

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE CADEIAS DE POLIACETILENO FLUORETADAS.

LEONARDO MARTINS DE ABREU

GOIÂNIA

2011

LEONARDO MARTINS DE ABREU

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE CADEIAS DE POLIACETILENO FLUORETADAS

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Prof. Dr. Tertius Lima Fonseca – Orientador

GOIÂNIA

2011

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE CADEIAS DE POLIACETILENO FLUORETADAS

Por

LEONARDO MARTINS DE ABREU

Dissertação aprovada para obtenção do grau de Mestre em Física, pela Banca examinadora formada por:

Presidente: Prof. Tertius Lima Fonseca, Dr. - Orientador, UFG

Membro: Prof. Ricardo Gargano, Dr., UNB

Membro: Prof. Fábio Luis Braghin, Dr., UFG

Goiânia, 12 de agosto de 2011.

Ao amigo João Batista de Macêdo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, João Antônio Gonçalves de Abreu e Hamilta Martins Pereira Gonçalves de Abreu, agradeço todo o amor dedicado e todo o empenho empregado em minha formação, sobretudo em minha formação educacional. Agradeço também aos meus familiares, aos meus amigos, em especial os companheiros de curso, os professores e demais funcionários do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. Em particular agradeço ao professor Dr. Tertius Lima da Fonseca por todo o respeito e atenção dedicados. Sobretudo por toda a significativa contribuição em minha formação acadêmica nos últimos anos sob sua orientação que permitiu a realização deste trabalho. Em tempo agradeço ainda à Lílian Maria Cintra Campos Batista e ao amigo João Batista de Macêdo pelos valiosos ensinamentos, pela confiança que depositaram em mim e principalmente por sua amizade.

O que impede de andar pra frente é a direção que escolheu. Se um abismo separa a gente quem fez a escavação não fui eu. Eu sei que gente que tem coragem não finge que nada disso aconteceu.

Rodolfo Abrantes.

RESUMO

Utilizando os métodos *ab initio* de Hartree-Fock (HF) e de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2) com o conjunto de funções Base 6-31G(d), investigamos o comportamento do momento de dipolo, da polarizabilidade linear, da primeira e da segunda hiperpolarizabilidades para cadeias de poliacetileno fluoretadas. Tais propriedades foram calculadas usando geometrias convergidas nos níveis HF/6-31G(d) e MP2/6-31G(d), construídas a partir dos parâmetros geométricos convergidos da geometria de equilíbrio do oligômero com 40 átomos de carbono. Os resultados obtidos mostram que o momento de dipolo e a primeira hiperpolarizabilidade deste sistema crescem inicialmente e apresentam um regime de saturação com o crescimento da cadeia poliênica. Diferentemente, a polarizabilidade linear e a segunda hiperpolarizabilidade apresentam um comportamento crescente com o incremento de subunidades no sistema. É importante destacar que o efeito de correlação eletrônica tem um impacto importante sobre a geometria de equilíbrio e sobre as propriedades elétricas das cadeias de PFHA. Para a primeira hiperpolarizabilidade, em particular, o valor assintótico obtido incluindo o efeito de correlação eletrônica é, aproximadamente, 17 vezes o valor obtido sem estes efeitos. Todos os cálculos foram realizados utilizando os programas GAUSSIAN03, GAUSSIAN09 e Finito.f.

ABSTRACT

Using Hartree-Fock (HF) and the second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) methods with the 6-31G(d) basis set, we have investigated the chain length dependence of the dipole moment, linear polarizability, first and second hyperpolarizabilities of fluorinated polyacetylene chains (PFHA). Such properties were calculated using converged geometries obtained at the HF/6-31G(d) e MP2/6-31G(d) levels theory. The converged geometric parameters were obtained from equilibrium geometry of the oligomer with 40 carbon atoms. Our results show that the dipole moment and the first hyperpolarizability grow initially and exhibit a saturation pattern with the size of chain. In opposition, the linear polarizability and second hyperpolarizability present an increase with increasing chain length. It is found that the effects of electron correlation have an important role on the equilibrium geometry and on the electric properties. For the first hyperpolarizability, in particular, the asymptotic value including the electron correlation effects is 17 times larger than the uncorrelated one. These calculations were performed using the GAUSSIAN03, GAUSSIAN09 and Finito.f programs.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Representação esquemática de uma cadeia de PFHA. Em destaque a subunidade central (vermelho) e as extremidades (azul/verde) da molécula. 27
- Figura 2A. Evolução da componente longitudinal do momento de dipolo em função do número de subunidades em cadeias de PFHA com geometria convergida. 36
- Figura 3. Evolução da componente x do momento de dipolo de cadeias de PFHA em função do número de subunidades, obtida nos modelos HF//HF, MP2//HF, HF//MP2 e MP2//MP2 com conjunto de funções base 6-31G(d). 39
- Figura 4A. Evolução da polarizabilidade linear em função do número de subunidades em cadeias de PFHA com geometria convergida. 40
- Figura 5. Comparação entre as componentes α_{yy} e α_{xx} da polarizabilidade linear de cadeias de PFHA obtidas no nível MP2//MP2 com conjunto de funções base 6-31G(d). 43
- Figura 6. Evolução da componente longitudinal da primeira hiperpolarizabilidade (A) e da primeira hiperpolarizabilidade por subunidade (B) em função do número de subunidades para cadeias de PFHA com geometria convergida. 44
- Figura 7. Comparação entre as componentes β_{yyy} e β_{xyy} de cadeias de PFHA obtidas no nível MP2//MP2 com conjunto de funções base 6-31G(d). 47
- Figura 8. Evolução da segunda hiperpolarizabilidade HF//MP2 (A) e da segunda hiperpolarizabilidade MP2//MP2 (B) para cadeias de PFHA com geometria convergida em função do número de subunidades para o conjunto de funções base 6-31G(d). 48
- Figura 9. Evolução do valor médio da componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade (A) e do valor médio da segunda hiperpolarizabilidade por subunidade (B) com o número de subunidades em cadeias de PFHA, obtidos nos níveis MP2//MP2 e HF//MP2 com conjunto de funções base 6-31G(d). 51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados HF obtidos com o conjunto de funções base 6-31G(d) para os parâmetros geométricos otimizados dos oligômeros $C_{2n}F_nH_{n+2}$ com $2 \leq n \leq 20$	28
Tabela 2. Parâmetros geométricos convergidos para cadeias de PFHA obtidos em nível HF com conjunto de funções base 6-31G(d).	29
Tabela 3. Comparação entre os resultados HF/6-31G(d) obtidos para as componentes longitudinais da polarizabilidade linear e da primeira hiperpolarizabilidade de cadeias de PFHA com geometrias otimizada e convergida.	30
Tabela 4. Grau de alternância dos comprimentos de ligação (\AA) na subunidade central dos oligômeros $C_{2n}F_nH_{n+2}$ obtidos para cadeias de PFHA com geometria otimizada no modelo HF/6-31G(d).	31
Tabela 5. Comparação entre os resultados HF da componente longitudinal da primeira hiperpolarizabilidade de cadeias convergidas de PFHA obtidos com os conjuntos de funções de base 6-31G, 6-31G(d) e 6-31+G(d).	32
Tabela 6. Resultados MP2 obtidos com o conjunto de funções base 6-31G(d) para os parâmetros geométricos otimizados dos oligômeros $C_{2n}F_nH_{n+2}$ com $2 \leq n \leq 20$	33
Tabela 7. Comparação entre os resultados MP2/6-31G(d) e HF/6-31G(d) obtidos para os parâmetros geométricos convergidos das cadeias de PFHA.	34
Tabela 8. Comparação dos resultados obtidos para o grau de alternância dos comprimentos de ligação em cadeias de PFHA com geometrias otimizadas utilizando os modelos MP2/6-31G(d) e HF/6-31G(d).	35
Tabela 9. Razão entre os resultados MP2 e HF de μ_y (R_μ) para cadeias de PFHA obtidos utilizando geometrias convergidas nos níveis MP2/6-31G(d) e HF/6-31G(d).	38
Tabela 10. Razão entre os resultados MP2 e HF para a componente longitudinal da polarizabilidade linear (R_α) de cadeias de PFHA obtidos utilizando geometrias convergidas nos níveis MP2/6-31G(d) e HF/6-31G(d).	42
Tabela 11. Razão entre os resultados MP2 e HF para a componente longitudinal da primeira hiperpolarizabilidade (R_β) de cadeias de PFHA obtidos utilizando geometrias convergidas nos níveis MP2/6-31G(d) e HF/6-31G(d).	46
Tabela 12. Comparação entre os valores de primeira hiperpolarizabilidade de cadeias de PFHA obtidos por cálculos analíticos e por procedimento de campo finito no nível HF//MP2.	50

Tabela 13. Valores médios HF//MP2 e MP2//MP2 da componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade de cadeias de PFHA com GC-MP2.....	52
---	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	METODOLOGIA.....	16
2.1	O MÉTODO DE HARTREE-FOCK	16
2.2	A TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE MØLLER-PLESSET	22
2.3	O PROCEDIMENTO DE CAMPO FINITO	23
2.4	DETALHES COMPUTACIONAIS.....	24
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
3.1	GEOMETRIA HARTREE-FOCK	27
3.2	CONJUNTO DE FUNÇÕES BASE	32
3.3	GEOMETRIA MP2.....	33
3.4	PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	36
3.4.1	Momento de Dipolo.....	36
3.4.2	Polarizabilidade Linear.....	40
3.4.3	Primeira Hiperpolarizabilidade.....	43
3.4.4	Segunda Hiperpolarizabilidade.....	47
4	CONCLUSÕES.....	54
	REFERÊNCIAS	55
	APÊNDICE A – O MÉTODO VARIACIONAL.....	59
	APÊNDICE B – UNIDADES ATÔMICAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

Desde a descoberta e da síntese de polímeros condutores de eletricidade [1,2] um grande número de trabalhos científicos tem se dedicado à síntese e à caracterização das propriedades físico-químicas [3-5] de materiais poliméricos conjugados com propriedades ópticas não lineares (NLO) visando futuras aplicações em tecnologias fotônicas [6-8]. Um aspecto importante para a aplicabilidade de materiais orgânicos no desenvolvimento de tecnologias fotônicas é que as moléculas constituintes devem apresentar grandes valores de primeira hiperpolarizabilidade (β) e de segunda hiperpolarizabilidade (γ). Do ponto de vista microscópico, grandes valores de β podem ser obtidos combinando-se os efeitos de delocalização eletrônica e assimetria na distribuição de cargas [9,10]. A delocalização eletrônica fornecida por um segmento conjugado contendo ligações simples e múltiplas torna a distribuição dos elétrons π altamente deformável sob aplicação de um campo elétrico externo. A assimetria na distribuição de cargas pode ser obtida por meio da incorporação, nas extremidades da cadeia, de átomos ou grupos com diferentes afinidades eletrônicas, isto é, grupos doadores (D) e aceptores (A) de elétrons. Nos compostos D-A o valor de β em função do crescimento da cadeia – β/N , onde N é o número de subunidades do sistema – tende a zero como consequência do desacoplamento entre os grupos doador e aceitador (D-A). Uma outra classe de cadeias orgânicas que tem sido estudada é a de sistemas do tipo AB, nos quais a assimetria na distribuição de cargas é introduzida por átomos com diferentes eletronegatividades incluídos ao longo do segmento conjugado [10,11]. Nos sistemas do tipo AB, diferentemente do que ocorre para os sistemas D-A, o comportamento assintótico de β/N é, em geral, diferente de zero devido à assimetria introduzida na subunidade constituinte do material. Materiais com resposta óptica não linear de segunda ordem, β , diferente de zero possuem aplicações no desenvolvimento de dispositivos tecnológicos com rápido processamento de sinais ópticos e resposta óptica de alta velocidade baseado nos efeitos Pockels, Kerr CC e Kerr AC [12]. Estes materiais podem ser utilizados, por exemplo, na construção de moduladores eletro-ópticos, conversores de frequência e chaves ópticas [13].

Para a segunda hiperpolarizabilidade - resposta molecular para a origem das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem - fatores estruturais e eletrônicos tais como o comprimento

do segmento orgânico conjugado, a força de grupos substituintes e a distribuição de cargas têm mostrado importante papel sobre a amplitude e sobre o sinal de γ [14]. O sinal de gama de compostos orgânicos π conjugados é fundamentalmente importante em óptica quântica: o sinal positivo está associado ao efeito de auto-focalização de feixes incidentes, enquanto que o sinal negativo está associado ao efeito de auto-desfocalização. Do ponto de vista de aplicação tecnológica, grandes valores negativos de gama são interessantes em sistemas que apresentam intensa correlação eletrônica e excepcional sensibilidade com respeito a mudanças súbitas na distribuição de cargas, pois, desta forma, tornam-se candidatos para desenvolvimento de materiais com propriedades ópticas não lineares controláveis [15].

Neste trabalho realizamos um estudo *ab initio* usando os métodos de Hartree-Fock [16-18] e de Møller-Plesset em Segunda Ordem [17-19] do momento de dipolo, da polarizabilidade linear, da primeira hiperpolarizabilidade e da segunda hiperpolarizabilidade de cadeias de poliacetileno fluoretadas (PFHA) representadas pela série $C_{2n}F_nH_{n+2}$. A substituição parcial de átomos de hidrogênio por átomos de flúor ao longo do segmento conjugado (contendo duplas e simples ligações alternadas) introduz uma distribuição assimétrica de cargas que associada à delocalização eletrônica é responsável pelo surgimento da primeira hiperpolarizabilidade. Como as cadeias de PFHA são lineares e planas todas as moléculas foram orientadas ao longo da direção y (direção longitudinal). Em sistemas poliméricos, caso das cadeias de PFHA, a componente longitudinal das respostas elétricas em geral é o termo de contribuição mais importante. Neste estudo investigamos o comportamento da componente longitudinal das propriedades elétricas com o crescimento das cadeias levando em consideração o impacto do efeito de correlação eletrônica. Para acessar tal efeito comparamos os cálculos HF e MP2 obtidos para o momento de dipolo, para a polarizabilidade linear, para a primeira hiperpolarizabilidade e para a segunda hiperpolarizabilidade deste sistema. Em particular apresentamos uma metodologia capaz de tratar teoricamente a influência das substituições laterais em cadeias de poliacetileno sobre as hiperpolarizabilidades e o comportamento assintótico destas propriedades para sistemas poliméricos visando possíveis comparações com resultados experimentais. Esperamos que este estudo possa contribuir no desenvolvimento de novos materiais com possíveis aplicações em tecnologias fotônicas. Os resultados obtidos para β e γ sugerem que substituições laterais de átomos em cadeias poliméricas podem gerar materiais orgânicos com NLO eficientes.

É importante ressaltar aqui que este trabalho limita-se ao estudo das propriedades elétricas de cadeias de PFHA em fase gasosa. Desta forma espera-se uma ligeira diferença dos resultados obtidos em comparações com possíveis resultados experimentais, em geral, determinados em fase condensada. Em razão, principalmente, dos recursos computacionais um fator limitante deste trabalho é o aumento do custo computacional para cálculos quânticos de estrutura eletrônica correlacionada de cadeias com número de átomos maior que 82. É importante destacar que métodos DFT (teoria do funcional da densidade), que reduzem o custo computacional destes cálculos, foram testados para determinar as propriedades elétricas do sistema estudado, mas não apresentaram estabilidade numérica.

Não foram encontrados na literatura, até o presente momento, valores de medidas experimentais para as propriedades elétricas do objeto de estudo deste trabalho.

2 METODOLOGIA

2.1 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK

A aproximação de Hartree-Fock é o ponto de partida padrão para o tratamento de propriedades moleculares com métodos de função de onda mais sofisticados. Como os efeitos de correlação eletrônica não são considerados nesta aproximação, para muitas propriedades, os cálculos HF estão, em geral, em concordância qualitativa com medidas experimentais.

A equação de Schrödinger independente do tempo que descreve um sistema quântico é:

$$H\phi = E\phi, \quad (1)$$

onde H é o Hamiltoniano total do sistema, ϕ é a função de onda total e E é a energia total do sistema. Para um sistema molecular constituído por M núcleos atômicos e N elétrons o Hamiltoniano não relativístico total, escrito em unidades atômicas (u.a.), é dado por:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2)$$

nele ∇_i^2 e ∇_A^2 são, respectivamente, operadores diferenciais nas coordenadas do elétron i e do núcleo A ; Z_A é o número atômico do núcleo A ; M_A é a massa do núcleo A ; r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j ; r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A ; e R_{AB} é a distância entre os núcleos A e B . Na expressão acima o primeiro e o segundo termos se referem, respectivamente, à energia cinética dos elétrons e à energia cinética dos núcleos atômicos; o terceiro termo se refere à energia potencial de interação atrativa entre núcleos atômicos e elétrons, o quarto termo se refere à energia potencial de interação repulsiva entre os elétrons e o último termo se refere a energia potencial de interação repulsiva entre os núcleos atômicos.

Na aproximação de Born-Oppenheimer supõe-se que o movimento dos núcleos atômicos é pequeno quando comparados com o movimento dos elétrons em razão da diferença de massa entre prótons e elétrons ($m_{próton} \sim 10^3 m_{elétron}$). Assumindo a condição estática para os núcleos atômicos, podemos separar o movimento nuclear do movimento eletrônico e tratar o sistema molecular como uma rede de núcleos fixos onde os elétrons se movimentam. Analisando desta forma, o

Hamiltoniano total do sistema pode ser separado em dois termos: um que trata da energia cinética dos elétrons, da interação elétron-elétron e da interação dos elétrons com os núcleos atômicos (Hamiltoniano eletrônico); e outro que trata da energia cinética dos núcleos atômicos e da interação entre os núcleos atômicos (Hamiltoniano nuclear). Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer como os núcleos estão fixos a contribuição do segundo termo do Hamiltoniano total contribui com uma constante aditiva na energia considerada no cálculo da energia total e não tendo efeito sobre as autofunções do sistema. Desta forma, partindo da aproximação de Born-Oppenheimer podemos escrever a equação de Schrödinger de um sistema multieletrônico em termos somente das coordenadas dos elétrons na forma:

$$H_{ele}\phi_{ele} = E_{ele}\phi_{ele}, \quad (3)$$

onde H_{ele} é o Hamiltoniano eletrônico, em unidades atômicas, que descreve o movimento de N elétrons em um campo médio produzido por M núcleos fixos,

$$H_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4)$$

Nele o primeiro termo se refere à energia cinética dos elétrons, o segundo refere-se à interação elétron-núcleo e o terceiro à interação elétron-elétron; ϕ_{ele} é a função de onda que depende somente das coordenadas (espaciais e de spin) dos elétrons; e E_{ele} é a energia eletrônica do sistema.

Na teoria de Hartree-Fock a função de onda, ϕ_{ele} , é aproximada pelo produto das funções de onda de um elétron, escrita na forma de um único determinante de Slater com N spin-orbitais¹:

$$\phi_{ele}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_i(\mathbf{x}_1) & \varphi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_i(\mathbf{x}_2) & \varphi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \varphi_i(\mathbf{x}_n) & \varphi_j(\mathbf{x}_n) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}, \quad (5)$$

nele as funções $\varphi_i(\mathbf{x})$ são chamadas spin-orbitais moleculares, \mathbf{x} denota as coordenadas espaciais e de spin e o termo $(N!)^{-1/2}$ é um fator de normalização. Escrita desta forma, a função de onda

¹ Spin-orbital é a função de onda de um elétron que descreve tanto a distribuição espacial quanto seu estado de spin.

total do sistema multieletrônico é antissimétrica com respeito à troca de coordenadas de dois elétrons, obedecendo, portanto, o princípio de exclusão de Pauli².

A energia total do sistema é escrita como a soma da energia eletrônica e da energia de repulsão nuclear:

$$E = E_{ele} + E_{nuc} . \quad (6)$$

As soluções aproximadas para a energia eletrônica são obtidas, no método de Hartree-Fock, por meio do princípio variacional. Este princípio baseia-se no fato de que o valor esperado da energia,

$$E = \langle \phi | H | \phi \rangle, \quad (7)$$

calculado com uma função tentativa ϕ é sempre maior ou igual ao valor da energia do estado fundamental (E_0). Desta forma, a melhor função de onda é aquela que minimiza o valor esperado da energia eletrônica. Uma análise mais detalhada do princípio variacional pode ser vista no apêndice A e nas referências [17,18]

Em linhas gerais o método de Hartree-Fock consiste na conversão de uma equação de Schrödinger de um sistema de N elétrons em N equações de um elétron impondo o vínculo de ortonormalidade dos spin-orbitais moleculares, de modo que suas partes espaciais (orbitais moleculares, Ψ) satisfaçam a equação de Hartree-Fock, escrita na forma restrita e canônica como:

$$f\Psi = \varepsilon\Psi. \quad (8)$$

Nesta equação, f é o operador de Fock, escrito para sistemas de camada fechada³ como:

$$f = h + \sum_{j=1}^{N/2} 2J_j - K_j; \quad (9)$$

$$J_i \psi_j(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_i(\mathbf{r}_2) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) \text{ e} \quad (10)$$

²O princípio de Pauli afirma que dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente, desta forma, a função de onda total de um sistema multieletrônico deve ser antissimétrica com relação à troca de coordenadas de dois elétrons.

³ Sistemas de camada fechada são aqueles onde cada orbital molecular está ocupado por dois elétrons com spins opostos.

$$K_i \psi_j(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_j(\mathbf{r}_2) \right] \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (11)$$

onde h é o operador Hamiltoniano de caroço que contém o termo de energia cinética dos elétrons e o termo de interação elétron-núcleo. J e K são, respectivamente, os operadores de Coloumb e de troca. O primeiro operador se refere à interação coloumbiana entre os elétrons⁴, enquanto que o segundo operador leva em conta a indistinguibilidade dos elétrons. Como os operadores J e K dependem dos orbitais moleculares, a equação de Hartree-Fock pode ser resolvida de forma iterativa. A solução iterativa da equação de Hartree-Fock fornece os orbitais moleculares que melhor descrevem o sistema. Com eles é possível obter os spin-orbitais, e posteriormente, a função de onda total na forma de um único determinante de Slater. Neste procedimento, um conjunto de spin-orbitais teste é utilizado para formar o operador de Fock. Este é utilizado para resolver as equações de HF e obter um novo conjunto de spin-orbitais que são utilizados por sua vez para construir um novo operador de Fock corrigido. O ciclo de cálculo é reformulado e repetido até que se obtenha o critério de convergência previamente estabelecido⁵. A solução da equação de Hartree-Fock fornece um conjunto de spin-orbitais Hartree-Fock ortonormais $\{\varphi_i\}$ com energias orbitais $\{\varepsilon_i\}$. O determinante de Slater formado pelos N spin-orbitais de menor energia, denominados de spin-orbitais ocupados e identificados como $\varphi_a, \varphi_b, (\dots)$, representa a função de onda de Hartree-Fock com a melhor aproximação variacional para o estado fundamental do sistema. Os outros spin-orbitais restantes pertencentes ao conjunto são chamados spin-orbitais virtuais e são identificados por $\varphi_r, \varphi_s, (\dots)$. Os estados indicados por índices superiores e inferiores, indicam a substituição dos spin-orbitais ocupados pelos spin-orbitais virtuais. Portanto, indica-se um estado de simples excitação por $|\Psi_a^r\rangle$, correspondendo a um determinante em que o spin orbital ocupado φ_i foi substituído pelo spin-orbital virtual φ_r , e um estado de dupla excitação por $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$, um determinante onde os spin-orbitais ocupados φ_a e φ_b foram substituídos pelos spin-orbitais virtuais φ_r e φ_s e assim sucessivamente. No entanto, para sistemas moleculares a solução numérica torna-se inviável do ponto de vista computacional. Nestes sistemas com grande número de elétrons uma solução viável para a equação de Hartree-Fock, proposta por Roothaan em 1951 [16], consiste em escrever os orbitais em termos de um conjunto de funções base (g_n) conhecidas:

⁴ Tratada como a interação de um elétron com o potencial local médio gerado pelos demais elétrons.

⁵ Os critérios de convergência utilizados são a energia e a matriz densidade.

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_n C_{ni} g_n(\mathbf{r}), \quad (12)$$

onde os C_{ni} 's são os coeficientes da expansão. Nos cálculos HF as funções mais utilizadas são as funções do tipo Gaussianas.

Um conjunto de funções base bastante utilizado é o conjunto 6-31G introduzido por Pople e colaboradores [20]. No caso deste conjunto de funções base os orbitais atômicos das camadas internas são representados por uma combinação linear de seis Gaussianas primitivas e os orbitais atômicos da camada de valência são representados por duas funções base: uma obtida pela combinação de três Gaussianas primitivas e outra por uma Gaussiana não contraída. O conjunto 6-31+G(d) é uma versão aumentada do conjunto 6-31G que pode ser obtido pela adição de funções de polarização, simbolizado pela letra “d”, e/ou difusas, simbolizado pelo sinal de mais “+” para átomos pesados. A introdução de funções difusas e de polarização é, em geral, fundamental para a obtenção de valores realistas de (hiper)polarizabilidades [21], porém, por vezes de modo menos crítico. A quantidade e o tipo de átomo do sistema molecular também são fatores relevantes na escolha do conjunto de funções base.

A substituição de (12) na equação (8) resulta na equação de Hartree-Fock-Roothaan, escrita na forma matricial como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}, \quad (13)$$

onde \mathbf{F} é a matriz que representa o operador de Fock, cujos elementos são dados por:

$$F_{ij} = \langle g_i(\mathbf{r}) | f(\mathbf{r}) | g_j(\mathbf{r}) \rangle, \quad (14)$$

\mathbf{C} é a matriz dos coeficientes de expansão, \mathbf{S} é uma matriz de superposição:

$$S_{ij} = \langle g_i(\mathbf{r}) | g_j(\mathbf{r}) \rangle, \quad (15)$$

e E é a matriz das energias orbitais.

Na aproximação de HF, a energia total (E_{tot}) é obtida a partir da expressão:

$$E_{tot} = E_0 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (16)$$

onde

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} h_{aa} + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} 2J_{ab} - K_{ab}, \quad (17)$$

onde h_{aa} é a energia cinética média e a energia de atração nuclear de um elétron descrito pela função de onda ϕ_a :

$$h_{aa} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_a^*(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \phi_a(\mathbf{r}_1) \quad (18)$$

E os operadores J_{ab} e K_{ab} são, respectivamente, as integrais de Coulomb:

$$J_{ab} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a^*(\mathbf{r}_1) \phi_a(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_b^*(\mathbf{r}_2) \phi_b(\mathbf{r}_2) \quad (19)$$

e de troca:

$$K_{ab} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_a^*(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_b^*(\mathbf{r}_2) \phi_a(\mathbf{r}_2) \quad (20)$$

para dois elétrons descritos por funções de onda ϕ_a e ϕ_b . Uma descrição mais detalhada do método de Hartree-Fock pode ser encontrada em [17,18]

A representação da função de onda por um único determinante de Slater é uma limitação da aproximação de HF. Como neste modelo os elétrons estão sujeitos a um campo local médio, ou seja, o movimento dos elétrons não é correlacionado, a energia HF encontrada possui um erro intrínseco chamado erro de correlação. A energia de correlação (E_{corr}) é definida como a diferença entre a energia exata não relativística e a energia limite de HF [18]:

$$E_{corr} = E - E_{HF}. \quad (21)$$

2.2 A TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE MØLLER-PLESSET

Para uma descrição mais realística das cadeias de PFHA torna-se necessário incluir as contribuições dos efeitos de correlação eletrônica (CE) tanto nos cálculos de otimização de geometria (efeito indireto de correlação eletrônica) quanto nos cálculos das propriedades elétricas (efeito direto de correlação eletrônica) das cadeias de PFHA [22].

A teoria de perturbação de Møller-Plesset apresenta um método eficaz de se obter a energia de correlação eletrônica para sistemas atômicos ou moleculares. A ideia central por trás das teorias perturbativas consiste em escrever o Hamiltoniano completo (H) de um sistema como a soma de um Hamiltoniano de referência (H_0) - não perturbado - mais uma perturbação (ΔH),

$$H = H_0 + \lambda \Delta H, \quad (22)$$

onde λ é um parâmetro associado à intensidade da perturbação. Desta forma parte-se da solução já conhecida do Hamiltoniano não perturbado para encontrar as correções para o sistema perturbado. Para construir as correções geradas por ΔH , os auto-estados e as auto-energias são escritos como expansões em potências de λ :

$$|\Psi_n\rangle = \sum_m \lambda_n^m |\Psi_n^m\rangle \text{ e } E_n = \sum_m \lambda_n^m |E_n\rangle. \quad (23)$$

Substituindo as expansões do auto-estado e da auto-energia na equação de Schrödinger e comparando os termos de mesma ordem em λ , podemos encontrar as correções na energia e nas autofunções do sistema perturbado. Em particular, as correções de primeira e segunda ordem na energia são dadas por [23]:

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | \Delta H | \phi_n \rangle \quad \text{e} \quad E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_n | \Delta H | \phi_m \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}. \quad (24)$$

Na teoria de Møller-Plesset, o Hamiltoniano de ordem zero (não perturbado) é dado pela soma dos operadores de Fock de um elétron:

$$H_0 = \sum_i f(i). \quad (25)$$

Com essa escolha para H_0 , a perturbação ΔH é escrita na forma,

$$\Delta H = H - H_0 = \left(\sum_i h(i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right) - \left(\sum_i f(i) \right). \quad (26)$$

A energia HF, E_{HF} , associada à função de onda HF do estado fundamental é dada pelo valor esperado:

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \phi_0 | H | \phi_0 \rangle \\ &= \langle \phi_0 | H_0 + \Delta H | \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | H_0 | \phi_0 \rangle + \langle \phi_0 | \Delta H | \phi_0 \rangle = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}, \end{aligned} \quad (27)$$

onde $E_0^{(0)}$ e $E_0^{(1)}$, são respectivamente a energia de ordem zero e a correção em primeira ordem da teoria de perturbação. Desta forma a energia de correlação é obtida a partir da correção de segunda ordem, no método MP2, escrita como:

$$E_{corr} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle \phi_0 | \Delta H | \phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}, \quad (28)$$

onde a e r são índices dos spin-orbitais que são funções das coordenadas do elétron 1 enquanto b e s são índices dos spin-orbitais dependentes das coordenadas do elétron 2. A descrição mais detalhada do método MP2 pode ser encontrada em [17,18].

2.3 O PROCEDIMENTO DE CAMPO FINITO

Considerando que nas cadeias de poliacetileno fluoretadas as componentes longitudinais das respostas elétricas são os termos dominantes, todas as cadeias foram orientadas ao longo do eixo y (direção longitudinal). As componentes longitudinais das propriedades elétricas das cadeias de PFHA foram determinadas analiticamente usando o método de perturbação acoplada de HF e numericamente pela técnica de campo finito (CF).

O procedimento de campo finito baseia-se na perturbação da energia eletrônica total de um sistema multieletrônico usando pequenos valores de campo elétrico externo, desta forma, a energia eletrônica total pode ser escrita em termos do momento de dipolo (μ), da polarizabilidade linear

(α), da primeira hiperpolarizabilidade (β) e da segunda hiperpolarizabilidade (γ) por meio de uma série de potências na intensidade do campo [24],

$$E = E_0 - \sum \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \sum \alpha_{ij} F_{ij} - \frac{1}{3!} \sum \beta_{ijk} F_{ijk} - \frac{1}{4!} \sum \gamma_{ijkl} F_{ijkl} - \dots, \quad (29)$$

onde os coeficientes da expansão são as componentes destas propriedades elétricas e podem ser obtidos por meio, por exemplo, do ajuste de mínimos quadrados. Na expansão acima F representa o campo elétrico externo aplicado, E_0 representa a energia da molécula na ausência de campo, μ_i representa o momento de dipolo permanente, α_{ij} e β_{ijk} representam, respectivamente, as componentes da polarizabilidade linear e da primeira hiperpolarizabilidade enquanto γ_{ijkl} representa a componente da segunda hiperpolarizabilidade.

2.4 DETALHES COMPUTACIONAIS

Para o estudo das propriedades elétricas das cadeias de poliacetileno fluoretadas, primeiramente, as geometrias de equilíbrio foram obtidas por meio da otimização completa das cadeias de PFHA representadas pela série $C_{2n}F_nH_{n+2}$ (sendo n par). Inicialmente a estrutura eletrônica (geometria de equilíbrio) das cadeias de PFHA foi determinada com diferentes conjuntos de funções base usando o método de Hartree-Fock.

A escolha do conjunto de funções base é um fator importante porque conjuntos muito pequenos podem levar a resultados imprecisos enquanto que, por outro lado, a escolha de um conjunto muito extenso pode tornar os cálculos inviáveis do ponto de vista computacional. Assim, embora o conjunto de funções base 6-31G possa dar resultados semi-quantitativos para as propriedades elétricas investigadas, foram utilizados também conjuntos de funções base incluindo funções de polarização (6-31G(d)) e incluindo funções difusas e de polarização para átomos pesados (6-31+G(d)).

Para sistemas poliméricos, caso das cadeias de PFHA, um aspecto importante a ser considerado é o aumento do custo computacional para cálculos de otimização de geometria em moléculas com elevado número de átomos. Uma forma de contornar este problema consiste em utilizar geometrias convergidas (moléculas com geometria construída a partir de parâmetros

geométricos – comprimentos e ângulos de ligação – obtidos da maior geometria de equilíbrio otimizadas de forma completa) para os cálculos das propriedades elétricas de interesse [22]. Neste trabalho as cadeias com geometria convergida em nível Hartree-Fock (GC-HF) foram construídas a partir do oligômero com quarenta átomos de carbono ($n = 20$). A validade da utilização das geometrias convergidas foi verificada por meio da comparação entre os resultados das componentes longitudinais da polarizabilidade linear e da primeira hiperpolarizabilidade obtidos no nível HF para as cadeias com geometria convergida (GC) e com geometria otimizada (GO).

Neste trabalho o impacto direto do efeito de correlação eletrônica foi determinado através de cálculos das propriedades elétricas no nível MP2 para a GC-HF. O impacto indireto dos efeitos de correlação eletrônica foi determinado através de cálculos HF das propriedades elétricas para cadeias de PFHA com geometria convergida em nível MP2 (GC-MP2). Da mesma forma que as GC-HF, as cadeias com GC-MP2 foram construídas a partir dos parâmetros geométricos convergidos do oligômero com 40 átomos de carbono, otimizado com o modelo MP2/6-31G(d). É importante destacar que a soma do efeito direto e do efeito indireto como apresentados acima não fornece o efeito de correlação eletrônica total (inclusão dos efeitos direto e indireto). Assim a inclusão dos efeitos direto e indireto de correlação eletrônica foi obtida por meio de cálculos no nível MP2 das propriedades elétricas longitudinais das cadeias de PFHA com GC-MP2.

Os cálculos de otimização de geometria e das propriedades elétricas (μ , α , β) para as cadeias de PFHA foram realizados utilizando os programas GAUSSIAN03 [25] e GAUSSIAN09 [26].

Para os cálculos dos valores da componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade (γ_{yyyy}) foi utilizado o programa Finito.f desenvolvido pelo prof. Dr. Marcos Antônio Castro do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. Neste programa os valores das componentes de μ , α , β e γ para cada molécula de PFHA são determinados segundo o procedimento de campo finito resolvendo um conjunto de equações de energia obtidas de cálculos da energia eletrônica. Nos cálculos da energia eletrônica, realizados com o programa GAUSSIAN09, são consideradas configurações de campo ao longo das direções $\pm x$, $\pm y$ e $\pm z$ com combinações de cinco valores de campo elétrico externo: 0; 0,53F; 0,65F; 0,85F e F (valores de campo padrão do programa), onde F representa o valor máximo de campo aplicado ao longo destas direções. Uma descrição mais detalhada do procedimento de campo finito e dos valores de campo utilizados no programa Finito.f pode ser obtida na referência [27]. A estabilidade numérica dos valores de γ obtidos nos cálculos

de campo finito foi verificada por comparação entre os resultados das componentes longitudinais de μ , α , β obtidos por cálculos analíticos com os resultados obtidos via procedimento de CF. Para as cadeias consideradas foram utilizados valores máximos de campo compreendidos entre 0.0007 u.a. e 0.0080 u.a..

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 GEOMETRIA HARTREE-FOCK

A Tabela 1 e a Figura 1 apresentam os parâmetros geométricos para as partes central e terminal das cadeias de PFHA com $2 \leq n \leq 20$ obtidos a partir da otimização completa das geometrias no nível HF/6-31G(d). As geometrias de equilíbrio mostraram que as cadeias de PFHA são lineares e planas, desta forma, a direção longitudinal (y) foi definida como a direção que contém o centro das duplas ligações das extremidades da cadeia (ver Figura 1).

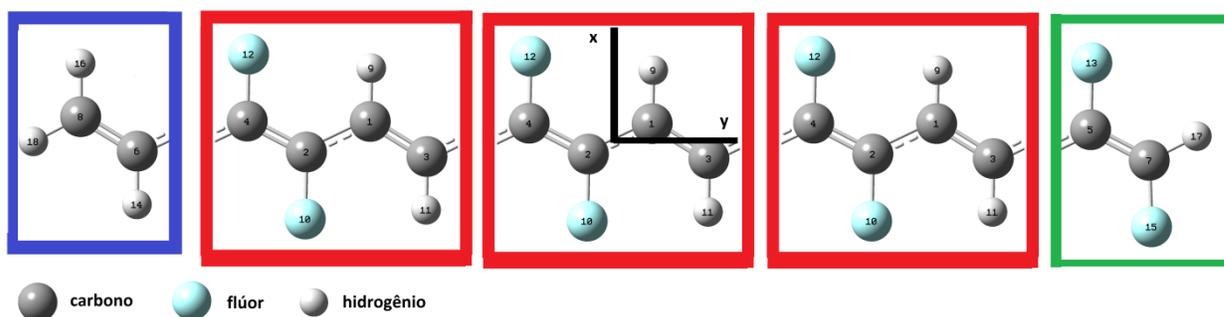


Figura 1. Representação esquemática de uma cadeia de PFHA. Em destaque a subunidade central (vermelho) e as extremidades (azul/verde) da molécula.

Tabela 1. Resultados HF obtidos com o conjunto de funções base 6-31G(d) para os parâmetros geométricos otimizados dos oligômeros $C_{2n}F_nH_{n+2}$ com $2 \leq n \leq 20$.

Distâncias (Å)											
	Centro					Extremidades					
n	C₂C₄	C₁C₂	C₁C₃	C₁H₉	C₂F₁₀	C₅C₇	C₆C₈	C₇F₁₅	C₇H₁₇	C₈H₁₆	C₈H₁₈
2	-	1,460	-	1,074	1,334	1,314	1,321	1,331	1,070	1,074	1,074
4	1,325	1,451	1,328	1,072	1,336	1,315	1,322	1,329	1,070	1,074	1,074
6	1,327	1,449	1,330	1,072	1,335	1,316	1,322	1,328	1,070	1,074	1,074
8	1,327	1,448	1,330	1,072	1,335	1,316	1,322	1,328	1,070	1,074	1,074
10	1,328	1,448	1,330	1,072	1,334	1,316	1,322	1,328	1,070	1,074	1,074
12	1,328	1,448	1,331	1,072	1,335	1,316	1,322	1,328	1,070	1,074	1,074
14	1,328	1,448	1,331	1,072	1,334	1,316	1,322	1,328	1,070	1,074	1,074
16	1,328	1,448	1,331	1,072	1,334	1,316	1,322	1,328	1,070	1,074	1,074
18	1,328	1,448	1,331	1,072	1,334	1,316	1,322	1,328	1,070	1,074	1,074
20	1,328	1,448	1,331	1,072	1,334	1,316	1,322	1,328	1,070	1,074	1,074

Ângulos (°)											
	Centro				Extremidades						
n	C₃C₁C₂	C₁C₂C₄	C₂C₁H₉	C₁C₂F₁₀	C₇C₅C₃	C₄C₆C₈	C₅C₇F₁₅	C₅C₇H₁₇	C₆C₈H₁₆	C₆C₈H₁₈	
2	123,48	126,91	115,32	115,82	-	-	120,61	124,92	122,02	120,86	
4	122,97	126,63	116,01	115,72	126,74	123,42	120,59	124,85	122,09	120,79	
6	122,79	126,63	116,07	115,86	126,69	123,40	120,59	124,84	122,09	120,78	
8	122,84	126,57	116,06	115,88	126,66	123,40	120,59	124,84	122,09	120,78	
10	122,79	126,59	116,09	115,90	126,65	123,39	120,59	124,84	122,09	120,78	
12	122,82	126,56	116,08	115,90	126,65	123,39	120,59	124,83	122,09	120,78	
14	122,79	126,58	116,09	115,90	126,64	123,39	120,59	124,83	122,09	120,78	
16	122,80	126,56	116,08	115,90	126,64	123,39	120,59	124,83	122,09	120,78	
18	122,79	126,57	116,09	115,91	126,64	123,39	120,58	124,83	122,09	120,78	
20	122,80	126,56	116,08	115,90	126,64	123,39	120,59	124,83	122,09	120,78	

Podemos observar que as diferenças entre os parâmetros geométricos decrescem sistematicamente com o crescimento dos oligômeros. Para as cadeias com $n = 8$ e $n = 20$ as diferenças entre os correspondentes valores dos comprimentos e ângulos de ligação não são maiores que $0,001 \text{ \AA}$ e $0,04^\circ$. O padrão de convergência observado para os comprimentos e ângulos de ligação nos permite o uso de uma geometria convergida para esses compostos. Isto possibilita

também a realização de cálculos HF das propriedades elétricas longitudinais para cadeias maiores, neste caso com até cem átomos de carbono ($n = 50$). Os valores dos parâmetros geométricos convergidos, obtidos a partir da geometria de equilíbrio do oligômero com 40 átomos de carbono ($n = 20$) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros geométricos convergidos para cadeias de PFHA obtidos em nível HF com conjunto de funções base 6-31G(d).

Distâncias (Å)	Centro		Extremidades	
		C ₁ C ₃	1,331	C ₅ C ₇
	C ₁ C ₂	1,448	C ₆ C ₈	1,322
	C ₂ C ₄	1,328	C ₇ F ₁₅	1,328
	C ₁ H ₉	1,072	C ₇ H ₁₇	1,070
	C ₂ F ₁₀	1,334	C ₈ H ₁₈	1,074
Ângulos (°)	C ₃ C ₁ C ₂	122,80	C ₇ C ₅ C ₃	126,64
	C ₁ C ₂ C ₄	126,56	C ₄ C ₆ C ₈	123,39
	C ₂ C ₁ H ₉	116,08	C ₅ C ₇ F ₁₅	120,59
	C ₁ C ₂ F ₁₀	115,90	C ₅ C ₇ H ₁₇	124,83
			C ₆ C ₈ H ₁₆	122,09
			C ₆ C ₈ H ₁₈	120,78

A Tabela 3 apresenta a comparação entre os resultados obtidos para a polarizabilidade linear e para a primeira hiperpolarizabilidade de cadeias de PFHA com geometrias otimizada e convergida.

Tabela 3. Comparação entre os resultados HF/6-31G(d) obtidos para as componentes longitudinais da polarizabilidade linear e da primeira hiperpolarizabilidade de cadeias de PFHA com geometrias otimizada e convergida.

n	Polarizabilidade (u.a.)			Hiperpolarizabilidade (u.a.)		
	Otimizada	Convergida	$\Delta\%$	Otimizada	Convergida	$\Delta\%$
2	71,60	72,48	1,3	-64,19	-73,69	14,8
4	217,50	220,69	1,5	-41,37	-34,88	15,7
6	422,81	428,77	1,4	230,46	260,54	13,1
8	665,21	673,26	1,2	660,02	713,56	8,1
10	929,08	938,75	1,0	1096,45	1166,08	6,4
12	1205,33	1216,30	0,9	1458,71	1535,35	5,3
14	1488,76	1500,94	0,8	1730,86	1811,44	4,7
16	1776,63	1789,85	0,7	1925,64	2006,10	4,2
18	2067,20	2081,46	0,7	2062,44	2142,99	3,9
20	2359,46	2374,80	0,6	2157,00	2236,71	3,7
22		2669,33			2303,02	
24		2964,66			2348,77	
26		3260,58			2382,31	
28		3556,91			2405,86	
30		3853,58			2423,66	
32		4150,48			2436,57	
34		4447,58			2446,80	
36		4744,84			2454,42	
38		5042,22			2460,68	
40		5339,70			2465,38	
42		5637,27			2469,65	
44		5934,91			2472,70	
46		6232,61			2475,58	
48		6530,37			2477,93	
50		6828,17			2479,68	

Como mencionado anteriormente, o impacto da geometria convergida sobre as propriedades elétricas das cadeias de PFHA é verificado comparando os resultados obtidos para a componente longitudinal da polarizabilidade linear e da primeira hiperpolarizabilidade obtidos no nível HF para cadeias com geometria convergida e com geometria otimizada. A partir dos resultados apresentados na Tabela 3 podemos observar que a diferença entre os valores obtidos para a geometria otimizada e para a geometria convergida decresce rápida e sistematicamente com o crescimento da cadeia assegurando a aplicabilidade da geometria convergida no estudo das respostas elétricas destes compostos. É importante ressaltar ainda que o efeito da mudança de

geometria afeta mais os valores de β_{yyy} que os valores de α_{yy} . Para a cadeia com 40 átomos de carbono ($n = 20$), por exemplo, a diferença percentual é de 3,7 % para β_{yyy} e de apenas 0,6 % para α_{yy} .

Estudos teóricos têm mostrado que variações no grau de alternância dos comprimentos de ligação (Δr) [definido como a diferença entre os valores das ligações simples e dupla] podem provocar mudanças substanciais nas respostas elétricas de moléculas orgânicas [28]. Para as cadeias de PFHA podemos definir, na unidade central, dois parâmetros geométricos: um (Δr^a) envolvendo a ligação dupla ($- HC = CH -$) e outro (Δr^b) envolvendo a ligação dupla ($- FC = CF -$). Os valores de Δr obtidos com geometria otimizada no nível HF são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Grau de alternância dos comprimentos de ligação (Å) na subunidade central dos oligômeros $C_{2n}F_nH_{n+2}$ obtidos para cadeias de PFHA com geometria otimizada no modelo HF/6-31G(d).

N	Δr^a	Δr^b
2	0,146	0,139
4	0,123	0,126
6	0,119	0,122
8	0,118	0,121
10	0,118	0,120
12	0,118	0,120
14	0,117	0,120
16	0,117	0,120
18	0,117	0,120
20	0,117	0,120

Note que assim como os comprimentos e ângulos de ligação, os valores de Δr convergem rapidamente. Para a GC-HF os valores convergidos de Δr^a e de Δr^b obtidos são respectivamente, 0,117 Å e 0,120 Å. Observe ainda que os valores de Δr^b são levemente maiores que os valores de Δr^a . Esta leve diferença também é observada nas partes terminais da cadeia e favorece o aumento da delocalização dos elétrons- π ao longo do segmento conjugado.

3.2 CONJUNTO DE FUNÇÕES BASE

A Tabela 5 apresenta os resultados da componente longitudinal da primeira hiperpolarizabilidade (β_{yyy}) obtidos para as cadeias de PFHA com GC-HF utilizando os conjuntos de funções de base 6-31G, 6-31G(d) e 6-31+G(d).

Tabela 5. Comparação entre os resultados HF da componente longitudinal da primeira hiperpolarizabilidade de cadeias convergidas de PFHA obtidos com os conjuntos de funções de base 6-31G, 6-31G(d) e 6-31+G(d).

N	Hiperpolarizabilidade (u.a.)		
	HF/6-31G	HF/6-31G(d)	HF/6-31+G(d)
2	-55,21	-73,69	-88,82
4	88,34	-34,88	-87,25
6	620,38	260,54	209,34
8	1379,11	713,56	688,45
10	2124,25	1166,08	1171,16
12	2730,69	1535,35	1566,41
14	3182,98	1811,44	1862,38

É importante destacar que o conjunto 6-31G, geralmente utilizado para cálculos de propriedades elétricas de cadeias poliméricas, fornece para as cadeias de PFHA resultados substancialmente diferentes dos resultados obtidos com conjuntos de funções base mais completos. A adição de funções de polarização com o conjunto 6-31G(d) resulta em valores de β_{yyy} que são da ordem de 50% menores que os resultados do modelo HF/6-31G. Note, no entanto, que comparações entre os resultados de β_{yyy} obtidos com os conjuntos de funções base 6-31G(d) e 6-31+G(d) mostram que a importância relativa da inclusão de funções difusas diminui sistematicamente com o aumento da cadeia poliênica. Para o oligômero $C_{24}F_{12}H_{14}$ ($n = 12$), por exemplo, a diferença entre os resultados HF/6-31G(d) e HF/6-31+G(d) é da ordem de 2%. Isto significa que resultados realistas para esta propriedade podem ser obtidos com o conjunto de funções base 6-31G(d).

3.3 GEOMETRIA MP2

A Tabela 6 apresenta os parâmetros geométricos para as partes central e terminais das cadeias de PFHA para $2 \leq n \leq 20$ obtidos a partir da otimização completa das geometrias no nível MP2/6-31G(d).

Tabela 6. Resultados MP2 obtidos com o conjunto de funções base 6-31G(d) para os parâmetros geométricos otimizados dos oligômeros $C_{2n}F_nH_{n+2}$ com $2 \leq n \leq 20$.

Distâncias (Å)											
	Centro					Extremidades					
n	C ₂ C ₄	C ₁ C ₂	C ₁ C ₃	C ₁ H ₉	C ₂ F ₁₀	C ₅ C ₇	C ₆ C ₈	C ₇ F ₁₅	C ₇ H ₁₇	C ₈ H ₁₆	C ₈ H ₁₈
2	-	1,449	-	1,086	1,364	1,340	1,342	1,356	1,082	1,084	1,084
4	1,356	1,434	1,354	1,085	1,363	1,343	1,345	1,354	1,083	1,084	1,084
6	1,361	1,428	1,359	1,085	1,363	1,343	1,346	1,353	1,083	1,084	1,084
8	1,365	1,424	1,362	1,086	1,362	1,344	1,346	1,353	1,083	1,084	1,084
10	1,366	1,422	1,364	1,086	1,362	1,344	1,346	1,353	1,083	1,084	1,084
12	1,367	1,421	1,365	1,086	1,362	1,344	1,346	1,353	1,083	1,084	1,084
14	1,368	1,420	1,365	1,086	1,362	1,344	1,346	1,353	1,083	1,084	1,084
16	1,369	1,420	1,366	1,086	1,362	1,344	1,346	1,353	1,083	1,084	1,084
18	1,369	1,419	1,366	1,086	1,362	1,344	1,346	1,353	1,083	1,084	1,084
20	1,369	1,419	1,366	1,086	1,362	1,344	1,346	1,353	1,083	1,084	1,084
Ângulos (°)											
	Centro				Extremidades						
n	C ₁ C ₂ C ₄	C ₃ C ₁ C ₂	C ₂ C ₁ H ₉	C ₁ C ₂ F ₁₀	C ₇ C ₅ C ₃	C ₄ C ₆ C ₈	C ₅ C ₇ F ₁₅	C ₅ C ₇ H ₁₇	C ₆ C ₈ H ₁₆	C ₆ C ₈ H ₁₈	
2	126,63	122,91	115,68	116,56	-	-	119,82	125,37	121,60	120,89	
4	126,72	122,56	116,65	116,57	126,53	122,99	119,72	125,34	121,64	120,82	
6	126,68	122,54	116,72	116,91	126,51	123,00	119,71	125,34	121,64	120,82	
8	126,67	122,54	116,77	117,02	126,50	122,99	119,70	125,34	121,64	120,82	
10	126,65	122,55	116,79	117,11	126,49	122,99	119,70	125,33	121,64	120,82	
12	126,65	122,54	116,82	117,14	126,49	122,99	119,70	125,33	121,64	120,82	
14	126,64	122,56	116,83	117,18	126,49	122,99	119,70	125,33	121,64	120,82	
16	126,64	122,55	116,84	117,19	126,49	122,99	119,70	125,33	121,64	120,82	
18	126,64	122,56	116,84	117,21	126,49	122,99	119,70	125,33	121,64	120,82	
20	126,64	122,55	116,84	117,21	126,48	122,99	119,70	125,33	121,64	120,82	

O padrão de convergência dos parâmetros geométricos observado no nível HF se mantém nos cálculos MP2. Uma comparação entre os resultados HF e MP2 mostra que os efeitos de correlação eletrônica afetam levemente os comprimentos e ângulos de ligação das cadeias de PFHA. Esta leve diferença é mais evidente na comparação entre os parâmetros geométricos convergidos obtidos nos níveis HF e MP2. A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros geométricos convergidos, obtidos a partir da geometria de equilíbrio do oligômero com $n = 20$, nos modelos MP2/6-31G(d) e HF/6-31G(d).

Tabela 7. Comparação entre os resultados MP2/6-31G(d) e HF/6-31G(d) obtidos para os parâmetros geométricos convergidos das cadeias de PFHA.

	Centro		Extremidades			
		MP2	HF	MP2	HF	
Distâncias (Å)	C ₁ C ₃	1,366	1,331	C ₅ C ₇	1,344	1,316
	C ₁ C ₂	1,419	1,448	C ₆ C ₈	1,346	1,322
	C ₂ C ₄	1,369	1,328	C ₇ F ₁₅	1,353	1,328
	C ₁ H ₉	1,086	1,072	C ₇ H ₁₇	1,083	1,070
	C ₂ F ₁₀	1,362	1,334	C ₈ H ₁₈	1,084	1,074
Ângulos (°)	C ₂ C ₁ C ₃	122,55	122,80	C ₃ C ₅ C ₇	126,48	126,64
	C ₁ C ₂ C ₄	126,64	126,56	C ₄ C ₆ C ₈	122,99	123,39
	C ₂ C ₁ H ₉	116,84	116,08	C ₅ C ₇ F ₁₅	119,70	120,59
	C ₁ C ₂ F ₁₀	117,21	115,90	C ₅ C ₇ H ₁₇	125,33	124,83
				C ₆ C ₈ H ₁₆	121,64	122,09
				C ₆ C ₈ H ₁₈	120,82	120,78

Diferenças mais significativas nos parâmetros geométricos das cadeias de PFHA otimizadas nos níveis MP2 e HF são observadas na parte central das cadeias para os comprimentos C₁C₃ e C₂C₄ e ângulo C₁C₂F₁₀. Nas extremidades das cadeias as maiores diferenças foram observadas para o ângulo C₅C₇F₁₅. Tanto para comprimento quanto para ângulos de ligação as variações encontradas são da ordem de 3%.

A Tabela 8 apresenta uma comparação entre os resultados de Δr^a e de Δr^b das cadeias de PFHA obtidos para as geometrias otimizadas nos níveis MP2/6-31G(d) e HF/6-31G(d).

Tabela 8. Comparação dos resultados obtidos para o grau de alternância dos comprimentos de ligação em cadeias de PFHA com geometrias otimizadas utilizando os modelos MP2/6-31G(d) e HF/6-31G(d).

n	Δr^a (Å)			Δr^b (Å)		
	MP2	HF	$\Delta\%$	MP2	HF	$\Delta\%$
2	0,107	0,146	26,7	0,109	0,139	21,6
4	0,080	0,123	35,0	0,078	0,126	38,1
6	0,069	0,119	42,2	0,067	0,122	45,1
8	0,062	0,118	47,5	0,059	0,121	51,2
10	0,058	0,118	50,8	0,056	0,120	53,3
12	0,056	0,118	52,5	0,054	0,120	55,0
14	0,055	0,117	53,0	0,052	0,120	56,7
16	0,054	0,117	53,8	0,051	0,120	57,5
18	0,053	0,117	54,7	0,050	0,120	58,3
20	0,053	0,117	54,7	0,050	0,120	58,3

É importante observar que, diferentemente do que ocorre para os comprimentos e ângulos de ligação, a inclusão de efeitos de correlação eletrônica altera de forma significativa os valores obtidos para o grau de alternância dos comprimentos de ligação. Para a cadeia com $n = 20$ os valores MP2 de Δr^a e de Δr^b são, respectivamente, 0,053 Å e 0,050 Å. Isto representa uma redução de 55% e 58% quando comparado com os correspondentes valores obtidos no nível HF. Devemos ressaltar que a redução no valor de Δr favorece o aumento da delocalização eletrônica dos elétrons π ao longo do segmento conjugado. Note que, diferentemente dos resultados HF, os resultados no nível MP2 mostram que os valores de Δr^b são ligeiramente menores que os valores de Δr^a .

O padrão de convergência dos parâmetros geométricos dos oligômeros de tamanho crescente também nos permite definir uma geometria convergida no nível MP2 para estes compostos. Utilizando a GC-MP2, calculamos as propriedades elétricas correlacionadas para cadeias com até 36 átomos de carbono ($n = 18$).

3.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

3.4.1 Momento de Dipolo

As Figuras 2A e 2B apresentam, respectivamente, a evolução da componente longitudinal do momento de dipolo e do momento de dipolo por subunidade [$\Delta\mu(N) = |\mu(N) - \mu(N-1)|$] obtidos nos níveis HF e MP2 para cadeias de PFHA com GC-HF e GC-MP2.

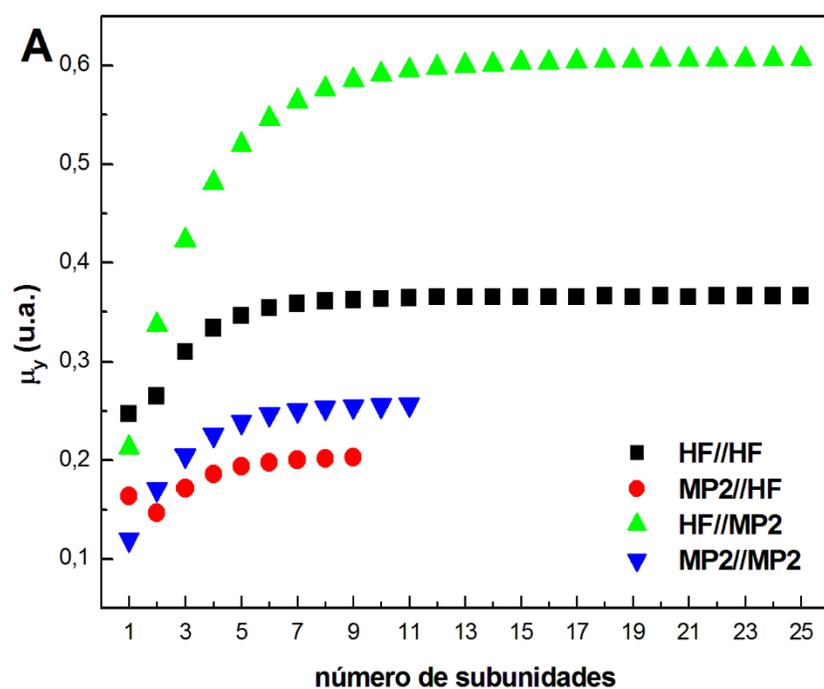


Figura 2A. Evolução da componente longitudinal do momento de dipolo em função do número de subunidades em cadeias de PFHA com geometria convergida.

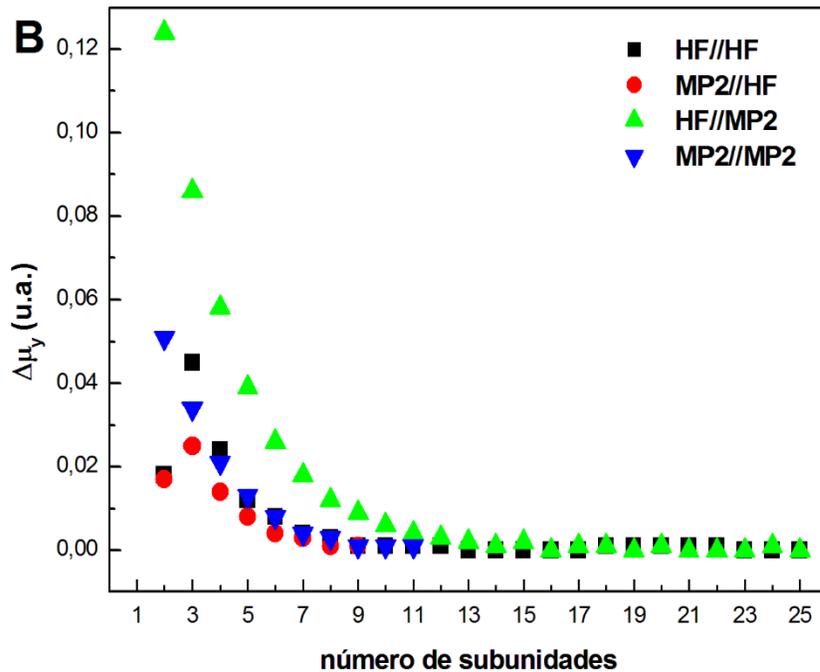


Figura 2B. Evolução do momento de dipolo por subunidade em função do número de subunidades em cadeias de PFHA com geometria convergida.

A Figura 2A mostra que μ_y cresce rapidamente para cadeias menores e segue um regime de saturação com o crescimento da cadeia poliênica. O regime de saturação desta propriedade é evidenciado na Figura 2B que ilustra o comportamento do momento de dipolo por subunidade. Note que os valores de $\Delta\mu$ tendem a zero com o incremento de subunidades no sistema.

Em geral, o efeito de correlação eletrônica tem grande impacto sobre as propriedades elétricas de polímeros. Este efeito afeta de duas maneiras as propriedades elétricas de sistemas poliméricos. Mudanças na estrutura eletrônica têm um impacto direto, enquanto que alterações na geometria de equilíbrio têm um impacto indireto sobre as propriedades elétricas de cadeias poliméricas [29,30]. Em comparação com resultados HF/6-31G(d)//HF/6-31G(d) (notação usual que representa: modelo de cálculo das propriedades elétricas//método de otimização de geometria), a introdução do efeito direto de correlação eletrônica (MP2//HF) diminui os valores para a componente longitudinal do momento de dipolo das cadeias de PFHA, enquanto que a inclusão do efeito indireto de CE (HF//MP2) aumenta. Para a cadeia com $N = 9$, por exemplo, os resultados obtidos incluindo o efeito direto e o efeito indireto são, respectivamente, 0,203 u.a. e 0,585 u.a.

Isto representa uma redução da ordem de 44% no primeiro caso e um aumento da ordem de 62% em relação ao correspondente valor HF//HF (0,362 u.a.) de μ_y .

Para a cadeia com $N = 9$ o valor obtido para μ_y incluindo os efeitos direto e indireto de CE é da ordem de 0,255 u.a. e representa uma redução de 30 % em relação ao resultado HF. É importante observar que, como mencionado anteriormente, a soma do efeito direto (MP2//HF) e do efeito indireto (HF//MP2) não corresponde ao efeito total de correlação eletrônica (MP2//MP2).

Embora os resultados correlacionados apresentados ainda não mostrem o valor convergido, uma estimativa bastante realista para μ_y incluindo os efeitos direto e indireto de correlação eletrônica pode ser dada a partir do fator de escala definido pela razão entre os resultados MP2 e HF [22,31,32]. A Tabela 9 apresenta as razões (R_μ) entre os resultados MP2 e HF obtidos para μ_y com geometrias GC-MP2 e GC-HF.

Tabela 9. Razão entre os resultados MP2 e HF de μ_y (R_μ) para cadeias de PFHA obtidos utilizando geometrias convergidas nos níveis MP2/6-31G(d) e HF/6-31G(d).

N	MP2//H	HF//MP	MP2//MP	MP2//MP	MP2//MP
	HF//HF	HF//HF	HF//HF	MP2//HF	HF//MP2
1	0,66	0,86	0,49	0,73	0,56
2	0,55	1,27	0,65	1,16	0,51
3	0,55	1,36	0,66	1,19	0,48
4	0,56	1,44	0,68	1,22	0,47
5	0,56	1,50	0,69	1,23	0,46
6	0,56	1,54	0,70	1,25	0,45
7	0,56	1,58	0,70	1,25	0,45
8	0,56	1,60	0,70	1,26	0,44
9	0,56	1,62	0,70	1,26	0,44
1	-	1,63	0,71	-	0,43
1	-	1,63	0,71	-	0,43

Os resultados mostram claramente que a razão MP2//HF/HF//HF converge rapidamente. Esta rápida convergência nos permite incorporar a contribuição direta dos efeitos de correlação eletrônica à componente longitudinal do momento de dipolo por meio do fator de escala $R_\mu^{\text{MP2//HF/HF//HF}} = 0,56$. Usando este fator de escala, o valor estimado para μ_y incluindo o efeito direto de CE é da ordem de 0,205 u.a.. Note que o resultado assintótico para a componente longitudinal

do momento de dipolo incluindo o efeito direto de CE pode ser obtido diretamente a partir de cálculos HF usando a GC-MP2. Neste caso o valor estimado do efeito indireto de CE é de 0,607 u.a..

A componente longitudinal do momento de dipolo das cadeias de PFHA combinando os efeitos direto e indireto de CE foi obtida a partir da razão convergida MP2//MP2/HF//MP2, $R_{\mu}^{\text{MP2//MP2/HF//MP2}} = 0,43$. Para μ_y o modelo MP2//MP2 prediz um valor assintótico de 0,261 u.a..

É importante ressaltar aqui que o momento de dipolo elétrico total das cadeias de poliacetileno fluoretado possui uma contribuição diferente de zero ao longo da direção x, o comportamento desta componente do momento de dipolo para as cadeias de PFHA obtido nos modelos HF//HF, MP2//HF, HF//MP2 e MP2//MP2 é apresentado na Figura 3.

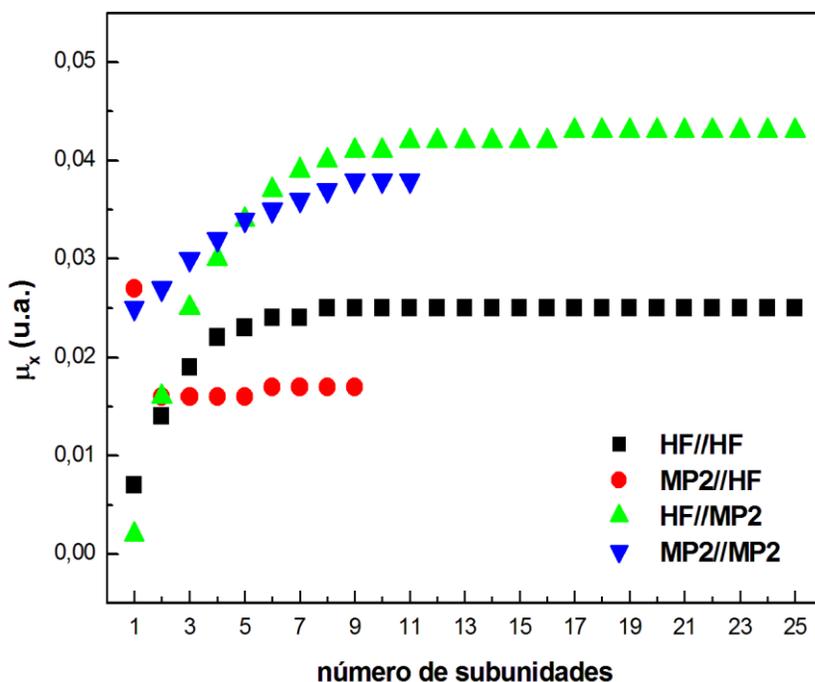


Figura 3. Evolução da componente x do momento de dipolo de cadeias de PFHA em função do número de subunidades, obtida nos modelos HF//HF, MP2//HF, HF//MP2 e MP2//MP2 com conjunto de funções base 6-31G(d).

Da mesma forma que para μ_y , o valor de μ_x segue um regime de saturação com o incremento de subunidades do sistema. Para os cálculos MP2//MP2, onde foi obtida a maior diferença

percentual entre μ_x e μ_y , a componente x ($\mu_x = 0,0038$ u.a.) do momento de dipolo é da ordem de sete vezes menor que a componente y ($\mu_y = 0,257$ u.a.). Como esperado, este resultado mostra que a componente longitudinal é o termo dominante para o momento de dipolo das cadeias de PFHA. O fator de conversão entre o sistema de unidades atômicas e o SI para todas as propriedades elétricas calculadas pode ser encontrado no Apêndice B.

3.4.2 Polarizabilidade Linear

Os comportamentos da componente longitudinal da polarizabilidade linear e da polarizabilidade linear por subunidade [$\Delta\alpha_{yy}(N) = |\alpha_{yy}(N) - \alpha_{yy}(N-1)|$] em função do número de subunidades obtidas nos níveis HF e MP2 com conjunto de funções base 6-31G(d) para cadeias de PFHA com geometria convergida são apresentados, respectivamente, na Figura 4A e na Figura 4B.

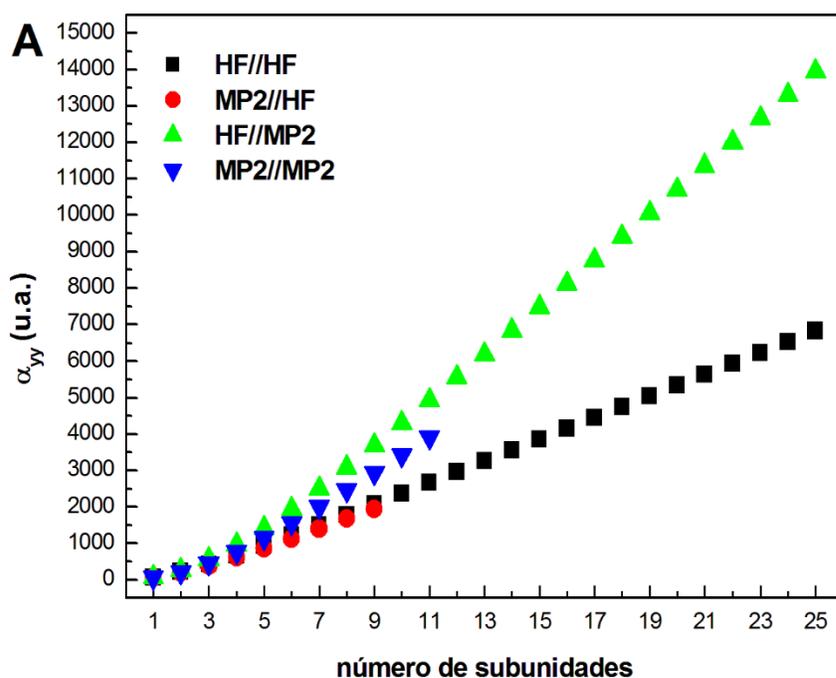


Figura 4A. Evolução da polarizabilidade linear em função do número de subunidades em cadeias de PFHA com geometria convergida.

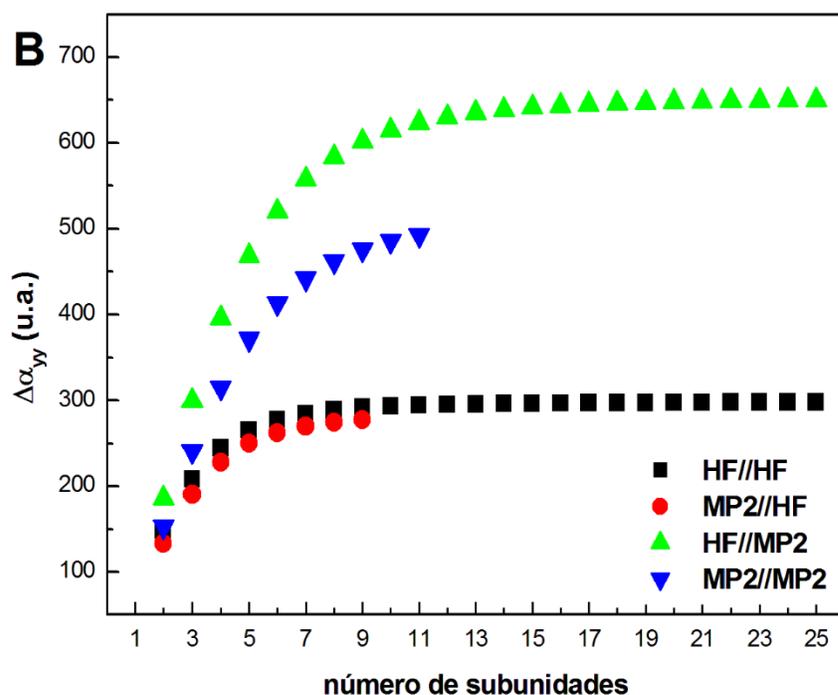


Figura 4B. Evolução da polarizabilidade linear por subunidade em função do número de subunidades em cadeias de PFHA com geometria convergida.

Os resultados obtidos nos níveis HF/6-31G(d) e MP2/6-31G(d) mostram que a polarizabilidade linear cresce com o número N de subunidades do oligômero. Para cadeias maiores α_{yy} exibe um crescimento aproximadamente linear com N , este comportamento reflete o caráter aditivo desta propriedade. Como esperado $\Delta\alpha_{yy}$ cresce inicialmente com o aumento de subunidades e segue um padrão de convergência para cadeias maiores evidenciando o crescimento linear de α_{yy} com N . Este comportamento também é apresentado por outros polímeros conjugados [33,34].

Em comparação com os resultados HF podemos notar que a inclusão do efeito direto (indireto) de correlação eletrônica reduz levemente (aumenta substancialmente) os valores obtidos para a componente longitudinal da polarizabilidade linear das cadeias de PFHA. Por exemplo, para a cadeia com $N = 9$, os valores da polarizabilidade linear considerando o efeito direto e o efeito indireto são, respectivamente, 1952 u.a. e 3690 u.a.. Isto representa, no primeiro caso, uma redução da ordem de 6% e, no segundo caso, um aumento da ordem de 77% em relação ao correspondente valor HF//HF (2081 u.a.). Para a cadeia com $N = 9$ o valor obtido para α_{yy} incluindo os efeitos direto e indireto de CE é da ordem de 2941 u.a. e representa um aumento de 41 % em relação ao

resultado HF. Observe que novamente a soma do efeito direto e do efeito indireto não corresponde ao efeito total de correlação eletrônica (MP2//MP2).

As razões (R_α) entre os resultados MP2 e HF obtidos para α_{yy} com geometrias GC-MP2 e GC-HF são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Razão entre os resultados MP2 e HF para a componente longitudinal da polarizabilidade linear (R_α) de cadeias de PFHA obtidos utilizando geometrias convergidas nos níveis MP2/6-31G(d) e HF/6-31G(d).

N	MP2//H	HF//MP	MP2//MP	MP2//MP	MP2//MP
	HF//HF	HF//HF	HF//HF	MP2//HF	HF//MP2
1	0,91	1,06	0,94	1,04	0,89
2	0,90	1,19	1,00	1,11	0,84
3	0,91	1,31	1,08	1,19	0,82
4	0,92	1,42	1,15	1,26	0,81
5	0,92	1,52	1,22	1,33	0,81
6	0,93	1,60	1,28	1,38	0,80
7	0,93	1,67	1,33	1,43	0,80
8	0,94	1,73	1,38	1,47	0,80
9	0,94	1,77	1,41	1,51	0,80
1	-	1,81	1,44	-	0,80
1	-	1,85	1,47	-	0,80

Similarmente, as razões R_α entre os resultados MP2 e HF para a polarizabilidade linear por subunidade exibem o mesmo padrão de convergência observado para o momento de dipolo. Desta forma, a partir da razão convergida $R_\alpha^{\text{MP2//MP2/HF//MP2}} = 0,80$, o valor assintótico de $\Delta\alpha_{yy}$ incluindo os efeitos direto e indireto de correlação eletrônica foi estimado em 520 u.a.

A Figura 5 apresenta a comparação entre os resultados MP2//MP2 para as componentes y e x da polarizabilidade linear das cadeias de PFHA. Para esta propriedade, os resultados MP2//MP2 mostram que α_{yy} é da ordem de 11 vezes maior que α_{xx} e desta forma é o termo dominante para esta propriedade.

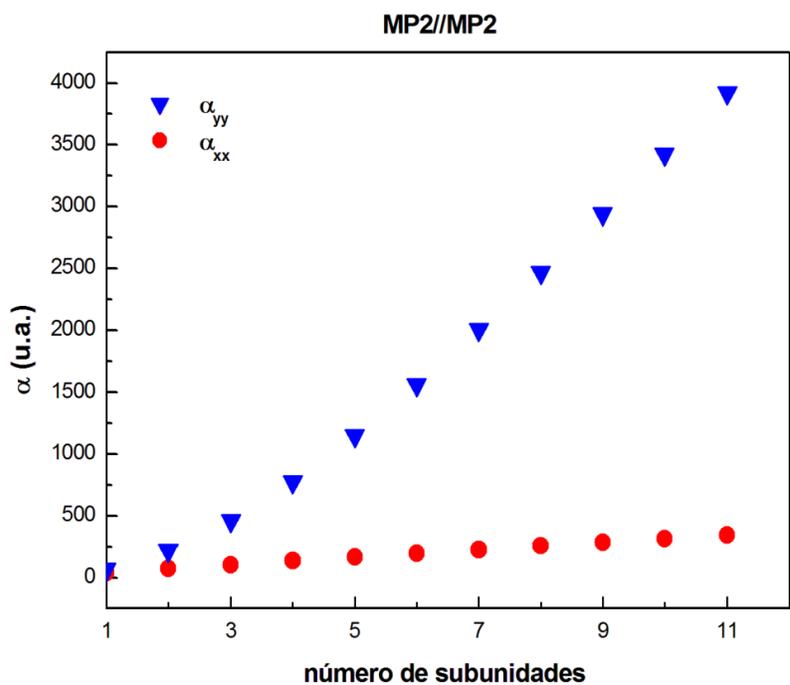


Figura 5. Comparação entre as componentes α_{yy} e α_{xx} da polarizabilidade linear de cadeias de PFHA obtidas no nível MP2//MP2 com conjunto de funções base 6-31G(d).

3.4.3 Primeira Hiperpolarizabilidade

Os resultados obtidos tanto para o modelo MP2/6-31G(d) quanto para o modelo HF/6-31G(d) mostram que as cadeias de PFHA apresentam, inicialmente, sinal negativo para a componente longitudinal da primeira hiperpolarizabilidade. A Figura 6 apresenta as evoluções da componente longitudinal da primeira hiperpolarizabilidade e da primeira hiperpolarizabilidade por subunidade.

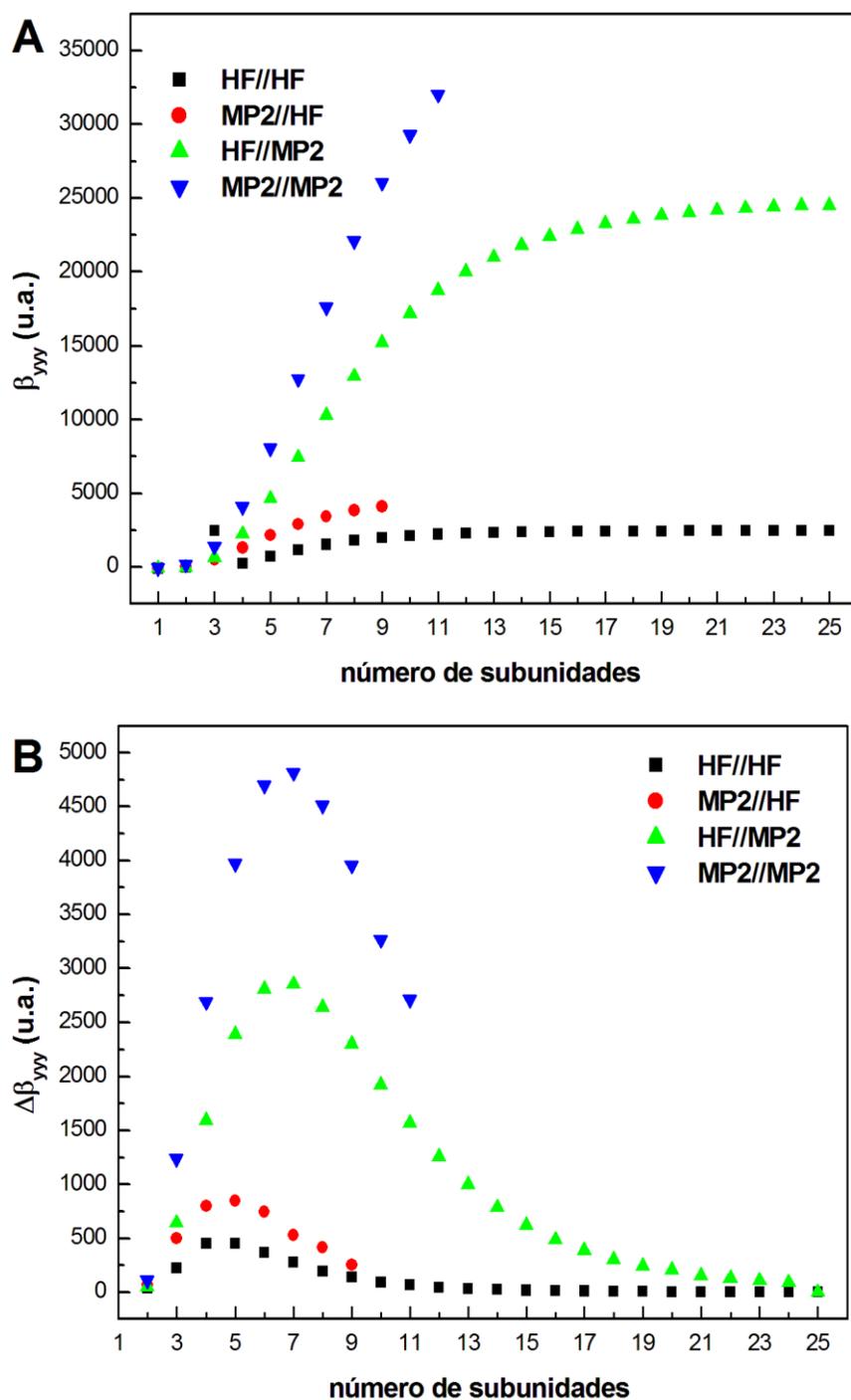


Figura 6. Evolução da componente longitudinal da primeira hiperpolarizabilidade (A) e da primeira hiperpolarizabilidade por subunidade (B) em função do número de subunidades para cadeias de PFHA com geometria convergida.

Os resultados HF obtidos mostram que a primeira hiperpolarizabilidade apresenta valores negativos para as duas primeiras moléculas e sinal positivo para as moléculas maiores. Uma mudança de sinal parecida é observada nos resultados MP2, entretanto, neste caso o sinal negativo aparece apenas para a primeira molécula da série. Esta mudança de sinal ressalta a presença de duas contribuições distintas: uma por parte das extremidades e outra por parte da região central. Quando as cadeias são pequenas prevalecem os efeitos da região central (sinal negativo) enquanto que nas cadeias maiores prevalecem os efeitos das extremidades da molécula (sinal positivo). Uma inversão de sinal similar tem sido apresentada para cadeias do tipo AB [10]. Em nossa convenção o sinal positivo significa que a primeira hiperpolarizabilidade possui o mesmo sentido que o momento de dipolo. A Figura 6A mostra o comportamento da primeira hiperpolarizabilidade para as cadeias de PFHA. De forma similar ao momento de dipolo, a primeira hiperpolarizabilidade cresce rapidamente para cadeias menores e segue um padrão de convergência para cadeias maiores. O padrão de convergência desta propriedade é evidenciado no comportamento da primeira hiperpolarizabilidade por subunidade [$\Delta\beta_{yyy}(N) = |\beta_{yyy}(N) - \beta_{yyy}(N-1)|$] em função do crescimento da cadeia, como apresentado na Figura 6B. É preciso ressaltar que para as cadeias de PFHA β/N , em função do crescimento da cadeia, tende a zero de forma similar ao comportamento observado para sistemas do tipo D-A.

Os resultados apresentados mostram que a inclusão do efeito direto de correlação eletrônica aumenta substancialmente os valores obtidos para a componente longitudinal da primeira hiperpolarizabilidade das cadeias de PFHA. Um aumento ainda maior é observado para os resultados obtidos com a inclusão do efeito indireto. Para a cadeia com 18 átomos de carbono ($N=9$), por exemplo, os resultados com o efeito direto e o indireto de CE são 4108 u.a. e 15238 u.a., respectivamente. Estes resultados são duas e sete vezes maiores que o correspondente valor obtido no nível HF//HF (2142 u.a.). Para a cadeia com $N = 9$ o valor obtido de β_{yyy} incluindo os efeitos direto e indireto de CE é da ordem de 26037 u.a., aproximadamente oito vezes o valor HF. Note, no entanto, que estes não correspondem aos valores corrigidos da primeira hiperpolarizabilidade deste sistema.

É importante observar que as razões MP2//HF/HF//HF e MP2//MP2/HF/MP2 para os resultados de β_{yyy} mostram um rápido padrão de convergência. Desta forma, assim como para o momento de dipolo o valor estimado para a primeira hiperpolarizabilidade incluindo o efeito direto de correlação eletrônica pode ser obtido a partir do valor convergido da razão entre os resultados

MP2 e HF. A Tabela 11 apresenta as razões (R_β) entre os valores de β_{yyy} obtidos para as geometrias GC-MP2 e GC-HF nos modelos MP2/6-31G(d) e HF/6-31G(d).

Tabela 11. Razão entre os resultados MP2 e HF para a componente longitudinal da primeira hiperpolarizabilidade (R_β) de cadeias de PFHA obtidos utilizando geometrias convergidas nos níveis MP2/6-31G(d) e HF/6-31G(d).

N	MP2//H	HF//MP	MP2//MP	MP2//MP	MP2//MP
	HF//HF	HF//HF	HF//HF	HF//MP2	HF//MP2
1	1,06	0,91	0,70	0,67	0,78
2	0,28	0,49	4,67	16,64	9,58
3	1,96	2,53	5,38	2,74	2,13
4	1,84	3,15	5,73	3,12	1,82
5	1,85	3,98	6,91	3,73	1,74
6	1,89	4,85	8,31	4,39	1,71
7	1,90	5,69	9,70	5,12	1,71
8	1,92	6,45	11,01	5,73	1,71
9	1,92	7,11	12,15	6,34	1,71
10	-	7,67	13,10	-	1,71
11	-	8,13	13,90	-	1,71

A partir da razão convergida $R_\beta^{\text{MP2//HF/HF//HF}} = 1,92$, o valor assintótico estimado para a β_{yyy} incluindo o efeito direto de CE é de 4761 u.a.. O valor assintótico de β_{yyy} considerando o efeito indireto de CE é de 24563 u.a..

O valor estimado para a componente longitudinal da primeira hiperpolarizabilidade das cadeias de PFHA incluindo os efeitos direto e indireto de correlação eletrônica foi obtido a partir da razão convergida MP2//MP2/HF//MP2, $R_\beta^{\text{MP2//MP2/HF//MP2}} = 1,71$. Para β_{yyy} o valor assintótico previsto pelo modelo MP2//MP2 é da ordem de 42000 u.a.. Este resultado é aproximadamente 17 vezes o valor obtido no modelo HF//HF e mostra a importância da inclusão do efeito de correlação eletrônica para uma descrição realista da primeira hiperpolarizabilidade das cadeias de PFHA.

Para a primeira hiperpolarizabilidade a componente não longitudinal de maior intensidade é β_{xyy} . A Figura 7 mostra a comparação entre as componentes β_{xyy} e β_{yyy} da primeira hiperpolarizabilidade.

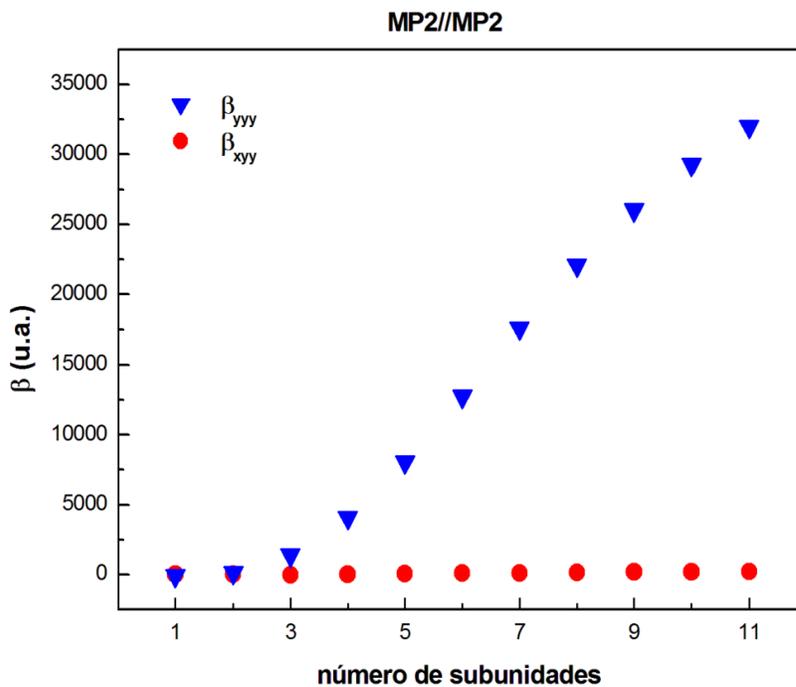


Figura 7. Comparação entre as componentes β_{yyy} e β_{xyy} de cadeias de PFHA obtidas no nível MP2//MP2 com conjunto de funções base 6-31G(d).

Note que da mesma forma que β_{yyy} , β_{xyy} cresce inicialmente e segue um regime de saturação com o crescimento da cadeia poliênica. Os resultados MP2//MP2 obtidos para β mostram que o valor assintótico da componente β_{xyy} é da ordem de 16 vezes menor que o valor assintótico obtido para β_{yyy} . Este resultado mostra que as componentes longitudinais das propriedades elétricas das cadeias de PFHA são de fato os termos dominantes.

3.4.4 Segunda Hiperpolarizabilidade

A Figura 8 apresenta a evolução da componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade em função do número de subunidades (γ_{yyyy}) para cadeias de PFHA obtida pelo procedimento de campo finito utilizando os modelos HF//MP2 e MP2//MP2 com diferentes valores máximos de campo elétrico.

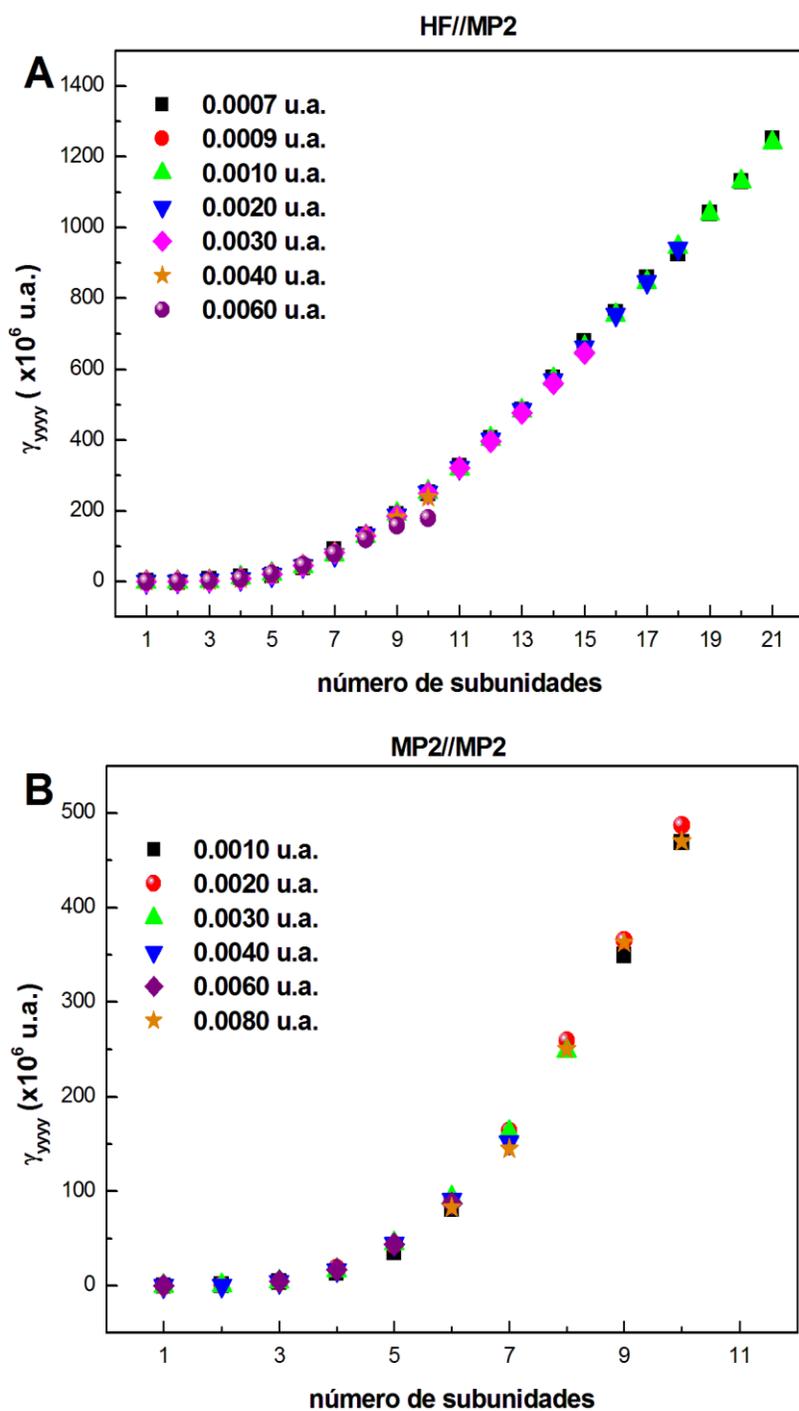


Figura 8. Evolução da segunda hiperpolarizabilidade HF//MP2 (A) e da segunda hiperpolarizabilidade MP2//MP2 (B) para cadeias de PFHA com geometria convergida em função do número de subunidades para o conjunto de funções base 6-31G(d).

Como pode ser observado, os valores de campo entre 0,0007 (0,001) u.a. e 0,006 (0,008)u.a. utilizados no procedimento de campo finito asseguram uma razoável estabilidade numérica para a

componente longitudinal de γ de cadeias de PFHA obtidos no nível HF (MP2) com conjunto de funções base 6-31G(d). Verificamos também a estabilidade numérica para os resultados da segunda hiperpolarizabilidade comparando os resultados HF e MP2 de μ , α e β apresentados anteriormente (valores de referência – ver seções 3.4.1, 3.4.2 e 3.4.3) com os resultados obtidos pelo procedimento de campo finito. A Tabela 12 mostra a comparação entre os resultados HF//MP2 de β_{yyy} apresentados na sessão 3.4.3 (β^{REF}) e os valores médios de β_{yyy} obtidos usando o programa finito.f (β^{CF}), para esta propriedade foram encontradas as maiores diferenças percentuais na comparação entre os resultados de referência e os resultados obtidos pelo procedimento de campo finito.

Note que a diferença percentual entre os valores HF//MP2 de β^{REF} e de β^{CF} não é maior que 2%, este resultado assegura também uma boa estabilidade numérica dos resultados de β_{yyy} e consequentemente a estabilidade numérica para os resultados de γ_{yyyy} obtidos pelo procedimento de campo finito. Cada valor médio de γ_{yyyy} foi determinado a partir da média aritmética dos valores obtidos para os diferentes valores de campo utilizados no procedimento de campo finito.

Tabela 12. Comparação entre os valores de primeira hiperpolarizabilidade de cadeias de PFHA obtidos por cálculos analíticos e por procedimento de campo finito no nível HF//MP2.

N	HF//MP2		$\Delta\%$
	β^{REF}	β^{CF}	
1	-66,82	-66,83	0,01
2	-17,01	-16,71	1,77
3	658,05	660,86	0,43
4	2251,08	2259,55	0,38
5	4637,67	4613,62	0,52
6	7445,36	7326,89	1,59
7	10298,30	10359,40	0,59
8	12938,15	13140,30	1,56
9	15237,52	15184,55	0,35
10	17161,14	16991,55	0,99
11	18730,40	18779,50	0,26
12	19987,33	19909,95	0,39
13	20984,87	21163,30	0,85
14	21770,96	21720,40	0,23
15	22391,32	22162,05	1,02
16	22877,29	22677,60	0,87
17	23263,23	23413,50	0,65
18	23567,04	23646,70	0,34
19	23809,46	23616,70	0,81
20	24014,65	24348,45	1,39

A Figura 9A e a Figura 9B apresentam, respectivamente, as evoluções do valor médio da componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade e do valor médio para a segunda hiperpolarizabilidade por subunidade [$\Delta\gamma_{yyyy}(N) = |\gamma_{yyyy}(N) - \gamma_{yyyy}(N-1)|$] das cadeias de PFHA em função do crescimento da cadeia poliênica.

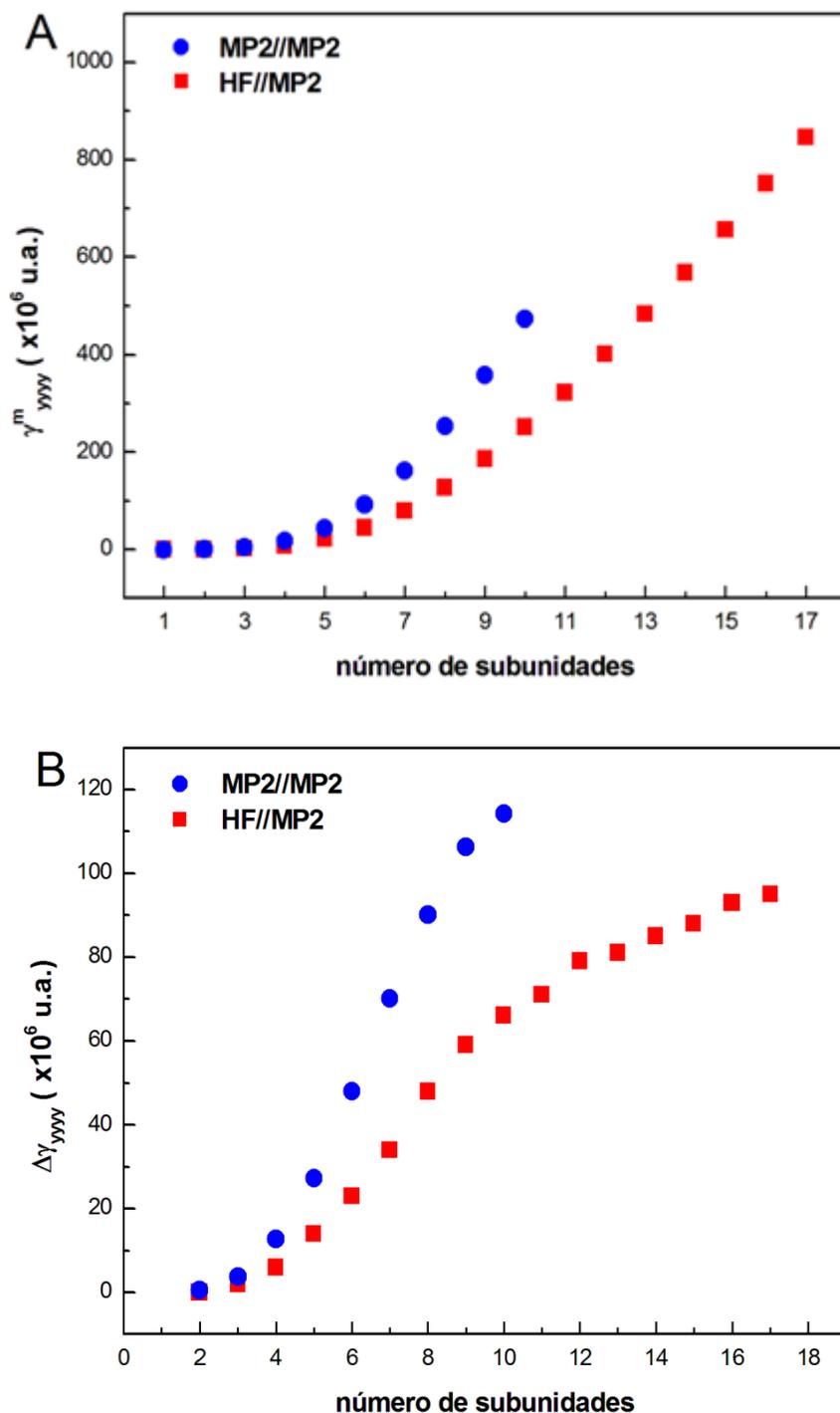


Figura 9. Evolução do valor médio da componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade (A) e do valor médio da segunda hiperpolarizabilidade por subunidade (B) com o número de subunidades em cadeias de PFHA, obtidos nos níveis MP2//MP2 e HF//MP2 com conjunto de funções base 6-31G(d).

Os resultados obtidos mostram que a segunda hiperpolarizabilidade para as cadeias de PFHA apresentam um crescimento com o incremento de subunidades no sistema. Os resultados HF, em particular, sugerem que, para cadeias maiores, este crescimento é aproximadamente linear com o incremento de subunidades do sistema. Isto é melhor evidenciado no comportamento de $\Delta\gamma$ que cresce inicialmente e segue uma tendência de saturação análoga ao comportamento observado para a polarizabilidade linear por subunidade. Note que os valores de γ_{yyyy} obtidos com a inclusão apenas do efeito indireto de CE são substancialmente menores que os valores obtidos incluindo os efeitos diretos e indiretos de CE e que a importância relativa da contribuição do efeito direto de CE aumenta com o número de subunidades do sistema. Para a cadeia com $N = 8$, por exemplo, o aumento dos valores de γ_{yyyy} com a inclusão dos efeitos direto e indireto de CE é da ordem de 50%.

Para estimar o valor assintótico da segunda hiperpolarizabilidade por subunidade utilizamos a razão convergida entre os resultados MP2//MP2 e HF//MP2 obtidos pelo procedimento de campo finito para esta propriedade. A Tabela 13 apresenta os valores obtidos para a razão entre os resultados HF e MP2 da segunda hiperpolarizabilidade por subunidade para cadeias de PFHA com GC-MP2.

Tabela 13. Valores médios HF//MP2 e MP2//MP2 da componente longitudinal da segunda hiperpolarizabilidade de cadeias de PFHA com GC-MP2.

N	$\gamma^{\text{MP2//MP2}}$	$\gamma^{\text{HF//MP2}}$	$\gamma^{\text{MP2//MP2}}$
			$\gamma^{\text{HF//MP2}}$
1	6,46E+03	1,83E+04	2,8
2	2,63E+05	5,96E+05	2,3
3	2,08E+06	4,37E+06	2,1
4	8,30E+06	1,71E+07	2,1
5	2,20E+07	4,43E+07	2,0
6	4,51E+07	9,24E+07	2,0
7	7,93E+07	1,62E+08	2,0
8	1,27E+08	2,53E+08	2,0
9	1,86E+08	3,59E+08	1,9
10	2,52E+08	4,73E+08	1,9

A partir da razão convergida $R_\gamma^{\text{MP2//MP2/HF//MP2}} = 1,9$, o valor assintótico de $\Delta\gamma$ incluindo os efeitos direto e indireto de correlação eletrônica foi estimado em $180,5 \times 10^6$ u.a. Em comparação com o resultado HF//MP2 isto representa um aumento da ordem de 100%.

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho estudamos as propriedades elétricas de cadeias de poliacetileno fluoretadas com geometria otimizada e geometria convergida. Os resultados obtidos em nível Hartree-Fock mostram que a utilização de parâmetros geométricos convergidos é uma ferramenta útil para o estudo do momento de dipolo, da polarizabilidade linear e a da primeira hiperpolarizabilidade deste sistema e que o conjunto de funções base 6-31G(d) é capaz de fornecer uma descrição realista destas propriedades. Avaliamos ainda o impacto dos efeitos de correlação eletrônica sobre a geometria de equilíbrio e sobre as propriedades elétricas das cadeias de PFHA. Tais efeitos mostraram-se responsáveis por importantes mudanças na geometria de equilíbrio e nas propriedades elétricas deste sistema. Utilizando razões convergidas entre resultados MP2 e HF estimamos os valores assintóticos do momento de dipolo, da polarizabilidade linear por subunidade e da primeira hiperpolarizabilidade em, respectivamente, 0,261 u.a., 520 u.a. e 42000 u.a.. Utilizando o procedimento de campo finito e a razão convergida entre os resultados MP2 e HF estimamos o valor assintótico da segunda hiperpolarizabilidade por subunidade em $180,5 \times 10^6$ u.a.. Os valores obtidos neste trabalho e resultados da literatura [35] para as propriedades elétricas de cadeias de poliacetileno fluoretadas mostram boa relação com valores teóricos de outros polímeros promissores para aplicações em tecnologias fotônicas [30, 34]. Isso sugere que cadeias de PFHA possuem potencial para aplicação como material NLO e que maior atenção teórica e experimental deve ser dada a sistemas poliméricos com substituições laterais.

O estudo das cadeias de poliacetileno fluoretada seguirá com cálculos das propriedades elétricas dinâmicas deste sistema. É nosso interesse ainda investigar o efeito de diferentes grupos substituintes sobre as propriedades elétricas estáticas e dinâmicas das cadeias de poliacetileno. Estudar o efeito de solvente sobre as propriedades elétricas de compostos orgânicos têm sido de grande interesse científico, assim, a próxima fase deste trabalho incluirá o estudo do efeito de solvente sobre as polarizabilidades em cadeias de PFHA e em outros compostos moleculares. Nesta fase, faremos um tratamento clássico utilizando dinâmica molecular e/ou simulação de Monte Carlo; e um tratamento quântico utilizando o método contínuo polarizável (PCM – do inglês Polarizable Continuum Model).

REFERÊNCIAS

- [1] SHIRAWAKA, H.; *Synthesis and characterization of highly conducting polyacetylene*. **Synthesis Metal**, v. 69, p. 3, 1995.
- [2] SHIRAWAKA, H.; *The discovery of polyacetylene film The dawning of an era of conducting polymers*. **Synthesis Metals** v.125 p. 3, 2002.
- [3] ETEMAD, S.; HEEGER, A. J.; MACDIARMID, A. G.; *Polyacetylene (CH₃)_n: the prototype conducting polymer*. **Ann. Rev. Phys. Chem.**, v. 33, p. 443, 1982.
- [4] CHIANG, C. K.; DRUY, M. A.; GAU, S. C. *et al.*, *Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene (CH)_x*. **J. Am Chem Soc**, v 100, p 1013, 1978.
- [5] PARK, Y. W.; Heeger, A. J.; *Electrical transport in doped polyacetylene*, **J. Chem. Phys.**, v. 73, p 946, 1980.
- [6] PRASAD, P.; and WILLIAMS, D. J. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 1991.
- [7] MADER, S. R.; GORMAN, C. B.; MEYERS, F.; PERRY, J. W.; BOURHILL, G.; BRÉDAS, J. L.; PIERCE, B. M. *A Unified Description of Linear and Nonlinear Polarization in Organic Polymethine Dyes*. **Science**, v. 265 p. 632, 1994.
- [8] MEYERS, F.; MADER, S. R.; PIERCE, B. M.; BRÉDAS, J.L. *Electric Field Modulated Nonlinear Optical Properties of Donor-Acceptor Polyenes: Sum-over-States Investigation of the Relationship between Molecular Polarizabilities (.alpha., .beta., and .gama.) and Bond Length Alternation*. **Journal of American Chemical Society**, v. 116, p. 10703, 1994.
- [9] JACQUEMIN, D.; CHAMPAGNE, B.; HÄTTIG, C. *Correlated frequency-dependent electronic first hyperpolarizability of small push-pull conjugated chains*. **Chemical Physics Letters**, v. 319, p. 327, 2000.
- [10] JACQUEMIN, D.; PERPETE, E. A.; ANDRÉ, J. M. *Theoretical study of the Longitudinal first hyperpolarizability of polysilaacetylene*. **Journal Chemical Physics**, v. 120, p. 9401, 2004.

- [11] JACQUEMIN, D.; QUINET, O.; CHAMPAGNE, B.; ANDRÉ, J. M. *Second-order nonlinear optical coefficient of polyphosphazene-based materials: A theoretical study*. **Journal Chemical Physics**, v. 120, p. 10317, 2004.
- [12] BUTCHER, P. N.; COTTER, D. *The elements of nonlinear Optics*. 1.ed. New York: Cambridge University Press, 1990. 336p.
- [13] FOKINE, M. et al. *Integrated fiber Mach Zehnder interferometer for electro-optic switching*. **Optics Letters**, v.27, n,18, p. 1643, 2002.
- [14] NAKANO, M.; KISHI, R; NITTA, T. *et al.*, *Second Hyperpolarizability (γ) of singlet diradical system: Dependence of γ on the diradical character*. **Journal of Physical Chemistry**, v. 109, p. 885, 2005.
- [15] NAKANO, M.; KIRIBAYASHI, S.; YAMADA, S. *et al.*, *Theoretical study of the second hyperpolarizability of three charged states of pentalene. A consideration of the structure-property correlation for the sensitive second hyperpolarizability*. **Chemical Physics Letters**, v. 262, p. 66, 1996.
- [16] ROOHTAAN, J. C. C. *New developments in molecular orbital theory*. **Review of Modern Physics**, v. 23, p. 69, 1951.
- [17] SZABO, Attila; OSTLUND, Neil S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Mineola. NY: Dover, 1996. 466 p.
- [18] LEVINE, Ira N. *Quantum chemistry*. 4th ed – Englewood Cliffs: Prentice Hall, c 1991. 629 p.
- [19] MØLLER, C.; PLESSET, M. S. *Note on an approximation treatment for many-electron system*. **Physical Review Letters**, v. 46, p. 618, 1934.
- [20] DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLÉ, J. A. *Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules*. **Journal of Chemical Physics**, v. 54, p. 724, 1971.
- [21] HEHRE, W. J. et al. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. New York: Wiley, 1986.

- [22] TORRES, E. M.; FONSECA, T. L.; ESTEVES, C. S.; AMARAL, O. A. V.; CASTRO, M. A. *MP2 static longitudinal (hyper)polarizabilities of polydifluoroacetylene*. **Chemical Physics Letters**, v. 403, p. 268, 2005.
- [23] COHEN-TANNOUDJI, Claude; DIU, Bernard; LALOE, Franck. *Quantum mechanics*. New York; Paris: J. Wiley: Hermann, c1977. 2v.
- [24] MCLEAN, A. D.; YOSHIMINE, N. *Theory of Molecular Polarizabilities*. **Journal of Chemical Physics**, v. 47, p. 1927, 1967.
- [25] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B. *et al.*, GAUSSIAN03, Revision C.02, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 2003.
- [26] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B. *et al.*, GAUSSIAN09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [27] NAVES, E S. *Cálculos de (hiper)polarizabilidades dinâmicas das moléculas de ozônio, dióxido de enxofre, óxido nitroso e dióxido de carbono incluindo correções vibracionais e efeitos de correlação eletrônica*, 2013. 109 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.
- [28] MARDER, S. R.; GORMAN, C. B.; BRUCE, G. *et al.*, *Relation between bond-length alternation and second electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules*. **Science**, v. 261, p. 186, 1993.
- [29] JACQUEMIN, D.; CHAMPAGNE, B.; ANDRÉ, J. M. *Asymetric init cell polymers with large first hyperpolarizabilities*. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 490, 1999.
- [30] JACQUEMIN, D.; CHAMPAGNE, B.; ANDRÉ, J. M. *Møller-Plesset evaluation of the static first hyperpolarizability of polymethineimine*. **Chemical Physics Letters**, v. 284, p. 24, 1998.
- [31] TOTO, T. T.; TOTO, J. L.; MELO, C. P.; HASAN, M.; KIRTMAN, B. *Ab initio oligomer method for nonlinear optical properties of conjugated polymers. Effect of electron correlation on the static longitudinal hyperpolarizability of polyacetylene*. **Chemical Physics Letters**, v. 244, p. 59, 1995.

- [32] TOTO, J. L.; TOTO, T. T.; MELO, C. P. A comparative study of the effects of electron correlation in the hyperpolarizability of polyynes, polyacetylene. **Chemical Physics Letters**, v. 245, p. 660, 1995.
- [33] JACQUEMIN, D. First *Hyperpolarizability of Polyaminoborane and Polyiminoborane oligomers*. **Journal of Physical Chemistry**, v. 108, p. 9260, 2004.
- [34] JACQUEMIN, D.; CHAMPAGNE, B. *Ab initio static polarizability and first hyperpolarizability of model polymethineimine chains. II. Effects of conformation and of substitution by donor/acceptor end groups*. **Journal of Chemical Physics**, v. 107, p. 5077, 1997.
- [35] Medved, M.; Budzák, S.; Pluta, T. *Static NLO responses of fluorinated polyacetylene chains evaluated with long-range corrected density functionals*. **Chemical Physics Letters**, v. 515, p. 78, 2011.
- [36] MAROULIS, G. *Electric polarizability and hyperpolarizability of carbon monoxide*. **Journal of Physical Chemistry**, v.100, p.13466, 1996.

APÊNDICE A – O MÉTODO VARIACIONAL

O teorema variacional afirma que dado um sistema cujo operador Hamiltoniano (H) é independente do tempo e cujo valor da energia do estado fundamental é E_0 , se ϕ for uma função de onda normalizada que satisfaz as condições de contorno do problema e bem comportada nas coordenadas do sistema de partículas, então, o valor médio do operador é sempre maior ou igual ao valor de E_0 , matematicamente,

$$\langle \phi | H | \phi \rangle \geq E_0 \quad (1).$$

Podemos escrever a função de onda ϕ como uma expansão em um conjunto completo, na forma:

$$|\phi\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle = \sum_{\alpha} \langle \phi_{\alpha} | \phi \rangle |\phi_{\alpha}\rangle; \quad (2)$$

Se usarmos a relação de fechamento:

$$\sum_{\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle \langle \phi_{\alpha} | \phi \rangle = 1 |\phi\rangle \quad \text{e} \quad (3)$$

a condição de ortonormalidade:

$$\langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle = \delta_{\alpha,\beta} = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta \\ 0, & \alpha \neq \beta \end{cases}, \quad (4)$$

temos então que:

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 = \sum_{\alpha,\beta} \langle \phi | \phi_{\alpha} \rangle \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle \langle \phi_{\beta} | \phi \rangle = \sum_{\alpha,\beta} \langle \phi | \phi_{\alpha} \rangle \delta_{\alpha,\beta} \langle \phi_{\beta} | \phi \rangle \quad (5)$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = \sum_{\alpha} \langle \phi | \phi_{\alpha} \rangle \langle \phi_{\alpha} | \phi \rangle = \sum_{\alpha} \|\langle \phi_{\alpha} | \phi \rangle\|^2. \quad (6)$$

Calculando agora o valor médio do operador H , temos:

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = 1 = \sum_{\alpha,\beta} \langle \phi | \phi_{\alpha} \rangle \langle \phi_{\alpha} | H | \phi_{\beta} \rangle \langle \phi_{\beta} | \phi \rangle = \sum_{\alpha,\beta} \langle \phi | \phi_{\alpha} \rangle E_{\beta} \delta_{\alpha,\beta} \langle \phi_{\beta} | \phi \rangle. \quad (7)$$

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \sum_{\alpha} \langle \phi | \phi_{\alpha} \rangle E_{\alpha} \langle \phi_{\alpha} | \phi \rangle = \sum_{\alpha} E_{\alpha} \|\langle \phi_{\alpha} | \phi \rangle\|^2. \quad (8)$$

Portanto,

$$E_0 = E_0 \sum_{\alpha} \|\langle \phi_{\alpha} | \phi \rangle\|^2 < \sum_{\alpha} E_{\alpha} \|\langle \phi_{\alpha} | \phi \rangle\|^2 = \langle \phi | H | \phi \rangle. \quad (9)$$

APÊNDICE B – UNIDADES ATÔMICAS

As unidades atômicas formam um sistema de unidades construído de tal forma a tornar a equação de Schrödinger adimensional. Para isso a carga elétrica é avaliada em termos da carga eletrônica ($e = 1,6022 \times 10^{-19}$ C), a massa em termos da massa de repouso do elétron ($m_{elétron} = 9,1095 \times 10^{-31}$ Kg), o comprimento é avaliada em termos do raio de Borh ($a_0 = 5,2918 \times 10^{-11}$ m) e a energia em termos da energia de Hartree ($\varepsilon_a = 4,3598 \times 10^{-18}$ J).

Para as propriedades elétricas calculadas neste trabalho, as relações de conversão de unidades atômicas para unidades do SI são apresentadas na tabela abaixo [36].

Tabela I. Fatores de conversão para as propriedades elétricas das cadeias de PFHA.

	u.a.	SI
μ	1 u.a.	$8,478358 \times 10^{-30}$ Cm
α	1 u.a.	$1,648778 \times 10^{-41}$ C ² m ² J ⁻¹
β	1 u.a.	$3,206361 \times 10^{-53}$ C ³ m ³ J ⁻²
γ	1 u.a.	$6,235378 \times 10^{-65}$ C ⁴ m ⁴ J ⁻³