

EFEITO DO CONJUNTO DE FUNÇÕES-BASE SOBRE AS ESTIMATIVAS DAS POLARIZABILIDADES DE CADEIAS DE POLIACETILENO SUBSTITUÍDAS.

SILVA, Lorena Corrêa¹; AMARAL, Orlando Afonso Valle².

Palavras-chave: Funções-base, polarizabilidades, cadeias de PFHA.

1. INTRODUÇÃO (justificativa e objetivos)

O estudo da resposta elétrica de moléculas orgânicas conjugadas tem recebido uma grande atenção nos últimos anos [4,5,6], devido ao fato de que essas moléculas apresentam uma alta resposta óptica não linear (e com isso um potencial uso em aplicações tecnológicas, como a fotônica), são materiais baratos, fáceis de serem manipulados e podem apresentar uma alta resposta elétrica em uma larga faixa de frequências. O objeto do nosso estudo são as cadeias de PFHA ($C_{2n}F_nH_{n+2}$, $n = 2, 4, 6, 8$).

Cálculos teóricos das propriedades elétricas dessas moléculas podem ser muito úteis no processo de seleção de moléculas que possuam características desejáveis para determinados tipos de aplicações práticas. O problema é que estes cálculos envolvem a resolução da equação de Schrodinger para um sistema que normalmente envolve um grande número de átomos e maior ainda de elétrons. Esta situação impõe grandes dificuldades computacionais, tornando-se necessário recorrer a métodos aproximativos para a resolução do problema, como os que utilizamos: Hartree-Fock (HF) [1,2], E Mollet-Plesset em segunda ordem (MP2) [1], ambos factíveis computacionalmente.

Para esses cálculos utilizamos o pacote computacional GAUSSIAN 03 [3]. Também é necessário que escolhamos quais conjuntos-base serão utilizados no cálculo. Escolhemos os conjuntos 6-31G e 6-31G*. O objetivo deste trabalho é então, estudar o impacto da utilização de um método ou outro de cálculo, ou do uso de um conjunto-base ou outro, nas estimativas de propriedades importantes (polarizabilidades), além da familiarização com esses métodos.

2. METODOLOGIA

2.1 – Método de cálculo HF

A equação de Schrodinger é dada por $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Neste método escrevemos essa função de onda Ψ como um determinante de Slater [1], e dessa forma, o problema passa de um problema de N elétrons não resolvível, para N problemas de um elétron, resolvíveis. Podemos agir desta forma, porque no método HF, desconsideramos as interações elétron-elétron, e, portanto também o hamiltoniano \hat{H} fica consideravelmente mais simples.

Os elementos da matriz de Ψ possuem uma parte espacial e uma de spin. A parte espacial é chamada orbital molecular, e é uma autofunção do operador de fock: $\hat{f}\phi_p = \varepsilon_p\phi_p$, onde ε_p é a energia orbital. Expandindo os orbitais moleculares em termos de conjunto de funções-base conhecido [2], chegamos na equação matricial de Hartree-Fock-Roothan, utilizada neste trabalho: $FC = SC\varepsilon$, em que temos as matrizes de Fock, dos coeficientes da expansão, de superposição, e das energias orbitais, respectivamente.

2.2 – Conjunto de Funções-Base

As funções-base mais utilizadas em cálculos Hartree-Fock são as funções tipo Gaussianas, principalmente as tipo Gaussianas Cartesianas: $g(x,y,z) = C x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2}$, com C sendo um coeficiente e α o expoente. Podemos ter funções gaussianas do tipo *s*, *p* e *d*, de acordo com a soma $l + m + n$. Um cálculo Hartree-Fock pode ser simplificado enormemente com a utilização das chamadas funções tipo gaussianas contraídas, em que uma função é formada pelo somatório de outras gaussianas. Nos conjuntos-base usados neste trabalho, temos seis gaussianas contraídas nos orbitais mais internos (do tipo *1s* para os átomos Li até F), e duas gaussianas (sendo uma a contração de três outras) para as camadas de valência. A diferença fundamental entre 6-31G e 6-31G* é que no último, temos ainda a inclusão de funções de polarização (tipo 3d) não contraídas a esses átomos.

2.3 – Método de cálculo MP2

O método HF fornece um procedimento eficiente para a resolução da equação de Schrodinger para um sistema de muitos elétrons. Porém, ele possui uma limitação básica, decorrente da escolha de um único determinante para representar a função de onda do sistema, quando o correto seria incluir uma combinação linear de determinantes de Slater, que envolva diferentes conjuntos de spin-orbitais. Neste método, passamos a considerar a interação entre elétrons (que corrige o problema citado): dizemos que a presença de outros elétrons perturba o movimento de um primeiro. Então o hamiltoniano passa a ter uma parte não perturbada (autovetor da função de onda de HF), e uma

Tabela 2: Parâmetros Geométricos otimizados no método MP2. Comprimentos de ligação em Å, e ângulos em graus.

Central	MP2/ 6-31G*			
	C ₄ F ₂ H ₄	C ₈ F ₄ H ₆	C ₁₂ F ₆ H ₈	C ₁₆ F ₈ H ₁₀
C _a – C _a	1.4616	1.4384	1.4413	1.4314
C _a = C _b	1.3343	1.3483	1.3523	1.3545
H _d – C _a b	1.0806	1.0835	1.0845	1.0844
F _d – C _a b	1.3583	1.3596	1.3604	1.3603
C _a C _a C _b	126.497	122.715	126.568	122.719
C _a C _a b H _d	119.945	119.793	119.849	119.892
C _a C _a b F _d	112.516	113.128	113.298	113.394
Terminal				
H _i – C _i	1.0823	1.0824	1.0826	1.0823
C _i C _h C _g	126.497	126.588	126.592	126.582
C _h C _i H _i	120.514	120.391	120.408	120.396

citado acima:

Podemos ver claramente um aumento em α_L/n (que variou entre 0.01 e 0.03), e uma diminuição em γ_L/n que aumenta à medida que a cadeia aumenta (de 0.512 a 4.594), com exceção da cadeia C₄F₂H₄, que teve um leve aumento nessa propriedade.

Apresentamos agora, na Tabela 4, o efeito de correlação eletrônica indireta, que julgamos ser mais importante, em que

utilizamos as geometrias convergidas em HF/6-31G* e MP2/6-31G*, enquanto os métodos de cálculo de campo finito foram HF/6-31G e MP2/6-31G, respectivamente:

Tabela 3: Resultados HF para a polarizabilidade linear (em 10¹ u.a.) e segunda hiperpolarizabilidade linear (em 10⁴ u.a.) por unidade de C₂FH, obtidos com geometria HF/6-31G.

	HF/ 6-31G				HF/ 6-31G*			
	C ₄ F ₂ H ₄	C ₈ F ₄ H ₆	C ₁₂ F ₆ H ₈	C ₁₆ F ₈ H ₁₀	C ₄ F ₂ H ₄	C ₈ F ₄ H ₆	C ₁₂ F ₆ H ₈	C ₁₆ F ₈ H ₁₀
α_L/n	3.575	5.333	6.845	8.022	3.602	5.363	6.867	8.032
γ_L/n	0.259	5.099	18.798	41.621	0.314	4.587	16.992	37.027

Analisando a tabela acima, percebemos um aumento geral nas polarizabilidades e hiperpolarizabilidades para todas as cadeias. E esse aumento é bastante significativo, principalmente para cadeias maiores. Percebemos um aumento de 18.43% para α_L/n , e de 55,30% para γ_L/n , ambos para a cadeia C₁₂F₆H₈.

Tabela 4: Resultados HF para a polarizabilidade linear (em 10¹ u.a.) e segunda hiperpolarizabilidade linear (em 10⁴ u.a.) por unidade de C₂FH.

	HF/ 6-31G				(Geom. HF /6-31G*)				MP2/ 6-31G				(Geom. MP2 /6-31G*)			
	C ₄ F ₂ H ₄	C ₈ F ₄ H ₆	C ₁₂ F ₆ H ₈	C ₁₆ F ₈ H ₁₀	C ₄ F ₂ H ₄	C ₈ F ₄ H ₆	C ₁₂ F ₆ H ₈	C ₁₆ F ₈ H ₁₀	C ₄ F ₂ H ₄	C ₈ F ₄ H ₆	C ₁₂ F ₆ H ₈	C ₁₆ F ₈ H ₁₀	C ₄ F ₂ H ₄	C ₈ F ₄ H ₆	C ₁₂ F ₆ H ₈	C ₁₆ F ₈ H ₁₀
α_L/n	3.521	5.198	6.604	7.678	3.700	5.788	7.821	--	3.700	5.788	7.821	--	3.700	5.788	7.821	--
γ_L/n	0.327	4.724	17.053	36.811	0.362	6.120	26.484	--	0.362	6.120	26.484	--	0.362	6.120	26.484	--

Os resultados para a cadeia C₁₆F₈H₁₀ no cálculo MP2/6-31G//MP2/6-31G* foram omitidos por deficiência nos cálculos, apresentando incoerência com resultados anteriores. Acreditamos que o problema seja a extensão da molécula, originando dificuldades no cálculo e limitações computacionais.

4. CONCLUSÃO

A utilização do conjunto-base 6-31G nos fornece resultados bastante precisos, pois vemos que há alterações nos comprimentos e ângulos de ligação e também nessas importantes propriedades (α_L e γ_L) quando incluímos as funções de polarização no conjunto-base; no entanto essas alterações não são substanciais. Já no método MP2 de cálculo, há uma diferença bem mais percebida, quando consideramos os efeitos de correlação.

Lembrando que no método HF, desconsideramos as interações elétron-elétron no hamiltoniano; quando consideramos essas perturbações, chegamos a resultados que esperamos sejam mais completos e corretos, mesmo que consideremos apenas até o nível 2 de correção. Portanto, a utilização MP2 visou completar esses cálculos, e conseguimos comprovar a importância dessas correlações. Correlações a níveis mais altos também são utilizados, porém, está fora do nosso alcance computacional.

O que esperamos com esse trabalho, como foi proposto nos objetivos do mesmo, é estudar os efeitos e contribuições da mudança na escolha do conjunto-base; nas polarizabilidades, propriedades importantes a serem utilizadas em pesquisas futuras visando um maior aprofundamento e aplicações.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Szabo and N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill (1982).
- [2] C. C. J. Roothaan, 23, 69 Rev. Mod. Phys. (1951).
- [3] Gaussian 03, Revision C.02, (2004).
- [4] J. M. André and J. Delhalle, Chem. Rev. **91** 843 (1991).
- [5] P. Prasad and D. J. Williams, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers (Wiley, New York, 1991).
- [6] T. L. Fonseca, C. P. de Melo and B. Kirtman, Synth. Metals **71**, 1695 (1995).
- [7] T. T. Toto, J. L. Toto, C. P. Melo, M. Hasan and B. Kirtman, Chem. Phys. Lett. **244**, 59 (1995).

¹ Bolsista de Iniciação Científica. Instituto de Física, tinala83@hotmail.com

² Orientador/instituto de Física/UFG, orlando@if.ufg.br