

POLARIZABILIDADES DE CADEIAS DE POLIACETILENO CONTENDO DEFEITOS TIPO SÓLTON

BRANQUINHO, Luis Cesar¹; **FONSECA**, Tertius Lima².

Palavras-chave: Polarizabilidade, Oligômeros de Poliacetileno, Defeito tipo sólton.

1. INTRODUÇÃO

As propriedades ópticas de polímeros orgânicos conjugados têm sido extensivamente estudadas nos últimos anos, especialmente após a identificação de que alguns desses compostos exibem uma intensa resposta óptica não linear. As intensas propriedades ópticas não lineares desses sistemas conjugados deram origem à possibilidade prática de usar esses materiais na construção de dispositivos opto - eletrônicos, motivando assim o interesse tecnológico.

Estudos teóricos têm demonstrado que mudanças geométricas causadas pela presença de defeitos conformacionais carregados podem aumentar substancialmente as polarizabilidades de cadeias orgânicas.

Realizamos um estudo comparativo das propriedades elétricas de cadeias de poliacetileno contendo um defeito conformacional do tipo sólton carregado positiva e negativamente. Investigamos os efeitos da distorção geométrica causada por tais defeitos carregados sobre as polarizabilidades. O resultado principal deste trabalho é uma melhor compreensão da estrutura eletrônica de cadeias de poliacetileno carregados e a obtenção de resultados teóricos, especialmente no que tange às propriedades elétricas destes sistemas.

2. METODOLOGIA

Cálculos ab initio de sistemas moleculares consistem, em geral, na determinação de soluções aproximadas da equação de Schrödinger independente do tempo dentro da chamada aproximação de Born-Oppenheimer, na qual os elétrons se movem em torno de núcleos fixos. A equação de Schrödinger que descreve o movimento eletrônico é escrita como

$$H\Psi(1, \dots, n) = E\Psi(1, \dots, n)$$

H é o hamiltoniano que descreve o sistema. E e Ψ são a energia total e função de onda de n-elétrons do sistema, respectivamente.

As mudanças conformacionais que ocorrem na geometria dos poliacetilenos devido à presença de defeitos tipo sólton, serão obtidas por meio de uma otimização completa da geometria dos sistemas modelo:

$$C_{2n+1}H_{2n+3}^+ \text{ e } C_{2n+1}H_{2n+3}^-$$

Os parâmetros geométricos otimizados foram determinados usando os métodos Hartree-Fock (HF) e teoria de perturbação de Möller-Plesset em segunda ordem (MP2) para cada uma das cadeias contendo um defeito carregado.

Quando uma molécula é colocada na presença de um campo elétrico externo a distribuição da carga é modificada. A energia (E) de uma molécula perturbada por um campo elétrico uniforme estático na direção longitudinal (F_x) pode ser escrita como

$$E(F_x) = E_0 - \frac{1}{2} \alpha_{xx} F_x^2 - \frac{1}{4!} \gamma_{xxxx} F_x^4 - \dots$$

onde E_0 é a energia da molécula na ausência de um campo elétrico externo, α_{xx} é o componente longitudinal do dipolo polarizabilidade e γ_{xxxx} é o componente longitudinal do dipolo segunda hiperpolarizabilidade. Neste trabalho, as polarizabilidades serão determinadas numericamente usando o procedimento do campo finito para os métodos HF e MP2.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Geometria

Comparações com as distâncias de ligação otimizadas no nível HF mostram que os efeitos de correlação eletrônica (incorporado através do método MP2) aumentam os valores dos comprimentos de ligações. Em ambos os métodos, o estado diferente de ionização conduz a pequenas modificações nos parâmetros geométricos. É interessante ressaltar que efeitos similares também foram observados para as ligações das cadeias carregadas negativamente.

Tabela 1. Comprimentos de ligação otimizados nos níveis HF e [MP2] (Å) e grau de alternância dos comprimentos de ligação (Δ_{HF}^+ e Δ_{MP2}^+) para as cadeias carregadas positivamente.

	C5H7⁺	C7H9⁺	C9H11⁺	C11H13⁺
C1-C2	1.4099	1.3811	1.3988	1.3832
C2-C3	1.3515	1.4260	1.3673	1.4110
C3-C4		1.3426	1.4351	1.3585
C4-C5			1.3378	1.4415
C5-C6				1.3349
[C1-C2]	1.4242	1.4030	1.4140	1.4046
[C2-C3]	1.3802	1.4356	1.3944	1.4211
[C3-C4]		1.3735	1.4424	1.3894
[C4-C5]			1.3700	1.4470
[C5-C6]				1.3678
Δ_{HF}^+	0.0584	0.0642	0.0655	0.0675
Δ_{MP2}^+	0.0440	0.0473	0.0467	0.0462

3.2. Polarizabilidade linear

Observamos que a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica aumenta a polarizabilidade linear. A redução da alternância dos comprimentos de ligação, que aumenta, por sua vez, a delocalização dos elétrons- π , favorece o aumento da polarizabilidade linear.

Tabela 2. Polarizabilidades linear longitudinal est3tica (em 10^2 a.u.) para as estruturas carregadas

$$C_{2n+1}H_{2n+3}^+ \text{ e } C_{2n+1}H_{2n+3}^- \text{ }^a$$

n	α_{HF}^+	α_{MP2}^+	α_{HF}^-	α_{MP2}^-	$\alpha_{MP2}^+ / \alpha_{HF}^+$	$\alpha_{MP2}^- / \alpha_{HF}^-$
2	1.25	1.36	1.43	1.60	1.09	1.12
3	2.37	2.70	2.64	3.06	1.14	1.16
4	3.91	4.66	4.28	5.16	1.19	1.21
5	5.86	7.31	6.36	7.97	1.25	1.25
6	8.23	10.77	8.86	11.58	1.31	1.31
7	11.00	15.12	11.74	16.09	1.37	1.37
8	14.11		14.93			
9	17.51		18.50			
10	21.13		22.23			
11	24.91		26.07			
12	28.73		29.99			
13	32.51		33.86			
14	36.24		37.68			

^aTodos os resultados foram obtidos usando conjunto base 6-31G.

3.3. Segunda hiperpolarizabilidade

Uma an3lise dos resultados mostra que o papel da correla3o eletr3nica para a segunda hiperpolarizabilidade 3 mais importante do que para a polarizabilidade linear. Uma diferen3a not3vel 3 observada na evolu3o das rela3o3es $\gamma_{HF}^+ / \gamma_{HF}^-$ e $\gamma_{MP2}^+ / \gamma_{MP2}^-$, indicando a sensibilidade da hiperpolarizabilidade 3 redu3o da altern3ncia dos comprimentos de liga3o, implicada pela inclus3o do efeito de correla3o.

Tabela 3. Segunda hiperpolarizabilidades (em 10^6 a.u.) para as estruturas carregadas $C_{2n+1}H_{2n+3}^+$

$$\text{ e } C_{2n+1}H_{2n+3}^- \text{ }^a$$

n	γ_{HF}^+	γ_{MP2}^+	γ_{HF}^-	γ_{MP2}^-	$\gamma_{MP2}^+ / \gamma_{HF}^+$	$\gamma_{MP2}^- / \gamma_{HF}^-$
2	-0.02	-0.09	-0.03	-0.12	4.50	4.00
3	-0.06	-0.36	-0.11	-0.53	6.00	4.81
4	-0.16	-1.47	-0.22	-1.97	9.18	8.95
5	-0.37	-4.38	-0.59	-5.57	11.84	9.44
6	-0.73	-11.33	-1.55	-13.82	15.52	8.92
7	-1.16	-25.67	-2.26	-30.24	22.12	13.38
8	-1.39		-3.50			
9	-0.81		-4.24			
10	1.53		-3.53			
11	7.23		0.13			
12	18.52		8.01			
13	35.43		21.33			
14	60.57		41.53			

^aTodos os resultados foram obtidos usando conjunto fun3o base 6-31G.

4. CONCLUS3O

Nossos resultados indicam que as polarizabilidades lineares s3o pouco sens3veis ao estado de ioniza3o. Inversamente, as segundas hiperpolarizabilidades s3o muito sens3veis ao estado de

ionização. Nossos cálculos confirmam que a incorporação do efeito de correlação eletrônica é de fundamental importância a fim de se obter estimativas mais precisas para as polarizabilidades lineares. A inclusão desse efeito é ainda mais importante para as segundas hiperpolarizabilidades. As mudanças observadas na geometria, após a inclusão do efeito de correlação eletrônica exercem um papel muito importante no aumento das polarizabilidades MP2. Os resultados apresentados aqui, baseado nos cálculos MP2, mostram um aumento notável na segunda hiperpolarizabilidade. Nossa conclusão é que estas estimativas são mais realistas e poderiam ser úteis, com um grau mais elevado de confiança, na interpretação de experiências óticas não-lineares em cadeias conjugadas pequenas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SZABO, A.; OSTLUND, N.S. Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill, 1982.
LEVINE, I.N. Quantum Chemistry, Prentice Hall, 1991.
Fonseca, T.L.; Castro, M.A.; Cunha, C.; Amaral, O.A.V. Synth. Met.123 (2001) 11.

FONTE DE FINANCIAMENTO – CNPq/PIBIC

¹ Bolsista de iniciação científica. Instituto de Física – Física Atômica e Molecular, branquinhofisik@yahoo.com.br

² Orientador/Instituto de Física/UFG, tertius@fis.ufg.br