

CÁLCULOS DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS DINÂMICAS DE SISTEMAS MOLECULARES

DUTRA, Adriano da Silva¹; **CASTRO**, Marcos Antônio de²

Palavras-chave: Polarizabilidade, Constante dielétrica, Índice de Refração.

1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho calculamos a constante dielétrica e o índice de refração do ar e da água a partir das polarizabilidades das moléculas constituintes destes meios. Os cálculos foram realizados em nível molecular e com o uso da termodinâmica e da teoria eletromagnética clássica foi possível estabelecer uma relação entre propriedades elétricas moleculares e propriedades ópticas macroscópicas.

2. OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são: (a) aprender técnicas de cálculo de polarizabilidades dinâmicas; (b) fazer a conexão entre propriedades elétricas moleculares e fenômenos ópticos.

3. METODOLOGIA

A equação que relaciona a polarizabilidade molecular, α , com a constante dielétrica, K , é a equação de Clausius-Mossotti

$$K = \frac{1 + 2 \frac{N\alpha}{3\epsilon_0 V}}{1 - \frac{N\alpha}{3\epsilon_0 V}} \quad (1)$$

onde N/V é número de moléculas por unidades de volume. O valor de α que utilizamos em nossos cálculos foi a média aritmética das componentes da polarizabilidade. O índice de refração, n , está relacionado com a constante dielétrica por

$$n = \sqrt{K} \quad (2)$$

Desta forma, se conhecermos a polarizabilidade molecular e o número de moléculas por unidade de volume podemos obter a sua constante dielétrica e o seu índice de refração.

4. RESULTADOS

4.1- Resultado obtidos para o ar

Inicialmente consideramos o ar como sendo composto somente de N_2 . Em seguida consideramos uma aproximação mais realista de 79% de N_2 e 21% de O_2 . Neste caso, a polarizabilidade do ar foi considerada como sendo a média ponderada das polarizabilidades das duas moléculas, ou seja

$$\alpha_{ar} = 0,79 \times \alpha_{N_2} + 0,21 \times \alpha_{O_2} \quad (3)$$

As polarizabilidades obtidos para o N_2 e O_2 , para várias frequências ópticas, estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Polarizabilidades das moléculas de nitrogênio e oxigênio (em unidade atômica) para diversas frequências.

frequências	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12
N_2	11.16421	11.17477	11.20558	11.16421	11.16421	11.42762	11.54849
O_2	10.83969	10.85999	10.92177	11.02887	11.18776	11.41000	11.71481

Calculamos o número de moléculas por unidades de volume para uma pressão de 101.325 Pa e uma temperatura de 15°C (condições experimentais) e substituímos na Eq. (1) para obter a constante dielétrica para cada valor de frequência. Os valores obtidos para as constantes dielétricas estáticas do nitrogênio e oxigênio são mostrados na Tabela 2 juntamente com os valores experimentais [1].

Tabela 2. Constantes dielétricas estáticas do nitrogênio e oxigênio

Elemento	Calculado	Experimental
Nitrogênio	1.000530	1.000584
Oxigênio	1.000514	1.000494

Em seguida calculamos o índice de refração para os dois gases puros (nitrogênio e oxigênio) e para o ar, utilizando a Eq. (2), e representamos graficamente na Figura 1, juntamente com o resultado experimental encontrado para o ar [1]. Uma comparação mostra que a curva teórica obtida para o ar, assim como a curva do nitrogênio, assemelha-se bastante à curva experimental. Cálculos de polarizabilidade realizados no nível CCSD(T) para o N_2 e O_2 mostraram que os efeitos de correlação eletrônica não desempenham um papel significativo para estes sistemas.

4.2 – Resultados obtidos para a água

Inicialmente fizemos os cálculos da polarizabilidade da molécula de água no nível Hartree-Fock (HF). Em seguida realizamos um cálculo Coupled Cluster para frequência zero e estimamos as polarizabilidades dinâmicas no nível CCSD(T) através da relação de escala

$$\alpha^{CCSD(T)}(\omega) = \frac{\alpha^{CCSD(T)}(0)}{\alpha_d^{HF}(0)} \alpha^{HF}(\omega) \quad (4)$$

Os valores da polarizabilidade média obtidos nos níveis HF e CCSD(T) (através da relação escala) estão listados na tabela 3. Pode-se observar que a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica é importante para a água, uma vez que $\alpha^{CCSD(T)}(0)$ é aproximadamente 14% maior que $\alpha^{HF}(0)$.

Tabela 3. Polarizabilidade da molécula de água (em unidade atômica) para diversas frequências calculada nos níveis HF e CCSD(T).

Frequência	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12
HF	8.53145	8.54093	8.56957	8.61805	8.68756	8.77989	8.89763
CCSD(T)	9.69477	9.70554	9.73808	9.79317	9.87216	9.97708	10.11088

Calculamos o número de moléculas por unidade de volume nas condições de temperatura e pressão experimentais e substituímos na Eq. (1), juntamente, com as polarizabilidades médias da Tabela 3, para obter a constante dielétrica. Os valores estáticos obtidos para esta propriedade são mostrados na Tabela 4. Pode-se observar que o valor CCSD(T) é bem próximo ao valor experimental.

Tabela 4. Constante dielétrica estática da água

Elemento	Calculado (HF)	Calculado (CCSD(T))	Experimental
Água	1.6419	1.7513	1.7689

Em seguida calculamos o índice de refração para a água, utilizando a Eq. (2), e representamos graficamente na Figura 2, juntamente com o resultado experimental. Pode-se ver na Figura 2

que a curva CCSD(T) é bem próxima à curva experimental ao passo que a curva Hartree-Fock está um pouco abaixo. A curva experimental apresenta um maior crescimento com aumento da frequência que as curvas teóricas. Esta inclinação maior provavelmente seria obtida teoricamente se tivéssemos calculado $\alpha(\omega)$ diretamente no nível CCSD(T) em vez de usar a relação de escala (4).

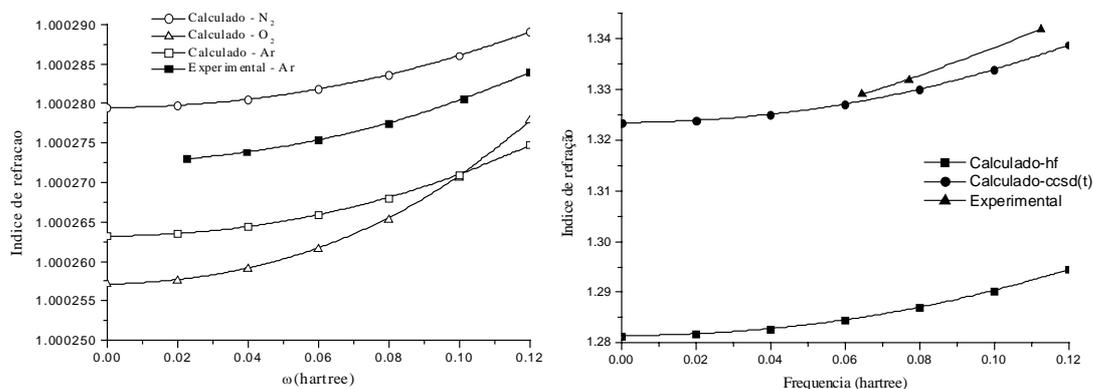
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com este trabalho demonstramos que propriedades elétricas e ópticas macroscópicas, tais como constante dielétrica e índice de refração de um meio, estão relacionadas com as propriedades microscópicas de seus constituintes, neste caso a polarizabilidade. Obtivemos resultados muito bons tanto para o ar quanto para a água. Foi observado que os efeitos de correlação eletrônica são muito pequenos para o ar (N_2 e O_2) mas são fundamentais para a água. No nosso próximo trabalho de iniciação científica vamos nos dedicar à determinação de hiperpolarizabilidades que são propriedades moleculares associadas a propriedades ópticas não lineares.

REFERÊNCIA

[1] Handbook of Chemistry and Physics, 76^o edição. Cleveland: CRC Press.

FONTE DE FINANCIAMENTO – CNPq/PIBIC – FUNAPE



¹ Bolsista de iniciação científica. Instituto de Física/UFG, adriano@fisica.grad.ufg.br

² Orientador/Instituto de Física/UFG, mcastro1@if.ufg.br