

Idney Resplandes Brandão Leite

Um estudo *ab initio* de propriedades
elétricas de cadeias de HCN, HNC, LiCN e
LiNC

Goiânia
2014

Idney Resplandes Brandão Leite

Um estudo *ab initio* de propriedades
elétricas de cadeias de HCN, HNC, LiCN e
LiNC

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física da Universidade Federal de
Goiás como requisito necessário para
obtenção do título de Mestre em Fí-
sica.

Orientador: Prof. Dr. Tertius Lima
da Fonseca

Goiânia
2014

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
GPT/BC/UFG**

L533u Leite, Idney Resplandes Brandão.
Um estudo *ab initio* de propriedades elétricas de cadeias de HCN, HNC, LiCN e LiNC [manuscrito] / Idney Resplandes Brandão Leite. - 2014.
xi, 58 f. : il., figs, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás,
Instituto de Física, 2014.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras e tabelas.

1. Sistemas moleculares – Polarizabilidade 2. Física Molecular 3. Polarizabilidades. I. Título.

CDU – 539.19/.21

Aos meus pais, Inácio Pereira Leite e Iracy Resplandes Brito Leite.

Agradecimentos

- À Deus por ter me concedido tempo e saúde;
- Aos meus familiares, em particular aos meus pais e à minha irmã pelo constante apoio e compreensão;
- À Maressa, minha amada, pela paciência, compreensão e companheirismo;
- Ao Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca pela orientação, a qual foi de suma importância para o desenvolvimento deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Marcos Antônio de Castro pelas aulas de Física Atômica e Molecular, as quais ajudaram-me a compreender melhor a fundamentação teórica desta pesquisa;
- Ao CNPq pela concessão de bolsa de estudo;
- Ao secretário da pós-graduação, Gustavo Henrique Pessoa Chaves, pela prestatividade;
- Aos colegas do IF-UFG, enfim, à todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente com a elaboração desta dissertação.

Lista de Figuras

1	Representação esquemática das cadeias lineares de HCN e HNC.	26
2	Dependência com o tamanho da cadeia das distâncias intermoleculares $r(\text{N}\cdots\text{H})[r(\text{C}\cdots\text{H})]$ no segmento central das cadeias HCN[HNC].	27
3	Representação esquemática das cadeias lineares de LiCN e LiNC.	29
4	Dependência com o tamanho da cadeia das distâncias intermoleculares $r(\text{N}\cdots\text{Li})[r(\text{C}\cdots\text{Li})]$ no segmento central das cadeias LiCN[LiNC].	30
5	Dependência com o tamanho da cadeia das distâncias intermoleculares no segmento central das cadeias HCN, HNC, LiCN e LiNC.	30
6	Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) do momento de dipolo por unidade das cadeias de HCN e HNC.	35
7	Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) do momento de dipolo por unidade das cadeias de LiCN e LiNC.	37
8	Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) do momento de dipolo por unidade das cadeias de HCN,HNC, LiCN e LiNC.	37
9	Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) e HF/6-311++G(2d,2p) do momento de dipolo por unidade das cadeias de LiCN e LiNC.	39
10	Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da polarizabilidade linear estática média por unidade das cadeias de HCN e HNC.	40
11	Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da polarizabilidade linear estática média por unidade das cadeias de LiCN e LiNC.	42
12	Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da polarizabilidade linear estática média por unidade das cadeias de HCN, HNC, LiCN e LiNC. . .	43

13	Evolução dos valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) da polarizabilidade linear estática média por unidade das cadeias de LiCN e LiNC.	44
14	Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da primeira hiperpolarizabilidade estática total por unidade com o crescimento das cadeias de HCN e HNC.	46
15	Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da primeira hiperpolarizabilidade Hiper-Rayleigh por unidade com o crescimento das cadeias de HCN e HNC.	47
16	Evolução dos valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) da primeira hiperpolarizabilidade estática total por unidade com o crescimento das cadeias de LiCN e LiNC.	49
17	Evolução dos valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) da primeira hiperpolarizabilidade Hiper-Rayleigh por unidade com o crescimento das cadeias de LiCN e LiNC.	50
18	Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da primeira hiperpolarizabilidade estática total por unidade com o crescimento das cadeias de HCN, HNC, LiCN e LiNC.	51
19	Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da primeira hiperpolarizabilidade Hiper-Rayleigh por unidade com o crescimento das cadeias de HCN, HNC, LiCN e LiNC.	51

Lista de Tabelas

1	Valores MP2/6-311++G(2d,2p) otimizados dos comprimentos (em Å) dos parâmetros geométricos das cadeias lineares de HCN e HNC (ver Figura 1). N é o número de unidades.	26
2	Valores MP2/6-311++G(2d,2p) otimizados dos comprimentos (em Å) das ligações de hidrogênio das cadeias lineares de LiCN e LiNC (ver Figura 3). N é o número de unidades.	29
3	Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para as cargas atômicas CHELPG (em e) no segmento central e nas extremidades das cadeias lineares de HCN e HNC (ver Figura 1). N é o número de unidades. E.E, R.C e E.D significam, respectivamente, extremidade esquerda, região central e extremidade direita.	32
4	Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para as cargas atômicas CHELPG (em e) no segmento central e nas extremidades das cadeias lineares de LiCN e LiNC (ver Figura 3). N é o número de unidades. E.E, R.C e E.D significam, respectivamente, extremidade esquerda, região central e extremidade direita.	33
5	Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para o momento de dipolo das cadeias lineares $(\text{HCN})_N$ e $(\text{HNC})_N$. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.	35
6	Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para o momento de dipolo das cadeias lineares $(\text{LiCN})_N$ e $(\text{LiNC})_N$. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.	36

7	Razão entre os valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) do momento de dipolo das cadeias lineares de LiCN e LiNC. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.	38
8	Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para as polarizabilidades lineares estáticas longitudinal e média das cadeias lineares (HCN) $_N$ e (HNC) $_N$. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.	40
9	Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para a polarizabilidade linear estática longitudinal e média das cadeias lineares (LiCN) $_N$ e (LiNC) $_N$. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.	42
10	Razão entre os valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) da polarizabilidade linear média das cadeias lineares de LiCN e LiNC. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.	44
11	Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para a primeira hiperpolarizabilidade das cadeias lineares de HCN e HNC. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.	46
12	Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para a primeira hiperpolarizabilidade das cadeias lineares de LiCN e LiNC. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.	49
13	Razão entre os resultados MP2/6-311++G(2d,2p) e HF/6-311++G(2d,2p) para a primeira hiperpolarizabilidade estática longitudinal e média das cadeias lineares de LiCN e LiNC. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.	50

Sumário

Resumo	x
Abstract	xi
Introdução	1
1 Metodologia	4
1.1 Método de Hartree-Fock	4
1.2 Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger	13
1.2.1 Teoria de perturbação de Møller-Plesset	16
1.3 Propriedades Elétricas e o Método de Campo Finito	18
1.4 Conjuntos de Funções-Base	21
1.5 Detalhes Computacionais	22
2 Resultados e Discussão	25
2.1 Geometria	25
2.2 Propriedades Elétricas	31
2.2.1 Cargas CHELPG	31
2.2.2 Momento de Dipolo	34
2.2.3 Polarizabilidade Linear	39
2.2.4 Primeira Hiperpolarizabilidade	45
2.2.5 Comparação com Resultados Anteriores	52
Conclusões	53

Resumo

Utilizando os métodos *ab initio* de Hartree-Fock (HF) e de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2) com o conjunto de funções-base 6-311++G(2d,2p), determinamos o momento de dipolo (μ), a polarizabilidade linear ($\bar{\alpha}$) e a primeira hiperpolarizabilidade estática (β_{tot} e β_{HRS}) das seguintes cadeias lineares: $(\text{HCN})_N$, $(\text{HNC})_N$, $(\text{LiCN})_{N'}$ e $(\text{LiNC})_{N'}$ (para $N=1-10$ e $N' = 1-15$). Os valores assintóticos MP2/6-311++G(2d,2p) de μ , $\bar{\alpha}$, β_{tot} e β_{HRS} por unidade ($\Delta\mu$, $\Delta\bar{\alpha}$, $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$) das cadeias de HCN, HNC e LiNC foram estimados. Para as cadeias de LiCN, neste mesmo nível de cálculo, só foi possível estimar os valores poliméricos (valores para cadeias infinitas) de $\Delta\mu$ e $\Delta\bar{\alpha}$. Para as cadeias de HCN e HNC, os resultados obtidos mostram que o efeito da isomerização estrutural sobre os valores poliméricos de $\Delta\mu$, $\Delta\bar{\alpha}$, $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$ é significativo, principalmente para estas duas últimas propriedades. No caso das cadeias de LiCN e LiNC, a mudança isomérica praticamente não afeta os valores poliméricos de $\Delta\mu$ e $\Delta\bar{\alpha}$. No limite polimérico, os resultados apresentados também mostram que o efeito da substituição dos átomos de hidrogênio das cadeias de HCN e HNC por átomos de lítio é um aumento expressivo dos valores de $\Delta\mu$ e $\Delta\bar{\alpha}$ e uma redução substancial de $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$.

Abstract

Using Hartree-Fock (HF) and the second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) methods with the 6-311++G(2d,2p) basis set, we have determined the dipole moment (μ), static linear polarizability ($\bar{\alpha}$) and first hyperpolarizability (β_{tot} and β_{HRS}) of the following linear chains : (HCN) $_N$, (HNC) $_N$, (LiCN) $_{N'}$ and (LiNC) $_{N'}$ (for $N=1-10$ and $N' = 1-15$). The asymptotic MP2/6-311++G(2d,2p) values of μ , $\bar{\alpha}$, β_{tot} and β_{HRS} per unit ($\Delta\mu$, $\Delta\bar{\alpha}$, $\Delta\beta_{tot}$ and $\Delta\beta_{HRS}$) of the chains of HCN, HNC and LiNC have been estimated. For the chains of LiCN, at the same calculation level, we have estimated only the polymeric values (infinite chain values) of $\Delta\mu$ and $\Delta\bar{\alpha}$. For the chains of HCN and HNC, the obtained results shows that the effect of the structural isomerization on the polymeric values of $\Delta\mu$, $\Delta\bar{\alpha}$, $\Delta\beta_{tot}$ and $\Delta\beta_{HRS}$ is significant, principally for these two latter properties. In the case of chains of LiCN and LiNC, the isomeric change practically does not affect the asymptotic values of $\Delta\mu$ and $\Delta\bar{\alpha}$. In the polymeric limit, the presented results also show that the effect of substitution of hydrogen atoms in linear chains of HCN and HNC for lithium atoms is an expressive increase of $\Delta\mu$ and $\Delta\bar{\alpha}$ and a substantial reduction of $\Delta\beta_{tot}$ and $\Delta\beta_{HRS}$.

Introdução

O estudo de propriedades óticas não-lineares (NLO) de sistemas moleculares é um campo importante de pesquisa de interesse atualizado [1–3]. Um dos motivos de tamanho interesse é a possibilidade de desenvolver tecnologias fotônicas baseadas nos fenômenos NLO. Na escala macroscópica as respostas NLO correspondem às susceptibilidades elétricas e na escala microscópica, isto é, em nível molecular, correspondem às (hiper)polarizabilidades. É possível, em determinados materiais, estabelecer relações diretas entre as susceptibilidades e as hiperpolarizabilidades. Por exemplo, Oudar e Zyss fizeram isto para cristais não-centrossimétricos [4] e Meredith *et al.* [5] para determinadas películas poliméricas.

Dentre os sistemas moleculares, as propriedades NLO de cadeias poliméricas conjugadas têm sido extensivamente estudadas. Em particular, estudos anteriores têm analisado formas de maximizar a primeira hiperpolarizabilidade (β), propriedade responsável pelos fenômenos NLO de segunda ordem (ex:geração do segundo harmônico (SHG)), combinando eficientemente delocalização eletrônica e assimetria [6–8].

Além dos polímeros orgânicos, uma classe de sistemas moleculares de interesse são cadeias lineares formadas por ligações de hidrogênio (LHs). Estudos têm mostrado, dentre outras coisas, que a influência das interações intermoleculares pode ter um importante papel nas atividades óticas dessas estruturas. Dentre as moléculas capazes de formar estruturas deste tipo, destacam-se os isômeros de cianeto de hidrogênio (HCN) e de isocianeto de hidrogênio (HNC). A possibilidade destes isômeros darem origem a cadeias lineares é algo bem conhecido [9–12]. Em fase sólida, por exemplo, moléculas de HCN formam uma estrutura cristalina que consiste em cadeias lineares infinitas,

orientadas na mesma direção [13]. O crescimento dessas cadeias revela um efeito interessante das interações intermoleculares, a chamada cooperatividade. Para ambos os isômeros de HCN e HNC, a cooperatividade das LHs leva a um aumento da intensidade da interação atrativa entre monômeros com o alongamento das cadeias lineares [11, 12, 14]. Para essas estruturas, uma análise da influência das interações intermoleculares sobre as respostas elétricas pode ser realizada através da comparação entre a propriedade do complexo e a respectiva propriedade da unidade isolada. Wang *et al.* [15] mostraram que nos dímeros HCN \cdots HCN e HNC \cdots HNC as LHs aumentam significativamente a magnitude da primeira hiperpolarizabilidade. Observaram também que dentre as propriedades, momento de dipolo (μ), polarizabilidade linear (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β), esta última é a mais afetada pelas LHs. Embora o momento de dipolo tenha sido a propriedade mais investigada [9, 10, 12, 14], resultados DFT (Teoria do Funcional da Densidade) para α de cadeias lineares longas de HCN foram reportados por Adrian-Scotto e Vasilescu [16]. Mais recentemente, Góra *et al.* [17] reportaram os valores poliméricos CCSD(T)ⁱ das componentes longitudinais de μ , α e β de cadeias lineares de HCN baseando-se no esquema de decomposição da energia de interação.

Uma outra classe de agregados moleculares são as cadeias lineares formadas por ligações de lítio (LIs). A ligação de lítio é uma interação análoga à ligação de hidrogênio. Uma característica comum à essas duas interações é o fato de que tanto o hidrogênio como o lítio possuem somente um elétron na camada de valência. Estudos anteriores têm mostrado que as moléculas de LiCN e LiNC são capazes de formar cadeias lineares [18, 19]. Assim como as LHs, as LIs nestas cadeias possuem caráter cooperativo. Os efeitos da cooperatividade das LIs em cadeias lineares de LiCN e LiNC foram investigados recentemente por Solimannejad *et al.* [19]. Anteriormente à este estudo de Solimannejad *et al.*, Tong *et al.* [18] realizaram uma análise dos efeitos das LIs sobre μ , α e β de alguns dímeros, dentre eles, os dímeros LiCN \cdots LiCN e LiNC \cdots LiNC. Os resultados deste estudo mostram que nestes dímeros, diferentemente do que é observado nos dímeros

ⁱTriplas incluídas em CCSD de forma perturbativa. CCSD é o COUPLED CLUSTER com substituições simples e duplas.

HCN \cdots HCN e HNC \cdots HNC, as LIs diminuem significativamente a magnitude de β e que esta propriedade, analogamente ao que é observado nos dímeros HCN \cdots HCN e HNC \cdots HNC, é a mais afetada pela interação intermolecular.

Neste trabalho realizamos um estudo *ab initio* dos valores estáticos de μ , α e β de cadeias lineares de HCN, HNC, LiCN e LiNC. No cálculo das respostas elétricas a energia de correlação eletrônica foi calculada através da teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda-ordem (MP2) [20]. Este método provou ser muito eficiente para o cálculo de hiperpolarizabilidades de moléculas [3, 21–23] bem como de polímeros [24–28]. Do ponto de vista teórico, os efeitos decorrentes da correlação eletrônica são particularmente importantes para uma descrição realista das polarizabilidades e hiperpolarizabilidades de sistemas moleculares [3, 7, 8, 25, 28]. Vale ressaltar que todas as estruturas foram tratadas em fase gasosa e a contribuição dos movimentos vibracionais nucleares para as propriedades elétricas não foi considerada. Os principais objetivos deste trabalho são as estimativas dos valores das propriedades elétricas por unidade (por monômero) das cadeias no limite polimérico (número de unidades $\rightarrow \infty$), a análise da influência da isomerização estrutural e da substituição de átomos das estruturas sobre a magnitude dessas respostas elétricas. Embora existam estudos comparativos de propriedades espectroscópicas de cadeias lineares de HCN e HNC e LiCN e LiNC [10–12, 19] e de propriedades termodinâmicas de cadeias de HCN e HNC [10], em nenhum deles a influência da isomerização estrutural sobre os valores poliméricos (valores para cadeias infinitas) de μ , α e β por unidade é analisada.

Capítulo 1

Metodologia

1.1 Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock (HF), utilizado para o cálculo de energia eletrônica, despreza quaisquer efeitos relativísticos e utiliza a aproximação de Born-Oppenheimer. Essa aproximação consiste basicamente em remover o acoplamento entre o movimento dos elétrons e o movimento dos núcleos, isto é, escrever a função de onda do sistema (Φ) como

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}) = \Phi_{elec}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\})\Phi_{nucl}(\{\vec{R}_A\}) \quad (1.1)$$

onde $\{\vec{r}_i\}$ e $\{\vec{R}_A\}$ denotam, respectivamente, as posições dos elétrons e dos núcleos. Φ_{elec} representa a função de onda que descreve os elétrons para uma determinada configuração nuclear $\{\vec{R}_A\}$ e Φ_{nucl} a função de onda que descreve os núcleos. Baseada no fato de que os núcleos são bem mais massivos do que elétrons e conseqüentemente bem mais lentos, a aproximação de Born-Oppenheimer fixa as posições dos núcleos para o cálculo de Φ_{elec} . Através do método HF calcula-se somente Φ_{elec} , portanto, daqui por diante Φ_{elec} será representado simplesmente por Φ . O Hamiltoniano (H) que descreve o movimento de N elétrons em um campo de M núcleos de posições fixas pode ser escrito como

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1.2)$$

Nesta expressão m é a massa do elétron, Z_A o número atômico do núcleo A , r_{ij} a distância entre os elétrons i e j , e r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A ; N e M indicam, respectivamente, os números de elétrons e núcleos do sistema. Quanto ao significado dos operadores que constituem H , o primeiro corresponde à energia cinética dos elétrons, o segundo à energia de interação elétron-núcleo e o terceiro à energia de interação elétron-elétron. H em unidades atômicas assume a seguinte forma

$$H = \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

onde

$$h(\vec{r}_i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (1.3)$$

O operador $h(\vec{r}_i)$ é denominado Hamiltoniano de caroço.

O problema consiste em resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, cuja expressão é

$$H\Phi = E\Phi \quad (1.4)$$

sendo E a energia eletrônica do sistema para uma determinada configuração nuclear \vec{R}_A . Sabe-se que para descrever um elétron são necessários, além de suas coordenadas espaciais, suas coordenadas de spin que estão relacionadas com seu estado de spin. Então, para um sistema com N elétrons tem-se que

$$\Phi = \Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) \quad (1.5)$$

onde

$$\vec{x}_i = \{\vec{r}_i, \omega\} \quad (1.6)$$

sendo \vec{r}_i e ω , respectivamente, as coordenadas espaciais e de spin do elétron i . Vale ressaltar que a função Φ , além de satisfazer a equação de Schrödinger (1.4), deve obedecer o princípio da antissimetria [29],

$$\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (1.7)$$

isto é, a função Φ deve trocar de sinal mediante a troca de coordenadas \vec{x} entre dois elétrons quaisquer.

No método HF, a função de onda eletrônica de um sistema com N elétrons é representada por um determinante

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.8)$$

chamado *determinante de Slater*. A constante $1/\sqrt{N!}$ normaliza Φ_0 . Os elementos χ' s, denominados spin-orbitais moleculares, são funções das coordenadas espaciais e do spin de um único elétron. Observe que o efeito de trocar duas linhas deste determinante equivale a troca das coordenadas de dois elétrons. Sabe-se que o determinante de uma matriz troca de sinal quando duas de suas linhas trocam de posição, portanto, Φ_0 obedece o princípio da antissimetria. Vale ressaltar que dois elétrons ocupando o mesmo spin-orbital (ou estado quântico) gera uma função de onda dada por um determinante com duas colunas iguais, portanto, uma função de onda nula. Isto concorda com o princípio da exclusão de Pauli.

Os spin-orbitais moleculares são escritos como

$$\begin{aligned} \chi_p(\vec{x}_1) &= \phi_p(\vec{r}_1)\alpha(\omega) \\ &\text{ou} \\ &= \phi_p(\vec{r}_1)\beta(\omega) \end{aligned} \quad (1.9)$$

onde α e β representam, respectivamente, spin *up* e *down* e os ϕ' s, denominados orbitais moleculares, são as funções das coordenadas espaciais de um único elétron. Há dois tipos de spin-orbitais: spin-orbitais restritos e irrestritos. Se os χ' s forem restritos, possuem

a seguinte forma

$$\begin{aligned}\chi_{2i-1}(\vec{x}) &= \phi_i(\vec{r})\alpha(\omega) \\ i &= 1, \dots, K \\ \chi_{2i}(\vec{x}) &= \phi_i(\vec{r})\beta(\omega)\end{aligned}\tag{1.10}$$

ou seja, elétrons de spins opostos são obrigados à ocupar o mesmo orbital, entretanto, se forem irrestritos,

$$\begin{aligned}\chi_{2i-1}(\vec{x}) &= \phi_i^\alpha(\vec{r})\alpha(\omega) \\ i &= 1, \dots, K \\ \chi_{2i}(\vec{x}) &= \phi_i^\beta(\vec{r})\beta(\omega)\end{aligned}\tag{1.11}$$

esta obrigação deixa de existir, isto é, os elétrons de spins opostos são descritos por orbitais distintos. Vale ressaltar que nas equações 1.10 e 1.11, K corresponde ao número total de orbitais que formam uma base ortonormal. Se Φ_0 for constituído por χ 's irrestritos, o método é denominado Hartree-Fock não Restrito (UHF), mas, se Φ_0 tiver apenas χ 's restritos, o método é denominado Hartree-Fock Restrito (RHF).

A energia eletrônica correspondente à Φ_0 (E_{HF}) é dada por

$$\begin{aligned}E_{HF} &= \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \\ &= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \Phi_0^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) H \Phi_0(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \\ &= \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle \\ &= \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | | ab \rangle\end{aligned}\tag{1.12}$$

onde a seguinte notação foi utilizada

$$\langle ij | | kl \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_l \chi_k \rangle\tag{1.13}$$

sendo

$$\langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_k(\vec{x}_1) \chi_l(\vec{x}_2) \quad (1.14)$$

Esta notação será utilizada em todo o texto. Em relação aos termos da eq. (1.12), o primeiro é a soma sobre a energia cinética dos elétrons e a energia de interação entre eles e todos os núcleos e o segundo termo corresponde à soma sobre a energia de interação coulombiana e de troca entre os elétrons. A energia de troca não possui um análogo na mecânica clássica, sendo decorrente da antissimetria da função de onda [29].

Os spin-orbitais que constituem Φ_0 são calculados utilizando o princípio variacional [29]. Este diz, baseando-se num teorema, que o valor médio do operador Hamiltoniano é um limite superior para a energia exata do estado fundamental, ou seja,

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_{exata} \quad (1.15)$$

Obter Φ_0 a partir deste princípio consiste em minimizar E_{HF} sob a restrição de que os spin-orbitais permaneçam ortonormais, isto é,

$$\langle a | b \rangle - \delta_{ab} = 0 \quad (1.16)$$

Note que E_{HF} corresponde à energia do estado fundamental já que é um valor mínimo. A minimização de funções sujeitas à vínculos é realizada utilizando a técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. Aplicando esta técnica obtêm-se a chamada *equação de Hartree-Fock*,

$$\mathcal{F}(\vec{x}_1) \chi_p(\vec{x}_1) = \epsilon_p \chi_p(\vec{x}_1) \quad (1.17)$$

onde o operador $\mathcal{F}(\vec{x}_1)$, denominado operador de Fock, é dado por

$$\mathcal{F}(\vec{x}_1) = h(\vec{x}_1) + \sum_{q=1}^N [\mathcal{J}_q(\vec{x}_1) - \mathcal{K}_q(\vec{x}_1)] \quad (1.18)$$

e os operadores $\mathcal{J}_q(\vec{x}_1)$ e $\mathcal{K}_q(\vec{x}_1)$ são dados por

$$\mathcal{J}_q(\vec{x}_1)\chi_p(\vec{x}_1) = \langle \chi_q(\vec{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_q(\vec{x}_2) \rangle \chi_p(\vec{x}_1) \quad (1.19)$$

$$\mathcal{K}_q(\vec{x}_1)\chi_p(\vec{x}_1) = \langle \chi_q(\vec{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_p(\vec{x}_2) \rangle \chi_q(\vec{x}_1) \quad (1.20)$$

\mathcal{J}_q , denominado operador de Coulomb, está relacionado com o potencial coulombiano médio no ponto \vec{r}_1 gerado pelo elétron que ocupa χ_p e \mathcal{K}_q , o chamado operador de troca, decorre da antissimetria da função de onda [29]. O autovalor ϵ_p ,

$$\begin{aligned} \epsilon_p &= \langle \chi_p | \mathcal{F} | \chi_p \rangle \\ &= \langle p | h | p \rangle + \sum_{b=1}^N \langle pb | | pb \rangle \end{aligned} \quad (1.21)$$

corresponde à energia orbital, em outras palavras, à energia do elétron que é descrito por χ_p . No RHF, o operador de fock, definido na equação (1.18), assume a seguinte forma

$$\mathcal{F}(\vec{x}_1) = f(\vec{r}_1) = h(\vec{r}_1) + \sum_{q=1}^{N/2} [2J_q(\vec{r}_1) - K_q(\vec{r}_1)] \quad (1.22)$$

sendo

$$J_q(\vec{r}_1)\phi_p(\vec{r}_1) = \langle \phi_q(\vec{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_q(\vec{r}_2) \rangle \phi_p(\vec{r}_1) \quad (1.23)$$

$$K_q(\vec{r}_1)\phi_p(\vec{r}_1) = \langle \phi_q(\vec{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_p(\vec{r}_2) \rangle \phi_q(\vec{r}_1) \quad (1.24)$$

Substituindo a eq.1.22 na eq. 1.17 e eliminando a parte de spin de χ_p , obtêm-se

$$f(\vec{r}_1)\phi_p(\vec{r}_1) = \epsilon_p\phi_p(\vec{r}_1) \quad (1.25)$$

Esta é a equação do RHF. Observe nesta equação que f depende, através de J_q e K_q , dos orbitais moleculares, que são suas autofunções. Daí conclui-se que para determinar ϕ_p é necessário conhecer o próprio ϕ_p e todos os demais orbitais. Para contornar este problema, a equação deve ser resolvida de forma acoplada através de um procedimento

iterativo(campo auto-consistente). Este consiste em propor, como ponto de partida, um conjunto de orbitais moleculares que irá definir o f inicial. Em seguida, resolve-se a equação e com a solução, que são os ϕ_s , um novo operador f é obtido. O procedimento é repetido até os ϕ_s da solução corresponderem aos ϕ_s que compõem f .

Para resolver a eq. do RHF (1.25) computacionalmente é utilizado a formulação matricial proposta por Roothaan. Esta formulação consiste em expandir os orbitais espaciais em termos de um conjunto de funções-base conhecidas $\{g_\nu(\vec{r}')\}$, isto é,

$$\phi_p(\vec{r}') = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} g_\nu(\vec{r}') \quad (1.26)$$

onde k é o número de funções do conjunto e os $C_{\nu p}$ são os coeficientes a serem determinados.

A equação de RHF (1.25) com os orbitais expandidos na base $\{g_\nu(\vec{r}')\}$ é

$$f(\vec{r}'_1) \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} g_\nu(\vec{r}'_1) = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} g_\nu(\vec{r}'_1) \quad (1.27)$$

Multiplicando esta equação por $g_\mu^*(\vec{r}'_1)$ e integrando obtêm-se

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu p} = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu p} \quad (1.28)$$

onde os elementos $F_{\mu\nu}$ da matriz de Fock (F) e $S_{\mu\nu}$ da matriz de superposição (S) são dados por

$$F_{\mu\nu} = \langle g_\mu(\vec{r}'_1) | f(\vec{r}'_1) | g_\nu(\vec{r}'_1) \rangle \quad (1.29)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle g_\mu(\vec{r}'_1) | g_\nu(\vec{r}'_1) \rangle \quad (1.30)$$

Substituindo $f(\vec{r}'_1)$ por sua expressão com os orbitais expandidos na base $\{g_\nu(\vec{r}')\}$ na equação (1.29) obtêm-se que

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu} \quad (1.31)$$

onde

$$H_{\mu\nu}^{core} = \langle g_{\mu}(\vec{r}_1) | -\frac{1}{2}\nabla_1^2 | g_{\nu}(\vec{r}_1) \rangle + \sum_{A=1}^M \langle g_{\mu}(\vec{r}_1) | -\frac{1}{r_{1A}} | g_{\nu}(\vec{r}_1) \rangle \quad (1.32)$$

e

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [2\langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle - \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle] \quad (1.33)$$

sendo

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{q=1}^{N/2} C_{\lambda q} C_{\sigma q}^* \quad (1.34)$$

$$\langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 g_{\mu}^*(\vec{r}_1) g_{\sigma}^*(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} g_{\nu}(\vec{r}_1) g_{\lambda}(\vec{r}_2) \quad (1.35)$$

Os elementos $H_{\mu\nu}^{core}$, pertencentes à matriz denominada Hamiltoniana de caroço (H^{core}), são responsáveis pela descrição da energia cinética dos elétrons e da energia de interação deles com os núcleos. Note que esses elementos não dependem dos coeficientes da expansão de cada orbital, logo podem ser calculados antes de resolver a equação de HF. Os elementos $G_{\mu\nu}$ são responsáveis pela descrição da interação elétron-elétron e os elementos $P_{\lambda\sigma}$ constituem a chamada matriz Densidade (P), que em sistemas moleculares de camadas fechadas, descreve a densidade de carga [29].

A equação (1.28) na forma matricial é

$$FC = SC\epsilon \quad (1.36)$$

onde ϵ é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais: $\epsilon_{pq} = \epsilon_p \delta_{pq}$. Esta equação é denominada *equação de Hartree-Fock-Roothaan*. Esta é uma equação de autovalores se S (ver eq.1.30) for diagonal, entretanto, os conjuntos de funções-base utilizados em cálculos moleculares geralmente não são ortogonais. A matriz S pode ser diagonalizada expandindo os orbitais num novo conjunto de funções-base $\{g'_{\nu}(\vec{r})\}$ ortogonais, isto é,

$$\phi_p(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^k C'_{\nu p} g'_{\nu}(\vec{r}) \quad (1.37)$$

Esta nova base $\{g'_\nu(\vec{r}')\}$ está relacionada com a anterior $\{g_\nu(\vec{r}')\}$ da seguinte forma

$$g'_\nu(\vec{r}') = \sum_{\sigma=1}^k X_{\sigma\nu} g_\sigma(\vec{r}') \quad (1.38)$$

Substituindo a eq.(1.38) na expansão de ϕ_p obtêm-se

$$\phi_p(\vec{r}') = \sum_{\nu=1}^k \sum_{\sigma=1}^k X_{\sigma\nu} C'_{\nu p} g_\sigma(\vec{r}') \quad (1.39)$$

Ao comparar esta expressão com a expansão original (1.26) pode-se extrair a seguinte relação

$$C_{\sigma p} = \sum_{\nu=1}^k X_{\sigma\nu} C'_{\nu p} \quad (1.40)$$

Esta relação escrita na forma matricial é

$$C = XC' \quad (1.41)$$

Com este resultado a equação (1.36) pode ser reescrita da seguinte forma

$$FXC' = SXC'\epsilon \quad (1.42)$$

Para que a base $\{g_\nu(\vec{r}')\}$ seja ortogonalizada a matrix transformação (X) deve satisfazer a seguinte propriedade

$$X^\dagger SX = I \quad (1.43)$$

onde I é a matriz identidade. Como S é uma matriz Hermiteana ($S^\dagger = S$) é possível encontrar esta matriz X que satisfaz a propriedade mencionada. Portanto, multiplicando a eq.(1.42) por X^\dagger obtêm-se

$$F'C' = C'\epsilon \quad (1.44)$$

onde

$$F' = X^\dagger FX \quad (1.45)$$

Trabalhar com a Eq.(1.44) é melhor pois trata-se de uma equação de autovalores. Esta

equação deverá ser resolvida através do procedimento iterativo mencionado anteriormente, uma vez que F' depende de C' . Determinando a matriz C' , determina-se a matriz C e conseqüentemente a energia do estado fundamental que, no RHF, pode ser escrita como

$$E = \sum_{\mu,\nu=1}^k P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu=1}^k P_{\mu\nu} G_{\mu\nu} \quad (1.46)$$

Note que o primeiro termo corresponde à energia cinética dos elétrons e a energia de interação deles com os núcleos e o segundo termo à energia de interação elétron-elétron.

A energia HF precisa ser corrigida pois é calculada a partir de uma função de onda aproximada. Uma função de onda exata para um sistema de N elétrons é dada por uma combinação linear de todos os possíveis determinantes de Slater formados a partir de um conjunto completo de spin orbitais $\{\chi_i\}$ [29]. A diferença entre a energia exata (não-relativística) e a energia HF, E_{corr} ,

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (1.47)$$

é chamada de energia de correlação eletrônica. Esta energia pode ser calculada através da teoria de perturbação Møller-Plesset que é basicamente uma aplicação da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger. Mais informações acerca do método HF podem ser encontradas nas referências [29, 30].

1.2 Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger

A teoria de perturbação Rayleigh-Schrödinger (RSPT) consiste essencialmente em expressar o Hamiltoniano (H) do sistema da seguinte forma

$$H = H^{(0)} + V \quad (1.48)$$

onde $H^{(0)}$, chamado de Hamiltoniano não-perturbado, é a parte conhecida de H , isto é, as autofunções e autovalores de H^0 são conhecidos. A equação de autovalores para

$H^{(0)}$ é dada por

$$H^{(0)}\psi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\psi_i^{(0)} \quad (1.49)$$

O outro termo da equação 1.48, V ,

$$V = H - H^{(0)} \quad (1.50)$$

é a denominada perturbação.

Para resolver a equação de Schrödinger

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (1.51)$$

é conveniente reescrever H como

$$H = H^{(0)} + \lambda V \quad (1.52)$$

A introdução deste parâmetro, λ , trata-se de um artifício para ordenar as correções na energia E_i e na função de onda ψ_i . O próximo passo é expandir E_i e ψ_i numa série de Taylor em torno de $\lambda = 0$, isto é,

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \psi_i^{(1)}\lambda + \psi_i^{(2)}\lambda^2 + \dots + \psi_i^{(n)}\lambda^n + \dots \quad (1.53)$$

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)}\lambda + E_i^{(2)}\lambda^2 + \dots + E_i^{(n)}\lambda^n + \dots \quad (1.54)$$

onde $E_i^{(n)}$ é a chamada correção de ordem n na energia e $\psi_i^{(n)}$ é a correção de ordem n na função de onda. Note que, quanto mais próximo de zero estiver λ , ou, equivalentemente, quanto menor for a perturbação, mais próximos de ψ_i e E_i estarão, respectivamente, $\psi_i^{(0)}$ e $E_i^{(0)}$.

Substituindo as eqs (1.52-1.54) na equação de Schrödinger (1.51) e igualando os

coeficientes de mesma ordem em λ , obtêm-se um conjunto de n equações

$$\begin{aligned}
 H^{(0)}\psi_i^{(0)} &= E_i^{(0)}\psi_i^{(0)} \\
 (H^{(0)} - E_i^{(0)})\psi_i^{(1)} &= (E_i^{(1)} - V)\psi_i^{(0)} \\
 &\vdots \\
 (H^{(0)} - E_i^{(0)})\psi_i^{(n)} &= (E_i^{(1)} - V)\psi_i^{(n-1)} + E_i^{(2)}\psi_i^{(n-2)} + \dots + E_i^{(n)}\psi_i^{(0)}
 \end{aligned} \tag{1.55}$$

Multiplicando estas equações por $\psi_i^{(0)*}$ e, em seguida, integrando (levando em consideração a condição de normalização intermediária ($\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i \rangle = 1$)), obtêm-se

$$\begin{aligned}
 E_i^{(1)} &= \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle \\
 E_i^{(2)} &= \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(1)} \rangle \\
 &\vdots \\
 E_i^{(n)} &= \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(n-1)} \rangle
 \end{aligned} \tag{1.56}$$

Observe que estas expressões permitem determinar as correções na energia de um estado i qualquer desde que este não seja degenerado. Os conjuntos de equações (1.55) e (1.56) permitem obter expressões para as correções na energia até a ordem n e para as correções na função de onda até a ordem $n - 1$. Para exemplificar, segue abaixo o cálculo das correções $\psi_i^{(1)}$ e $E_i^{(2)}$.

$\psi_i^{(1)}$ expandido na base formada pelas autofunções de $H^{(0)}$ $\psi_j^{(0)}$ é

$$\psi_i^{(1)} = \sum_{j \neq i} c_j^{(1)} \psi_j^{(0)} \tag{1.57}$$

onde a restrição $j \neq i$ decorre da condição de normalização intermediária. Substituindo esta expansão na segunda equação do conjunto de equações (1.55), obtêm-se facilmente que

$$\psi_i^{(1)} = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_j^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} \tag{1.58}$$

Para obter a correção de segunda ordem na energia é só introduzir este resultado na

segunda equação do conjunto (1.56). Fazendo isto,

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (1.59)$$

Um procedimento similar pode ser utilizado para determinar as expressões das correções de ordem superior. Uma análise mais detalhada desta teoria pode ser encontrada nas referências [29, 30].

1.2.1 Teoria de perturbação de Møller-Plesset

A teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP) permite calcular a energia de correlação eletrônica (ver eq.1.47) correspondente ao estado fundamental de um sistema multieletrônico. Como dito anteriormente, esta teoria é essencialmente uma aplicação do RSTP em sistemas atômicos e moleculares. MP define o Hamiltoniano não-perturbado como

$$H_0^{(0)} = \sum_{i=1}^N \mathcal{F}(i) \quad (1.60)$$

onde $\mathcal{F}(i)$ é o operador de Fock definido na eq.(1.18). A ação de $H_0^{(0)}$ sobre a função de onda HF, Φ_0 , resulta em

$$H_0^{(0)} \Phi_0 = E_0^{(0)} \Phi_0 \quad (1.61)$$

onde

$$E_0^{(0)} = \sum_{p=1}^N \epsilon_p \quad (1.62)$$

e ϵ_p , expresso na eq.(1.21), é a energia associada ao orbital χ_p . Note que $E_0^{(0)}$ não é igual à energia HF (ver as eqs 1.12 e 1.21). O conjunto das autofunções de $H_0^{(0)}$ é composto pelo determinante HF (Φ_0), expresso na eq.(1.8), e pelos determinantes substituídos. Os spin-orbitais que constituem Φ_0 são denominados spin-orbitais ocupados ($\chi_a, \chi_b, \chi_c, \dots$). Além destes, há também os chamados spin-orbitais virtuais ou desocupados ($\chi_r, \chi_s, \chi_t, \dots$), os quais existem pelo fato da quantidade de spin-orbitais obtidos a partir do conjunto de funções-base ser superior à quantidade de elétrons. Es-

tes spin-orbitais são utilizados na construção dos determinantes substituídos ($\Phi_a^r, \Phi_{ab}^{rs}, \Phi_{abc}^{rst}, \dots$). O determinante Φ_a^r é construído substituindo o χ_a de Φ_0 por χ_r e o determinante Φ_{ab}^{rs} pela substituição de χ_a e χ_b de Φ_0 por χ_r e χ_s , respectivamente. O mesmo procedimento é realizado para construir os demais determinantes substituídos.

Substituindo as eqs (1.3) e (1.60) na eq.(1.50), determina-se a perturbação que é dada por

$$\begin{aligned} V &= H - H_0^{(0)} = \sum_i h(i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \mathcal{F}(i) \\ &= \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i) \end{aligned} \quad (1.63)$$

onde

$$v^{HF}(i) = \sum_{q=1}^N [\mathcal{J}_q(i) - \mathcal{K}_q(i)] \quad (1.64)$$

Este operador, $v^{HF}(i)$, denominado potencial de Hartree-Fock, pode ser entendido como o potencial médio sentido pelo elétron i devido aos $N - 1$ elétrons restantes. Portanto, o papel de V é incluir a interação instantânea.

De acordo com a primeira equação do conjunto de equações (1.56) e com a eq.(1.59), as correções de primeira e segunda ordens na energia, independentemente das restrições impostas aos spin-orbitais, são dadas respectivamente por

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{a,c} \langle ac || ac \rangle \end{aligned} \quad (1.65)$$

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} &= \sum_{a<b} \sum_{r<s} \frac{|\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs}} \\ &= \sum_{a<b} \sum_{r<s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \end{aligned} \quad (1.66)$$

A notação utilizada está explicada nas eqs (1.13) e (1.14). Quanto às restrições $a < b$ e $r < s$, servem para impedir que Φ_{ab}^{rs} seja levado em conta duas vezes. De acordo com as eqs (1.62), (1.65) e (1.66) a energia eletrônica corrigida até a segunda ordem na teoria

de MP (E_{MP2}) será dada por

$$\begin{aligned}
 E_{MP2} &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \\
 &= E_{HF} + E_0^{(2)} \\
 &= E_{HF} + \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}
 \end{aligned} \tag{1.67}$$

Observe que a primeira correção da energia HF (ver eq.(1.12)) é dada pela correção de segunda ordem na energia $E_0^{(0)}$. Mais informações acerca das teorias RSTP e MP podem ser encontradas nas referências [29, 30].

1.3 Propriedades Elétricas e o Método de Campo Finito

No cálculo das propriedades elétricas podem ser utilizados métodos *ab initio* (primeiros princípios) e *semi-empíricos*. Nos métodos *semi-empíricos* algumas das integrais que aparecem no cálculo da energia eletrônica são parametrizadas. Nos métodos *ab initio* todas as integrais são calculadas, logo espera-se que os resultados dados por este tipo de método sejam mais precisos do que os correspondentes fornecidos pelos métodos *semi-empíricos*. Por essa razão, o método utilizado neste trabalho para o cálculo da energia eletrônica é *ab initio*. O momento de dipolo permanente e as (hiper)polarizabilidades são propriedades que surgem naturalmente no cálculo da energia de interação entre um sistema molecular e um campo elétrico aplicado sobre ele, portanto, para calcular tais propriedades deve-se incluir no Hamiltoniano do sistema atômico ou molecular os termos que descrevem a energia de interação dos elétrons e dos núcleos com o campo. Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano eletrônico para um sistema molecular, composto por N elétrons e M núcleos, na presença de um campo

elétrico \vec{F} pode ser escrito como

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{I=1}^M Z_I e \vec{R}_I \cdot \vec{F} + \sum_{i=1}^N -e \vec{r}_i \cdot \vec{F} \quad (1.68)$$

onde Z_I denota o número de prótons do núcleo I cuja posição é \vec{R}_I . Os dois últimos termos desta equação descrevem, respectivamente, a interação dos núcleos e dos elétrons com o campo. Para realizar o cálculo HF da energia eletrônica total, o termo de interação entre os elétrons e o campo é introduzido no operador de Fock que é definido na Eq.(1.18). O campo \vec{F} pode ser estático ou oscilante no tempo. Para campos oscilantes o Hamiltoniano é dependente do tempo e da frequência de oscilação do campo. Sabe-se que para cada valor de frequência as (hiper)polarizabilidades decorrentes deste Hamiltoniano assumem valores distintos. Se a frequência for nula, as (hiper)polarizabilidades são denominadas (hiper)polarizabilidades estáticas, caso contrário, (hiper)polarizabilidades dinâmicas. As (hiper)polarizabilidades dinâmicas, as quais são responsáveis por uma série de fenômenos NLO, não são estudadas neste trabalho. A descrição de alguns desses fenômenos pode ser encontrada nas referências [31, 32]. As (hiper)polarizabilidades estáticas dependem somente da estrutura eletrônica do sistema molecular. Nos cálculos a seguir o campo é estático pois neste trabalho somente as hiperpolarizabilidades estáticas são calculadas. Além disso, o campo é uniforme, isto é, não varia espacialmente, pois as respostas elétricas induzidas por campos não-uniformes (momento de quadrupolo, octopolo, hexadecapolo,...) não são abordadas neste trabalho.

Na presença de um campo elétrico estático e uniforme, a energia eletrônica total $E(\vec{F})$ pode ser expandida numa série de Taylor [33]

$$\begin{aligned} E(\vec{F}) &= E(0) + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial F_i} \right)_0 F_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right)_0 F_i F_j \\ &\quad + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right)_0 F_i F_j F_k + \dots \\ &= E(0) - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} \sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k + \dots \quad (1.69) \end{aligned}$$

onde $E(0)$ é a energia do sistema na ausência de campo, μ_i é uma das componentes do momento de dipolo permanente e as derivadas α_{ij} e β_{ijk} são os elementos dos tensores polarizabilidade linear (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β) respectivamente. Note que as derivadas correspondentes à μ_i , α_{ij} e β_{ijk} são calculadas em torno de $\vec{F} = 0$.

As componentes do momento de dipolo para um campo não nulo são definidas por[33]

$$\mu_i^{(T)} = -\frac{\partial E}{\partial F_i} \quad (1.70)$$

onde o sobrescrito T significa total. Derivando a expansão da energia em relação à F_i obtêm-se o seguinte

$$\mu_i^{(T)} = \mu_i + \sum_j \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{ijk} F_j F_k + \dots \quad (1.71)$$

Definindo os elementos da polarizabilidade linear para um campo não nulo por

$$\begin{aligned} \alpha_{ij}^{(T)} &= -\frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \\ &= \frac{\partial \mu_i(\vec{F})}{\partial F_j} \end{aligned} \quad (1.72)$$

pode-se obter uma expansão para $\alpha_{ij}^{(T)}$ substituindo a expansão do momento de dipolo nesta equação. Fazendo isto, o resultado obtido é

$$\begin{aligned} \alpha_{ij}^{(T)} &= \alpha_{ij} + \sum_k \beta_{ijk} F_k + \dots \\ &= \alpha_{ij}(0) + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial F_k} \right)_0 F_k + \dots \end{aligned} \quad (1.73)$$

Neste trabalho, μ_i e α_{ij} foram determinados analiticamente e os elementos β_{ijk} calculados a partir da diferenciação numérica dos elementos α_{ij} em relação à F_k . Detalhes sobre o cálculo analítico de derivadas da energia eletrônica no nível HF e MP2 podem ser encontrados na referência [34]. Quanto ao cálculo numérico das derivadas da

energia eletrônica em relação ao campo elétrico, pode ser realizado através do Campo Finito(CF). O cálculo de β_{ijk} através do CF, baseado na expansão 1.73, consiste em calcular α_{ij} para os campos $\pm F_k$. Isto é esclarecido pelos cálculos abaixo

$$\alpha_{ij}^{(T)}(F_k) = \alpha_{ij} + \sum_k \beta_{ijk} F_k + \dots \quad (1.74)$$

$$\alpha_{ij}^{(T)}(-F_k) = \alpha_{ij} - \sum_k \beta_{ijk} F_k + \dots \quad (1.75)$$

Truncando cada uma destas expansões após o somatório e em seguida somando-as, obtêm-se a equação utilizada pelo CF para o cálculo de β_{ijk} que é

$$\beta_{ijk} = \frac{\alpha_{ij}^{(T)}(F_k) - \alpha_{ij}^{(T)}(-F_k)}{2F_k} \quad (1.76)$$

A intensidade dos campos utilizados nos cálculos não pode ser muito alta para que a configuração eletrônica original não seja muito alterada e não pode ser muito baixa devido à limitação da precisão numérica dos computadores. Esse problema na escolha da intensidade do campo é discutido com detalhes em [35]. Mais detalhes sobre o método CF também podem ser encontrados em [36].

1.4 Conjuntos de Funções-Base

Dentre os conjuntos de funções-base existentes, os mais utilizados em cálculos de estrutura eletrônica são aqueles formados por funções do tipo Slater

$$g_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\zeta|\vec{r}-\vec{R}_A|} \quad (1.77)$$

ou do tipo gaussiana

$$g_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{2(n-1)-l}e^{-\zeta|\vec{r}-\vec{R}_A|^2} \quad (1.78)$$

que em coordenadas cartesianas assume a seguinte forma

$$g_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(r,\theta,\varphi) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta|\vec{r}-\vec{R}_A|^2} \quad (1.79)$$

onde $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ são os harmônicos esféricos, N uma constante de normalização e \vec{R}_A a posição na qual as funções-base estão centradas. As funções do tipo gaussianas em coordenadas cartesianas podem ser classificadas de acordo com a convenção [30]

$$\begin{aligned} l_x + l_y + l_z &= 0 \rightarrow \text{função do tipo s} \\ l_x + l_y + l_z &= 1 \rightarrow \text{função do tipo p} \\ l_x + l_y + l_z &= 2 \rightarrow \text{função do tipo d} \\ l_x + l_y + l_z &= 3 \rightarrow \text{função do tipo f} \end{aligned}$$

Em cálculos moleculares, os conjuntos de funções-base compostos por gaussianas são bem mais utilizados do que aqueles formados por funções do tipo Slater. A razão está no fato de que as gaussianas permitem calcular as integrais multicêntricas (integrais cujo integrando possui funções-base centradas em núcleos distintos) com maior rapidez [29, 37]. Um estudo mais detalhado sobre conjunto de funções-base pode ser encontrado nas referências [29, 37].

1.5 Detalhes Computacionais

Para a obtenção de propriedades elétricas moleculares deve-se inicialmente determinar a geometria de equilíbrio das estruturas. A geometria do estado fundamental das cadeias representadas pelas séries $(\text{HCN})_N$, $(\text{HNC})_N$, $(\text{LiCN})_{N'}$ e $(\text{LiCN})_{N'}$ ($N = 1 - 10$ e $N' = 1 - 15$) foi completamente otimizada no nível MP2 utilizando o conjunto de funções base 6-311++G(2d,2p), o qual também foi utilizado no cálculo das propriedades elétricas. Além disso, deve-se verificar a estabilidade das estruturas. Esta foi confirmada a partir do cálculo das frequências harmônicas vibracionais.

O conjunto de funções-base 6-311++G(2d,2p), o único utilizado neste trabalho,

descreve os orbitais atômicos das camadas internas por uma combinação linear de seis gaussianas primitivas (gaussianas não contraídas) e os orbitais atômicos da camada de valência por três funções base: uma obtida pela combinação de três gaussianas primitivas e as outras duas representadas por gaussianas não contraídas. Utilizando este conjunto, adicionamos duas funções do tipo d aos átomos da primeira linha da tabela periódica (Li-F), duas funções do tipo p ao átomo de hidrogênio e dois conjuntos de funções difusas (representados pelo sinal "+") em cada átomo. As funções do tipo p e d que são adicionadas exercem o papel de descrever a polarização de cada átomo devido às interações interatômicas. As funções difusas são acrescentadas em cada átomo para obter uma melhor descrição da região afastada do núcleo. Chopra *et al.* [38] mostraram que as funções difusas podem exercer um grande impacto sobre a polarizabilidade linear. Daí pode-se inferir que para obter bons resultados para a primeira hiperpolarizabilidade seja necessário o acréscimo de funções difusas já que esta propriedade corresponde à primeira derivada da polarizabilidade linear. Quanto à escolha deste conjunto de funções base, está apoiada num bom acordo entre precisão e custo computacional.

Além de reportar as componentes longitudinais ⁱⁱ de μ , α e β , reportamos também o valor médio de α ($\bar{\alpha}$) definido por

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (1.80)$$

e os valores médios de β , β_{tot} (primeira hiperpolarizabilidade total)[31] e β_{HRS} (primeira hiperpolarizabilidade Hiper-Rayleigh)[3], definidos, respectivamente, por:

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (1.81)$$

$$\beta_{HRS} = (\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{ZXX}^2 \rangle)^{1/2} \quad (1.82)$$

ⁱⁱAqui a direção longitudinal corresponde à direção do eixo z .

onde

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_j^{x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (1.83)$$

$$\begin{aligned} \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle &= \frac{1}{7} \sum_i^{x,y,z} \beta_{iii}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{jii}^2 \\ &+ \frac{3}{35} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{jii} \beta_{jkk} + \frac{2}{35} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijk}^2 \end{aligned} \quad (1.84)$$

$$\begin{aligned} \langle \beta_{ZXX}^2 \rangle &= \frac{1}{35} \sum_i^{x,y,z} \beta_{iii}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{11}{105} \sum_{i \neq j}^{x,y,z} \beta_{jii}^2 \\ &- \frac{1}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{jii} \beta_{jkk} + \frac{4}{105} \sum_{i \neq j \neq k}^{x,y,z} \beta_{ijk}^2 \end{aligned} \quad (1.85)$$

O valor do campo elétrico utilizado no cálculo dos elementos β_{ijk} é igual à 3×10^{-4} u.a.ⁱⁱⁱ. Deve-se destacar que, em todas as cadeias lineares estudadas neste trabalho, as seguintes relações são observadas: $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ e $\beta_{zxx} = \beta_{zyy}$. Isto é previsto devido à linearidade destas cadeias [18].

Estimativas para os valores poliméricos de μ , $\bar{\alpha}$ e β_{tot} foram feitas a partir dos correspondentes valores para oligômeros. O valor de cada uma dessas propriedades por unidade foi calculado utilizando uma definição baseada na diferença entre as propriedades de duas cadeias consecutivas [39]. Portanto, o valor de cada propriedade molecular $P(P=\mu, \bar{\alpha} \text{ ou } \beta_{tot})$ por unidade foi determinado através da fórmula $\Delta P(N) = [P(N) - P(N-1)]$. Todos os cálculos foram realizados através do programa GAUSSIAN 09 [40].

ⁱⁱⁱ1 u.a. de campo elétrico = $5.1423 \times 10^{11} \text{Vm}^{-1}$ [29].

Capítulo 2

Resultados e Discussão

2.1 Geometria

Uma representação esquemática das cadeias lineares de HCN e HNC está apresentada na Figura 1. A Tabela 1 apresenta uma comparação entre os parâmetros geométricos $r(\text{H-C})[r(\text{H-N})]$, $r(\text{C-N})[r(\text{N-C})]$ e $r(\text{N}\cdots\text{H})[r(\text{C}\cdots\text{H})]$ das cadeias lineares de $(\text{HCN})_N[(\text{HNC})_N]$ ($N=2-10$). Os nossos resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para estes parâmetros geométricos estão em bom acordo com os resultados obtidos por Provasi *et al.* no nível MP2/cc-pVTZ[11]. A Figura 2 mostra a dependência de $r(\text{N}\cdots\text{H})$ e $r(\text{C}\cdots\text{H})$ no centro das cadeias em relação ao tamanho da cadeia. Como um resultado do efeito da cooperatividade, os resultados mostram para ambos os isômeros uma redução sistemática do comprimento das ligações de hidrogênio (LHs) com o crescimento das cadeias. Note que a evolução dos valores de $r(\text{N}\cdots\text{H})$ e $r(\text{C}\cdots\text{H})$ com o crescimento das cadeias indica, como esperado, um regime de convergência no limite polimérico. Comparando o valor de $r(\text{N}\cdots\text{H})$ no centro do decâmero de HCN com o resultado correspondente para o dímero observa-se uma redução de $0.14\text{\AA}^{\text{iv}}$. A redução correspondente para o HNC é maior, sendo igual a 0.20\AA . Além disso, as interações intermoleculares provocam nas unidades das cadeias de HCN[HNC] um leve aumento no valor de $r(\text{H-C})[r(\text{H-N})]$, mas quase não afetam os valores de $r(\text{C-N})[r(\text{N-C})]$. Partindo do dímero $(\text{HCN})_2[(\text{HNC})_2]$ e indo até o decâmero $(\text{HCN})_{10}[(\text{HNC})_{10}]$, nota-se que o

^{iv} $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$.

comprimento da ligação $r(\text{H2-C4})[r(\text{H2-N4})]$ (ver Figura 1) aumenta aproximadamente $0.01[0.03]\text{\AA}$.

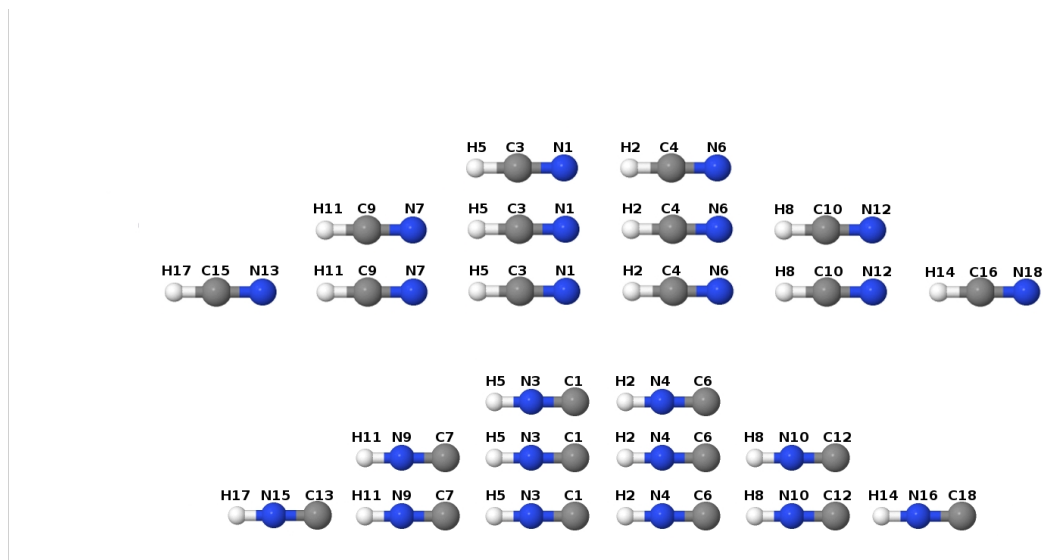


Figura 1: Representação esquemática das cadeias lineares de HCN e HNC.

Tabela 1: Valores MP2/6-311++G(2d,2p) otimizados dos comprimentos (em \AA) dos parâmetros geométricos das cadeias lineares de HCN e HNC (ver Figura 1). N é o número de unidades.

N	$(\text{HCN})_N$						
	$r(\text{N7}\cdots\text{H5})$	$r(\text{H5-C3})$	$r(\text{C3-N1})$	$r(\text{N1}\cdots\text{H2})$	$r(\text{H2-C4})$	$r(\text{C4-N6})$	$r(\text{N6}\cdots\text{H8})$
2		1.0639	1.1647	2.2066	1.0696	1.1669	
4	2.1429	1.0722	1.1647	2.1103	1.0736	1.1651	2.1517
6	2.0904	1.0747	1.1647	2.0820	1.0751	1.1648	2.0922
8	2.0740	1.0756	1.1646	2.0712	1.0757	1.1647	2.0747
10	2.0674	1.0760	1.1646	2.0663	1.0760	1.1646	2.0677
	$(\text{HNC})_N$						
	$r(\text{C7}\cdots\text{H5})$	$r(\text{H5-N3})$	$r(\text{N3-C1})$	$r(\text{C1}\cdots\text{H2})$	$r(\text{H2-N4})$	$r(\text{N4-C6})$	$r(\text{C6}\cdots\text{H8})$
2		0.9973	1.1709	2.0536	1.0126	1.1757	
4	1.9633	1.0220	1.1692	1.9252	1.0269	1.1703	1.9839
6	1.8916	1.0321	1.1687	1.8826	1.0336	1.1690	1.8996
8	1.8657	1.0365	1.1684	1.8616	1.0372	1.1686	1.8682
10	1.8535	1.0387	1.1683	1.8516	1.0391	1.1684	1.8546

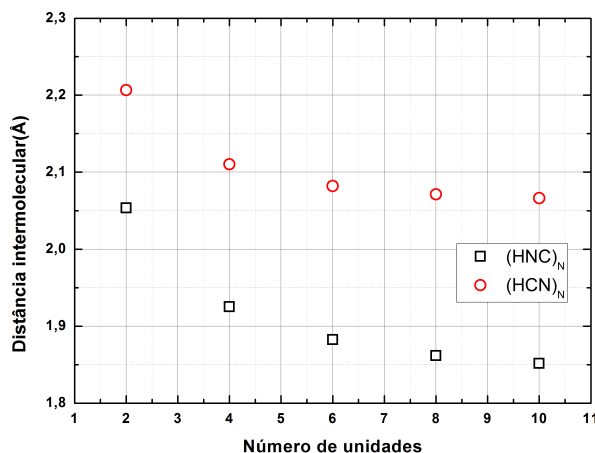


Figura 2: Dependência com o tamanho da cadeia das distâncias intermoleculares $r(\text{N}\cdots\text{H})$ e $r(\text{C}\cdots\text{H})$ no segmento central das cadeias HCN[HNC].

Uma representação esquemática das cadeias lineares de LiCN e LiNC está apresentada na Figura 3. A Tabela 2 apresenta uma comparação entre os parâmetros geométricos $r(\text{Li}-\text{C})$ e $r(\text{Li}-\text{N})$, $r(\text{C}-\text{N})$ e $r(\text{N}-\text{C})$ e $r(\text{N}\cdots\text{Li})$ e $r(\text{C}\cdots\text{Li})$ das cadeias lineares $(\text{LiCN})_N$ e $(\text{LiNC})_N$ ($N=2-14$). Como ocorre nas cadeias de HCN e HNC, as distâncias intermoleculares $r(\text{N}\cdots\text{Li})$ e $r(\text{C}\cdots\text{Li})$ no centro das cadeias diminuem sistematicamente à medida em que estas cadeias crescem, fato também reportado por Solimannejad *et al* [19]. De acordo com Solimannejad *et al* a redução de $r(\text{N}\cdots\text{Li})$ e $r(\text{C}\cdots\text{Li})$ com o crescimento da cadeia é resultante dos efeitos da cooperatividade das ligações de lítio. A Figura 4 apresenta a evolução dos valores de $r(\text{N}1\cdots\text{Li}2)$ e $r(\text{C}1\cdots\text{Li}2)$ (ver Figura 3) com o crescimento das cadeias. Para ambos os isômeros, o crescimento das cadeias até tetradecâmeros foi suficiente para atingir o valor convergido da distância intermolecular no centro da cadeia. Os valores convergidos de $r(\text{N}1\cdots\text{Li}2)$ e $r(\text{C}1\cdots\text{Li}2)$ são 1,911 e 2,053 Å, respectivamente. Comparando estes valores convergidos com os respectivos valores para os dímeros, constata-se uma redução de aproximadamente 0,06 Å. A Figura 5 apresenta simultaneamente a evolução dos valores de $r(\text{N}1\cdots\text{H}2)$, $r(\text{C}1\cdots\text{H}2)$, $r(\text{N}1\cdots\text{Li}2)$ e $r(\text{C}1\cdots\text{Li}2)$ com o crescimento das cadeias. Os resultados mostram que a substituição dos átomos de hidrogênio nas cadeias de HCN por átomos de lítio reduz a distância intermolecular, contudo, realizando a mesma substituição nas cadeias

de HNC, verifica-se o oposto. Para $N=10$, próximo ao regime de convergência das distâncias intermoleculares no centro das cadeias, o módulo da diferença entre os valores $r(N1 \cdots H2)[r(C1 \cdots H2)]$ e $r(N1 \cdots Li2)[r(C1 \cdots Li2)]$ é aproximadamente $0.15[0.20]$ Å. Em relação às distâncias intramoleculares, as que são mais afetadas pelas interações intermoleculares são as distâncias $r(Li-C)$ e $r(Li-N)$. Partindo do dímero $(LiCN)_2[(LiNC)_2]$ e indo até o tetradecâmero $(LiCN)_{14}[(LiNC)_{14}]$, nota-se que o comprimento das ligações $r(Li2-C4)$ e $r(Li2-N4)$ (ver Figura 3) aumenta em cerca de 0.07 Å. Como será mostrado, a cooperatividade das ligações de hidrogênio e de lítio pode ter uma influência considerável sobre as respostas elétricas dessas cadeias.

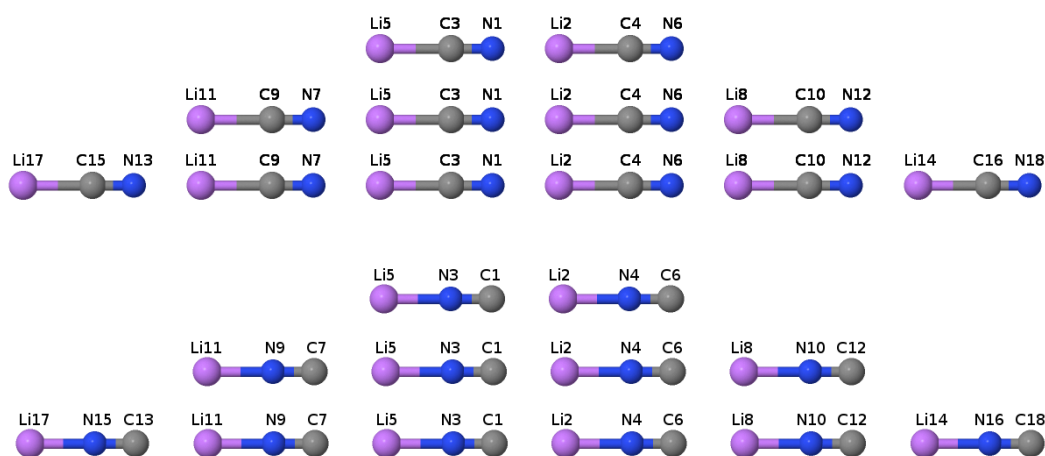


Figura 3: Representação esquemática das cadeias lineares de LiCN e LiNC.

 Tabela 2: Valores MP2/6-311++G(2d,2p) otimizados dos comprimentos (em Å) das ligações de hidrogênio das cadeias lineares de LiCN e LiNC (ver Figura 3). N é o número de unidades.

N	$(\text{LiCN})_N$						
	$r(\text{N7} \cdots \text{Li5})$	$r(\text{Li5-C3})$	$r(\text{C3-N1})$	$r(\text{N1} \cdots \text{Li2})$	$r(\text{Li2-C4})$	$r(\text{C4-N6})$	$r(\text{N6} \cdots \text{Li8})$
2		1.9703	1.1747	1.9693	1.9822	1.1814	
4	1.9436	2.0272	1.1757	1.9273	2.0289	1.1761	1.9459
6	1.9205	2.0411	1.1759	1.9172	2.0415	1.1760	1.9210
8	1.9146	2.0459	1.1760	1.9136	2.0460	1.1760	1.9148
10	1.9124	2.0480	1.1760	1.9120	2.0481	1.1761	1.9124
12	1.9113	2.0491	1.1761	1.9111	2.0491	1.1761	1.9113
14	1.9107	2.0497	1.1761	1.9106	2.0497	1.1761	1.9107
	$(\text{LiNC})_N$						
	$r(\text{C7} \cdots \text{Li5})$	$r(\text{Li5-N3})$	$r(\text{N3-C1})$	$r(\text{C1} \cdots \text{Li2})$	$r(\text{Li2-N4})$	$r(\text{N4-C6})$	$r(\text{C6} \cdots \text{Li8})$
2		1.8286	1.1770	2.1104	1.8409	1.1854	
4	2.0845	1.8855	1.1764	2.0692	1.8871	1.1770	2.0885
6	2.0623	1.8992	1.1762	2.0592	1.8996	1.1764	2.0631
8	2.0566	1.9039	1.1762	2.0556	1.9041	1.1762	2.0568
10	2.0544	1.9060	1.1762	2.0540	1.9061	1.1762	2.0545
12	2.0533	1.9071	1.1761	2.0531	1.9071	1.1761	2.0533
14	2.0527	1.9077	1.1761	2.0526	1.9077	1.1761	2.0528

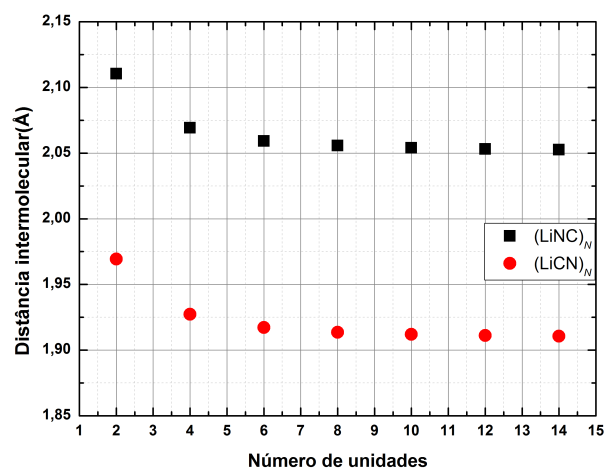


Figura 4: Dependência com o tamanho da cadeia das distâncias intermoleculares $r(\text{N}\cdots\text{Li})$ e $r(\text{C}\cdots\text{Li})$ no segmento central das cadeias LiCN e LiNC.

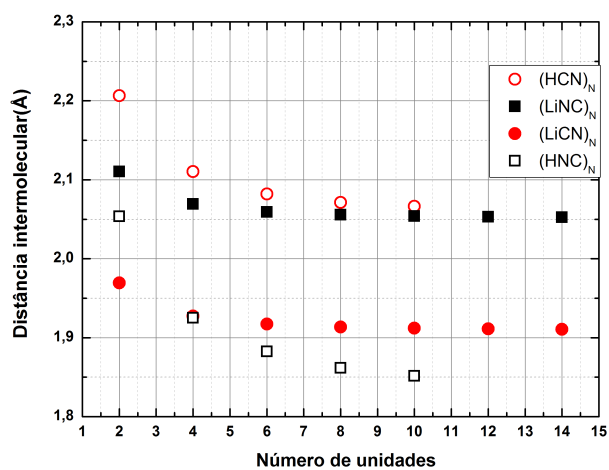


Figura 5: Dependência com o tamanho da cadeia das distâncias intermoleculares no segmento central das cadeias HCN, HNC, LiCN e LiNC.

2.2 Propriedades Elétricas

2.2.1 Cargas CHELPG

As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para as cargas atômicas CHELPG das cadeias lineares de HCN, HNC, LiCN e LiNC. As cargas atômicas CHELPG (*CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method*) são obtidas a partir do ajuste do potencial eletrostático calculado em vários pontos em torno da molécula [41]. Os resultados mostram que nessas cadeias as interações intermoleculares não provocam apenas uma redistribuição de carga nos monômeros mas também uma transferência de carga entre eles, fato evidenciado pelo acúmulo de cargas nos monômeros. A transferência de carga durante a formação destas ligações de hidrogênio é algo conhecido [12]. A evolução das cargas CHELPG com o crescimento das cadeias sugere que no limite polimérico a carga nos monômeros afastados das extremidades é nula, ocorrendo acúmulo de carga somente nos monômeros situados nas extremidades. Como esperado, o acúmulo de carga positiva ocorre na extremidade onde está o monômero aceitador de H (no caso das cadeias de HCN e HNC) e de Li (no caso das cadeias de LiCN e LiNC) e a carga negativa, conseqüentemente, acumula-se na extremidade oposta (ver Tabelas 3 e 4). Verifica-se em todas as cadeias que a quantidade de carga acumulada nas extremidades não sofre mudanças expressivas com o crescimento das cadeias. Os resultados sugerem que os valores convergidos das cargas positivas[negativas] localizadas nas extremidades das cadeias lineares de HCN,HNC,LiCN e LiNC sejam aproximadamente 0.05[-0.07], 0.19[-0.23], 0.20[-0.21] e 0.23[-0.25] e^v , respectivamente. Este acúmulo de cargas nas extremidades contribui para o momento de dipolo, propriedade que será discutida na próxima seção.

^v1e=1.6022×10⁻¹⁹C.

Tabela 3: Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para as cargas atômicas CHELPG (em e) no segmento central e nas extremidades das cadeias lineares de HCN e HNC (ver Figura 1). N é o número de unidades. E.E, R.C e E.D significam, respectivamente, extremidade esquerda, região central e extremidade direita.

		N	1	2	4	6	8	10	
$(\text{HCN})_N$	E.E	q(H)			0.205	0.202	0.204	0.201	
		q(C)			0.153	0.159	0.156	0.161	
		q(N)			-0.303	-0.307	-0.305	-0.310	
	R.C	q(H5)	0.176	0.211	0.149	0.155	0.171	0.171	
		q(C3)	0.187	0.121	0.205	0.215	0.198	0.198	
		q(N1)	-0.363	-0.269	-0.354	-0.372	-0.362	-0.363	
		q(H2)		0.079	0.163	0.169	0.155	0.155	
		q(C4)		0.283	0.180	0.194	0.218	0.221	
		q(N6)		-0.426	-0.335	-0.359	-0.377	-0.381	
	E.D	q(H)			0.096	0.099	0.096	0.091	
		q(C)			0.276	0.275	0.278	0.289	
		q(N)			-0.437	-0.440	-0.442	-0.449	
	$(\text{HNC})_N$	E.E	q(H)			0.413	0.410	0.410	0.409
			q(N)			-0.297	-0.288	-0.286	-0.286
			q(C)			0.077	0.072	0.071	0.071
R.C		q(H5)	0.269	0.43	0.122	0.187	0.169	0.169	
		q(N3)	0.023	-0.375	-0.061	-0.139	-0.119	-0.120	
		q(C1)	-0.292	0.164	-0.085	-0.032	-0.051	-0.048	
		q(H2)		-0.131	0.242	0.156	0.178	0.173	
		q(N4)		0.336	-0.252	-0.105	-0.132	-0.125	
		q(C6)		-0.423	0.068	-0.067	-0.041	-0.049	
E.D		q(H)			-0.102	-0.101	-0.101	-0.107	
		q(N)			0.309	0.314	0.314	0.323	
		q(C)			-0.436	-0.443	-0.445	-0.451	

Tabela 4: Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para as cargas atômicas CHELPG (em e) no segmento central e nas extremidades das cadeias lineares de LiCN e LiNC (ver Figura 3). N é o número de unidades. E.E, R.C e E.D significam, respectivamente, extremidade esquerda, região central e extremidade direita.

	N		1	2	4	6	8	10	
$(\text{LiCN})_N$	E.E	q(Li)			0.824	0.821	0.824	0.821	
		q(C)			-0.496	-0.491	-0.496	-0.489	
		q(N)			-0.120	-0.121	-0.123	-0.131	
	R.C	q(Li5)	0.776	0.829	0.534	0.594	0.577	0.578	
		q(C3)	-0.470	-0.560	-0.232	-0.263	-0.239	-0.237	
		q(N1)	-0.306	-0.040	-0.342	-0.321	-0.338	-0.341	
		q(Li2)		0.453	0.609	0.583	0.583	0.582	
		q(C4)		-0.223	-0.341	-0.258	-0.248	-0.243	
		q(N6)		-0.459	-0.224	-0.327	-0.331	-0.338	
	E.D	q(Li)			0.487	0.486	0.488	0.495	
		q(C)			-0.222	-0.217	-0.214	-0.220	
		q(N)			-0.476	-0.483	-0.489	-0.487	
	E.E	q(Li)			0.876	0.875	0.870	0.869	
		q(N)			-0.620	-0.612	-0.600	-0.597	
		q(C)			-0.026	-0.033	-0.044	-0.046	
	$(\text{LiNC})_N$	R.C	q(Li5)	0.797	0.881	0.545	0.592	0.583	0.584
			q(N3)	-0.474	-0.693	-0.340	-0.367	-0.352	-0.351
			q(C1)	-0.323	0.074	-0.233	-0.217	-0.229	-0.231
q(Li2)				0.410	0.610	0.579	0.584	0.583	
q(N4)				-0.184	-0.458	-0.354	-0.357	-0.352	
q(C6)				-0.489	-0.104	-0.232	-0.222	-0.228	
E.D	q(Li)			0.446	0.453	0.445	0.448		
	q(N)			-0.199	-0.204	-0.187	-0.192		
	q(C)			-0.497	-0.498	-0.511	-0.509		

2.2.2 Momento de Dipolo

A Tabela 5 apresenta os valores MP2/6-311++G(2d,2p) do momento de dipolo das cadeias lineares de HCN e HNC. Para efeito de comparação, os nossos resultados de 3.02, 6.81 e 10.85 D obtidos para o monômero, dímero e trímero de HCN, respectivamente, estão em bom acordo com os correspondentes resultados experimentais de 2.99 [42], 6.55 [43] e 10.6 D [44] (1 D = 0.3934 u.a.) e com os valores CCSD(T) de 3.01, 6.77 e 10.77 D [17] (o primeiro foi obtido com a base aug-cc-pVQZ e os dois últimos com a base aug-cc-pVTZ). Em relação ao resultado BPW91/6-311++G(3d,3p) de 16.08 u.a.^{vi} [16], o nosso resultado de aproximadamente 15.78 u.a. para o decâmero de HCN é somente 2% menor. Para o dímero de HNC, o nosso resultado é apenas 3,6% maior do que o correspondente resultado MP4/d-aug-cc-pVTZ de 2.959 u.a. obtido por Wang *et al.*[15]. O efeito da isomerização estrutural sobre o momento de dipolo dessas cadeias é considerável e apresenta uma dependência significativa em relação ao tamanho dos oligômeros. Como pode ser observado, a razão μ^{HNC}/μ^{HCN} aumenta de valor com o crescimento das cadeias, variando entre 1.09 e 1.25. A Figura 6 apresenta para ambos os isômeros a evolução do momento de dipolo por unidade ($\Delta\mu$) com o crescimento das cadeias. Os resultados mostram que os valores de $\Delta\mu$ crescem rapidamente em pequenas cadeias e entram num regime de convergência onde os valores poliméricos são determinados. O resultado convergido de $\Delta\mu^{HNC}$ (2.145 u.a.) é 30% maior do que $\Delta\mu^{HCN}$ (1.655 u.a.). Portanto, no limite polimérico ($N \rightarrow \infty$) a razão μ^{HNC}/μ^{HCN} converge para 1.3. Além disso, esses resultados mostram o impacto significativo das ligações de hidrogênio sobre a intensidade de $\Delta\mu$. Em comparação com o momento de dipolo do monômero, o valor convergido de $\Delta\mu^{HCN}[\Delta\mu^{HNC}]$ é 39[66]% maior.

^{vi}1 u.a. de momento de dipolo = 8.4784×10^{-30} Cm [29].

Tabela 5: Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para o momento de dipolo das cadeias lineares $(\text{HCN})_N$ e $(\text{HNC})_N$. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.

N	$(\text{HCN})_N$	$(\text{HNC})_N$
	μ	μ
1	1.189	1.291
2	2.681	3.065
3	4.267	5.017
4	5.887	7.053
5	7.523	9.132
6	9.169	11.235
7	10.818	13.358
8	12.470	15.490
9	14.123	17.622
10	15.778	19.767

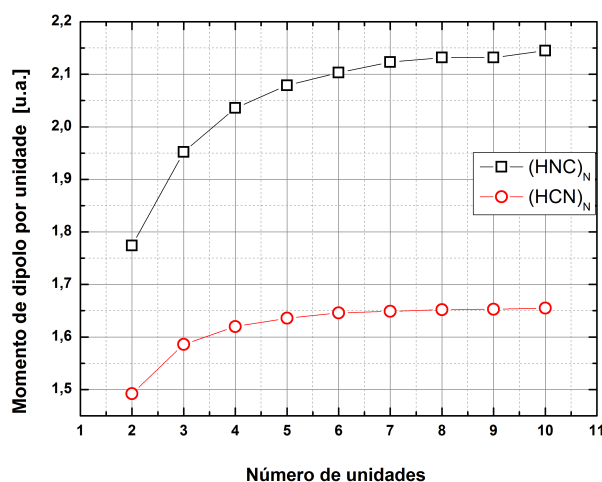


Figura 6: Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) do momento de dipolo por unidade das cadeias de HCN e HNC.

A Tabela 6 apresenta os valores MP2/6-311++G(2d,2p) do momento de dipolo das cadeias lineares de LiCN e LiNC. Os nossos resultados de 8.266 e 8.271 u.a. para os dímeros de LiCN e LiNC estão em bom acordo com os resultados obtidos por Tong *et al*[18] nos níveis MP2/6-311++G(2df,2p) de 8.278 e 8.251 u.a. e CCSD(T)/6-311++G(2df,2p) de 8.332 e 8.143 u.a.. Para essas cadeias, o efeito da isomerização estrutural sobre o momento de dipolo é irrelevante de modo que a razão μ^{LiNC}/μ^{LiCN} é aproximadamente 1, independentemente do tamanho das cadeias. A Figura 7 apresenta a evolução de $\Delta\mu$

com o crescimento das cadeias de ambos os isômeros. Note que a evolução de $\Delta\mu$ nestes isômeros é análoga à observada nas cadeias de HCN e HNC. Neste caso, entretanto, a diferença percentual entre os resultados convergidos de $\Delta\mu^{\text{LiCN}}$ (4.857 u.a.) e $\Delta\mu^{\text{LiNC}}$ (4.838 u.a.) não ultrapassa 0.4%, mostrando que o valor convergido de $\Delta\mu$ praticamente não é afetado pela isomerização estrutural. Os resultados também mostram que, assim como as ligações de hidrogênio, as ligações de lítio exercem um impacto expressivo sobre $\Delta\mu$, embora esse efeito seja menor do que aquele exercido pelas ligações de hidrogênio. Em relação ao momento de dipolo do monômero, o valor polimérico de $\Delta\mu^{\text{LiCN}}$ [$\Delta\mu^{\text{LiNC}}$] é aproximadamente 32[31]% maior. Vale ressaltar que a substituição dos átomos de hidrogênio em cadeias infinitas de HCN[HNC] aumenta o valor de $\Delta\mu$ em aproximadamente 193[125]%. A Figura 8 apresenta a evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) do momento de dipolo por unidade das cadeias de HCN, HNC, LiCN e LiNC. Comparando os resultados convergidos de $\Delta\mu$ correspondentes à estas cadeias, obtêm-se o seguinte: $\Delta\mu^{\text{LiCN}} \approx \Delta\mu^{\text{LiNC}} > \Delta\mu^{\text{HNC}} > \Delta\mu^{\text{HCN}}$.

Tabela 6: Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para o momento de dipolo das cadeias lineares $(\text{LiCN})_N$ e $(\text{LiNC})_N$. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.

N	$(\text{LiCN})_N$	$(\text{LiNC})_N$
	μ	μ
1	3.675	3.687
2	8.266	8.271
3	13.027	13.018
4	17.84	17.814
5	22.675	22.63
6	27.52	27.456
7	32.37	32.288
8	37.224	37.123
9	42.08	41.96
10	46.937	46.798

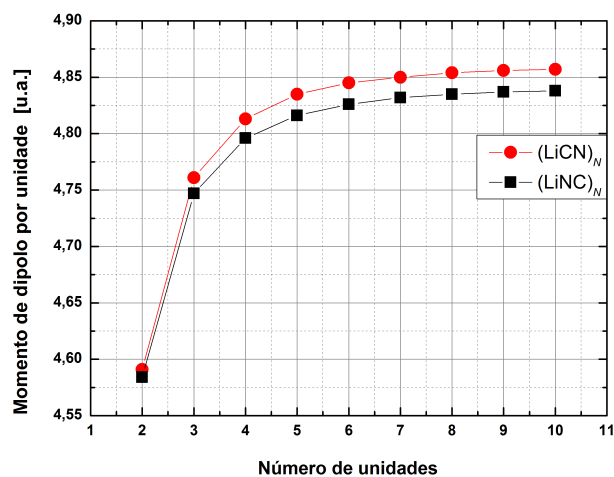


Figura 7: Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) do momento de dipolo por unidade das cadeias de LiCN e LiNC.

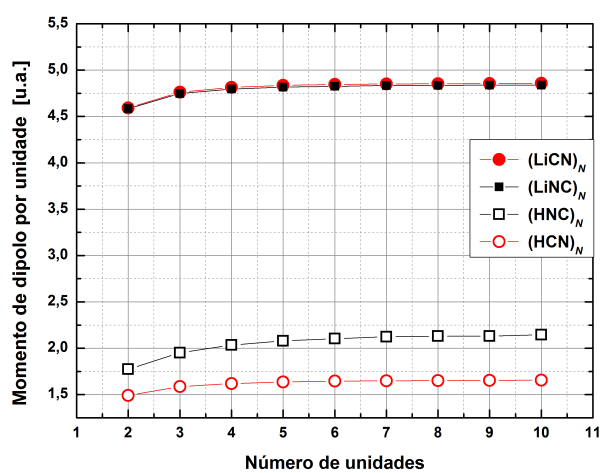


Figura 8: Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) do momento de dipolo por unidade das cadeias de HCN,HNC, LiCN e LiNC.

Estudos anteriores [24, 28] têm mostrado que a rápida convergência das razões MP2/HF entre os resultados MP2 e HF e o resultado convergido no nível HF permitem estimar o valor assintótico no nível MP2. Este método é uma forma de contornar o problema do alto custo computacional de cálculos que incluem a energia de correlação eletrônica. A Tabela 7 apresenta a razão entre os valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) do momento de dipolo das cadeias lineares de LiCN e LiNC. Na notação utilizada aqui, HF//MP2 indica que a propriedade foi calculada no nível HF utilizando a geometria MP2 enquanto na expressão MP2//MP2/HF//MP2 a barra individual indica divisão. Note que a razão MP2//MP2/HF//MP2 para ambos os isômeros converge rapidamente com o crescimento das cadeias. A Figura 9 apresenta a evolução dos valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) de $\Delta\mu$ com o crescimento das cadeias de ambos os isômeros. O resultado convergido de $\Delta\mu^{LiCN}[\Delta\mu^{LiNC}]$ no nível HF/6-311++G(2d,2p) é 5.06[4.643]u.a.. Do resultado convergido da razão MP2//MP2/HF//MP2 de 0.96[1.04] para $\mu^{LiCN}[\mu^{LiNC}]$ estima-se que o valor assintótico MP2//MP2 de $\Delta\mu^{LiCN}[\Delta\mu^{LiNC}]$ seja $0.96 \times 5.06 = 4.858[1.04 \times 4.643 = 4.829]$ u.a.. As diferenças percentuais entre esses valores e os resultados convergidos de 4.857 e 4.838 u.a. (ver Tabela 6) não excedem 0.2%, ou seja, são praticamente desprezíveis.

Tabela 7: Razão entre os valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) do momento de dipolo das cadeias lineares de LiCN e LiNC. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.

N	$(LiCN)_N$		$(LiNC)_N$	
	μ		μ	
	$\frac{MP2//MP2}{HF//MP2}$	μ	$\frac{MP2//MP2}{HF//MP2}$	μ
1	0.96		1.05	
2	0.96		1.05	
3	0.96		1.05	
4	0.96		1.05	
5	0.96		1.04	
6	0.96		1.04	
7	0.96		1.04	
8	0.96		1.04	
9	0.96		1.04	
10	0.96		1.04	

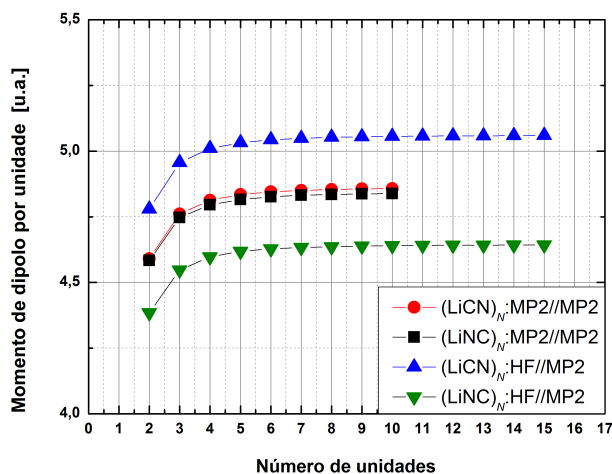


Figura 9: Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) e HF/6-311++G(2d,2p) do momento de dipolo por unidade das cadeias de LiCN e LiNC.

2.2.3 Polarizabilidade Linear

A Tabela 8 apresenta os valores MP2/6-311++G(2d,2p) da componente longitudinal (α_L^{vii}) e do valor médio ($\bar{\alpha}$) da polarizabilidade linear estática das cadeias lineares de HCN e HNC. Para comparação, o nosso resultado de 31.38[35.02]u.a.^{viii} para $\bar{\alpha}$ do dímero de HCN[HNC] é 9[7.8]% menor do que o resultado MP2/d-aug-cc-pVTZ de 34.50[37.97]u.a.[15] e 10.4[7.4]% menor do que o resultado MP4/d-aug-cc-pVTZ de 35.02[37.80]u.a.[15]. Para o decâmero de HCN, o nosso resultado de 166.34 u.a. para $\bar{\alpha}$ é em cerca 12% menor do que o resultado correspondente BPW91/6-311++G(3d,3p) de 189.85 u.a. obtido por Scotto e Vasilescu [16]. O efeito da mudança isomérica sobre a polarizabilidade linear média é moderado e quase independente do tamanho da cadeia. A razão $\bar{\alpha}^{\text{HNC}}/\bar{\alpha}^{\text{HCN}}$ aumenta levemente com o crescimento das cadeias, variando entre 1.11 e 1.14. A Figura 10 mostra a evolução da polarizabilidade linear média por unidade ($\Delta\bar{\alpha}$) com o crescimento das cadeias de ambos isômeros. Note que os valores de $\Delta\bar{\alpha}$ de ambos os isômeros apresentam uma evolução similar aos dos valores de $\Delta\mu$: crescem rapidamente em pequenas cadeias devido ao aumento da mobilidade eletrônica e, em seguida, entram num regime de convergência. O valor convergido de $\Delta\bar{\alpha}^{\text{HNC}}$ (19.42 u.a.) é 15% maior do que o valor convergido de $\Delta\bar{\alpha}^{\text{HCN}}$ (16.96 u.a.). Logo,

^{vii} $\alpha_L = \alpha_{zz}$.

^{viii}1 u.a. de polarizabilidade linear = $1.6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2\text{m}^2\text{J}^{-1}$ [29].

no limite polimérico a razão $\bar{\alpha}^{HNC}/\bar{\alpha}^{HCN}$ converge para 1.15. Da mesma forma que $\Delta\mu$, a intensidade de $\Delta\bar{\alpha}$ é afetada de forma significativa pelas ligações de hidrogênio. O valor assintótico de $\Delta\bar{\alpha}^{HCN}[\Delta\bar{\alpha}^{HNC}]$ é 12[15]% maior do que o resultado correspondente para o monômero. Além disso, é notável que o impacto das ligações de hidrogênio sobre $\Delta\bar{\alpha}$ é bem menor do que o impacto sobre $\Delta\mu$.

Tabela 8: Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para as polarizabilidades lineares estáticas longitudinal e média das cadeias lineares $(HCN)_N$ e $(HNC)_N$. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.

N	$(HCN)_N$		$(HNC)_N$	
	α_L	$\bar{\alpha}$	α_L	$\bar{\alpha}$
1	21.91	15.14	23.45	16.88
2	48.48	31.38	53.40	35.02
3	76.50	48.00	85.81	53.76
4	105.11	64.79	119.35	72.81
5	133.98	81.65	153.47	92.01
6	163.01	98.56	187.91	111.30
7	192.10	115.49	222.59	130.66
8	221.24	132.43	257.38	150.04
9	250.40	149.38	292.21	169.44
10	279.59	166.34	327.16	188.86

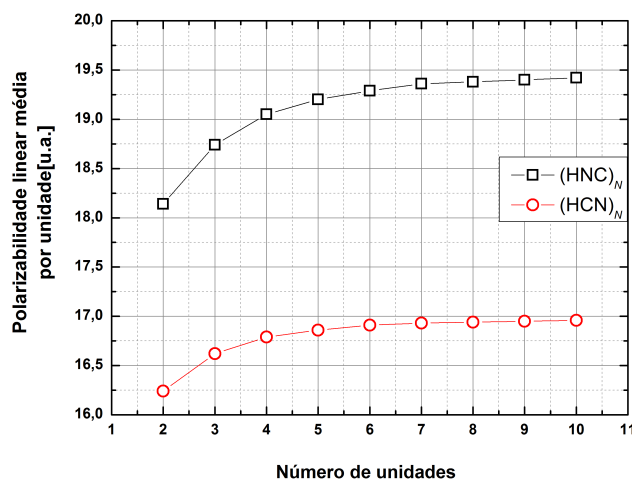


Figura 10: Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da polarizabilidade linear estática média por unidade das cadeias de HCN e HNC.

A Tabela 9 apresenta os valores MP2/6-311++G(2d,2p) da componente longitudinal (α_L) e do valor médio ($\bar{\alpha}$) da polarizabilidade linear estática das cadeias lineares de

LiCN e LiNC. O nosso resultado de 43.7[44.75]u.a. para o dímero de LiCN[LiNC] difere muito pouco dos resultados MP2/6-311++G(2df,2p) de 43.81[45.15]u.a. [18] e CCSD(T)/6-311++G(2df,2p) de 44.43[45.60]u.a. [18]. De forma análoga ao que ocorre com μ , o efeito da isomerização estrutural sobre α é inexpressivo e apresenta uma leve dependência em relação ao tamanho das cadeias. A razão $\bar{\alpha}^{LiNC} / \bar{\alpha}^{LiCN}$ diminui com o crescimento da cadeia, variando entre 1.04 e 1.01. A Figura 11 apresenta a evolução da polarizabilidade linear média por unidade ($\Delta\bar{\alpha}$) das cadeias lineares de LiCN e LiNC. Os resultados mostram que a isomerização estrutural das cadeias de LiCN não afeta o valor convergido de $\Delta\bar{\alpha}$. O resultado convergido de $\Delta\bar{\alpha}^{LiCN}$ e $\Delta\bar{\alpha}^{LiNC}$ é 21.56 u.a.. Conseqüentemente, no limite polimérico, de forma similar ao que acontece com a razão μ^{LiNC} / μ^{LiCN} , a razão $\bar{\alpha}^{LiNC} / \bar{\alpha}^{LiCN}$ converge para 1. No caso dessas cadeias, os efeitos das ligações de lítio diminuem os valores de $\Delta\bar{\alpha}$. Em relação à polarizabilidade linear média do monômero, o valor polimérico de $\Delta\bar{\alpha}^{LiCN}$ [$\Delta\bar{\alpha}^{LiNC}$] é 4[7]% menor. Verifica-se também que o efeito de substituir os átomos de hidrogênio nas cadeias infinitas de HCN[HNC] pelos átomos de lítio é o aumento do valor de $\Delta\bar{\alpha}$ em 27[11]%. A Figura 12 apresenta a evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da polarizabilidade linear estática média por unidade das cadeias de HCN, HNC, LiCN e LiNC. Comparando os valores poliméricos de $\Delta\bar{\alpha}$ correspondentes à essas cadeias, obtêm-se o seguinte: $\Delta\bar{\alpha}^{LiCN} = \Delta\bar{\alpha}^{LiNC} > \Delta\bar{\alpha}^{HNC} > \Delta\bar{\alpha}^{HCN}$.

Tabela 9: Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para a polarizabilidade linear estática longitudinal e média das cadeias lineares $(\text{LiCN})_N$ e $(\text{LiNC})_N$. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.

N	$(\text{LiCN})_N$		$(\text{LiNC})_N$	
	α_L	$\bar{\alpha}$	α_L	$\bar{\alpha}$
1	30.26	22.4	31.45	23.2
2	61.85	43.7	63.71	44.75
3	94.04	65.1	96.08	66.23
4	126.48	86.59	128.61	87.73
5	159.05	108.11	161.21	109.27
6	191.68	129.65	193.86	130.81
7	224.33	151.19	226.54	152.37
8	257.01	172.75	259.22	173.92
9	289.7	194.31	291.92	195.48
10	322.4	215.87	324.62	217.04

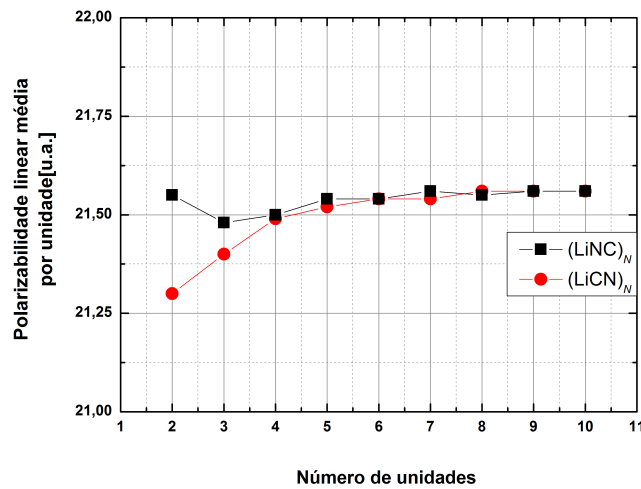


Figura 11: Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da polarizabilidade linear estática média por unidade das cadeias de LiCN e LiNC.

A Tabela 10 apresenta a razão entre os valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) de $\bar{\alpha}$ das cadeias lineares de LiCN e LiNC. Similarmente ao observado para μ , em ambos os isômeros a razão MP2//MP2/HF//MP2 envolvendo $\bar{\alpha}$ converge rapidamente com o crescimento das cadeias. A Figura 13 apresenta a evolução dos valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) de $\Delta\mu$ com o crescimento das cadeias de ambos isômeros. O resultado convergido de $\Delta\bar{\alpha}^{\text{LiCN}}[\Delta\bar{\alpha}^{\text{LiNC}}]$ no nível HF/6-311++G(2d,2p) é aproximadamente 20.72 u.a.. Logo, o valor assintótico

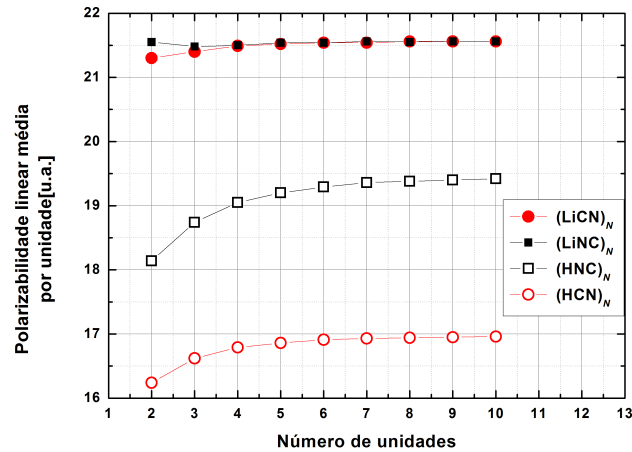


Figura 12: Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da polarizabilidade linear estática média por unidade das cadeias de HCN, HNC, LiCN e LiNC.

MP2//MP2 de $\Delta\bar{\alpha}^{LiCN}[\Delta\bar{\alpha}^{LiNC}]$ estimado a partir do resultado convergido da razão MP2//MP2/HF//MP2 de 1.04[1.05] é $1.04 \times 20.72 = 21.55[1.05 \times 20.72 = 21.76]$ u.a.. As diferenças percentuais entre estes valores e os resultados convergidos de 21.56 u.a. (ver Tabela 9) são muito pequenas e não ultrapassam 1%. Os resultados para ambos os isômeros de LiCN e LiNC mostram que para μ e $\bar{\alpha}$ há uma boa concordância entre os valores assintóticos obtidos através do valor convergido da razão MP2//MP2/HF//MP2 e os correspondentes determinados pelos resultados MP2//MP2. Com base nisso, os valores MP2//MP2 assintóticos de $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$ das cadeias lineares de LiCN e LiNC serão estimados através dessa forma alternativa.

Tabela 10: Razão entre os valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) da polarizabilidade linear média das cadeias lineares de LiCN e LiNC. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.

N	(LiCN) $_N$	(LiNC) $_N$
	$\bar{\alpha}$	$\bar{\alpha}$
	$\frac{MP2//MP2}{HF//MP2}$	$\frac{MP2//MP2}{HF//MP2}$
1	1.06	1.08
2	1.05	1.06
3	1.05	1.06
4	1.04	1.05
5	1.04	1.05
6	1.04	1.05
7	1.04	1.05
8	1.04	1.05
9	1.04	1.05
10	1.04	1.05

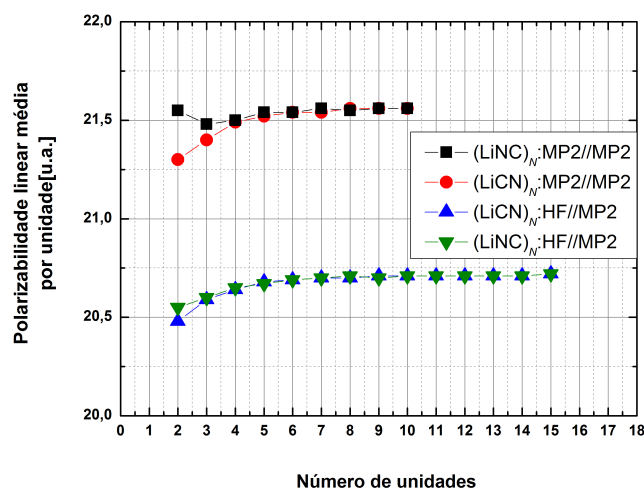


Figura 13: Evolução dos valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) da polarizabilidade linear estática média por unidade das cadeias de LiCN e LiNC.

2.2.4 Primeira Hiperpolarizabilidade

A Tabela 11 apresenta os resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para o módulo da componente longitudinal ($|\beta_L|^{\text{ix}}$) e para β_{tot} e β_{HRS} das cadeias lineares de HCN e HNC. Em relação ao resultado MP2/d-aug-cc-pVTZ de 27.53[81.69] u.a. ^x [15], o nosso resultado de 24.75[93.71] u.a. para o $\beta_0(\beta_0=3/5(2\beta_{zxx} + \beta_{zzz}))$ ^{xi} do dímero de HCN[HNC] é 10% menor[15% maior], entretanto, em comparação com o resultado MP4/d-aug-cc-pVTZ de 13.04[86.58] u.a. [15] é 90% maior[8% maior]. Essas diferenças percentuais mostram claramente que β pode depender fortemente do nível de aproximação da energia de correlação eletrônica. O efeito da isomerização estrutural das cadeias lineares de HCN sobre a magnitude de β é bem expressivo e possui uma forte dependência com o tamanho da cadeia. Quando N aumenta de 1 para 10, a razão $\beta_{tot}^{HNC}/\beta_{tot}^{HCN}[\beta_{HRS}^{HNC}/\beta_{HRS}^{HCN}]$ diminui, aproximadamente, de 19[10] para 2[1.8]. Diferentemente do que é observado para o momento de dipolo, a cooperatividade diminui sistematicamente a influência da mudança isomérica em longas cadeias. As Figuras 14 e 15 apresentam, respectivamente, a evolução de $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$ das cadeias de ambos os isômeros. Analogamente ao que acontece com $\Delta\mu$ e $\Delta\bar{\alpha}$, $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$ aumentam à medida em que as cadeias crescem até atingir um regime de convergência. Os resultados convergidos de $\Delta\beta_{tot}^{HCN}$ e $\Delta\beta_{tot}^{HNC}$ são 76.6 u.a. e 134.9 u.a., respectivamente, enquanto que os resultados correspondentes para $\Delta\beta_{HRS}^{HCN}$ e $\Delta\beta_{HRS}^{HNC}$ são 32.4 e 54.6 u.a.. O resultado convergido de $\Delta\beta_{tot}^{HNC}[\Delta\beta_{HRS}^{HNC}]$ é aproximadamente 70% maior que $\Delta\beta_{tot}^{HCN}[\Delta\beta_{HRS}^{HCN}]$. Então, no limite polimérico as razões $\beta_{tot}^{HNC}/\beta_{tot}^{HCN}[\beta_{HRS}^{HNC}/\beta_{HRS}^{HCN}]$ convergem para aproximadamente 1.7. Note que os valores de $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$ em ambos os isômeros são bem maiores do que os resultados correspondentes dos monômeros isolados, fato que destaca a forte influência das ligações de hidrogênio sobre a intensidade destas respostas NLO. Em relação ao $\Delta\beta_{tot}$ do monômero de HCN[HNC], o resultado convergido de $\Delta\beta_{tot}$ é aproximadamente 24[2.3] vezes maior. A mesma comparação com o $\Delta\beta_{HRS}$ mostra que o resultado convergido $\Delta\beta_{HRS}^{HCN}[\Delta\beta_{HRS}^{HNC}]$ é aproximadamente 15[2.6] vezes maior.

^{ix} $\beta_L = \beta_{zzz}$.

^x1 u.a. de primeira hiperpolarizabilidade $\approx 3.20635 \times 10^{-53} \text{C}^3 \text{m}^3 \text{J}^{-2}$ [29].

^{xi} $|\beta_0| \approx 3/5\beta_{tot}$ pois devido à simetria axial das cadeias, β_{zxx} , β_{zyy} e β_{zzz} são as componentes predominantes [33].

Tabela 11: Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para a primeira hiperpolarizabilidade das cadeias lineares de HCN e HNC. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.

N	$(\text{HCN})_N$			$(\text{HNC})_N$		
	$ \beta_L $	β_{tot}	β_{HRS}	$ \beta_L $	β_{tot}	β_{HRS}
1	5.58	3.14	2.14	33.13	58.33	21.32
2	46.42	41.25	18.4	114.04	156.18	57.89
3	106.11	97.98	42.58	219.04	271.87	102.95
4	175.22	164.16	70.67	335.16	396.01	152.24
5	249.04	235.11	100.73	457.37	525.12	203.93
6	325.39	308.61	131.83	582.84	656.90	256.93
7	403.05	383.47	163.49	709.96	789.84	310.56
8	481.53	459.16	195.49	838.31	923.88	364.7
9	560.49	535.40	227.7	967.69	1058.98	419.31
10	639.83	611.99	260.07	1097.17	1193.90	473.9

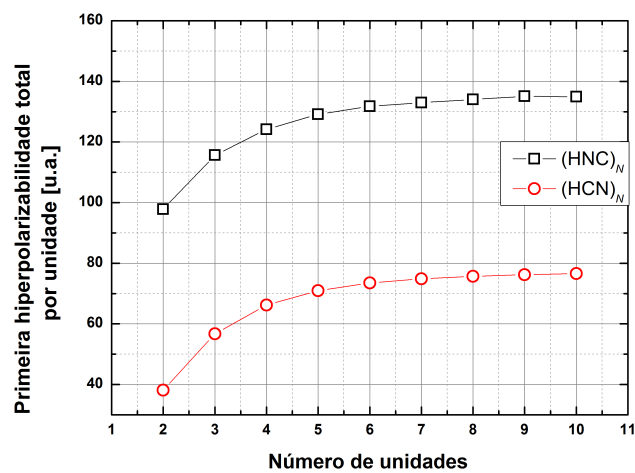


Figura 14: Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da primeira hiperpolarizabilidade estática total por unidade com o crescimento das cadeias de HCN e HNC.

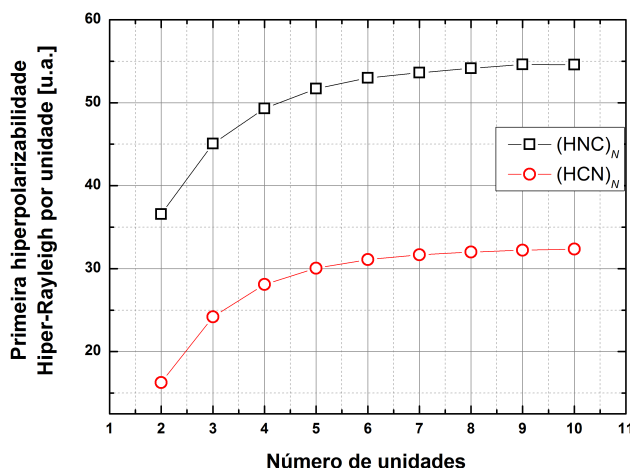


Figura 15: Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da primeira hiperpolarizabilidade Hiper-Rayleigh por unidade com o crescimento das cadeias de HCN e HNC.

A Tabela 12 apresenta os resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para o módulo da componente longitudinal ($|\beta_L|$) e para β_{tot} e β_{HRS} das cadeias lineares de LiCN e LiNC. O nosso resultado de 219.69[69.52] u.a. para o β_0 do dímero de LiCN[LiNC] é apenas 0.1% menor[3% maior] do que o resultado MP2/6-311++G(2df,2p) de 219.98[67.69] u.a. [18] e em relação ao resultado CCSD(T)/6-311++G(2df,2p) de 243.86[65.44] u.a. [18], o nosso resultado é 10% menor[6.2% maior]. Essas comparações e aquelas feitas com os resultados dos dímeros de HCN e HNC, mostram que a discrepância entre os resultados MP2 e os correspondentes dados por métodos que fornecem uma melhor aproximação para a energia de correlação eletrônica (MP4, CCSD(T), ...) pode depender do sistema em questão. Diferentemente do que tem sido observado para μ e $\bar{\alpha}$, a influência da isomerização estrutural sobre a magnitude de β_{HRS} e β_{tot} pode ser significativa com o aumento de N . Aumentando o valor de $N=1$ para $N=10$, a razão $\beta_{HRS}^{LiNC} / \beta_{HRS}^{LiCN} [\beta_{tot}^{LiNC} / \beta_{tot}^{LiCN}]$ diminui até atingir o valor mínimo de 0.16 [0.01] em $N=5$ [7] e volta a crescer para $N \geq 7$ [8] atingindo em $N=10$ o valor de 0.25[0.14]. As Figuras 16 e 17 mostram, respectivamente, a evolução dos valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) de $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$ com o crescimento das cadeias de LiCN e LiNC. Ao contrário do que ocorre com $\Delta\mu$ e $\Delta\bar{\alpha}$, a diferença percentual entre os resultados MP2 de 10.54[13.31] u.a. e 30.15[33.81] u.a. para $\Delta\beta_{HRS}^{LiNC}(N)$ e $\Delta\beta_{tot}^{LiNC}(N)$ [$\Delta\beta_{tot}^{LiNC}(N)$ e

$\Delta\beta_{tot}^{LiCN}(N)$ ($N=10$) é considerável, sendo de 21[11]%. No nível MP2, os resultados mostram somente a convergência de $\Delta\beta_{tot}^{LiNC}$ cujo valor polimérico é 30.15 u.a. Para obter os valores assintóticos MP2//MP2 de $\Delta\beta_{HRS}^{LiNC}$, $\Delta\beta_{tot}^{LiCN}$ e $\Delta\beta_{HRS}^{LiCN}$, as cadeias de ambos os isômeros foram crescidas até $N=15$ e os valores HF//MP2 de β_{tot} e β_{HRS} de cada cadeia foram calculados. Fazendo isto, foi possível obter para ambos os isômeros os valores poliméricos HF//MP2 de ambas as propriedades. Os resultados HF convergidos de $\Delta\beta_{tot}^{LiCN}$ e $\Delta\beta_{tot}^{LiNC}$ são 41.73 e 40.65 u.a., respectivamente, ao passo que os resultados correspondentes para $\Delta\beta_{HRS}^{LiCN}$ e $\Delta\beta_{HRS}^{LiNC}$ são 15.45 e 15.01 u.a.. A diferença percentual entre estes resultados convergidos é em torno de 3%, sugerindo que no limite polimérico a mudança isomérica não afeta essas propriedades. A Tabela 13 apresenta a razão entre os valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) de β_L , β_{tot} e β_{HRS} das cadeias lineares de LiCN e LiNC. Para essas cadeias, as razões MP2//MP2/HF//MP2 mostram que o impacto da correlação eletrônica depende fortemente do tamanho da cadeia. Note que, a única razão MP2//MP2/HF//MP2 que converge é a que envolve os valores de β_{HRS}^{LiNC} . A partir do valor assintótico desta razão (0.71), pode-se prever que o resultado MP2 convergido de $\Delta\beta_{HRS}^{LiNC}$ é 0.71×15.01 u.a.=10.66 u.a.. É interessante observar que os efeitos das LHs e LIs sobre β ocorrem em direções opostas. Enquanto nas cadeias de HCN e HNC os valores assintóticos de $\Delta\beta_{HRS}$ e $\Delta\beta_{tot}$ são bem maiores do que os valores correspondentes dos monômeros, nas cadeias de LiCN e LiNC a mesma comparação revela resultados bem menores. Por exemplo, em relação ao valor MP2 de $\beta_{tot}^{LiNC}[\beta_{HRS}^{LiNC}]$ do monômero isolado, o valor MP2 polimérico de $\Delta\beta_{tot}^{LiNC}[\Delta\beta_{HRS}^{LiNC}]$ é 77[78]% menor, o que é uma considerável redução nas magnitudes de $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$. As Figuras 18 e 19 apresentam, respectivamente, a evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) de $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$ das cadeias lineares de HCN, HNC, LiCN e LiNC. Diferentemente daquilo que ocorre com $\Delta\mu$ e $\Delta\bar{\alpha}$, os resultados indicam que a substituição dos átomos de hidrogênio em cadeias infinitas de HCN e HNC por átomos de lítio causa uma redução substancial de $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$.

Tabela 12: Resultados MP2/6-311++G(2d,2p) para a primeira hiperpolarizabilidade das cadeias lineares de LiCN e LiNC. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.

N	$(\text{LiCN})_N$			$(\text{LiNC})_N$		
	$ \beta_L $	β_{tot}	β_{HRS}	$ \beta_L $	β_{tot}	β_{HRS}
1	145.99	295.17	108.85	72.69	130.69	47.8
2	181.28	366.15	135.01	82.28	115.87	42.76
3	205.40	421.06	155.47	84.29	97.12	37.67
4	222.47	466.56	172.66	83.51	74.73	33.18
5	235.82	507.00	188.11	81.04	49.79	30.88
6	247.71	545.14	202.79	76.19	22.06	31.76
7	257.99	581.21	216.80	71.35	6.20	36.70
8	267.74	616.41	230.53	65.25	35.86	44.32
9	277.06	650.96	244.07	58.91	65.97	53.76
10	285.77	684.77	257.38	52.74	96.12	64.3

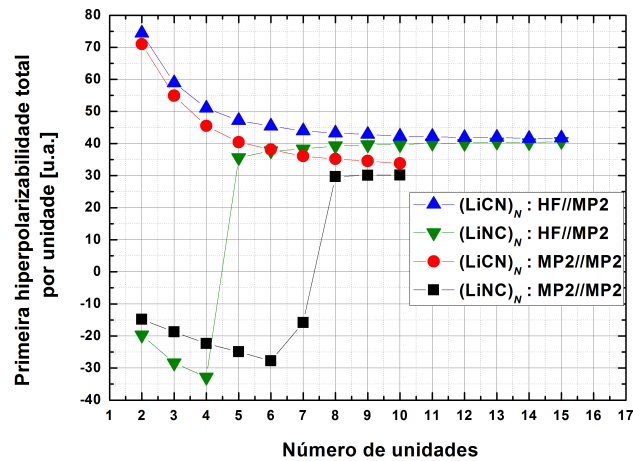


Figura 16: Evolução dos valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) da primeira hiperpolarizabilidade estática total por unidade com o crescimento das cadeias de LiCN e LiNC.

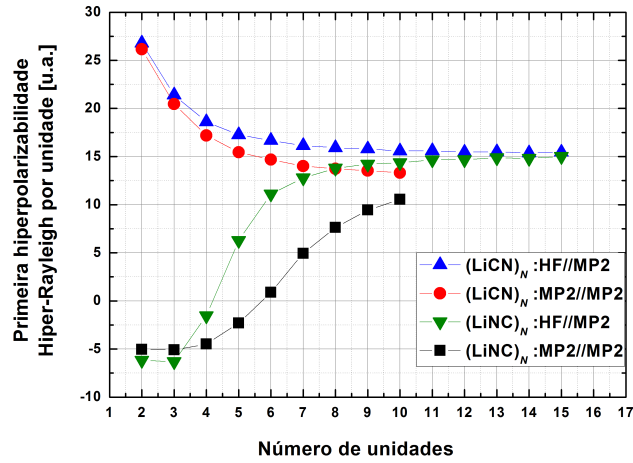


Figura 17: Evolução dos valores HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p) da primeira hiperpolarizabilidade Hiper-Rayleigh por unidade com o crescimento das cadeias de LiCN e LiNC.

Tabela 13: Razão entre os resultados MP2/6-311++G(2d,2p) e HF/6-311++G(2d,2p) para a primeira hiperpolarizabilidade estática longitudinal e média das cadeias lineares de LiCN e LiNC. Os resultados estão em u.a. e N é o número de unidades.

N	$(\text{LiCN})_N$			$(\text{LiNC})_N$		
	$ \beta_L $	β_{tot}	β_{HRS}	$ \beta_L $	β_{tot}	β_{HRS}
	$\frac{\text{MP2//MP2}}{\text{HF//MP2}}$	$\frac{\text{MP2//MP2}}{\text{HF//MP2}}$	$\frac{\text{MP2//MP2}}{\text{HF//MP2}}$	$\frac{\text{MP2//MP2}}{\text{HF//MP2}}$	$\frac{\text{MP2//MP2}}{\text{HF//MP2}}$	$\frac{\text{MP2//MP2}}{\text{HF//MP2}}$
1	1.29	1.34	1.34	3.36	1.61	1.47
2	1.09	1.24	1.25	9.21	1.89	1.63
3	0.99	1.19	1.2	6.62	2.94	1.89
4	0.91	1.15	1.17	2.21	622.75	1.81
5	0.84	1.12	1.14	1.26	1.39	1.25
6	0.79	1.09	1.11	0.82	0.30	0.89
7	0.75	1.07	1.09	0.59	0.06	0.76
8	0.71	1.05	1.08	0.43	0.24	0.71
9	0.68	1.04	1.06	0.33	0.35	0.70
10	0.65	1.02	1.05	0.25	0.42	0.71

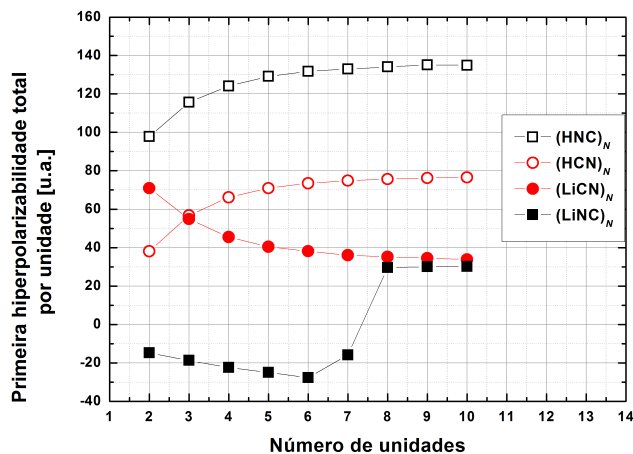


Figura 18: Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da primeira hiperpolarizabilidade estática total por unidade com o crescimento das cadeias de HCN, HNC, LiCN e LiNC.

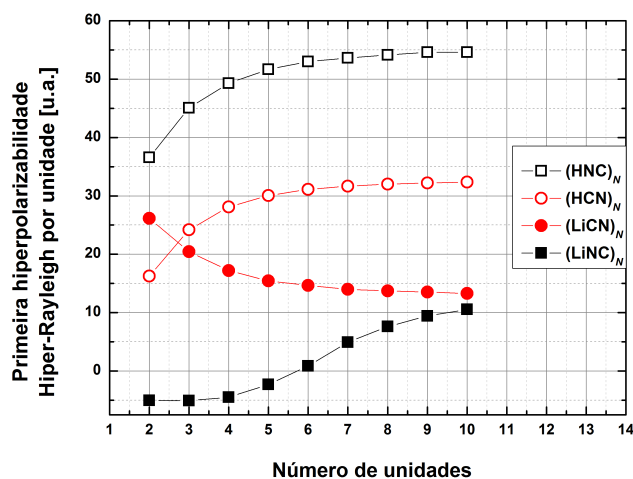


Figura 19: Evolução dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) da primeira hiperpolarizabilidade Hiper-Rayleigh por unidade com o crescimento das cadeias de HCN, HNC, LiCN e LiNC.

2.2.5 Comparação com Resultados Anteriores

É interessante comparar os resultados poliméricos obtidos neste estudo para as cadeias lineares de HCN com resultados de estudos anteriores [14, 17]. Baseado no método MP2/6-311++G(d,p), Rivelino *et al.* [14] reportaram o valor assintótico de 3.87D (≈ 1.522 u.a.) para o momento de dipolo por unidade das cadeias lineares de HCN. Este resultado é 8% menor do que o obtido aqui com o método MP2/6-311++G(2d,2p). Observe que apesar de pequena, a mudança sofrida pelo valor assintótico de $\Delta\mu$ mostra a importância das funções de polarização na descrição dessa propriedade. Recentemente, Góra *et al.* [17] reportaram os valores poliméricos CCSD(T) das componentes longitudinais de μ , α e β em cadeias lineares de HCN. Para contornar o custo computacional de um cálculo tão sofisticado como o CCSD(T), Góra *et al.* calcularam as propriedades elétricas de uma longa cadeia linear como a soma da propriedade dos monômeros constituintes da cadeia mais a quantidade denominada propriedade induzida pela interação. Essa quantidade é dada por uma expansão e no trabalho de Góra *et al.* [17] somente alguns termos da expansão são considerados. Com base nessas aproximações, o modelo CCSD(T)/aug-cc-pVTZ utilizado por Góra *et al.* prediz para μ , α_L e β_L (por unidade) os valores de 1.53, 28.6 e 48.9 u.a., respectivamente. O nosso modelo MP2/6-311++G(2d,2p) prediz para essas propriedades valores que são 8, 2 e 62% maiores. A grande discrepância observada para a primeira hiperpolarizabilidade pode estar relacionada com a aproximação utilizada no cálculo do β induzido pela interação (β_{int}). β_{int} é dado pela derivada de terceira ordem da energia de interação do sistema (ΔE) em relação ao campo elétrico aplicado [14]. ΔE pode ser decomposto numa soma de termos denominados termos de muitos-corpos (*many-body terms*) [14]. Nas estimativas de Góra *et al.* só foram considerados termos de dois e três corpos. Entretanto, Rivelino *et al.* [14] mostraram que a contribuição dos termos com mais de três corpos aumenta com o crescimento do *cluster*. Para melhor compreensão desta aproximação consultar a referência [17]. Não há na literatura resultados poliméricos disponíveis para as cadeias lineares de LiCN e LiNC para comparar com os resultados obtidos neste estudo.

Conclusões

As propriedades elétricas das cadeias lineares de HCN e HNC foram determinadas no nível MP2/6-311++G(2d,2p) e das cadeias lineares de LiCN e LiNC nos níveis HF/6-311++G(2d,2p) e MP2/6-311++G(2d,2p). O cálculo do momento de dipolo (μ), da polarizabilidade linear estática média ($\bar{\alpha}$) e dos valores da primeira hiperpolarizabilidade estática (β_{tot} e β_{HRS}) de oligômeros lineares de HCN, HNC, LiCN e LiNC de tamanho crescente permitiu analisar efeitos das interações intermoleculares, da isomerização estrutural e de substituição de átomos das estruturas sobre estas respostas elétricas. No limite polimérico, os resultados mostram que o efeito das ligações de hidrogênio nas cadeias lineares de HCN e HNC consistem em intensificar μ , $\bar{\alpha}$, β_{tot} e β_{HRS} . Entretanto, no mesmo limite, as ligações de lítio nas cadeias lineares de LiCN e LiNC só intensificam μ . O crescimento das cadeias de HCN e HNC partindo dos monômeros e indo até decâmeros foi suficiente para obter a convergência dos valores MP2/6-311++G(2d,2p) de $\Delta\mu$, $\Delta\bar{\alpha}$, $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$. Os valores extrapolados de $\Delta\mu$, $\Delta\bar{\alpha}$, $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$ para cadeias infinitas de HCN são estimados em 1.655, 16.96, 76.6 e 32.4 u.a., respectivamente. Os resultados correspondentes para as cadeias de HNC são 2.145, 19.42, 134.9 e 54.6 u.a.. Estes resultados mostram que a mudança isomérica afeta significativamente a magnitude dessas propriedades elétricas, particularmente a primeira hiperpolarizabilidade. Os valores assintóticos de $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$ das cadeias de HNC são aproximadamente 70% maiores que os valores correspondentes das cadeias de HCN. O crescimento das cadeias de LiCN e LiNC partindo dos monômeros e indo até decâmeros permitiu estimar os valores MP2/6-311++G(2d,2p) convergidos de $\Delta\mu$ e $\Delta\bar{\alpha}$. No caso dos valores assintóticos de $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$, só foi possível determinar

os correspondentes às cadeias de LiNC. Os valores extrapolados de $\Delta\mu$ e $\Delta\bar{\alpha}$ para as cadeias infinitas de LiCN são estimados em 4.857 e 21.56 u.a.. Os resultados correspondentes para as cadeias de LiNC são 4.838 e 21.56 u.a.. Diferentemente daquilo que é observado nas cadeias de HCN e HNC, a isomerização estrutural das cadeias infinitas de LiCN praticamente não afeta nem o momento de dipolo e nem a polarizabilidade linear. Os valores MP2/6-311++G(2d,2p) convergidos de $\Delta\beta_{tot}^{LiNC}$ e $\Delta\beta_{HRS}^{LiNC}$ são aproximadamente 30.15 e 10.66 u.a., respectivamente. Para o decâmero de LiCN, os valores MP2/6-311++G(2d,2p) de $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$ são 33.81 e 13.31 u.a., respectivamente. A diferença percentual de 3% entre os valores HF/6-311++G(2d,2p) convergidos de $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$ para estes isômeros sugere que no limite polimérico essas propriedades não são afetadas pela mudança isomérica. Os resultados apresentados também mostram que o efeito da substituição dos átomos de hidrogênio das cadeias infinitas de HCN e HNC por átomos de lítio é um aumento significativo de $\Delta\mu$ e $\Delta\bar{\alpha}$ e uma redução substancial de $\Delta\beta_{tot}$ e $\Delta\beta_{HRS}$.

Referências Bibliográficas

- [1] Dwivedi, Y., de Boni, L., Gonçalves, P., Mairink, L., Menegatti, R., Fonseca, T. e Zilio, S. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **105** (2013) 483 .
- [2] Silveira, O., Castro, M. A. e Fonseca, T. L. *The Journal of Chemical Physics* **138** (2013) 074312.
- [3] Castet, F., Bogdan, E., Plaquet, A., Ducasse, L., Champagne, B. e Rodriguez, V. *The Journal of Chemical Physics* **136** (2012) 024506.
- [4] Oudar, J. L. e Zyss, J. *Physical Review A* **26** (1982) 2016.
- [5] Meredith, G. R., VanDusen, J. e Williams, D. J. *Macromolecules* **15** (1982) 1385.
- [6] Jacquemin, D., Champagne, B., Perpète, E. A., Luis, J. M. e Kirtman, B. *The Journal of Physical Chemistry A* **105** (2001), 42 9748.
- [7] Jacquemin, D., Perpète, E. A. e Champagne, B. *Physical Chemistry Chemical Physics* **4** (2002) 432.
- [8] Jacquemin, D. *The Journal of Physical Chemistry A* **108** (2004), 42 9260.
- [9] Karpfen, A. *Chemical Physics* **79** (1983) 211 .
- [10] Chen, C., Liu, M. H. e Wu, L. S. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **630** (2003) 187 .
- [11] Provasi, P. F., Aucar, G. A., Sanchez, M., Alkorta, I., Elguero, J. e Sauer, S. P. A. *The Journal of Physical Chemistry A* **109** (2005) 6555.

- [12] Sánchez, M., Provasi, P. F., Aucar, G. A., Alkorta, I. e Elguero, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 18189.
- [13] Dulmage, W. J. e Lipscomb, W. N. *Acta Crystallographica* **4** (1951) 330.
- [14] Rivelino, R., Chaudhuri, P. e Canuto, S. *The Journal of Chemical Physics* **118** (2003) 10593.
- [15] Wang, B. Q., Li, Z. R., Wu, D., Hao, X. Y., Li, R. J. e Sun, C. C. *The Journal of Physical Chemistry A* **108** (2004) 2464.
- [16] Adrian-Scotto, M. e Vasilescu, D. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **803** (2007) 45.
- [17] Góra, R. W., Zaleśny, R., Zawada, A., Bartkowiak, W., Skwara, B., Papadopoulos, M. G. e Silva, D. L. *Journal of Physical Chemistry A* **115** (2011) 4691.
- [18] Tong, J., Li, Y., Wu, D., Li, Z.-R. e Huang, X.-R. *The Journal of Physical Chemistry A* **114** (2010) 5888.
- [19] Solimannejad, M., Ghafari, S. e Esrafil, M. D. *Chemical Physics Letters* **577** (2013) 6 .
- [20] Head-Gordon, M., Pople, J. A. e Frisch, M. J. *Chemical Physics Letters* **153** (1988) 503.
- [21] Andrade, O. P., Amaral, O. A. V., Fonseca, T. L. e Castro, M. A. *Molecular Physics* **100** (2002) 1975.
- [22] Fonseca, T. L., Oliveira, H. C. B., Amaral, O. A. V. e Castro, M. A. *Chemical Physics Letters* **413** (2005) 356.
- [23] Wergifosse, M. e Champagne, B. *The Journal of Chemical Physics* **134** (2011) 074113.
- [24] Toto, T. T., Toto, J. L., Melo, C. P., Hasan, M. e Kirtman, B. *Chemical Physics Letters* **244** (1995) 59.

- [25] Jacquemin, D., Champagne, B. e André, J. M. *Chemical Physics Letters* **284** (1998) 24.
- [26] Oliveira, L. N., Amaral, O. A. V., Castro, M. A. e Fonseca, T. L. *Chemical Physics* **289** (2003) 221.
- [27] Torres, E. M., Fonseca, T. L., Esteves, C. S., Amaral, O. A. V. e Castro, M. A. *Chemical Physics Letters* **403** (2005) 268.
- [28] Abreu, L. M., Fonseca, T. L. e Castro, M. A. *The Journal of Chemical Physics* **136** (2012) 234311.
- [29] SZABO, A. e OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications (1996).
- [30] MORGON, N. H. e COUTINHO, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, São Paulo (2007).
- [31] Kanis, D. R., Ratner, M. A. e Marks, T. J. *Chemical Reviews* **94** (1994) 195.
- [32] PRASAD, P. e WILLIAMS, D. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. Wiley (1991).
- [33] McLean, A. D. e Yoshimine, M. *The Journal of Chemical Physics* **47** (1967) 1927.
- [34] Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B. e Binkley, J. S. *International Journal of Quantum Chemistry* **16** (1979) 225.
- [35] Mohammed, A. A. K., Limacher, P. A. e Champagne, B. *Journal of Computational Chemistry* **34** (2013) 1497.
- [36] Kurtz, H. A., Stewart, J. J. P. e Dieter, K. M. *Journal of Computational Chemistry* **11** (1990) 82.
- [37] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, 2 ed (2006).

- [38] Chopra, P., Carlacci, L., King, H. F. e Prasad, P. N. *The Journal of Physical Chemistry* **93** (1989) 7120.
- [39] Champagne, B., Jacquemin, D., André, J. M. e Kirtman, B. *The Journal of Physical Chemistry A* **101** (1997) 3158.
- [40] Frisch, M. J. et al. *Gaussian 09 Revision A.02*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [41] Sigfridsson, E. e Ryde, U. *Journal of Computational Chemistry* **19** (1998) 377.
- [42] Bhattacharya, B. N. e Gordy, W. *Physical Review* **119** (1960) 144.
- [43] Campbell, E. J. e Kukolich, S. G. *Chemical Physics* **76** (1983) 225.
- [44] Ruoff, R. S., Emilsson, T., Klots, T. D., Chuang, C. e Gutowsky, H. S. *The Journal of Chemical Physics* **89** (1988) 138.