétrons resolvendo a equação de Kohn-Sham. No entanto, no *Quantum ESPRESSO*, a energia total de um sólido contém tanto as contribuições dos elétrons quanto dos íons, como:

$$E_{\text{tot}} = \underbrace{E_H + E_{xc} + E_{\text{one-e}}}_{\text{elétrons}} + \underbrace{E_{\text{Ewald}}}_{\text{íons}}, \quad (\text{A.92})$$

em que E_H é a energia de Hartree, E_{xc} é a energia de troca-correlação, $E_{\text{one-e}}$ é a energia cinética dos elétrons somada à energia do pseudopotencial, e E_{Ewald} é a repulsão de Coulomb entre pares de íons. Esses valores de energia podem ser encontrados no arquivo de saída da simulação do *Quantum ESPRESSO*.

Nesta seção, será explicada cada valor de energia usando a expansão em ondas planas. Com as ondas planas, a convergência das propriedades físicas é controlada pela energia de corte (*cut-off energy*), que pode ser testada.

A.11.1 Contribuição de Hartree

Primeiro, será discutida a energia de Hartree (E_H), que é expressa como:

$$E_H[n(r)] = \frac{1}{2} \int V_H(r) n(r) dr, \quad (\text{A.93})$$

no qual o fator de 1/2 leva em consideração a contagem dupla e $V_H(r)$ é o potencial de Hartree, que é dado na Eq. A.28.

Para um sólido periódico, a densidade total de elétrons e os potenciais podem ser expressos em termos de ondas planas ($e^{i\mathbf{G}r}$), com $\mathbf{G}$ sendo os vetores recíprocos da rede como:

$$n(r) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}r} n(\mathbf{G}), \quad \text{e} \quad V_H(r) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}r} V_H(\mathbf{G}), \quad (\text{A.94})$$

em que $n(\mathbf{G})$ e $V_H(\mathbf{G})$ são, respectivamente, dados por:

$$n(\mathbf{G}) = \int n(r) e^{-i\mathbf{G}r} dr, \quad \text{e} \quad V_H(\mathbf{G}) = \int V_H(r) e^{-i\mathbf{G}r} dr. \quad (\text{A.95})$$

No caso neutro, a carga negativa total dos elétrons é cancelada pela carga positiva total dos íons. Portanto, o potencial médio é zero. Como $\mathbf{G} = 0$ na Eq. A.94 corresponde ao potencial médio em todo o espaço, pode-se omitir $\mathbf{G} = 0$ na soma devido à neutralidade de carga.

Substituindo a Eq. A.94 na Eq. A.93, obtém-se:

$$\begin{aligned} E_H[n(r)] &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \int e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{G}')r} V_H(\mathbf{G}) n(\mathbf{G}') dr \\ &= \frac{\Omega}{2} \delta_{\mathbf{G}+\mathbf{G}',0} V_H(\mathbf{G}) n(\mathbf{G}') \\ &= \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} V_H(\mathbf{G}) n(-\mathbf{G}) \\ &= \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} V_H(\mathbf{G}) n(\mathbf{G}), \end{aligned} \quad (\text{A.96})$$

em que Ω é o volume da célula unitária e $\delta_{\mathbf{G}+\mathbf{G}',0}$ é o delta de Kronecker. em que Ω é o volume da célula unitária. Aqui assume-se que $n(+\mathbf{G}) = n(-\mathbf{G})$. Por outro lado, ao substituir a Eq. A.94 na equação de Poisson, tem-se:

$$\nabla^2 V_H(r) = -4\pi n(r) \quad \Longleftrightarrow \quad V_H(\mathbf{G}) = 4\pi \frac{n(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2}. \quad (\text{A.97})$$

Substituindo a Eq. (A.97) na Eq. (A.96), obtém-se:

$$E_H = 2\pi\Omega \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{n^2(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2}. \quad (\text{A.98})$$

A.11.2 Contribuição de troca-correlação

A partir da Eq. (A.75), a energia de troca-correlação é definida por:

$$E_{xc}[n(r)] = \int \epsilon_{xc}(r) n(r) dr, \quad (\text{A.99})$$

em que $\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_x(r) + \epsilon_c(r)$ pode ser expressa em termos de ondas planas como:

$$\epsilon_{xc}(r) = \sum_{\mathbf{G} \neq 0} e^{i\mathbf{G}r} \epsilon_{xc}(\mathbf{G}). \quad (\text{A.100})$$

Substituindo as Eqs. (A.100) e (A.94) na Eq. (A.99), obtém-se:

$$E_{xc}[n(r)] = \Omega \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \epsilon_{xc}(\mathbf{G}) n(\mathbf{G}). \quad (\text{A.101})$$

A.11.3 Contribuição de um elétron e pseudopotencial

No *Quantum ESPRESSO*, $E_{\text{one-e}}$ definida na Eq. (A.92) é a soma da energia cinética K_e e a energia externa E_{ext} dos elétrons no potencial dos núcleos atômicos:

$$E_{\text{one-e}}[n(r)] = K_e[n(r)] + E_{\text{ext}}[n(r)]. \quad (\text{A.102})$$

A expressão de $K_e[n(r)]$ é dada pela Eq. (A.60), que pode ser reescrita em termos de ondas planas como:

$$K_e[n(r)] = \frac{\Omega}{2} \sum_i \sum_k \sum_{\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |C_{i,k}(\mathbf{G})|^2, \quad (\text{A.103})$$

em que $C_{i,k}(\mathbf{G})$ são os coeficientes das funções de onda ϕ_i .

A expressão de $E_{\text{ext}}[n(r)]$ é dada por:

$$E_{\text{ext}}[n(r)] = \int V_{\text{en}}(r) n(r) dr. \quad (\text{A.104})$$

Como o termo do potencial externo $V_{\text{en}}(r)$ na Eq. (A.104) é custoso computacionalmente com o uso de ondas planas, $V_{\text{en}}(r)$ é substituído por um pseudopotencial $V_{\text{ps}}(r)$, que está relacionado à substituição dos efeitos dos elétrons de núcleo por um potencial efetivo.

Uma forma local do pseudopotencial de um único íon, $V_{\text{ps}}(r)$, foi proposta por Ashcroft-Heine-Abarenokov [281, 282] como:

$$V_{\text{ps}}(r) = \begin{cases} v_0 & r < r_{\text{cut}} \\ -\frac{Z}{r} & r > r_{\text{cut}}, \end{cases} \quad (\text{A.105})$$

em que Z é a carga do núcleo iônico e r_{cut} é o raio efetivo, determinado pelo raio dos elétrons de núcleo, como mostrado na Fig. 127. As constantes r_{cut} e v_0 são escolhidas de modo que os níveis de energia dos elétrons de camada sejam reproduzidos para os cálculos de um único átomo. Por exemplo, consideram-se os elétrons 1s e 2s do átomo de C como elétrons de núcleo. Assim, r_{cut} e v_0 são ajustados resolvendo a equação de partícula única para reproduzir a energia de ionização observada do elétron 2p.

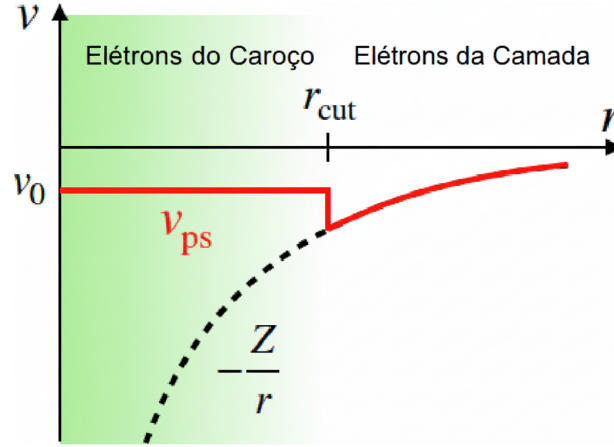


Figura 127. O pseudopotencial de Ashcroft-Heine-Abarenkov para um íon simples. **Fonte:** do próprio autor (2025)

Uma forma global do pseudopotencial pode ser obtida levando em conta a contribuição dos átomos individuais de uma célula unitária como:

$$V_{\text{ps}}(r) = \sum_I \sum_T V_{\text{ps}}^I(|r - T - R_I|), \quad (\text{A.106})$$

em que T são os vetores de translação da rede, R_I denota as posições relativas do átomo I -ésimo na célula unitária, e V_{ps}^I é o pseudopotencial do átomo I -ésimo. A Eq. (A.106) pode ser expressa pela transformada de Fourier como:

$$\begin{aligned} V_{\text{ps}}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{V} \int \sum_I \sum_T V_{\text{ps}}^I(|r - T - R_I|) e^{-i\mathbf{G}r} dr \\ &= \frac{N_{\text{cell}}}{V} \sum_I e^{-i\mathbf{G}R_I} \int V_{\text{ps}}^I(|r|) e^{-i\mathbf{G}r} dr \\ &= \sum_I e^{-i\mathbf{G}R_I} \frac{1}{\Omega} \int V_{\text{ps}}^I(|r|) e^{-i\mathbf{G}r} dr \\ &= \sum_I S_I(\mathbf{G}) F_I(\mathbf{G}), \end{aligned} \quad (\text{A.107})$$

em que $S_I(\mathbf{G})$ e $F_I(\mathbf{G})$ são definidos por:

$$\begin{aligned} S_I(\mathbf{G}) &= e^{-i\mathbf{G}R_I}, \\ F_I(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega} \int V_{\text{ps}}^I(|r|) e^{-i\mathbf{G}r} dr, \end{aligned} \quad (\text{A.108})$$

em que N_{cell} é o número de células unitárias no cristal, $V = N_{\text{cell}}\Omega$ é o volume do cristal, e $\sum_I S_I(\mathbf{G})$ e $F_I(\mathbf{G})$ são chamados de **fator de estrutura** e **fator de forma atômico** do átomo I -ésimo, respectivamente.

Para um pseudopotencial dado como na Eq. (A.105), a energia externa pode ser expressa como:

$$E_{\text{ext}}[n(r)] = \int V_{\text{ps}}(r)n(r)dr = \Omega \sum_G V_{\text{ps}}(G)n(G). \quad (\text{A.109})$$

Substituindo a Eq. (A.107) na Eq. (A.109), obtém-se:

$$E_{\text{ext}}[n(r)] = \Omega \sum_G \sum_I S_I(\mathbf{G})F_I(\mathbf{G})n(\mathbf{G}). \quad (\text{A.110})$$

Para o *Quantum ESPRESSO*, o pseudopotencial V_{ps} é frequentemente utilizado com pseudopotenciais de conservação de norma ou ultra-macios (não locais). No caso de pseudopotenciais não locais, no entanto, a expressão da energia externa é bastante complexa e requer um tratamento especial para uma implementação eficiente [283].

Em resumo, a energia total do sistema eletrônico dentro da Teoria do Funcional da Densidade é obtida pela soma das contribuições de Hartree (E_H), de troca-correlação (E_{xc}) e do termo de um elétron ($E_{\text{one-e}}$), sendo este último simplificado pelo uso do pseudopotencial V_{ps} . O formalismo baseado em ondas planas, ilustrado aqui, permite a manipulação eficiente dessas componentes através de somas sobre os vetores da rede recíproca ($\mathbf{G}$). A substituição do potencial núcleo-elétron pelo pseudopotencial é uma estratégia computacional essencial para garantir a precisão sem sacrificar a viabilidade do cálculo. A partir desta formulação das energias e potenciais, o próximo passo lógico é a derivação e resolução da equação de Kohn-Sham, que utiliza esses termos para determinar as funções de onda de partícula única e as energias eletrônicas do sistema.