UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

Efeitos da correlação eletrônica sobre as polarizabilidades longitudinais do polidifluoroacetileno

Elber Magalhães Torres

Goiânia - 2005

Efeitos da correlação eletrônica sobre as polarizabilidades longitudinais do polidifluoroacetileno

Elber Magalhães Torres[†]

Orientador:

Orlando Afonso Valle do Amaral

Co-orientador:

Tertius Lima da Fonseca

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

UFG - Goiânia

[†]Este trabalho contou com apoio financeiro da CAPES.

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

Torres, Elber Magalhães.
T693e Efeitos da correlação eletrônica sobre as polarizabilidades longitudinais do polidifluoroacetileno [manuscrito] / Elber Magalhães Torres. - 2005.
ii, 67 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Orlando Afonso Valle do Amaral; Co-Orientador: Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física, 2005.
Bibliografia.
Inclui lista de figuras e tabelas.

1. Polarizabilidades 2. Polidifluoroacetileno I. Título.

CDU: 539.1

A Deus e a meus pais

Sebastião Araújo

Torres e Zildete Magalhães Torres, pelo amor constante e apoio, sem os quais este trabalho não teria sido possível, pela confiança em mim depositada e esforços que possibilitaram minha formação...

e ao meu irmão

Sérgio Magalhães Torres

Os grandes corações nunca estão totalmente felizes, falta-lhes a felicidade dos outros.

La Bruyere

Agradecimentos

- Os mais sinceros agradecimentos ao meu orientador, Prof. Dr. Orlando Afonso Valle do Amaral, pela orientação, atenção e dedicação. Não obstante, ao Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca, pela co-orientação que foi essencial para realização deste trabalho.

- Aos professores Marcos Antônio de Castro e José Nicodemos Teixeira Rabelo pela maneira única de ensinar Física.

- Aos amigos de sala, pelo convívio nestes anos e alegrias proporcionadas: Henrique Gontijo, Jefferson Adriany, Nilton Luis, Paula Borges, Marcilene Gomes, Welligton Perreira. Ao Heibbe Chisthian, pelo material teórico fornecido e, em especial, ao Cristiano Siqueira, pela orientação essencial dos ensinamentos do programa GAUSSIAN e no estudo das moléculas de PDFA.

- Aos amigos de convívio social: Daniel de Melo Gonçalves e Fábio Macedo de Souza

- Com vocês tenho uma dívida, que só poderei pagar devolvendo tudo o que me tens dado de bom. Pelo apoio incondicional em todos os momentos, a Fabrício Alves do Nascimento, Maria José de OLiveira e ao Cláudio José da Silva.

- A todo pessoal técnico-administrativo especialmente à Sirlene Pereira de Oliveira.

- Ao Instituto de Física, onde esse trabalho foi realizado.

"Todo erro é meu, mas todo sucesso é nosso"

Resumo

Neste trabalho apresentamos resultados *ab initio*, incluindo a correlação eletrônica, para a polarizabilidade linear longitudinal, α_L, e segunda hiperpolarizabilidade longitudinal, γ_L, de cadeias planares e helicoidais de poliacetileno fluoretadas (polidifluoroacetileno). Estas propriedades elétricas foram calculadas por meio do campo finito (FF) e as energias correlacionadas foram obtidas por meio da teoria de perturbação de Mϕller-Plesset de segunda ordem (MP2). Nossos cálculos MP2 foram feitos usando o conjunto base 6-31G, embora as geometrias otimizadas tenham sido calculadas usando os conjuntos base 6-31G e 6-31G(d). Nossos resultados mostraram que a incorporação dos efeitos da correlação eletrônica nos cálculos das polarizabilidades, especialmente das hiperpolarizabilidades, é essencial para obtenção de estimativas mais confiáveis para estas propriedades. Nossos resultados também demonstraram que a substituição dos átomos de H por átomos de F no poliacetileno, um procedimnento que dá origem ao polidifluoroacetileno (PDFA), tem o efeito de aumentar a resposta não linear deste material.

Abstract

This work presents *ab initio* results, including correlation corrections, for the static longitudinal linear polarizability, α_L, and longitudinal second hyperpolarizability, γ_L, of planar and twisted fluorinated polyacetylene (polyacetylene) chains. These electric properties were calculated by the finite field (FF) method and the correlated energies were obtained by means of the second order Mϕller-Plesset perturbation theory (MP2). Our MP2 calculations were performed using the 6-31G basis set, although the geometry optimization involved both, the 6-31G and 6-31G(d) basis sets. Our results show that the incorporation the electron of correlation effects in the calculations of the polarizabilities, specially the hyperpolarizabilities, is essencial in order to obtain reliable estimates of these properties. Our estimates also demonstrate that the substitution of the H atoms in polyacetylene by F atoms, a procedure that gives rise to polydifluoroacetylene (PDFA), has the effect of incrasing the non-linear response of this material.

Sumário

Introdução **2**

1 Fundamentação Teórica **6**

1.1 Estrutura Eletrônica 6

1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer 9

1.3 Função de onda para um sistema de muitos elétrons 11

1.4 O Método de Hartree-Fock 14

1.5 A equação de Hartree-Fock 15

1.6 As equações de Hartree-Fock-Roothaan 21

1.7 Funções Base 25

1.7.1 Funções base tipo Slater 26

1.7.2 Funções base tipo gaussiana 29

2 Métodos Perturbativos e o Método de Campo Finito **32**

2.1 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schroedinger 33

2.2 Teoria de Perturbação de Mϕller-Plesset (MPPT) 36

2.3 Método de Campo Finito (FF) 40

3 Resultados e Discussões **45**

3.1 Detalhes computacionais 45

3.2 Discussão dos resultados 47

4 Conclusões **62**

Bibliografia **64**

Lista de Figuras

1 *Representação esquemática dos oligômeros de polidifluoroacetileno na conformação planar (A) e helicoidal (B).* 5

1.1 *Sistemas de coordenadas moleculares com i e j representando elétrons e A e B os núcleos.* 7

1.2 *Fluxograma descrevendo o algorítmo Hartree-Fock.* 24

1.3 *Superposição espacial de funções orbitais centradas em núcleos diferentes.* 28

3.1 *Representação esquemática do segmento central e terminal da estrutura molecular do polidifluoroacetileno* 50

Lista de Tabelas

3.1 *Parâmetros geométricos otimizados no método MP2. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (graus) da parte central das cadeias planar e helicoidal de PDFA.* 49

3.2 *Valores convergidos dos comprimentos de ligação(Å), ângulos de ligação (graus) e ângulos diedrais das cadeias planares e helicoidais de PDFA obtidas no nível HF e MP2 usando os conjunto base 6-31G e 6-31G(d).* 52

3.3 *Resultados MP2/6-31G para a polarizabilidade linear (em* 10^1 *u.a) e segunda hiperpolarizabilidade (em* 10^4 *u.a.) por subunidade de* C_2F_2 *para as cadeias* $C_{2n}F_{2n+2}$*, obtidos com a geometria convergida na base 6-31G.* 54

3.4 *Resultados MP2/6-31G para a polarizabilidade linear (em* 10^1 *u.a) e segunda hiperpolarizabilidade (em* 10^4 *u.a.) por subunidade de* C_2F_2 *para as cadeias* $C_{2n}F_{2n+2}$*, obtidos com a geometria convergida na base 6-31G(d).* 55

3.5 *Razões MP2/HF para a polarizabilidade linear (em* 10^1 *u.a) e segunda hiperpolarizabilidade (em* 10^4 *u.a.) de cadeias planares e helicoidais* $C_{2n}F_{2n+2}$*, obtidas usando a geometria 6-31G.* 57

3.6 *Razões MP2/HF para a polarizabilidade linear (em* 10^1 *u.a) e segunda hiperpolarizabilidade (em* 10^4 *u.a.) de cadeias planares e helicoidais* $C_{2n}F_{2n+2}$*, obtidas usando a geometria 6-31G(d).* 58

3.7 *Resultados MP2/6-31G para a polarizabilidade linear (em* 10^1 *u.a) e segunda hiperpolarizabilidade (em* 10^4 *u.a.) por subunidade de* C_2F_2 *para as cadeias* $C_{2n}F_{2n+2}$*, obtidos com a geometria convergida na base 6-31G(d).* 61

Introdução

Nos últimos anos um considerável esforço de pesquisa tem sido dedicado ao estudo de propriedades ópticas não lineares (NLO) de polímeros orgânicos conjugados. Estes compostos orgânicos constituem objeto de crescente interesse de pesquisa em função do potencial uso dos mesmos em aplicações envolvendo novas tecnologias (fotônica por exemplo) [1–4]. Os polímeros orgânicos conjugados são assim caracterizados por apresentarem um padrão de ligações simples e duplas alternadas entre os átomos de carbonos, ao longo do comprimento da cadeia. Nestes sistemas orgânicos a grande resposta óptica não ressonante tem sido associada à delocalização dos elétrons-π. Uma primeira seleção de estruturas conjugadas, potencialmente interessantes do ponto de vista da resposta elétrica, pode ser feita com base em critérios mais simples tais como número de elétrons π, tamanho da cadeia, etc. No entanto, em uma etapa posterior, é essencial a realização de estudos mais aprofundados que envolvem cálculos rigorosos dos coeficientes da polarizabilidade linear (α_{ij}) e das hiperpolarizabilidade (β_{ij} e γ_{ijkl}), para se fazer uma escolha mais criteriosa. O grau de distorção da nuvem eletrônica de um sistema molecular na presença de um campo elétrico externo está diretamente relacionado aos valores destes coeficientes. O conhecimento detalhado destas propriedades elétricas é essencial, entre outras razões, para um entendimento mais aprofundado das interações intermoleculares de longo alcance e das forças de dispersão.

O desenvolvimento da química de polímeros gerou até o momento um grande número de estruturas (PVC, Teflon, Epoxi, Nylon, etc.) para atender a aplicações nas mais diversas áreas científicas e tecnológicas. Muitos destes polímeros são obtidos a partir de estruturas conhecidas de outras moléculas. Um dos polímeros orgânicos mais estudados do ponto de vista teórico é o poliacetileno (PA) [5–7] devido à simplicidade de sua estrutura química. Uma cadeia de PA é formada por átomos de carbono e hidrogênio sendo que os átomos de carbono são conectados entre si por meio de ligações simples e duplas e cada átomo de carbono é ligado a um átomo de hidrogênio. No PA, três dos quatro elétrons de valência do átomo de carbono se distribuem em orbitais com hibridização sp^2 (orbitais obtidos da combinação linear de um orbital atômico $2s$ com dois orbitais atômicos $2p$). As ligações entre os orbitais sp^2 do carbono são ligações simples do tipo σ. O quarto elétron de valência em cada um dos átomos vizinhos de carbono, ocupa o orbital atômico $2p_z$ e forma com um elétron vizinho uma ligação do tipo π. Note-se que as ligações duplas são formadas por uma ligação σ e outra π. O PA foi o primeiro polímero orgânico condutor descoberto [8] e até hoje é tido como o polímero orgânico de maior condutividade. O PA no entanto, não teve ainda uma aplicação prática uma vez que ele é insolúvel em todos solventes testados e é instável em condições ambientes.

Uma estrutura obtida a partir do PA, recentemente sintetizada por Gould et al [9], substituindo todos os átomos de hidrogênio por átomos de flúor, revelaram-se bastante estáveis termicamente. Este polímero, denominado polidifluoroacetileno (PDFA), foi objeto de alguns poucos estudos teóricos [10–12], que visavam a determinação de sua estrutura eletrônica. O estudo de Esteves et al [13] confirmou resultados anteriores que previam duas conformações possíveis (planar e helicoidal) para o PDFA, e mostrou que a conformação helicoidal é ligeiramente mais estável.

Além disso este estudo obteve pela primeira vez, no nível Hartree-Fock (HF), resultados teóricos para as polarizabilidades (α e γ) deste material. Uma representação esquemática deste polímero está representada na Fig. 1.

Os resultados obtidos por Esteves mostraram que as modificações geométricas causadas pela incorporação de átomos de flúor no PA diminuem de forma significativa as polarizabilidades, especialmente os valores da segunda hiperpolarizabilidade. Contudo, estudos teóricos ressaltam a importância dos efeitos de correlação eletrônica na obtenção de resultados mais precisos para as propriedades elétricas de polímeros conjugados [5,14–19]. Entretanto, dada a extensão das cadeias de PDFA, a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica introduz uma enorme dificuldade computacional. Cálculos mais sofisticados envolvendo teoria de perturbação de ordem superiores são, quase sempre, inviáveis do ponto de vista computacional. Geralmente aceita-se que o tratamento Mϕller-Plesset, limitado a correções de segunda ordem (MP2), pode fornecer a contribuição majoritária para os efeitos de correlação eletrônica [5, 15, 17]. Os resultados desses trabalhos, aliado ao fato de se acreditar que o PA substituído tem perspectivas promissoras no campo da ciência dos materiais, nos deu motivação para o cálculo das polarizabilidades do PDFA, incluindo a correlação eletrônica através da teoria de perturbação de Mϕller-Plesset de segunda ordem (MP2).

Apresentamos neste trabalho estimativas teóricas, no nível MP2, para a polarizabilidade longitudinal linear e a segunda hiperpolarizabilidade longitudinal, de cadeias de polidifluoroacetileno, planar e helicoidal. Estes resultados foram obtidos para as várias cadeias de PDFA, $C_{2n}F_{2n+2}$ (com $n \leq 13$), nas conformações planar e helicoidal. Para cada uma delas realizamos uma completa otimização da geometria, nos níveis HF e MP2. Posteriormente, usando uma ou outra geometria, incluímos

a contribuição da correlação eletrônica nos cálculos da energia, via método MP2, e calculamos as polarizabilidades por meio do método do campo finito (FF).

Visando um entendimento geral dos métodos utilizados nos cálculos das propriedades elétricas neste trabalho, nós organizamos os dois primeiros capítulos da seguinte maneira: apresentamos os principais aspectos envolvidos na teoria de Hartree-Fock e sua solução autoconsitente, discutimos o problema da correlação eletrônica, que se constitui no desafio central dos cálculos *ab initio* para determinação de resultados mais realistas e de maior confiabilidade, tratamos da teoria de pertubação de Mϕller-Plesset e finalizamos apresentando o método do campo finito, utilizado para calcular as polarizabilidades moleculares.

No capítulo 3 apresentamos e discutimos nossos resultados. Eles mostram de forma muito clara a importância da inclusão dos efeitos da correlação eletrônica nos cálculos das polarizabilidades e ilustram um interessante procedimento para se obter as polarizabilidades poliméricas a partir de resultados HF extrapolados e resultados MP2 de cadeias menores. Finalmente, no capítulo 4, apresentamos nossas conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

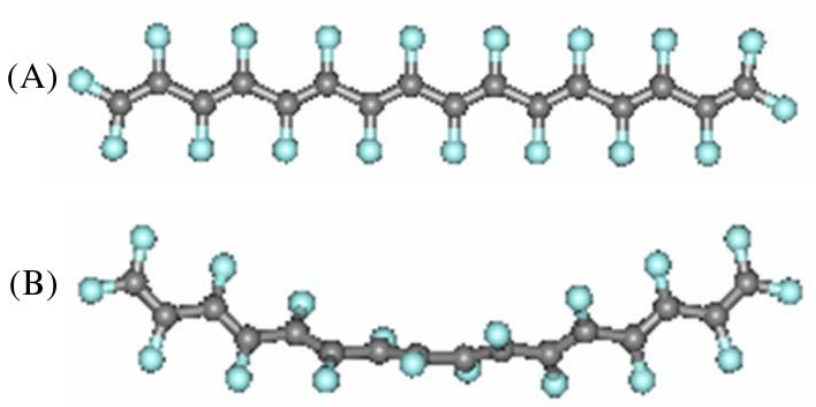


Figura 1: *Representação esquemática dos oligômeros de polidifluoroacetileno na conformação planar (A) e helicoidal (B).*

Capítulo 1

Fundamentação Teórica

1.1 Estrutura Eletrônica

A descrição quântica de uma molécula poliatômica qualquer é obtida a partir da equação de Schroedinger independente do tempo

$$\hat{H}\Phi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E_T\Phi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \tag{1.1}$$

onde $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano do sistema, E_T é a energia total do sistema e $\Phi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ é a função de onda. $\mathbf{R}$ e $\mathbf{r}$ simbolizam, de forma coletiva, respectivamente, todas as coordenadas dos núcleos e dos elétrons que compõem a molécula. Usando esta notação a posição do núcleo A é representada por $\mathbf{R}_A$ e a posição do elétron i é representada por $\mathbf{r}_i$. A distância entre o elétron i e o núcleo A é $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$, a distância entre os elétrons i e j é $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ e a distância entre os núcleos A e B é $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$, conforme exemplificado na Fig. (1.1). Usando esta nomenclatura, a Hamiltoniana molecular para um sistema de N elétrons e M núcleos, em unidades atômicas, é:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{1.2}$$

onde M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa de um elétron e Z_A é o número atômico do núcleo A. Os operadores laplacianos ∇_i^2 e ∇_A^2 envolvem,

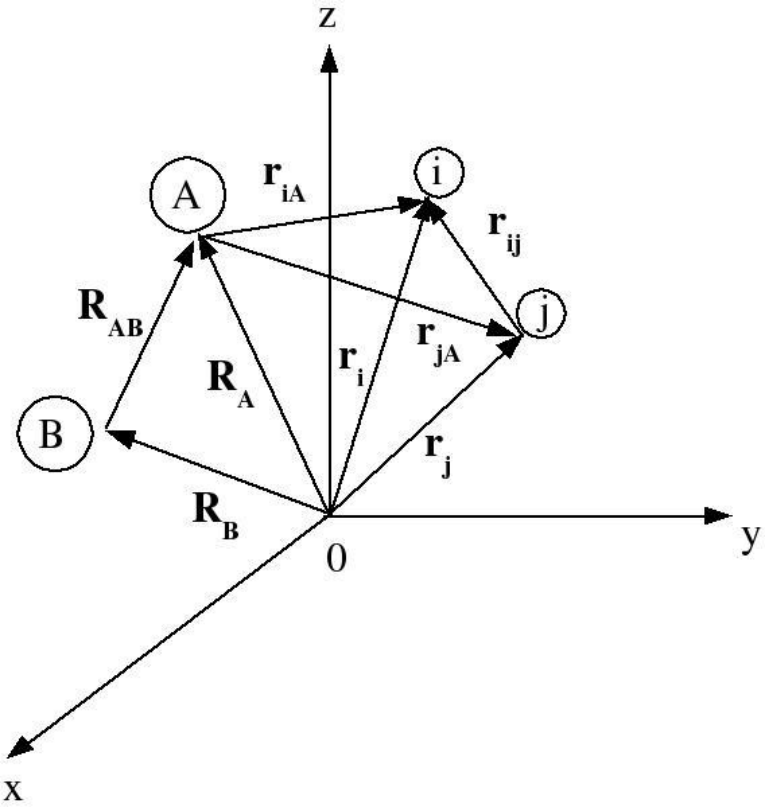


Figura 1.1: *Sistemas de coordenadas moleculares com i e j representando elétrons e A e B os núcleos.*

respectivamente, diferenciação com respeito às coordenadas do elétron i e do núcleo A. Os dois primeiros termos da Eq. (1.2) representam a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Os termos restantes nesta equação representam, respectivamente, as interações elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo.

A Hamiltoniana (1.2) evidentemente não engloba todas as interações possíveis em um sistema envolvendo muitos elétrons e núcleos. Uma Hamiltoniana molecular completa incluiria, além dos termos presentes em (1.2), termos de interação spin-órbita, termos de correção relativística, etc.. A contribuição destes termos para a energia do sistema é usualmente pequena e por isto eles são normalmente omitidos. Uma discussão detalhada da importância relativa destas contribuições para o átomo

de hidrogênio pode ser encontrada na referência [20].

Em uma forma mais compacta a Eq. (1.2) pode ser escrita como

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r},\mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) \tag{1.3}$$

onde

$$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 \tag{1.4}$$

$$\hat{T}_N(\mathbf{R}) = -\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 \tag{1.5}$$

$$\hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{1.6}$$

$$\hat{V}_{eN}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = -\sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} \tag{1.7}$$

$$\hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{1.8}$$

Em se tratando de átomos e moléculas, existem poucos casos para os quais o uso da Eq. (1.1) pode conduzir a soluções exatas. O átomo de hidrogênio e sistemas hidrogenóides, que possuem somente um elétron e um núcleo, são exemplos para os quais a Eq. (1.1) é resolvível exatamente. Quando o problema envolve átomos ou moléculas com várias partículas interagentes, os termos de acoplamento eletrônico e nuclear, $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$ e $\hat{V}_{NN}(\mathbf{R})$ acima, tornam inviável a solução analítica exata da equação de Schroedinger. Como a maioria dos sistemas de interesse são constituídos de várias partículas, faz-se necessário então recorrer a aproximações para a resolução da equação de Schroedinger.

Existem vários métodos disponíveis que permitem determinar soluções aproximadas para sistemas atômicos e moleculares. Antes de abordamos alguns destes métodos discorreremos brevemente sobre uma aproximação usualmente utilizada,

que consiste em assumir que a equação de Schroedinger pode ser separada em uma parte eletrônica e outra nuclear. Esta separação é conhecida como *Aproximação de Born-Oppenheimer*.

1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma das mais importantes aproximações em ciência dos materiais é a aproximação de Born-Oppenheimer (também conhecida como aproximação de "clamped-nuclei"). É aplicada na maioria dos métodos sendo quase invariavelmente o primeiro passo em qualquer aplicação da mecânica quântica a moléculas e sólidos. A essência da aproximação, qualitativamente, baseia-se no fato de que os núcleos, sendo muito mais pesados do que os elétrons ($m_p \approx 1840 m_e$), movem-se muito letamente em comparação com os elétrons, podendo ser tratados como estacionários. Devido a esta grande diferença de massa entre núcleos e elétrons, estes respondem quase que instantaneamente ao pequeno delocamento dos núcleos, sendo então uma boa aproximação considerar que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. Portanto, em vez de tentar resolver a equação de Schroedinger para todas as partículas simultaneamente, é possível resolver a equação de Schroedinger, separadamente, para o movimento eletrônico e para o movimento nuclear. O ponto de partida consiste na fatoração da função de onda na forma:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_{nucl}(\mathbf{R}) \tag{1.9}$$

onde $\Psi_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ corresponde à função de onda associada à solução da parte eletrônica da equação de Schroedinger para um conjunto fixo de coordenadas nucleares e $\phi_{nucl}(\mathbf{R})$ corresponde à função de onda associada ao movimento dos núcleos.

Assim, a equação de Schroedinger para descrever o movimento dos elétrons é

escrita como:

$$\hat{H}_{ele}\Psi_{ele}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E_{ele}\Psi_{ele}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \tag{1.10}$$

com

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r},\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \tag{1.11}$$

e E_{ele} simbolizando a energia eletrônica do sistema. $\Psi_{ele}(\mathbf{r},\mathbf{R})$ e E_{ele} dependem parametricamente de $\mathbf{R}$, o que significa que cada arranjo nuclear específico dará origem a uma determinada função de onda eletrônica, correspondendo a um valor específico de energia.

No âmbito desta aproximação, utilizando a Eq. (1.10), encontramos E_{ele} para uma configuração particular dos núcleos, com a energia total sendo dada por:

$$E_{Tot} = E_{ele} + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) \tag{1.12}$$

onde a quantidade $\hat{V}_{NN}(\mathbf{R})$ é uma constante calculada por meio da Eq. (1.8). Com a energia total calculada para diferentes arranjos nucleares, constrói-se então a superfície de energia potencial que é então usada para a resolução da equação de Schroedinger associada ao movimento nuclear.

Mesmo com a simplificação do sistema molecular obtido pela separação de Born-Oppenheimer, a equação de Schroedinger só pode ser resolvida exatamente para sistemas constituídos por apenas um único elétron. Devemos então procurar alternativas que permitam resolvê-la, ao menos de forma aproximada, para sistemas envolvendo muitos elétrons.

1.3 Função de onda para um sistema de muitos elétrons

Antes de prosseguir-se com a abordagem de métodos de aproximação é interessante discutir um tópico importante inerente ao estudo de sistemas multieletrônicos. Trata-se da questão de fornecer uma descrição quântica para sistemas constituídos de partículas idênticas, como por exemplo elétrons. Os elétrons formam um conjunto de partículas idênticas sendo portanto indistinguíveis uns dos outros. Em uma descrição clássica do sistema, os elétrons viajam em trajetórias bem definidas e desse modo uma observação constante do sistema permitiria, em princípio, fazer uma distinção entre os elétrons. Em mecânica quântica isto não pode ser feito em função do princípio da incerteza, que impede a determinação exata da trajetória associada ao movimento dos elétrons. Uma outra característica importante apresentada pelos elétrons é que os mesmos correspondem a partículas sub-atômicas caracterizadas como férmions, apresentando portanto momento de spin fracionário. Apesar dos termos envolvidos na Hamiltoniana eletrônico dependerem somente de coordenadas espaciais, para uma descrição completa dos elétrons é necessário levar em consideração o spin dos mesmos pela inclusão das coordenadas de spin na função de onda.

A forma funcional da função de onda eletrônica que estamos procurando deve ser construída de forma que satisfaça a equação de Schroedinger (1.10) e que também satisfaça os requisitos qualitativos discutidos acima para um sistema multieletrônico, o que implica na antisimetria da função de onda com respeito às permutações das coordenadas de dois elétrons.

Para exemplificar trataremos inicialmente de um sistema de dois elétrons não

interagentes. Sejam $\chi_i(\mathbf{x_1})$ e $\chi_j(\mathbf{x_2})$ autofunções de um elétron, cada função dependendo unicamente das coordenadas do respectivo elétron (mais adiante estas funções serão denominadas de spin-orbitais). Pode-se então representar a função de onda eletrônica deste sistema como o seguinte produto antisimétrico:

$$\Psi(\mathbf{x_1}, \mathbf{x_2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_i(\mathbf{x_1})\chi_j(\mathbf{x_2}) - \chi_j(\mathbf{x_1})\chi_i(\mathbf{x_2})] \tag{1.13}$$

onde o fator $1/\sqrt{2}$ assegura que $\Psi(\mathbf{x_1}, \mathbf{x_2})$ seja normalizada. Note que a permutação das coordenadas das partículas muda o sinal da função de onda eletrônica, ou seja:

$$\Psi(\mathbf{x_1}, \mathbf{x_2}) = -\Psi(\mathbf{x_2}, \mathbf{x_1}) \tag{1.14}$$

o que garante a sua antisimetria.

O argumento da função χ, denota a parte espacial e de spin, isto é,

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\} \tag{1.15}$$

com o spin-orbital do elétron escrito ainda como um produto de uma função espacial, $\psi(\mathbf{r})$, chamado de orbital espacial ou orbital molecular e uma função de spin, na forma:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \tag{1.16}$$

com $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ representando os estados de spin do elétron, *spin up*($\uparrow$) e *spin down*($\downarrow$), respectivamente.

A função $\Psi(\mathbf{x_1}, \mathbf{x_2})$, Eq.(1.13), escrita dessa forma satisfaz todas as exigências requeridas em um tratamento quântico de um sistema de dois elétrons e conduz a um dos postulados fundamentais da mecânica quântica, o chamado *princípio de exclusão de Pauli*, cuja importância é fundamental para determinação da estrutura de sistemas multiletrônicos. O princípio de Pauli na sua forma fraca, afirma que

dois elétrons não podem ocupar simultâneamente o mesmo estado quântico (note que (1.13) é nula se $i = j$, que é equivalente às partículas estarem no mesmo estado quântico). Funções de onda antisimétricas, como a descrita acima para o caso particular de dois elétrons, automaticamente satisfazem as exigências do princípio da exclusão de Pauli. Isto implica portanto que existe uma forma alternativa, forma forte, de enunciar o princípio de exclusão de Pauli: *Um sistema constituído de vários elétrons deve ser descrito por uma função de onda antisimétrica.* Esta condição especificada por este segundo enunciado satisfaz a primeira condição (forma fraca) e também está de acordo com a exigência da indistiguibilidade dos elétrons. Uma maneira prática e comum de se escrever a função de onda anti-simétrica, Eq. (1.13), e ainda incluir a indistinguibilidade, é dada pelo chamado determinante de Slater

$$\Psi(\mathbf{x_1}, \mathbf{x_2}) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x_1}) & \chi_j(\mathbf{x_1}) \\ \chi_i(\mathbf{x_2}) & \chi_j(\mathbf{x_2}) \end{vmatrix} \equiv |\chi_i(\mathbf{x_1})\chi_j(\mathbf{x_2})\rangle \tag{1.17}$$

Para um sistema de N elétrons a generalização da (1.17) torna-se

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{x_1}, \mathbf{x_2}, ..., \mathbf{x_N}) &= (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x_1}) & \chi_j(\mathbf{x_1}) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x_1}) \\ \chi_i(\mathbf{x_2}) & \chi_j(\mathbf{x_2}) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x_2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x_N}) & \chi_j(\mathbf{x_N}) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x_N}) \end{vmatrix} \\ &\equiv |\chi_i(\mathbf{x_1})\chi_j(\mathbf{x_2})...\chi_k(\mathbf{x_N})\rangle \end{aligned} \tag{1.18}$$

Na realidade, de uma maneira geral, uma função de onda apropriada para a descrição de um sistema multieletrônico será dada por uma combinação linear de funções de onda determinantais Ψ_i $(i = 1, 2, ...)$ do tipo acima, envolvendo diferentes conjuntos de spin-orbitais. Simbolicamente a função de onda mais geral possível seria dada por

$$\Psi(\mathbf{x_1}, \mathbf{x_2}, ..., \mathbf{x_N}) = \sum_{i=0}^{\infty} C_i \Psi_i(\mathbf{x_1}, \mathbf{x_2}, ..., \mathbf{x_N}) \tag{1.19}$$

com os coeficientes C_i's sendo determinados variacionalmente. A adoção de uma função de onda deste tipo é a base do chamado método CI (Interação de Configurações).

1.4 O Método de Hartree-Fock

O método Hartree-Fock (HF) é muito usado em cálculos de estrutura eletrônica sendo muito popular entre físicos e químicos. Parte-se da aproximação Born-Oppenheimer e busca-se resolver a equação de Schroedinger para os elétrons, de forma autoconsistente, no campo dos núcleos fixos. A característica principal do método HF é a utilização de uma função de onda antisimétrica constituída por um único determinante na expansão (1.19). No âmbito deste método a equação de Schroedinger para N elétrons é substituída por N equações de um elétron, envolvendo o chamado operador de Fock, $\hat{f}(i)$, a ser definido posteriormente. Dentro dessa aproximação as interações eletrônicas são tratadas de maneira média e auto-consistentemente.

O método HF tem como base o princípio variacional, que permite determinar a melhor função de onda multieletrônica para o estado fundamental, representada por um único determinante de Slater. Na origem do método HF está a idéia, proposta por D. Hartree em 1928 [21], de construir uma função de onda multieletrônica como um produto de funções (produto Hartree) de um único elétron. Em 1930 V. Fock [22] modificou o método de Hartree sugerindo que a função de onda fosse representada por um determinante de Slater [23] constituído de spin-orbitais.

Expandindo os orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções base, como proposto por J.J Roothann em 1951 [24], foi possível obter uma formulação matricial para as equações de Hartree-Fock. Essa formulação possibilitou o uso de técnicas de álgebra matricial para resolver de forma autoconsistente (método

SCF) as chamadas equações de Hartree-Fock-Roothan. Os resultados HF podem ser melhorados sistematicamente pela utilização de vários métodos mais sofisticados, chamados pós SCF, sendo este um dos grandes atrativos do método Hartree-Fock. Alguns destes métodos são: interação de configuração (CI), teoria de perturbação de Mϕller-Plesset (MPPT) e coupled-cluster (CC) [25, 26]. No capítulo 2 abordaremos com mais detalhes o método MPPT, que será utilizado em nossos cáculos computacionais.

1.5 A equação de Hartree-Fock

Para obtenção das equações de HF vamos reescrever a equação de Schroedinger (1.10) na forma:

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0 \tag{1.20}$$

onde Ψ_0 representa uma função de onda dada por um único determinante de Slater ($C_0 = 1$ e $C_i = 0$ para $i \neq 0$ em (1.19)) e E_0 representa a energia eletrônica associada a esta função de onda.

O objetivo inicial é obter uma expressão para energia eletrônica com o uso da função Ψ_0, como um funcional dos spin-orbitais. Em seguida obteremos as equações HF minimizando esta energia com respeito aos spin-orbitais, sujeitos à restrição de que estes, permaneçam ortonormalizados.

Neste ponto é conveniente particionar a Hamiltoniana eletrônica como uma soma de operadores de um e dois elétrons:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}(i) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N} \hat{v}(i,j) \tag{1.21}$$

onde

$$\hat{v}(i,j) = \frac{1}{r_{ij}} \Longleftarrow \text{(operador de dois elétrons)} \tag{1.22}$$

e

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} \Longleftarrow \text{(operador de um elétron)} \tag{1.23}$$

Usando-se o determinante de Slater (Ψ_0) e a condição de ortogonalidade dos spin orbitais pode-se mostrar que o valor esperado do operador de um elétron é [26]:

$$\begin{aligned}\langle\Psi_0|\sum_{i=1}^{N}\hat{h}(i)|\Psi_0\rangle &= \sum_{a}^{N}\langle\chi_a|\hat{h}|\chi_a\rangle \\ &= \sum_{a}\int d\mathbf{x}\chi_a^*(\mathbf{x})\hat{h}\chi_a(\mathbf{x})\end{aligned} \tag{1.24}$$

onde a integral é feita sobre todas as coordenadas espaciais e de spin do elétron e o somatório é feito sobre todos os spin-orbitais presentes em Ψ_0. De maneira análoga o valor esperado de $\hat{v}(i,j)$ é dado por [26]:

$$\langle\Psi_0|\sum_{i,j}\hat{v}(i,j)|\Psi_0\rangle = \sum_{ab}\langle\chi_a\chi_b|\chi_a\chi_b\rangle - \sum_{ab}\langle\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a\rangle \tag{1.25}$$

onde foi utilizada a seguinte notação:

$$\langle\chi_i\chi_j|\chi_k\chi_l\rangle = \int\int d\mathbf{x_1}d\mathbf{x_2}\chi_i^*(\mathbf{x_1})\chi_j^*(\mathbf{x_2})\frac{1}{r_{12}}\chi_k(\mathbf{x_1})\chi_l(\mathbf{x_2}) \tag{1.26}$$

Combinando as equações (1.24) e (1.25) obtem-se, como proposto anteriormente, uma expressão para a energia na forma de um funcional nos χ's

$$E_0[\{\chi\}] = \sum_{a=1}^{N}\langle\chi_a|\hat{h}|\chi_a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}[\langle\chi_a\chi_b|\chi_a\chi_b\rangle - \langle\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a\rangle] \tag{1.27}$$

Os spin-orbitais podem ser então modificados até que a energia alcance o seu valor mínimo. No entanto a variação dos spin-orbitais está sujeita ao vínculo da ortonormalidade, expressa pela condição

$$\langle\chi_a|\chi_b\rangle = \delta_{ab} \tag{1.28}$$

Nestas condições a técnica usada para proceder a minimização é a técnica dos multiplicadores de Lagrange [27] baseada no funcional:

$$L[\{\chi\}] = E_0[\{\chi\}] - \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\epsilon_{ba}[\langle\chi_a|\chi_b\rangle - \delta_{ab}] \tag{1.29}$$

onde os ϵ_{ba}'s são os chamados os multiplicadores de Lagrange. Para uma pequena variação nos spin orbitais dada por:

$$\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a \tag{1.30}$$

o funcional $L[\{\chi\}]$ sofre uma variação de primeira ordem, que pode ser expressa como

$$\begin{aligned}\delta L[\{\chi\}] &= \Bigg[\sum_{a=1}^{N}\langle\delta\chi_a|\hat{h}|\chi_a\rangle + \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\langle\delta\chi_a\chi_b|\chi_a\chi_b\rangle - \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\langle\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a\rangle \\ &- \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\epsilon_{ba}\langle\delta\chi_a|\chi_b\rangle\Bigg] + \text{complexo conjugado}\end{aligned} \tag{1.31}$$

Esta equação pode ser convenientemente escrita na forma

$$\begin{aligned}\delta L[\{\chi\}] &= \sum_{a=1}^{N}\int\delta\chi_a^*(\mathbf{x}_1)\Bigg\{\hat{h}(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^{N}[\hat{J}_b(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_b(\mathbf{x}_1)]\chi_a(\mathbf{x}_1) \\ &- \sum_{b=1}^{N}\epsilon_{ba}\chi_b(\mathbf{x}_1)\Bigg\}d\mathbf{x}_1 + \text{complexo conjugado}\end{aligned} \tag{1.32}$$

fazendo-se uso do operador de Coulomb, $\hat{J}_b(\mathbf{x_1})$, e do operador de troca, $\hat{K}_b(\mathbf{x_1})$, definidos através das expressões:

$$\hat{J}_b(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \left[\int\chi_b^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_b(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2\right]\chi_a(\mathbf{x}_1) \tag{1.33}$$

e

$$\hat{K}_b(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \left[\int\chi_b^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_a(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2\right]\chi_b(\mathbf{x}_1) \tag{1.34}$$

Os operadores $\hat{J}_b(\mathbf{x_1})$ e $\hat{K}_b(\mathbf{x_1})$ estão associados à interação eletrônica. O primeiro termo tem uma interpretação coulombiana simples: representa um potencial local

médio que atua sobre o elétron no ponto $\mathbf{x_1}$ devido um elétron em χ_b. O termo de troca ($\hat{K}_b$), tem sua origem na natureza anti-simétrica do determinante de Slater e não tem um análogo clássico. Para que $L[\{\chi\}]$ seja um mínimo impõe-se que $\delta L[\{\chi\}] = 0$ e, dado que a variação $\delta\chi_a^*(\mathbf{x}_1)$ é arbitrária, temos

$$\left\{\hat{h}(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^{N}[\hat{J}_b(\mathbf{x_1}) - \hat{K}_b(\mathbf{x_1})]\right\}\chi_a(\mathbf{x_1}) = \sum_{b=1}^{N}\epsilon_{ba}\chi_b(\mathbf{x_1}) \tag{1.35}$$

onde usamos o fato de que os multiplicadores de Lagrange constituem os elementos de uma matriz hermitiana, isto é $\epsilon_{ba} = \epsilon_{ab}^*$. O termo entre chaves na Eq. (1.35), é chamado de operador de Fock:

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^{N}\left[\hat{J}_b(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_b(\mathbf{x}_1)\right] \tag{1.36}$$

Com esta definição podemos escrever a Eq. (1.35) na forma:

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \sum_{b=1}^{N}\epsilon_{ba}\chi_b(\mathbf{x}_1) \tag{1.37}$$

que é a chamada equação de Hartree-Fock. A equação de Hartree-Fock pode ser colocada na forma canônica de autovalor, usando-se o fato de que os ϵ_{ba}'s constituem elementos de uma matriz hermitiana e que é sempre possível diagonalizar esta matriz por meio de uma transformação unitária. Pode-se mostrar ainda que sob o efeito de uma tal transformação os operadores de troca e de Coulomb permanecem invariantes. Realizada a transformação unitária sobre os spin-orbitais, a Eq.(1.37) pode ser escrita na forma de uma equação de autovalor canônica:

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a\chi_a(\mathbf{x}_1) \tag{1.38}$$

Na equação canônica de Hartree-Fock os ϵ_a's representam as energias dos spin-orbitais canônicos. Esta equação determina um conjunto infinito de spin-orbitais,

dentre os quais vamos escolher aqueles associados às energias mais baixas para compor o determinante de Slater. Esta é a aproximação Hartree-Fock para o estado fundamental. Fisicamente, na aproximação HF o problema de N elétrons é reduzido a N problemas de um elétron no campo médio gerado pelos outros elétrons. A idéia de campo médio esta implícita na própria definição do operador $\hat{f}$, por meio dos operadores de Coulomb e troca.

Finalmente, em termos das energias orbitais e das integrais envolvendo dois elétrons, a energia HF para o estado fundamental de um sistema de N elétrons, pode ser escrita como:

$$E_0^{HF} = \sum_{a=1}^{N} \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{\substack{a=1 \\ b=1}}^{N} [\langle \chi_a \chi_b || \chi_a \chi_b \rangle] \tag{1.39}$$

onde a nova notação $\langle || \rangle$ representa a seguinte combinação de integrais:

$$\langle \chi_a \chi_b || \chi_a \chi_b \rangle = [\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle] \tag{1.40}$$

De forma a tornar a discussão sobre a determinação do melhor conjunto de autofunções χ_i mais específica vamos aqui particularizar os resultados para o caso de sistemas de camada fechada, isto é, sistemas para os quais o número (N) de elétrons é par e o número de orbitais ocupados é $n = N/2$, sendo que o orbital é duplamente ocupado com elétrons possuindo spins opostos, isto é:

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \tag{1.41}$$

A função de onda para o estado fundamental fica representada por:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 ... \chi_N\rangle \equiv |\psi_1 \overline{\psi_1} \psi_2 \overline{\psi_2} ... \psi_{N/2} \overline{\psi}_{N/2}\rangle \tag{1.42}$$

onde a barra sobre um orbital significa ocupação com spin β.

A equação de HF para o spin orbital $\chi_i(\mathbf{x_1})$,

$$\hat{f}(\mathbf{x_1})\chi_\mathbf{i}(\mathbf{x_1}) = \epsilon_\mathbf{i}\chi_\mathbf{i}(\mathbf{x_1}) \tag{1.43}$$

e, particularmente, para o caso de spin α ela pode escrita na forma,

$$\hat{f}(\mathbf{x_1})\psi_j(\mathbf{r_1})\alpha(\omega_1) = \epsilon_j\psi_j(\mathbf{r_1})\alpha(\omega_1) \tag{1.44}$$

onde $\epsilon_j = \epsilon_i$. A integração sobre o spin nos conduz à equação de HF para os orbitais moleculares:

$$\hat{f}(\mathbf{r_1})\psi_j(\mathbf{r_1}) = \epsilon_j\psi_j(\mathbf{r_1}) \tag{1.45}$$

com

$$\hat{f}(\mathbf{r_1}) = \int d\omega_1\alpha^*(\omega_1)\hat{f}(\mathbf{x_1})\alpha(\omega_1) \tag{1.46}$$

Usando a forma explícita do operador $\hat{f}$, dada por (1.36), e separando a soma nos spin-orbitais em uma soma sobre orbitais com spin α e uma mesma soma sobre orbitais com spin β é possível mostrar que

$$\hat{f}(\mathbf{r_1}) = h(\mathbf{r_1}) + \sum_{a=1}^{N/2}[2J_a(\mathbf{r_1}) - K_a(\mathbf{r_1})] \tag{1.47}$$

onde a soma no segundo termo é feita sobre os orbitais ocupados. O termo de Coulomb no segundo termo é multiplicado por um fator de 2 enquanto que o termo de troca é multiplicado por um fator de 1, já que no termo de troca a integração sobre spins fornece resultado nulo para spins antiparalelos.

A equação de HF para os orbitais moleculares de um sistema de camada fechada é portanto

$$\hat{f}(\mathbf{r_1})\psi_j(\mathbf{r_1}) = \epsilon_j\psi_j(\mathbf{r_1}) \tag{1.48}$$

Pode-se mostrar sem dificuldade que a energia associada a um determinante de

camada fechada é:

$$E_0^{HF} = 2\sum_a^{N/2}\langle a|h|a\rangle + \sum_{ab}^{N/2} 2\langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \quad (1.49)$$

$$= 2\sum_a h_{aa} + \sum_{ab} 2J_{ab} - K_{ab} \quad (1.50)$$

enquanto que as energias orbitais passam a ser dadas por

$$\epsilon_i = \langle i|h|i\rangle + \sum_b^{N/2} 2\langle ib|ib\rangle - \langle ib|bi\rangle \quad (1.51)$$

$$= h_{ii} + \sum_b^{N/2} 2J_{ib} - K_{ib} \quad (1.52)$$

1.6 As equações de Hartree-Fock-Roothaan

Para casos de sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons é factível obter soluções numéricas com alta precisão das equações de Hartree-Fock. Porém à medida que o número de elétrons aumenta a resolução dessas, do ponto de vista numérico torna-se inviável. Assim, o que se faz na prática, é tentar aproximar o orbital molecular por uma combinação linear de orbitais atômicos centrados nos diferentes átomos que compõem a molécula. O conjunto destes orbitais atômicos é conhecido também como conjunto de funções base. Esta foi uma das sugestões mais importantes associadas ao método Hartree-Fock, originalmente formulada por J.J. Roothaan, que ficou popularizada como método de *combinação linear dos orbitais atômicos* (LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals). Roothaan mostrou que expandindo os orbitais moleculares em termos de funções base conhecidas, $\{\phi_q(\mathbf{r})\}$, a equação diferencial de HF poderia ser convertida em equações algébricas, que poderiam ser resolvidas por técnicas matriciais. Nesta seção serão determinadas as equações Hartree-Fock-Roothaan e se discutirá como o procedimento autoconsistente (SCF- Self-Consistent-Field) é utilizado na resolução destas equações.

Expandindo os orbitais moleculares em termos das funções base temos:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{k} C_{\mu i}\phi_\mu(\mathbf{r}) \tag{1.53}$$

onde os $C_{\mu i}$ são os coeficientes da expansão a serem determinados. Normalmente as funções base utilizadas são normalizadas, mas em geral não são ortogonais entre si. Uma representação exata dos orbitais moleculares é obtida quando o conjunto de funções base for completo, isto é, quando a soma em (1.53) extender-se até o ∞. Infelizmente isso se torna impraticável do ponto de vista computacional e, na prática, o conjunto $\phi_q(\mathbf{r})$ será finito e a soma terá como um limite superior um número "k"de funções base.

Para sistemas moleculares de camadas fechadas, como visto anteriormente, as Eq. de HF são escritas na forma:

$$\hat{f}(\mathbf{r_1})\psi_i(\mathbf{r_1}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r_1}) \tag{1.54}$$

Substituindo a expansão dos orbitais moleculares em (1.54), obtemos as chamadas equações de Hartree-Fock-Roothaan

$$\hat{f}(\mathbf{r_1})\sum_{\mu=1}^{k} C_{\mu i}\phi_\mu(\mathbf{r_1}) = \epsilon_i\sum_{\mu=1}^{k} C_{\mu i}\phi_\mu(\mathbf{r_1}) \tag{1.55}$$

que na forma matricial se lêem como

$$\mathbf{FC} = \epsilon\mathbf{SC} \tag{1.56}$$

Nesta equação $\mathbf{F}$ é a matriz de Fock e $\mathbf{S}$ é a matriz de superposição, cujos elementos matriciais são definidos, respectivamente, da seguinte forma

$$F_{\mu\nu} = \int d^3r_1\phi^*_\mu(\mathbf{r_1})\hat{f}(\mathbf{r}_1)\phi_\nu(\mathbf{r_1}) \tag{1.57}$$

e

$$S_{\mu\nu} = \int d^3 r_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\phi_\nu(\mathbf{r}_1) \tag{1.58}$$

Explícitamente, os elementos F_{pq} podem ser escritos como:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \frac{1}{2}\sum_{\sigma\lambda} P_{\sigma\lambda}[2\langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle - \langle\mu\lambda|\sigma\nu\rangle] \tag{1.59}$$

onde

$$h_{\mu\nu} = \langle\mu|\hat{h}(\mathbf{r}_1)|\nu\rangle = \int d^3 r_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|}\right]\phi_\nu(\mathbf{r}_1) \tag{1.60}$$

com as integrais de dois elétrons definidas por

$$\langle\mu\sigma|\nu\lambda\rangle = \int\int d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\phi_\sigma^*(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_\nu(\mathbf{r}_1)\phi_\lambda(\mathbf{r}_2) \tag{1.61}$$

e os elementos da matriz densidade sendo são dados por

$$P_{\sigma\lambda} = 2\sum_a^{N/2} C_{\sigma a} C_{\lambda a}^* \tag{1.62}$$

Devido a não ortogonalidade das funções base, a equação matricial de Hartree-Fock-Roothaan (1.56), não assume a forma de uma equação de autovalor. É possível reformulá-la no entanto, colocando-a na forma convencional:

$$\mathbf{FC} = \epsilon\mathbf{SC} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{F'C'} = \epsilon\mathbf{C'} \tag{1.63}$$

onde

$$\mathbf{F'} = \mathbf{K}^\dagger\mathbf{F}\mathbf{K} \tag{1.64}$$

e

$$\mathbf{C} = \mathbf{K}\mathbf{C'} \tag{1.65}$$

A matriz $\mathbf{K}$ transforma $\mathbf{S}$ em uma matriz unidade:

$$\mathbf{K}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{K} = \mathbf{I} \tag{1.66}$$

A resolução da equação de Roothaan transformada (1.63), na forma de uma equação de autovalor, nos permite obter os autovetores (**C**'s) e os autovalores (ϵ's) da matriz $\mathbf{F}'$. Observe-se, das Eqs. (1.59) e (1.62) que $\mathbf{F}$ (e $\mathbf{F}'$) depende dos orbitais a serem determinadas (via coeficientes **C**'s). O procedimento comum que se adota na resolução destas equações é o método iterativo do campo auto-consistente (SCF). O fluxograma da figura 1.2 exemplifica o procedimento SCF na obtenção de soluções destas equações.

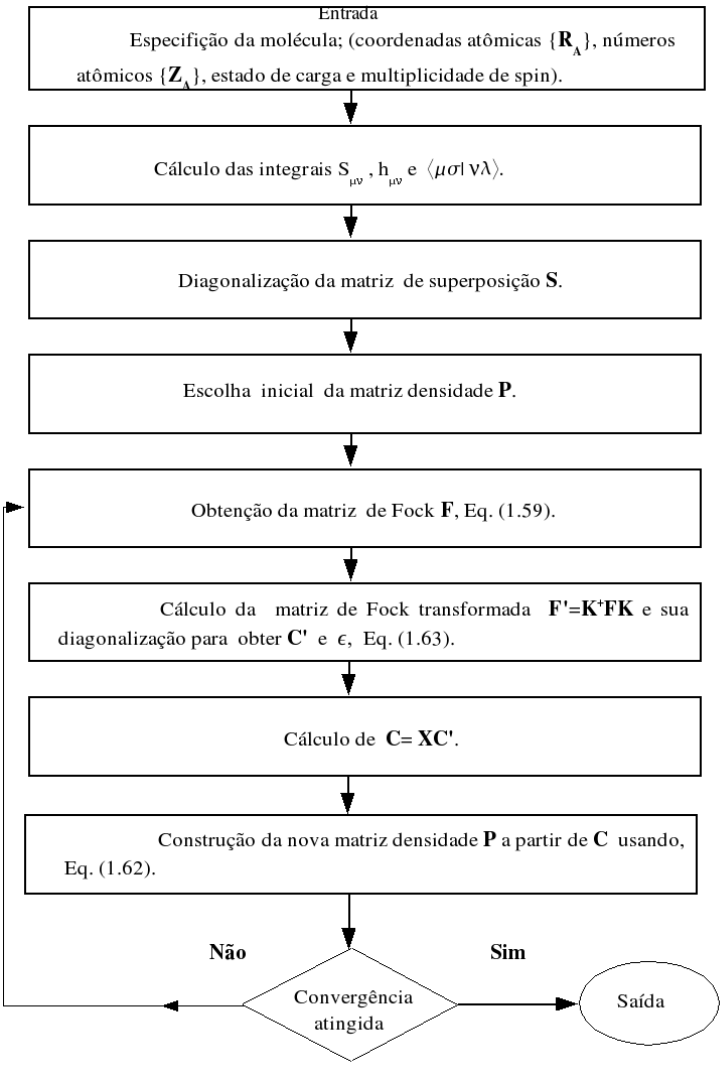


Figura 1.2: *Fluxograma descrevendo o algorítmo Hartree-Fock.*

O critério para a convergência do processo iterativo é dado pela autoconsistência entre o valor de entrada e o valor de saída para a matriz densidade, dentro de uma pré-selecionada margem de erro. Se o procedimento não tiver convergido, repete-se o processo retornando ao passo no qual se calcula a nova matrix de Fock com o valor de **P** obtido na última iteração. Alcançada a convergência usam-se os resultados de **C**, **P**, **F** para a obtenção das propriedades de interesse como energia eletrônica, densidade de carga, momento de dipolo entre outras.

1.7 Funções Base

A maioria dos métodos de mecânica quântica molecular como HF, CI, teoria de perturbação (MBPT) ou coupled cluster (CC) tem uma etapa em comum: a escolha do conjunto de funções base a ser usado nos cálculos computacionais. Como foi discutido na seção anterior a resolução da equação de Schroedinger eletrônica, por meio das equações de Hartree-Fock-Roothaan (1.55), parte da idéia de que os orbitais moleculares podem ser escritos na forma de combinações lineares de funções base. O uso de um conjunto de funções base adequado é um fator essencial para o sucesso dos cálculos e importante na determinação de estimativas confiáveis para as propriedades de interesse do sistema.

A escolha de um conjunto de funções base extenso, contendo uma grande variedade de funções centradas em cada átomo da molécula é sempre desejável. No entanto, na prática, ao tratarmos sistemas moleculares contendo muitos átomos, como as cadeias estudadas neste trabalho, somos freqüentemente forçados a restringir o número de funções na base devido às limitações computacionais disponíveis. Portanto é inevitável buscar um equilíbrio entre a necessidade de aumentar o número de funções na base e os recursos computacionais disponíveis.

Existem duas importantes considerações na escolha de um conjunto de funções base. A primeira é relacionada à escolha de um tipo de função que seja eficiente e precisa, no sentido que a expansão dos orbitais moleculares utilizados em um cálculo molecular específico não requeira um grande número de termos. Pensando-se exclusivamente nesta consideração o tipo mais adequado de função é a função do tipo Slater (SF ou STO). A segunda consideração diz respeito à rapidez computacional para se calcular as integrais moleculares envolvendo dois elétrons com o uso de um ou outro tipo de função. Com base neste critério a escolha de funções base do tipo gaussianas (GF) é claramente mais indicada.

Uma função $1s$ do tipo Slater e uma função $1s$ do tipo Gaussiana, normalizadas e centradas em um átomo em $\mathbf{R_A}$,tem respectivamente, as formas:

$$\phi_{1s}^{SF}(\zeta, \mathbf{r} - \mathbf{R_A}) = (\zeta^3/\pi)^{1/2} e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{R_A}|} \tag{1.67}$$

e

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R_A}) = (2\alpha/\pi)^{3/4} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R_A}|^2} \tag{1.68}$$

onde ζ e α são, respectivamente, os expoentes das funções do tipo Slater e do tipo gaussiana. Os orbitais atômicos 2p, 3d, etc. das funcões de Slater e gaussiana, são generalizações de (1.67) e (1.68), onde a exponencial ($e^{-\zeta r}$) ou ($e^{-\alpha r^2}$) aparecerá multiplicada por termos envolvendo potências apropriadas das coordenadas cartesianas x, y e z.

1.7.1 Funções base tipo Slater

As primeiras funções analíticas para os orbitais atômicos foram obtidas como solução exata da equação de Schroedinger, para o caso do átomo de hidrogênio. Funções deste tipo representavam bem os sistemas hidrogenóides mas para outros

sistemas, constituídos de vários elétrons, a aproximação dos orbitais moleculares por funções do tipo hidrogenóide além de não estar de acordo com a simetria dos orbitais ocupados introduziam grandes dificuldades em cálculos de propriedades eletrônicas. No sentido de simplificar estes cálculos, em 1930 Slater propôs um conjunto de funções base na forma

$$\chi_{\zeta,nlm}(r,\theta,\phi) = N(n,\zeta)r^{n-1}e^{-\zeta r}Y_l^m(\theta,\phi) \tag{1.69}$$

onde

$$N(n,\zeta) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} \tag{1.70}$$

é um fator de normalização e $Y_l^m(\theta,\phi)$ são os harmônicos esféricos. A escolha do expoente ζ na exponencial, para cada tipo específico de orbital, é feita com base em regras empíricas estabelecidas por Slater [28]. Um aspecto a ser destacado é que as funções Slater, diferentemente das hidrogenóides, não formam um conjunto ortogonal.

Quando o sistema em estudo englobar muitos átomos, aparecem no cálculo integrais que podem envolver produtos de duas, três e quatro funções base, centradas em núcleos diferentes (veja Fig. 1.3). As integrais de um elétron envolvendo funções centradas em um centro são do tipo:

$$\int d^3r_1\phi_\mu^*(\mathbf{r_1}-\mathbf{R_A})\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\sum_M\frac{Z_M}{|\mathbf{r_1}-\mathbf{R}_M|}\right]\phi_\nu(\mathbf{r_1}-\mathbf{R_A}) \tag{1.71}$$

enquanto que aquelas envolvendo funções centradas em dois centros são do tipo:

$$\int d^3r_1\phi_\mu^*(\mathbf{r_1}-\mathbf{R_A})\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\sum_M\frac{Z_M}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_M|}\right]\phi_\nu(\mathbf{r_1}-\mathbf{R_B}) \tag{1.72}$$

As integrais de dois elétrons podem envolver funções centradas em um, dois, três e quatro centros. Por exemplo, uma integral de dois elétrons envolvendo quatro

centros é da forma

$$\langle \mu\sigma|\nu\lambda\rangle = \int\int d_1^3 r d^3 r_2 \phi_\mu^*(\mathbf{r_1}-\mathbf{R_A})\phi_\sigma^*(\mathbf{r_2}-\mathbf{R_B})\frac{1}{|\mathbf{r_1}-\mathbf{r_2}|}\phi_\nu(\mathbf{r_1}-\mathbf{R_C})\phi_\lambda(\mathbf{r_2}-\mathbf{R_D}) \tag{1.73}$$

A análise do integrando em (1.73) deixa claro que o resultado destas integrais têm uma estreita relação com o grau de superposição espacial das funções envolvidas. Como consequência, integrais deste tipo envolvendo funções centradas em átomos muito distantes, tendem a zero em função da não superposição destas funções. Em cálculos envolvendo sistemas extensos, como as cadeias mais longas estudadas neste trabalho, este resultado é usado para reduzir o número de integrais a serem calculadas e armazenadas no computador.

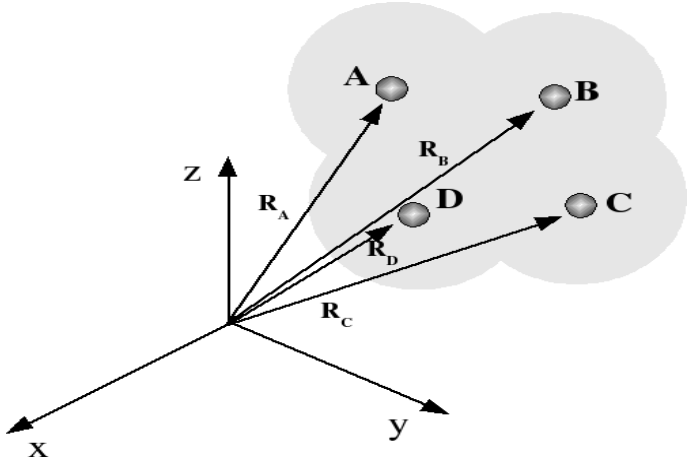


Figura 1.3: *Superposição espacial de funções orbitais centradas em núcleos diferentes.*

Embora as expansões envolvendo funções de Slater descrevam qualitativamente bem os orbitais moleculares ψ_i, o seu uso para o estudo de moléculas poliatômicas dá origem a um problema incontornável. As integrais de dois elétrons, envolvendo funções centradas em mais de dois centros, não são resolvíveis analíticamente. Em razão desta limitação a grande maioria dos cálculos computacionais hoje realizados

envolvem o uso das funções gaussianas que descreveremos a seguir.

1.7.2 Funções base tipo gaussiana

As funções base do tipo gaussiana foram introduzidas por S.F. Boys em 1950 [29], como uma alternativa ao uso das funções de Slater. A sua utilização tornou possível a obtenção de soluções analíticas para as integrais de dois elétrons de maneira computacionalmente eficiente. Esta é uma característica importante uma vez que em um cálculo SCF envolvendo um conjunto de k funções base o número de integrais de dois elétrons a serem calculadas é da ordem de k^4. Uma função gaussiana, em coordenadas cartesianas, é escrita como

$$\chi_{\alpha,nlm}(x,y,z) = N_{nlm,\alpha} x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \tag{1.74}$$

onde $N_{nlm,\alpha}$ é a constante de normalização. Como pode ser observado pela comparação das equações das (1.69) e (1.74) a diferença essencial entre as funções de Slater e gaussiana, é o tipo de decaimento exponencial. O fato da exponencial da função gaussiana ter um termo quadrático em r faz com que esta tenha um comportamento bastante diferente da função de Slater nos limites em que $r \to 0$ e $r \to \infty$. Em $r \to 0$ as funções de Slater possuem inclinação finita equanto que as funções gaussianas possuem inclinação zero. Para r grande as funções gaussianas decaem muito rapidamente e não descrevem bem a parte final ("tail") da função de onda. Em contrapartida a dependência exponencial das gaussianas, sendo do tipo $e^{-\alpha r^2}$, introduz uma enorme simplificação no cálculo das integrais de dois elétrons, uma vez que o produto de duas gaussianas é também uma gaussiana. Por exemplo, o produto de duas gaussianas centradas em átomos diferentes, dará como resultado

uma nova função gaussiana centrada em $\mathbf{R_p}$ e dada por:

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R_A})\phi_{1s}^{GF}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R_B}) = K_{AB}\phi_{1s}^{GF}(\rho, \mathbf{r} - \mathbf{R_p}) \tag{1.75}$$

onde a constante K_{AB} tem a forma

$$K_{AB} = \left\{ \frac{2\alpha\beta}{[(\alpha+\beta)\pi]} \right\}^{3/4} \exp\left\{ \frac{-\alpha\beta}{(\alpha+\beta)} |\mathbf{R_A} - \mathbf{R_B}|^{\mathbf{2}} \right\} \tag{1.76}$$

e

$$\rho = \alpha + \beta \qquad\qquad \mathbf{R_P} = \frac{\alpha\mathbf{R_A} + \beta\mathbf{R_B}}{\alpha+\beta} \tag{1.77}$$

com ρ sendo o expoente da nova gaussiana e $\mathbf{R_P}$ sendo um ponto localizado na linha que une A e B. Dessa forma as integrais de dois elétrons envolvendo três e quatro centros, como em (1.73), podem ser reduzidas a integrais de dois centros. Esta é a principal razão para a atual popularização do uso de funções gaussianas em cálculos computacionais.

Apesar da eficiência das funções gaussianas no cálculo de integrais, ao contrário das funções de Slater, elas não fornecem uma boa representação dos orbitais moleculares. Uma maneira sistemática de contornar esse problema é obtida pelo uso de funções gaussianas contraídas obtidas por meio de combinações lineares de várias gaussianas primitivas (GP), centradas sobre um mesmo átomo com diferentes expoentes orbitais. As funções gaussianas contraídas (CGF), assim obtidas são representadas na forma:

$$\phi_q^{CGF}(\mathbf{r} - \mathbf{R_A}) = \sum_{p=1}^{L} d_{pq}\phi_p^{GF}(\alpha_{pq}, \mathbf{r} - \mathbf{R_A}) \tag{1.78}$$

onde L representa o número de funções usadas na contração, d_{pq} são os coeficientes da contração e α_{pq} são os expoentes da contração. Por uma escolha apropriada dos parâmetros de contração as funções gaussianas contraídas podem ser ajustadas

de forma a reproduzir bem diferentes funções, como as de Slater, orbitais atômicos HF, etc. Um procedimento muito utilizado para aproximar funções do tipo Slater por meio de funções gaussianas primitivas, é conhecido como STO-LG, onde L é o número de funções primitivas. Como exemplo deste procedimento, podemos citar uma variedade de conjunto de funções base que normalmente são utilizados em cálculos de estrutura eletrônica em moléculas poliatômicas: STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G* (ou 6-31G(d)), 6-31G**, 6-31+G, etc.. Com o conjunto base STO-3G, por exemplo, a função de Slater é aproximada por uma função gaussiana contraída obtida como uma combinação linear de três GP's. Neste trabalho utilizamos o conjunto de funções base do tipo 6-31G e uma extensão deste, obtido pela inclusão de funções de polarização, denotado por 6-31G*. No conjunto de funções base 6-31G os orbitais das camadas mais internas ($1s$ somente para Li até F) são obtidos por meio da contração de 6 GP's enquanto que os orbitais da camada de valência são representados por duas gaussianas, uma obtida por meio de uma contração de 3 GP's e outra não contraída. O conjunto 6-31G* é obtido a partir do conjunto 6-31G, acrescentando-se a este, funções de polarização primitivas não contraídas do tipo $3d$ nos átomos de Li até o F. Em geral as funções de polarização são incorporados à base original 6-31G com o objetivo de dar mais flexibilidade ao mesmo, sendo também importantes na descrição das distorções da nuvem eletrônica em ambiente molecular.

No caso particular das cadeias estudadas neste trabalho, que envolvem os átomos de C e F, usando-se o conjunto 6-31G, cada átomo da molécula será representado por um conjunto de 9 funções base. Isto significa que, por exemplo, um cálculo para a cadeia $C_{12}F_{14}$ envolverá um total de 234 funções base (obtidas a partir de 572 primitivas).

Capítulo 2

Métodos Perturbativos e o Método de Campo Finito

Embora o método HF forneça um procedimento eficiente para a resolução da equação de Schroedinger para um sistema de muitos elétrons e conduza a valores de energias muito próximos (até 99% em muitos casos) da energia exata não relativística do sistema, ele possui uma limitação básica que é decorrente da escolha de um único determinante para representar a função de onda do sistema.

Como já visto na seção 1.3, uma função de onda correta deveria incluir uma combinação linear de determinantes de Slater. A ausência destes outros determinantes na função de onda do método HF dá origem a um erro no cálculo da energia, que é chamado energia de correlação [30], isto é

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \tag{2.1}$$

onde E_0 é a energia exata e E_{HF} é o limite da energia HF (obtida com a melhor base possível).

A origem do erro de correlação no método HF reside no tratamento inadequado da interação entre os elétrons do sistema. Como visto na seção 1.5, na aproximação HF os elétrons se movimentam em um campo médio, não dando margem assim

ao tratamento detalhado do movimento de um elétron no campo de todos outros elétrons. Na realidade, o movimento dos elétrons depende da posição instantânea de todos os outros estando, portanto, correlacionados. Diz se então que o método HF não leva em conta adequadamente a correlação eletrônica.

Como o método HF é capaz de conduzir a 99% da energia exata, é de supor que ele forneça um bom ponto de partida para métodos mais exatos que incluam a correlação eletrônica. Entre os métodos moleculares mais tradicionais dois se destacam no tratamento da correlação eletrônica: interação de configurações (CI) e métodos perturbativos.

A abordagem utilizada neste trabalho será baseada no uso da teoria de perturbação. Na seqüência apresentaremos resumidamente a teoria de perturbação de Rayleigh-Schroedinger (RSPT) e uma variante desta, obtida por uma escolha particular da Hamiltoniana não perturbada, conhecida como teoria de perturbação de Mϕller-Plesset (MPPT).

2.1 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schroedinger

Vamos aqui, resumidamente, tratar os aspectos básicos envolvidos na teoria de perturbação de Rayleigh-Schroedinger (RSPT) para estados estacionários não degenerados. O ponto de partida para esta teoria está na suposição de que a solução da equação de autovalor

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \tag{2.2}$$

seja conhecida e que este conhecimento possa conduzir a uma solução aproximada da equação de Schroedinger perturbada,

$$\hat{H}|\Phi_i\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})|\Phi_i\rangle = E_i|\Phi_i\rangle \tag{2.3}$$

com o hamiltoniano total $\hat{H}$, sendo dado na forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \tag{2.4}$$

com $\hat{V}$ sendo o termo perturbativo. O parâmetro λ representa o tamanho da perturbação, e varia entre 0 e 1. Admite-se que, à medida que $\lambda \to 0$, $E_i \to E_i^{(0)}$ e $|\Phi_i\rangle \to |\Psi_i^{(0)}\rangle$.

As autofunções $|\Phi_i\rangle$ e autovalores E_i de $\hat{H}$ podem ser expressos em séries de Taylor em potências de λ:

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + ... \tag{2.5}$$

e

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + ... \tag{2.6}$$

Nosso objetivo aqui é expressar a quantidade E_i em termos de parcelas que dependam dos elementos de matriz de $\hat{V}$ na base $\{|\Psi_i^{(0)}\rangle\}$, formada pelos auto-estados de $\hat{H}_0$. Com este procedimento é possível obter expressões para as correções na energia em qualquer ordem ($E_i^{(1)}$, $E_i^{(2)}$,..., $E_i^{(n)}$) assim como as correções na função de onda ($\Psi_i^{(1)}$, $\Psi_i^{(2)}$,..., $\Psi_i^{(n)}$). No desenvolvimento que segue nos restringiremos às expressões para as correções na energia em 2ª ordem ($E_i^{(2)}$) e para a função de onda em 1ª ordem.

Substituindo as Eqs. (2.5) e (2.6) em (2.3), obtem-se a seguinte equação:

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})(|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + ...) \tag{2.7}$$

$$= (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + ...)(|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + ...) \tag{2.8}$$

Agrupando-se os termos de mesma potência em λ e equacionando os coeficientes de cada termo, encontram-se as seguintes equações para as quatro potências mais

baixas de λ:

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \tag{2.9}$$

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(1)}\rangle + \hat{V}|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \tag{2.10}$$

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(2)}\rangle + \hat{V}|\Psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \tag{2.11}$$

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(3)}\rangle + \hat{V}|\Psi_i^{(2)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(2)}\rangle \tag{2.12}$$

$$+ \; E_i^{(2)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(3)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \tag{2.13}$$

Um procedimento conveniente que se adota na simplificação destas equações, é baseado na escolha de uma "normalização"de $|\Phi_i\rangle$ tal que $\langle\Psi_i^{(0)}|\Phi_i\rangle = 1$. Esta escolha, chamada de normalização intermediária [31], equivale a impor que

$$\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(n)}\rangle = 0, \qquad n = 1, 2, ... \tag{2.14}$$

Isto garante que as correções em qualquer ordem na função de onda, $|\Psi_i^{(n)}\rangle$, com $n \neq 0$, são ortogonais à função não perturbada $|\Psi_i^{(0)}\rangle$. Multiplicando então cada uma das equações (2.9-2.13) por $\langle\Psi_i^0|$ e usando a condição de ortogonalidade estabelecida por (2.14), obtem-se as seguintes expressões para as correções na energia

$$E_i^{(0)} = \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle \tag{2.15}$$

$$E_i^{(1)} = \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{V}|\Psi_i^{(0)}\rangle \tag{2.16}$$

$$E_i^{(2)} = \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{V}|\Psi_i^{(1)}\rangle \tag{2.17}$$

$$E_i^{(3)} = \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{V}|\Psi_i^{(2)}\rangle \tag{2.18}$$

A equação (2.16) mostra que a correção em primeira ordem na energia é dada, pelo valor esperado do termo perturbativo calculado com o auto-estado de $\hat{H}_0$.

Vê-se, pela equação (2.17), que o cálculo da correção na energia em 2ª ordem, requer o conhecimento da correção em 1ª ordem na função de onda. A equação

obedecida por esta correção é a Eq.(2.10) que pode ser reescrita na forma:

$$(E_i^{(0)} - \hat{H}_0)|\Psi_i^{(1)}\rangle = (\hat{V} - E_i^{(1)})|\Psi_i^{(0)}\rangle \tag{2.19}$$

Fazendo-se uma expansão de $|\Psi_1^{(1)}\rangle$ em termos da base $\{|\Psi_n^{(0)}\rangle\}$ na forma

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n\neq i} c_n |\Psi_n^{(0)}\rangle \tag{2.20}$$

e substituindo em (2.19), obtem-se, após a multiplicação à esquerda por $\langle\Psi_n^{(0)}|$ e integração, os coeficientes c_n da expansão:

$$c_n = \frac{\langle\Psi_n^{(0)}|\hat{V}|\Psi_i^{(0)}\rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \qquad n \neq i \tag{2.21}$$

Usando este resultado em (2.20) obtem-se:

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n\neq i} \frac{\langle\Psi_n^{(0)}|\hat{V}|\Psi_i^{(0)}\rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} |\Psi_n^{(0)}\rangle \tag{2.22}$$

Finalmente, usando-se este resultado em (2.17), encontra-se a expressão para a correção de 2ª ordem na energia

$$E_i^{(2)} = \sum_{n\neq i} \frac{|\langle\Psi_i^{(0)}|\hat{V}|\Psi_n^{(0)}\rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \tag{2.23}$$

2.2 Teoria de Perturbação de Mϕller-Plesset (MPPT)

A teoria de perturbação de Mϕller-Pleset (MPPT), proposta por C. Mϕller e M.S. Plesset em 1934 [32], tem como base a RSPT e, como usual, propõe uma partição da Hamiltoniana na forma $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$. O que caracteriza a MPPT é a escolha da Hamiltoniana não perturbada, $\hat{H}_0$, como a soma dos operadores de Fock, isto é,

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{f}(i) = \sum_i \left[\hat{h}(i) + \hat{v}^{HF}(i)\right] \tag{2.24}$$

Nesta equação $\hat{v}^{HF}(i)$ é o potencial médio HF, dado por:

$$\hat{v}^{HF}(i) = \sum_j \hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i) \tag{2.25}$$

A função de onda HF é uma autofunção de $\hat{H}_0$, isto é

$$\hat{H}_0|\Psi_0^{(0)}\rangle = E_0^{(0)}|\Psi_0^{(0)}\rangle \tag{2.26}$$

com autovalor

$$E_0^{(0)} = \sum_a \epsilon_a \tag{2.27}$$

Deve-se ressaltar aqui que o estado fundamental, representado pelo determinante $|\Psi_0^{(0)}\rangle$, é formado por um conjunto de N spin-orbitais χ_a ocupados, de energias orbitais mais baixas, obtidos como solução da equação HF

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \epsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_1) \tag{2.28}$$

Uma vez que a solução das equações de HF fornecem mais orbitais do que aqueles necessários para se construir $|\Psi_0^{(0)}\rangle$, muitos outros determinantes podem ser formados a partir do conjunto χ_i, trocando-se spin-orbitais ocupados por spin-orbitais virtuais (ou desocupados). O determinante HF será assim um estado de referência para formação de outros determinantes. Escrevendo o determinante de referência como $|\Psi_0^{(0)}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle$, um determinante simplesmente substituído pode ser obtido a partir desse e ser escrito como $|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_b\cdots\chi_N\rangle$, a partir da troca do spin-orbital χ_a ocupado em $|\Psi_0^{(0)}\rangle$ por um spin-orbital virtual χ_r. De forma similar outros determinantes podem ser formados: $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ (duplamente substituidos), $|\Psi_{abc}^{rst}\rangle$ (triplamente substituidos) e assim por diante.

Deve-se notar aqui que estes novos determinantes são também autofunções de H_0 e que a energia não perturbada associada a eles é facilmente obtida, isto é,

$$\hat{H}_0|\Psi_a^r\rangle = [E_0^{(0)} - (\epsilon_a - \epsilon_r)]|\Psi_a^r\rangle \tag{2.29}$$

$$\hat{H}_0|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = [E_0^{(0)} - (\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)]|\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (2.30)$$

Da Hamitoniana eletrônica em (1.21) e da Eq. (2.24), pode-se ver que o termo de perturbação é dado pela diferença entre o termo de repulsão intereletrônica coulombiana e o potencial médio HF:

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{HF}(i) \quad (2.31)$$

De acordo com RSPT, a correção em primeira ordem para o estado fundamental ($(i = 0)$ em (2.16)) em é dado por:

$$E_0^{(1)} = \langle\Psi_0^{(0)}|\hat{V}|\Psi_0^{(0)}\rangle \quad (2.32)$$

logo,

$$E_0^{(1)} = \langle\Psi_0^{(0)}|\sum_{i<j} r_{ij}^{-1}|\Psi_0^{(0)}\rangle - \langle\Psi_0^{(0)}|\sum_i v^{HF}(i)|\Psi_0^{(0)}\rangle \quad (2.33)$$

$$(2.34)$$

Usando as regras de Slater-Condon para o cálculo dos elementos de matriz envolvendo operadores de um e dois elétrons é possível mostrar que [26]

$$E_0^{(1)} = \frac{1}{2}\sum_{ab}\langle ab||ab\rangle - \sum_{ab}\langle ab||ab\rangle \quad (2.35)$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{ab}\langle ab||ab\rangle \quad (2.36)$$

Lembrando que (2.27) fornece a energia de ordem zero, a expansão da energia E_0 até a primeira ordem é

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2}\sum_{ab}\langle ab||ab\rangle \quad (2.37)$$

$$= E_0^{HF} \quad (2.38)$$

Isto é, a soma da energia de ordem zero e primeira ordem corresponde à própria energia HF, (veja Eq. (1.39)). Este resultado apenas reproduz a energia HF via teoria de perturbação de Mϕller-Plesset. Portanto, para obter-se a energia de correlação, é necessário extender-se os cálculos na expansão da energia E_0, além do nível $E_0^{(1)}$. Vamos então analisar agora a correção de segunda ordem. Vimos que, para o estado fundamental (i=0, em (2.23)), esta correção é dada por:

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \tag{2.39}$$

As autofunções $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ presentes nesta equação, são precisamente os determinantes de Slater obtidos pela troca de orbitais ocupados por orbitais virtuais (desocupados) em $|\Psi_0^{(0)}\rangle$. Como definido anteriormente, determinantes simplesmente, duplamente, triplamente... substituídos serão representados, respectivamente, por $|\Psi_a^r\rangle$, $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$, $|\Psi_{abc}^{rst}\rangle$... .

Analisemos separadamente a contribuição de cada um destes determinantes para a soma em (2.39). Para determinantes simplesmente substituídos teremos termos do tipo:

$$\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_a^r \rangle = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_a^r \rangle - \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_a^r \rangle \tag{2.40}$$

O primeiro termo se anula em consequência do teorema de Brillouin [26]. O segundo termo também se anula, uma vez que $\langle \Psi_0^{(0)}|$ é autofunção de $\hat{H}_0$ e é ortogonal a $|\Psi_a^r\rangle$:

$$\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_a^r \rangle = \sum_a \epsilon_a \langle \Psi_0^{(0)} | \Psi_a^r \rangle = 0 \tag{2.41}$$

As integrais envolvendo autofunções com três, quatro,... substituições, não contribuem porque a perturbação $\hat{V}$ é formada por operadores de um e dois elétrons ($v^{HF}(i)$ e $1/r_{ij}$) e, conforme as regras de Condon-Slater [26], estes elementos de matriz são nulos.

Assim, apenas configurações duplamente substituídas podem contribuir para correção de segunda ordem. A expressão para a correção na energia em 2ª ordem fica dada por:

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{\substack{ab \\ rs}}^{(0)}} \tag{2.42}$$

Usando as regras de Slater-Condon para simplificar o elemento de matriz no numerador e escrevendo as energias no denominador em termos das energias orbitais obtém-se

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \tag{2.43}$$

Vemos então que a correlação só é contabilizada a partir da correção de segunda ordem na energia:

$$E_{corr} = E_0 - E_0^{HF} = E_0^{(2)} + E_0^{(3)} ... \tag{2.44}$$

O cálculo restrito até a segunda ordem ($E_0^{(2)}$), é o que chamamos de MP2. É comum cálculos de terceira (MP3) e quarta ordem (MP4) para sistemas moleculares pequenos, porém, para sistemas maiores cálculos nestes níveis são raramentes feitos devido às dificuldades computacionais envolvidas.

Os cálculos apresentados neste trabalho serão restritos ao nível MP2 da teoria de perturbação. Cálculos mais sofisticados envolvendo a utilização de ordem superiores de teoria de perturbação para as cadeias aqui estudadas (PDFA), tanto no processo de otimização de geometria quanto na determinação das polarizabilidades, estão além de nossos atuais recursos computacionais.

2.3 Método de Campo Finito (FF)

Um sistema atômico ou molecular quando submetido a um campo elétrico externo, sofre uma distorção em sua nuvem eletrônica, induzida pelo campo aplicado,

modificando assim a sua energia. Essa alteração na energia pode ser descrita de mameira simples e eficiente, em função das próprias propriedades elétricas do sistema: momento de dipolo, polarizabilidades e hiperpolarizabilidades. Cálculos precisos da energia do sistema na presença de campos elétricos podem assim fornecer um caminho para se determinar as propriedades elétricas e se obter uma descrição mais rigorosa e minunciosa do sistema.

A mudança na energia (E) devido a interação da molécula com um campo elétrico estático e uniforme (F_x, F_y, F_z), pode ser expressa por meio da seguinte expansão:

$$E(\vec{F}) = E_0 - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2!}\sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!}\sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!}\sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - ... \tag{2.45}$$

onde E_0 é a energia da molécula na ausência do campo elétrico externo, μ_i são as componentes do momento de dipolo permanente, α_{ij} são as componentes da polarizabilidade de dipolo, β_{ijk} e γ_{ijkl} são as componentes das primeira e segunda hiperpolarizabilidades de dipolo, respectivamente.

As propriedades elétricas da molécula, momento de dipolo e as várias polarizabilidades, podem ser obtidas através de derivadas analíticas (ou numéricas) da energia em relação ao campo aplicado. As expressões para as componentes destas propriedades elétricas podem ser obtidas diretamente da expressão (2.45), e são dadas por

$$\mu_i = -\left(\frac{\partial E}{\partial F_i}\right)_{F=0} \tag{2.46}$$

$$\alpha_{ij} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j}\right)_{F=0} \tag{2.47}$$

$$\beta_{ijk} = -\left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k}\right)_{F=0} \tag{2.48}$$

$$\gamma_{ijkl} = -\left(\frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l}\right)_{F=0} \tag{2.49}$$

onde a notação $(\ )_{F=0}$ significa que as derivadas são calculadas para o campo elétrico nulo. No nível HF é possível a obtenção de expressões analíticas para estas derivadas por meio do chamado método HF acoplado [33]. Neste método as equações de HF são resolvidas autoconsistentemente adicionando-se à Hamiltoniana sem campo elétrico (1.21) um termo que envolve a energia de interação entre o campo e os elétrons, isto é,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \vec{r}.\vec{F} \tag{2.50}$$

onde $\vec{F}$ é o campo elétrico aplicado.

Neste trabalho a principal motivação é a obtenção de estimativas para as polarizabilidades de cadeias de PDFA no nível de cálculo MP2, e a comparação desses resultados com as estimativas obtidas no nível HF. A estratégia adotada para o cálculo das propriedades elétricas das cadeias estudadas neste trabalho foi baseada numa abordagem alternativa fornecida pelo método do campo finito (FF). Neste procedimento a energia do sistema isolado e na presença de vários valores diferentes de campo elétrico é calculada e, com os valores de energia obtidos são feitas aproximações numéricas para as derivadas que aparecem nas equações anteriores. Para exemplificar o procedimento vamos obter algumas expressões para as polarizabilidades na direção y em função das energias da molécula isolada e na presença de diferentes intensidades de campo elétrico na direção y.

Pela expressão (2.45) as energias da molécula na presença de um campo F_y apontando na direção $+y$ ou $-y$ são dadas, respectivamente por (desprezando-se os termos de ordem superior à quarta ordem):

$$E(F_y) = E_0 - \mu_y F_y - \frac{1}{2}\alpha_{yy}F_y^2 - \frac{1}{6}\beta_{yyy}F_y^3 - \frac{1}{24}\gamma_{yyyy}F_y^4 \tag{2.51}$$

$$E(-F_y) = E_0 + \mu_y F_y - \frac{1}{2}\alpha_{yy}F_y^2 + \frac{1}{6}\beta_{yyy}F_y^3 - \frac{1}{24}\gamma_{yyyy}F_y^4 \tag{2.52}$$

Usando-se campos elétricos com o dobro da intensidade as expressões correspondentes para as energias são:

$$E(2F_y) = E_0 - 2\mu_y F_y - 2\alpha_{yy}F_y^2 - \frac{4}{3}\beta_{yyy}F_y^3 - \frac{2}{3}\gamma_{yyyy}F_y^4 \quad (2.53)$$

$$E(-2F_y) = E_0 + 2\mu_y F_y - 2\alpha_{yy}F_y^2 + \frac{4}{3}\beta_{yyy}F_y^3 - \frac{2}{3}\gamma_{yyyy}F_y^4 \quad (2.54)$$

Combinações apropriadas destas equações nos fornecem:

$$E(F_y) + E(-F_y) = 2E_0 - \alpha_{yy}F_y^2 - \frac{1}{12}\gamma_{yyyy}F^4 \quad (2.55)$$

$$E(2F_y) + E(-2F_y) = 2E_0 - 4\alpha_{yy}F_y^2 - \frac{4}{3}\gamma_{yyyy}F_y^4 \quad (2.56)$$

$$E(-F_y) - E(F_y) = 2\mu_y F_y + \frac{1}{3}\beta_{yyy}F_y^3 \quad (2.57)$$

$$E(-2F_y) - E(2F_y) = 4\mu_y F_y + \frac{8}{3}\beta_{yyy}F_y^3 \quad (2.58)$$

Com estes resultados é simples mostrar que

$$\mu_y = \frac{8[E(-F_y) - E(F_y)] + E(2F_y) - E(-2F_y)}{12F_y} \quad (2.59)$$

$$\alpha_{yy} = \frac{E(2F_y) + E(-2F_y) + 30E_0 - 16[E(F_y) + E(-F_y)]}{12F_y^2} \quad (2.60)$$

$$\beta_{yyy} = -\left\{\frac{E(2F_y) - E(-2F_y) - 2[E(F_y) - E(-F_y)]}{2F_y^3}\right\} \quad (2.61)$$

$$\gamma_{yyyy} = \frac{4[E(F_y) + E(-F_y)] - [E(2F_y) + E(-2F_y)] - 6E_0}{F_y^4} \quad (2.62)$$

Esta metodologia pode ser estendida para obtenção dos termos cruzados como α_{xy}, β_{xxz} ou γ_{xxyy}, usando-se para tal campos simultâneos em diferentes direções.

Com o uso das equações (2.59) a (2.62) obtêm-se as aproximações numéricas para as estimativas do momento de dipolo e polarizabilidades. Métodos como HF e MPPT podem ser usados para calcular as energias perturbadas de interesse e assim fornecer as polarizabilidades em cada um destes níveis de cálculo. O principal objetivo deste trabalho é o cálculo da polarizabilidade de dipolo (α) e segunda

hiperpolarizabilidade de dipolo (γ) de cadeias de polidifluoroacetileno (PDFA) com a inclusão da correlação eletrônica (via método MP2). Deve-se ressaltar que as cadeias aqui estudadas possuem simetria de inversão e portanto os termos de ordem ímpar em (2.45) ($\mu, \beta, ...$) são identicamente nulos por simetria.

No pacote computacional GAUSSIAN 98 [34], utilizado em nossos cálculos, é disponibilizada uma opção para o cálculo da polarizabilidade de dipolo (α) e primeira hiperpolarizabilidade de dipolo (β) mas não para a segunda hiperpolarizabilidade de dipolo (γ). Para o cálculo destas propriedades (α e γ) neste trabalho optamos pelo uso de um procedimento adotado por Kirtman et al [35] que se resume a um ajuste de mínimos quadrados dos valores de energias obtidos (para diferentes valores de campo), com um polinômio (veja a equação 2.45) de 6ª ordem no campo elétrico. Os resultados obtidos por meio deste ajuste são basicamente os mesmos que aqueles fornecidos pelas equações (2.59) a (2.62).

A estabilidade numérica das estimativas das polarizabilidades no procedimento FF, está intimamente relacionada com os valores de campo utilizados nos cálculos. Valores de campo pouco intensos conduzem a pequenas alterações na energia do sistema e a imprecisões no ajuste de mínimos quadrados (ou no uso das equações (2.59) a (2.62)). Por outro lado valores de campo muito intensos podem ocasionar excessivas deformações no sistema molecular falseando assim suas propriedades físicas. Portanto, é essencial buscar um compromisso entre estes dois extremos de forma a atingir a necessária estabilidade numérica nas estimativas de α e γ.

Para alcançar esta estabilidade fizemos um criterioso estudo com diferentes valores de campo, na faixa de 10^{-4} a 10^{-2} u.a. ($1u.a. = 5.14 \times 10^{11} V/m$).

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Apresentaremos agora os resultados do estudo ab initio dos efeitos da inclusão da correlação eletrônica sobre as componentes longitudinais da polarizabilidade linear (α) e da segunda hiperpolarizabilidade (γ) de cadeias planares e helicoidais de PDFA. Os cálculos das polarizabilidades MP2 foram realizados usando as geometrias de equilíbrio convergidas obtidas no nível HF, constituindo o chamado efeito direto da correlação eletrônica, e usando as geometrias de equilíbrio convergidas obtidas num cálculo MP2, constituindo o chamado efeito indireto da correlação eletrônica. Com o objetivo de alcançar a estabilização das polarizabilidades por subunidade (n) de crescimento da cadeia, estendemos o tamanho das cadeias até um máximo de 26 átomos de carbono. Finalmente para analisar o efeito da correlação eletrônica, apresentamos um estudo comparativo das nossas polarizabilidades obtidas no nível MP2 com os resultados obtidos na aproximação HF por Esteves et al [13].

3.1 Detalhes computacionais

Resultados anteriores obtidos por Esteves et al [13], no nível HF, estimaram os efeitos do conjunto base na geometria de equilíbrio e nas polarizabilidades das cadeias de PDFA planares e helicoidais, usando o conjunto base padrão 6-31G e

extensões do mesmo que incluem funções de polarização (6-31G(d)), funções difusas (6-31+G) e polarização e difusa (6-31+G(d)). Estes resultados mostraram que, para ambas as estruturas F-substituídas, planar e helicoidal, as mudanças geométricas causadas pela inclusão das funções de polarização no conjunto base 6-31G são particularmente importantes na determinação de resultados semiquantitativos das propriedades longitudinais. Contudo, também foi observado que o impacto da inclusão da função de polarização nas estimativas da segunda hiperpolarizabilidade é progressivamente menos importante com o aumento da cadeia. Esta conclusão fornece-nos então uma justificativa para usar o conjunto base 6-31G, com o objetivo de obter estimativas semiquantitativas para estas propriedades elétricas. Este conjunto base, chamado de valência separada, tem sido empregado em cálculos de geometrias MP2 e de propriedades elétricas de várias cadeias poliméricas [5, 13–16, 36–41]. Neste trabalho, a geometria de cada uma das cadeias de PDFA, representadas pela série $C_{2n}F_{2n+2}$ com $2 \leq n \leq 13$, foram completamente otimizadas na simetria C_{2h} usando o conjunto padrão 6-31G e também o conjunto 6-31G(d). As correspondentes polarizabilidades foram determinadas usando apenas o conjunto base 6-31G.

Como mencionado anteriormente, a polarizabilidade linear e não linear das cadeias de PDFA foram determinadas usando o método numérico do campo finito (FF). De acordo com este método, as polarizabilidades podem ser obtidas por meio de uma diferenciação numérica da energia em função do campo elétrico. Tendo orientado os oligômeros de PDFA ao longo da direção y, considerada aqui como a direção longitudinal, os valores numéricos de α_L e γ_L foram obtidos a partir do ajuste de mínimos quadrados da energia eletrônica como função do campo elétrico,

usando o polinômio,

$$E(F_L) = E_0 - \frac{1}{2!}\alpha_L F_L^2 - \frac{1}{4!}\gamma_L F_L^4 - \frac{1}{6!}\delta_L F_L^6 \tag{3.1}$$

que se aplica às moléculas centrosimétricas estudadas neste trabalho. Concentramos a atenção nas componentes longitudinais das polarizabilidades ($\alpha_L \equiv \alpha_{yyy}$ e $\gamma_L \equiv \gamma_{yyyy}$) por elas se constituírem os termos dominantes da expansão.

Para obter os valores numéricos de α_L e γ_L, usamos oito valores diferentes de campo elétrico aplicado ao longo da direção longitudinal da cadeia. A estabilidade numérica dos resultados com respeito a escolha dos valores de campo elétrico, foi cuidadosamente examinada pela realização de vários cálculos com diferentes intensidades de campo, no intervalo de 10^{-4} a 10^{-2} u.a (1 u.a. de campo elétrico $= 5,14 \times 10^{11} V/m$). Todos cálculos foram realizados usando o pacote de estrutura eletrônica GAUSSIAN 98 [34].

3.2 Discussão dos resultados

A Tabela 3.1 mostra os resultados dos parâmetros geométricos otimizados no nível MP2 de cálculo. Estes resultados referem-se aos valores dos segmentos da parte central das cadeias planares e helicoidais, de vários oligômeros de PDFA, obtidos usando os conjuntos base 6-31G e 6-31G(d). Uma representação esquemática dos segmentos central e terminal destes oligômeros é apresentada na Fig 3.1. Note que os resultados para os comprimentos de ligação e ângulos de ligação, apresentam uma rápida convergência com o crescimento da cadeia, para ambas as comformações (planar ou helicoidal). Observando os resultados para os comprimentos das ligações simples e duplas entre os carbonos (CC), vemos que os resultados para o conjunto base 6-31G para as cadeias $C_{16}F_{18}$ e $C_{26}F_{28}$, na conformação helicoidal, são idênticos.

Para as correspondentes cadeias planares, estes resultados diferem por não mais que 0.002Å. Podemos também observar na Tabela 3.1, comparando-se os resultados das cadeias, $C_{16}F_{18}$ e $C_{26}F_{28}$, somente uma pequena discrepância entre os ângulos de ligação CCC das estruturas planares e helicoidais (da ordem de 0.02°). Resultados para outros parâmetros geométricos, não apresentados na Tabela 3.1, mostram, de forma similar, que apenas pequenas discrepâncias são observadas para os ângulos de ligação CCF e para os ângulos diedrais $CCCC$ e $FCCC$ das cadeias helicoidais, ao se passar da cadeia $C_{16}F_{18}$ para a cadeia $C_{26}F_{28}$.

Nossos resultados mostraram que nos segmentos terminais das cadeias de tamanho médio, os parâmetros geométricos convergem rapidamente para os correspondentes valores do limite polimérico. Baseando-se nos resultados obtidos com a base 6-31G, calculamos as polarizabilidades longitudinais de todas cadeias usando os parâmetros geométricos convergidos MP2 da cadeia $C_{26}F_{28}$. Nossos cálculos de otimização de geometria MP2 usando o conjunto 6-31G(d) foram limitados até a cadeia $C_{16}F_{18}$, devido a restrições computacionais. No caso dos cálculos com esta base nós consideramos que os parâmetros geométricos obtidos para a cadeia $C_{16}F_{18}$ fornecem um boa representação da geometria no limite polimérico. Em concordância com os resultados *ab initio* [10, 13], os valores para as energias totais no nível MP2, revelam que a conformação helicoidal é mais estável do que a conformação planar. A diferença de energia total entre as estruturas planar e helicoidal no MP2/6-31G(d) para a cadeia $C_{16}F_{18}$, indica que a conformação helicoidal é mais estável por uma quantidade equivalente a 3.06 Kcal/mol.

Tabela 3.1: *Parâmetros geométricos otimizados no método MP2. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (graus) da parte central das cadeias planar e helicoidal de PDFA.*

	6-31G						6-31G(d)			
	$C_{10}F_{12}$	$C_{12}F_{14}$	$C_{14}F_{16}$	$C_{16}F_{18}\cdots$	$C_{24}F_{26}$	$C_{26}F_{28}$	$C_{10}F_{12}$	$C_{12}F_{14}$	$C_{14}F_{16}$	$C_{16}F_{18}$
Planar										
$C_{a'}-C_a$	1.459	1.458	1.457	1.457	1.455	1.455	1.446	1.445	1.444	1.443
$C_a=C_b$	1.371	1.373	1.374	1.375	1.377	1.377	1.364	1.366	1.368	1.369
F_d-C_a	1.406	1.405	1.405	1.405	1.405	1.405	1.349	1.349	1.348	1.348
$C_{a'}C_aC_b$	128.25	128.17	128.13	128.11	128.09	128.09	126.54	126.45	126.41	126.38
Helicoidal										
$C_{a'}-C_a$	1.457	1.457	1.456	1.456	1.456	1.456	1.446	1.445	1.444	1.443
$C_a=C_b$	1.357	1.358	1.358	1.359	1.359	1.359	1.357	1.358	1.359	1.360
F_d-C_a	1.409	1.408	1.408	1.408	1.408	1.408	1.350	1.350	1.350	1.349
$C_{a'}C_aC_b$	127.08	127.09	127.06	127.07	127.06	127.06	25.78	125.73	125.72	125.71

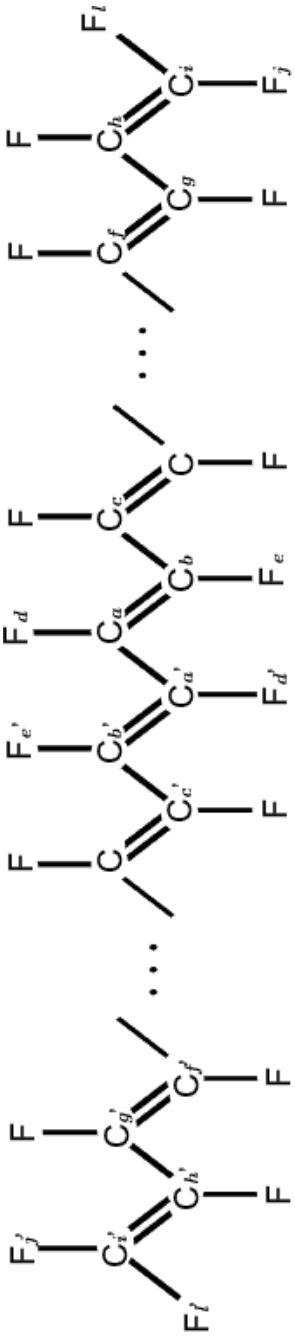


Figura 3.1: *Representação esquemática do segmento central e terminal da estrutura molecular do polidifluoroacetileno*

Valores MP2 convergidos para os comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedrais que caracterizam ambas cadeias poliméricas, planar e helicoidal, de polidifluoroacetileno, usando-se os conjuntos base 6-31G e 6-31G(d), estão listados

na Tabela 3.2. Os correspondentes valores HF [13] também foram incluídos para efeito de comparação. Assim como observado no nível HF, comparações entre os parâmetros geométricos MP2, obtidos usando os conjunto base 6-31G e 6-31G(d), mostram que a inclusão da função de polarização tem um pequeno impacto sobre os comprimentos de ligação CC e FC e mudanças mais apreciáveis somente nos ângulos diedrais das cadeias helicoidais. Por exemplo, pode ser observado que a inclusão da função de polarização modifica os ângulos diedrais $C_bC_aC_{a'}C_{b'}$ e $F_dC_aC_{a'}C_{b'}$ por 13.40° e 14.06°, respectivamente. A incorporação do efeito de correlação leva a um aumento no comprimento da ligação dupla e, consequentemente, uma redução do BLA. O BLA é um parâmetro geométrico definido como a diferença entre os comprimentos de ligações consecutivas dos átomos de carbono (CC) no segmento central da cadeia. Para as cadeias poliméricas planar e helicoidal, os resultados do BLA no nível MP2/6-31G(d) [MP2/6-31G] são, respectivamente, 0.074Å [0.078Å] e 0.083Å [0.097Å], enquanto os correspondentes resultados HF são, 0.134Å [0.123Å] e 0.130Å [0.132Å]. É também interessante observar que o valor do BLA do PDFA no nível MP2/6-31G (de 0.078Å), é quase 8% menor do que o correspondente valor do BLA do PA (de 0.085Å).

Visando entender melhor a alteração na distribuição de carga do sistema em função da substituição dos hidrogênios no PA pelo flúor no PDFA, fizemos um estudo da análise populacional de Mulliken e observamos as seguintes alterações. Para a unidade de célula central das cadeias $C_{26}H_{28}$ e $C_{26}F_{28}$ os valores de carga atômica são $q_C = -0.18e$ e $q_H = +0.18e$, no carbono e hidrogênio da cadeia $C_{26}H_{28}$ e, $q_C = +0.39e$ e $q_F = -0.39e$, no carbono e fluor de ambas conformações da cadeia $C_{26}F_{28}$. Comparando estes valores podemos observar que a carga sobre os átomos de flúor no PDFA tem sinal oposto à dos átomos de hidrogênio no PA e tem uma

Tabela 3.2: *Valores convergidos dos comprimentos de ligação(Å), ângulos de ligação (graus) e ângulos diedrais das cadeias planares e helicoidais de PDFA obtidas no nível HF e MP2 usando os conjunto base 6-31G e 6-31G(d).*

	Planar				Helicoidal			
	HF		MP2		HF		MP2	
	6-31G[a]	6-31G(d)[a]	6-31G	6-31G(d)	6-31G	6-31G(d)[a]	6-31G	6-31G(d)
Central								
$C_{a'} - C_a$	1.456	1.466	1.455	1.443	1.454	1.465	1.456	1.443
$C_a = C_b$	1.333	1.332	1.377	1.369	1.322	1.335	1.359	1.360
$F_d - C_a$	1.356	1.319	1.405	1.348	1.362	1.321	1.408	1.349
$C_{a'}C_aC_b$	127.68	126.34	128.08	126.37	126.85	125.77	127.06	125.71
$C_{a'}C_aF_d$	113.81	114.22	117.50	115.24	114.68	114.73	117.57	115.73
$C_bC_aF_d$	118.51	119.45	114.42	118.47	118.46	119.58	115.35	118.58
$C_bC_aC_{a'}C_{b'}$	180.00	180.00	180.00	180.00	148.31	155.65	144.37	157.77
$C_cC_bC_aC_{a'}$	180.00	180.00	180.00	180.00	172.49	174.57	170.54	171.94
$F_dC_aC_{a'}C_{b'}$	0.00	0.00	0.00	0.00	−32.66	−24.75	−36.98	−22.92
$F_eC_bC_aC_{a'}$	0.00	0.00	0.00	0.00	−6.51	−5.08	−8.09	−7.35
Terminal								
$F_l - C_i$	1.335	1.295	1.375	1.323	1.332	1.294	1.371	1.322
$C_hC_iF_j$	126.18	125.91	125.80	125.44	124.41	125.02	123.21	124.06
$C_hC_iF_l$	122.56	122.41	122.24	121.98	123.82	123.05	124.22	123.09
$C_fC_gC_hC_i$	180.00	180.00	180.00	180.00	151.66	160.97	141.04	155.99
$F_jC_iC_hC_g$	0.00	0.00	0.00	0.00	−4.23	−2.31	−4.87	−2.88
$F_lC_iC_hC_g$	180.00	180.00	180.00	180.00	176.17	177.70	175.18	176.46

[a]Resultados extraídos de [13]

intensidade que é duas vezes maior do que a do H. Como também observado por Salzner [10] a presença de átomos de flúor no PDFA tem uma influência marcante na distribuição de carga, a qual é responsável por um aumento na largura da banda de condução quando comparado com o PA.

Os valores numéricos apresentados nas Tabelas 3.3 e 3.7, MP2/6-31G, mostram os resultados para as polarizabilidades linear α_L/n e segunda hiperpolarizabilidade γ_L/n por unidade de C_2F_2, dos oligômeros $C_{2n}F_{2n+2}$, com $2 \leq n \leq 13$, com os parâmetros e geométricos calculados usando-se o conjunto base 6-31G (Tabela 3.3) e 6-31G(d) (3.7), nos níveis HF e MP2. Visando uma comparação mais geral, incluímos na Tabela 3.3 os resultados das polarizabilidades MP2/6-31G de cadeias de PA [5]. Considerando as polarizabilidades lineares, o efeito da inclusão de função de polarização é importante somente para os cálculos envolvendo as cadeias helicoidais na geometria MP2. Exceto para γ_L/n de cadeias planares obtidas usando geometrias MP2, para os quais os resultados são quase independentes do conjunto base, para todos outros cálculos as variações geométricas resultantes do uso de diferentes parâmetros geométricos associados com diferentes conjuntos base, tem um relevante impacto sobre as segundas hiperpolarizabilidades. Por exemplo, a razão 6-31G(d)/6-31G para o valor de γ_L/n da cadeia planar $C_{16}F_{18}$ ($C_{26}F_{28}$) mostra um decrescimento de 14% (18%) e 3% (0%) nas geometrias HF e MP2, respectivamente. Para a cadeia helicoidal $C_{16}F_{18}$ ($C_{26}F_{28}$), a razão correspondente 6-31G(d)/6-31G mostra um aumento no valor desta propriedade de 28% (29%) na geometria HF e um aumento substanciamente maior, da ordem 162% (256%), na geometria MP2. Os últimos resultados demonstram claramente a importância da inclusão da função de polarização em cálculos de segunda hiperpolarizabilidade de cadeias helicoidais. Considerando as estruturas planares, estas diferenças poderiam estar relacionadas

Tabela 3.3: *Resultados MP2/6-31G para a polarizabilidade linear (em 10^1 u.a) e segunda hiperpolarizabilidade (em 10^4 u.a.) por subunidade de C_2F_2 para as cadeias $C_{2n}F_{2n+2}$, obtidos com a geometria convergida na base 6-31G.*

n	Geometria HF/6-31G						Geometria MP2/6-31G					
	PA[a]		Planar		Helicoidal		PA[a]		Planar		Helicoidal	
	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n
2	3.20	0.96	3.24	1.13	3.12	0.82	3.32	1.27	3.51	1.61	3.29	1.04
3	3.93	3.98	3.95	4.59	3.59	3.11	4.14	5.42	4.33	6.94	3.70	3.88
4	4.66	10.86	4.61	11.98	3.95	7.16	4.96	15.22	5.12	19.36	4.10	9.05
5	5.34	23.04	5.20	24.15	4.23	12.57	5.73	33.27	5.84	41.65	4.42	16.16
6	5.96	41.43	5.71	40.62	4.45	18.72	6.43	60.80	6.48	75.35	4.68	24.41
7	6.51	68.51	6.14	61.14	4.62	24.83	7.07	97.44	7.04	120.38	4.89	32.84
8	6.98	96.50	6.51	84.23	4.75	30.50	7.63	144.12	7.51	176.04	5.06	41.25
9	7.14	130.96	6.83	108.70	4.87	36.56	8.10	194.27	7.93	241.32	5.22	49.46
10	7.78	165.70	7.09	134.87	4.99	41.20	8.57	253.40	8.28	312.67	5.36	58.03
11	8.11	209.00	7.32	159.57	5.09	46.29	8.95	313.56	8.58	387.23	5.48	65.09
12	8.39	247.40	7.52	182.27	5.19	50.67	9.30	371.39	8.84	458.92	5.58	71.42
13	–	–	7.69	205.22	5.28	55.06	–	–	9.07	538.35	5.67	76.76

[a]Resultados extraídos de [14]

Tabela 3.4: *Resultados MP2/6-31G para a polarizabilidade linear (em 10^1 u.a) e segunda hiperpolarizabilidade (em 10^4 u.a.) por subunidade de C_2F_2 para as cadeias $C_{2n}F_{2n+2}$, obtidos com a geometria convergida na base 6-31G(d).*

n	Geometria HF/6-31G(d)				Geometria MP2/6-31G(d)			
	Planar		Helicoidal		Planar		Helicoidal	
	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n
2	3.15	1.04	3.14	0.89	3.38	1.42	3.35	1.20
3	3.84	4.20	3.67	3.36	4.22	6.22	4.02	5.16
4	4.47	10.83	4.11	8.08	5.03	17.60	4.67	14.03
5	5.03	21.52	4.45	14.79	5.78	38.46	5.25	28.83
6	5.50	35.87	4.71	22.80	6.45	70.74	5.74	50.35
7	5.90	53.23	4.91	31.32	7.04	115.01	6.15	77.30
8	6.24	72.11	5.05	38.91	7.55	170.06	6.50	108.22
9	6.53	92.20	5.17	46.83	8.00	233.30	6.79	142.01
10	6.77	112.83	5.27	54.16	8.38	310.79	7.04	169.64
11	6.98	132.22	5.35	59.75	8.71	376.61	7.24	213.32
12	7.16	150.18	5.43	65.24	8.99	465.15	7.43	243.69
13	7.31	167.46	5.51	70.90	9.24	538.51	7.60	273.57

com a variação do BLA no nível MP2. Os efeitos geométricos no γ_L/n de cadeias helicoidais entretanto, poderiam estar associadas às mudanças no BLA mas também à variação dos ângulos diedrais dos $CCCC$ e $CCCF$. De fato, baseado em análise qualitativa no nível HF [13], foi verificado que mudanças nestes ângulos diedrais tem um impacto crucial nos valores da segunda hiperpolarizabilidade. Outros estudos teóricos [42–45], publicados para diferentes sistemas orgânicos moleculares, discutem as relações estruturais para as propriedades elétricas associadas com as variações dos ângulos diedrais.

Das Tabelas 3.5 e 3.6 os resultados HF obtidos em [13], pode ser observado que, para ambas conformações, planar e helicoidal, a incorporação do efeito direto da correlação eletrônica conduz a um aumento substancial nas estimativas de γ_L/n em comparação com os correspondentes resultados HF. Para o oligômero planar (helicoidal) $C_{26}F_{28}$, por exemplo, usando-se a base 6-31G(d), o aumento é de 88% (78%). Ainda mais dramático é o impacto do efeito indireto da correlação eletrônica nestas estimativas: há um aumento global grande em todos elas. Para as cadeias mais extensas estudadas, as estimativas de γ_L/n, com a inclusão dos efeitos indiretos da correlação, são seis vezes maiores que os resultados correspondentes HF. Em quase todos os cálculos, seguindo um padrão similar ao observado para as cadeias de PA regular e substituída [5, 19], o efeito da inclusão da correlação eletrônica em α_L/n é oposto ao observado para o valor de γ_L/n, isto é os valores de α_L/n são reduzidos com a inclusão da correlação eletrônica. A única exceção é fornecida para os cálculos do efeito indireto da correlação em cadeias helicoidais usando a geometria 6-31G(d), para as quais as estimativas de α_L/n são levemente aumentados em comparação com as estimativas HF.

A rápida convergência das razões MP2//HF/HF//HF (a notação MP2//HF, sig-

Tabela 3.5: *Razões MP2/HF para a polarizabilidade linear (em 10^1 u.a) e segunda hiperpolarizabilidade (em 10^4 u.a.) de cadeias planares e helicoidais $C_{2n}F_{2n+2}$, obtidas usando a geometria 6-31G.*

Cadeias	MP2//HF/HF//HF				MP2//MP2/HF//HF				
	Planar		Helicoidal		Planar			Helicoidal	
	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n	γ_L/n^a	α_L/n	γ_L/n
2	0.91	3.77	0.92	4.32	0.99	5.36	4.10	0.97	5.47
3	0.88	1.02	0.90	2.37	0.96	3.65	2.56	0.93	2.96
4	0.86	2.23	0.88	2.07	0.95	3.52	2.40	0.92	2.62
5	0.84	2.06	0.86	1.95	0.95	3.56	2.15	0.92	2.51
6	0.83	1.99	0.87	1.89	0.94	3.69	2.18	0.92	2.46
7	0.82	1.96	0.87	1.85	0.94	3.86	2.08	0.92	2.45
8	0.81	1.93	0.86	1.83	0.94	4.04	2.00	0.92	2.47
9	0.80	1.90	0.86	1.84	0.93	4.21	1.91	0.92	2.48
10	0.80	1.91	0.86	1.81	0.93	4.44	1.88	0.92	2.54
11	0.79	1.90	0.85	1.82	0.93	4.61	1.89	0.92	2.56
12	0.79	1.88	0.85	1.82	0.93	4.74	1.84	0.91	2.56
13	0.78	1.88	0.85	1.83	0.93	4.92	1.80	0.91	2.55

[a] razões MP2//MP2/HF//MP2

Tabela 3.6: *Razões MP2/HF para a polarizabilidade linear (em 10^1 u.a) e segunda hiperpolarizabilidade (em 10^4 u.a.) de cadeias planares e helicoidais $C_{2n}F_{2n+2}$, obtidas usando a geometria 6-31G(d).*

Cadeias	MP2//HF/HF//HF				MP2//MP2/HF//HF				
	Planar		Helicoidal		Planar		Helicoidal		
	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L	γ_L/n^a
2	0.92	3.47	0.92	4.45	0.99	4.73	0.98	6.00	5.22
3	0.89	2.47	0.89	2.40	0.98	3.66	0.98	3.69	2.66
4	0.87	2.12	0.88	2.13	0.97	3.45	1.00	3.69	2.27
5	0.85	2.05	0.87	1.97	0.98	3.66	1.02	3.84	2.08
6	0.84	1.99	0.86	1.92	0.98	3.93	1.05	4.23	1.99
7	0.83	1.96	0.86	1.90	0.99	4.24	1.07	4.68	1.94
8	0.82	1.92	0.85	1.84	0.99	4.53	1.10	5.10	1.89
9	0.81	1.91	0.85	1.82	1.00	4.84	1.12	5.53	1.85
10	0.81	1.92	0.85	1.82	1.00	5.28	1.13	5.71	1.82
11	0.80	1.90	0.85	1.78	1.00	5.42	1.14	6.35	1.79
12	0.80	1.88	0.84	1.77	1.00	5.84	1.15	6.60	1.78
13	0.80	1.88	0.84	1.78	1.00	6.03	1.16	6.86	1.77

[a] razões MP2//MP2/HF//MP2

nifica que as polarizabilidades foram determinadas no nível MP2 e que a geometria foi otimizada no nível HF), fornece um possível procedimento alternativo para incorporação do efeito da correlação eletrônica nas propriedades elétricas longitudinais no limite polímerico, sem a necessidade da realização de cálculos MP2 para cadeias muito extensas [5,14]. Razões MP2/HF para α_L/n e γ_L/n dos oligômeros planares e helicoidais estão listadas nas Tabelas 3.5 e 3.6. Considerando os resultados 6-31G(d) para a cadeia planar (helicoidal), o fator de escala que converte os valores α_L/n e γ_L/n de HF para MP2 (MP2=[fator de escala]×HF) são 0.80 (0.84) e 1.88 (1.78), respectivamente. Estes fatores de escala são similares àqueles obtidos para as cadeias de PA, que são 0.77 e 1.89, respectivamente [5]. Portanto, conhecidos os resultados HF extrapolados para o limite polimérico, e determinado o fator de escala para a razão MP2/HF, é possível estimar o valor das polarizabilidades MP2 a partir dos resultados HF. Como exemplo tomando os valores extrapolados de α_L/n ($= 125 u.a.$) e γ_L/n ($= 278 \times 10^4 u.a.$) para cadeias planares obtidas no nível HF por Esteves et al [13] usando a base 6-31G(d), e os fatores de escala por nós encontrados de 0.80 e 1.88, para α_L/n e γ_L/n, podemos estimar os valores MP2 extrapolados para α_L/n e γ_L/n, incluindo-se o efeito direto da correlação, como $\alpha_L/n = 125 \times 0.8 = 100 u.a.$ e $\gamma_L/n = 278 \times 10^4 \times 1.88 = 523 \times 10^4 u.a.$

A análise do efeito indireto da correlação eletrônica, por meio do acompanhamento das razões MP2//MP2/HF//HF mostrou que, com exceção das razões para as cadeias helicoidais na geometria 6-31G, não se alcançou ainda a esperada convergência nestas razões. Para as cadeias helicoidais, na geometria 6-31G, a razão MP2//MP2/HF//HF converge claramente para o valor 2.55, indicando que o valor correlacionado é 155% maior que o valor HF. Já os resultados para as razões MP2//MP2/HF//HF para as cadeias planares (nas geometrias 6-31G e 6-31G(d)) e

para as cadeias helicoidais (na geometria 6-31G(d)), apresentados nas Tabelas 3.5 e 3.6, indicam a necessidade da realização de cálculos adicionais para as cadeias mais extensas de forma a se alcançar a esperada convergência nestas razões. De qualquer forma fica evidenciado o enorme impacto do efeito indireto da correlação eletrônica sobre as estimativas de γ_L/n que pode, para a cadeia $C_{26}F_{28}$ por exemplo, implicar em um fator de escala da ordem de 5 ou maior. Com os recursos computacionais atualmente disponíveis no Institudo de Física da UFG não foi possível extender os cálculos para cadeias de PDFA com $n > 13$. Um problema similar de convergência também foi encontrado por Toto e colaboradores [14] para as cadeias de polyyna. Seguindo um procedimento utilizado por estes autores repetimos os nossos cálculos para as razões das polarizabilidades (MP2/HF), só que usando no cálculo HF a geometria obtida no nível MP2. Como pode ser observado nas Tabelas 3.5 e 3.6 as razões MP2//MP2/HF//MP2 para γ_L/n de cadeias planares (usando a geometria 6-31G) e helicoidais (usando a geometria 6-31G(d)) de PDFA, convergiram rapidamente para, respectivamente, 1.80 e 1.77.

Outro interessante aspecto é que os valores dos fatores de escala associados com as razões MP2//HF/HF//HF ou MP2//MP2/HF//MP2 para cada conformação, são praticamente os mesmos. Isto indica que o efeito da correlação eletrônica relacionado com a mudança na estrutura eletrônica aumenta a delocalização dos elétrons-π e parece não depender da particular geometria das cadeias (HF ou MP2) usadas nos cálculos.

Tabela 3.7: *Resultados MP2/6-31G para a polarizabilidade linear (em 10^1 u.a) e segunda hiperpolarizabilidade (em 10^4 u.a.) por subunidade de C_2F_2 para as cadeias $C_{2n}F_{2n+2}$, obtidos com a geometria convergida na base 6-31G(d).*

n	Geometria HF/6-31G(d)				Geometria MP2/6-31G(d)			
	Planar		Helicoidal		Planar		Helicoidal	
	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n	α_L/n	γ_L/n
2	3.15	1.04	3.14	0.89	3.38	1.42	3.35	1.20
3	3.84	4.20	3.67	3.36	4.22	6.22	4.02	5.16
4	4.47	10.83	4.11	8.08	5.03	17.60	4.67	14.03
5	5.03	21.52	4.45	14.79	5.78	38.46	5.25	28.83
6	5.50	35.87	4.71	22.80	6.45	70.74	5.74	50.35
7	5.90	53.23	4.91	31.32	7.04	115.01	6.15	77.30
8	6.24	72.11	5.05	38.91	7.55	170.06	6.50	108.22
9	6.53	92.20	5.17	46.83	8.00	233.30	6.79	142.01
10	6.77	112.83	5.27	54.16	8.38	310.79	7.04	169.64
11	6.98	132.22	5.35	59.75	8.71	376.61	7.24	213.32
12	7.16	150.18	5.43	65.24	8.99	465.15	7.43	243.69
13	7.31	167.46	5.51	70.90	9.24	538.51	7.60	273.57

Capítulo 4

Conclusões

Esta dissertação apresenta cálculos no nível MP2 da polarizabilidade linear e segunda hiperpolarizabilidade de cadeias planares e helicoidais de poliacetileno fluoretadas. Nossos resultados mostram que as contribuições da correlação eletrônica, efeitos direto e indireto, têm uma influência marcante sobre as estimativas das hiperpolarizabilidades (γ_L). Isto é particularmente verdadeiro no caso do efeito indireto, para o qual as razões MP2/HF para as hiperpolarizabilidades das cadeias mais extensas, alcançaram valores maiores que seis. Em contraste com resultados HF obtidos anteriormente, nossos resultados correlacionados de γ_L/n das cadeias de PDFA, são maiores do que os correspondentes resultados das cadeias de PA. Isto demostra que a presença de átomos de flúor aumenta a resposta não linear do material e que, em geral, é necessário ir além da aproximação HF para se obter resultados mais confiáveis para estas propriedades. Além disso, como observado em trabalhos anteriores, para as estruturas helicoidais F-substituídas, as mudanças geométricas causadas pela inclusão da função de polarização no conjunto base 6-31G, têm uma importante papel na determinação de estimativas semiquantitativas da segunda hiperpolarizabilidade. Baseando-se na rápida convergência apresentada pelas razões MP2//HF/HF//HF e nos resultados extrapolados HF das polarizabi-

lidades dos oligômeros planares do polidifluoroacetileno [13], os valores por nós encontrados para as polarizabilidades linear e segunda hiperpolarizabilidade, no nível MP2, incluindo-se o efeito direto da correlação eletrônica com a base 6-31G(d) são, respectivamente, $100 u.a.$ e $523 \times 10^4 u.a.$.

Acreditamos que os resultados aqui apresentados fornecem uma indicação do polidifluoroacetileno (PDFA) como um potencial candidato para eventuais aplicações práticas no futuro e que, portanto, são necessários estudos mais aprofundados visando uma melhor caracterização deste material.

Estudos adicionais nesta linha de trabalho deveriam incluir:

- cálculos das polarizabilidades para cadeias mais extensas;
- estudo sistemático do papel da adição de funções de polarização e difusas ao conjunto-base;
- cálculos envolvendo correções devido à correlação eletrônica em ordem superiores de teoria de perturbação;
- uso de outros substituintes além do flúor;

Referências Bibliográficas

[1] Chemla, D. S.: *J. ZyssNonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals,*, vols. I and II, Academic, New York,(1987).

[2] Kanis, D. R., Ratner, M. A., Marks, T. J.: *Chem. Rev.* **94**, 195 (1994).

[3] Bourhill, G., Brédas, J. L., Cheng, L. T., Marder, S. R., Meyers, F., Perry, J. W., Tiemann, B. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2619 (1994).

[4] Buckingham, A. D.: *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107 (1967).

[5] Toto, T. T., Toto, J. L., Melo, C. P., Hasan, M., Kirtmam, B.: *Chem. Phys. Lett.* **244**, 59 (1995).

[6] Champagne, B., Vanderhoeven, H., Perpète, E. A., Andre, J. M.: *Chem. Phys. Lett.* **248**, 301 (1996).

[7] Champagne, B., Perpète, E. A., Gisbergen, S. J. A., Baerends, E. J., Snijders, J. G., Ghaoui, C. S., Robbin, K. A., Kirtman, B.: *J. Chem. Phys.* **109**, 10489 (1998).

[8] Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gao, S. C., MacDiarmid, A. G.: *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).

[9] Gould, G. L., Eswara, V., Castner, D. G.: *J. Chem. Soc.* **121**, 3781 (1999).

[10] Salzner, U.: *J. Phys Chem. B* **107**, 1129 (2003).

[11] Yamabe, Tanaka, K., Terama, E. H., Fukui, Shirakawa, H., Ikeda S.: *Synth. Met.* **1**, 321 (1980).

[12] Bakhshi, A. K., Ladik, J. Liegener, C. M.: *Synth. Met.* **20**, 43 (1987).

[13] Esteves, C. S., Fonseca, T. L., Castro, M. A., Amaral, O. A. V.: *Chem. Phys.* **303**, 291 (2004).

[14] Toto, J. L., Toto, T. T., Melo, C. P.: *Chem. Phys. Lett.* **245**, 660 (1995).

[15] Jacquemin, D., Champagne, B., André, J. M.: *Chem. Phys. Lett.* **284**, 24 (1998).

[16] Fonseca, T. L., Castro, M. A., Cunha, C., Amaral, O. A. V.: *Synth. Met.* **123**, 11 (2001).

[17] Torrent-Sucarrat, M., Solá, M., Duran, M., Luis, J. M., Kirtman, B.: *J. Chem. Phys.* **118**, 711 (2003).

[18] Abdurahman A.: *J. Chem. Phys. A* **107**, 11547 (2003).

[19] Otto, P., Piris, M., Martinez, A., Ladik, J.: *Synth. Met.* **141**, 277 (2004).

[20] Tannoudji, C. C., Diu, B., Laloë, F.: *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, New York (1997).

[21] Levine, I. N.: *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey (1991).

[22] Fock, V. A. Z.: *Physik* **98**, 145 (1935).

[23] Slater, J. C.: *Quantum Theory of Atomic Structure*, McGraw-Hill, NY (1972).

[24] Roothaan, C. C. J.: *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).

[25] Castro, M. A., Canuto, S.: *Métodos perturbativos em Estrutura Eletrônica*, Livro de Textos e Resumos da VII Escola B rasileira de Estrutura Eletrônica, Goiânia: CEGRAF-UFG (2000).

[26] Szabo, A., Ostlund, N. S.: *Modern Quantum Chemistry*, MacMillan, New York (1989).

[27] Goldstein, H.:*Classical Mechanics*, Addison-Wesley, London (1980).

[28] Slater, J. C.: *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).

[29] Boys, S. F.: *Proc. R. Soc. London Ser.* **200**, 542 (1950).

[30] Löwdin, P. O.: *Advances Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).

[31] Vianna, J. D. M., Fazzio, A., Canuto, S.:*Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2004)

[32] Mϕller, C., Plesset, M.S.: *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

[33] Cohen, H. D., Roothaan, C.C.: *J. Chem. Phys.* **43**, 34 (1965).

[34] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, et al.:*Gaussian 98* Revision A.11, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, (1998)

[35] Toto, T. T., Toto, J. L., Melo, C. P., Hasan, M., Kirtman, B.: *Chem. Phy. Lett.* **244**, 59 (1995).

[36] Hurst, G. J. B., Dupuis, B., Clementi, E.: *J. Chem. Phys.* **89**, 385 (1988).

[37] Kirtman, B., Toto J. L. Robins, K. A., Hasan M.: *J. Chem. Phys.* **102**, 5350 (1995).

[38] Toto, J. L., Toto, T. T., Melo, C. P., Kirtman, B., Robins K. A.: *J. Chem. Phys.* **104**, 8586 (1996).

[39] Melo, C. P., Fonseca, T. L.: *Chem. Phys. Lett.* **245**, 660 (1995).

[40] Champagne, B., Deumens, E., Öhrn, Y.: *J. Chem. Phys.* **107**, 5433 (1997).

[41] Champagne, B., Spassova, M., Jadin, J. B., Kirtman, B.: *J. Chem. Phys.* **116**, 3935 (2002).

[42] Keinan, S., Zojer, E., Brédas, J. L., Ratner, M. A., Marks, T. J.: *J. Mol. Struct. (Theochem)* **633**, 227 (2003).

[43] Yang, M., Jacquemin, D., Champagne, B.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 5566 (2002).

[44] Albert, I. D. L., Marks, T. J., Ratner, M. A.: *J. Phys. Chem.* **100**, 9714 (1996).

[45] Mosley, D. H., Fripiat, J. G., Champagne, B., André, J. M.: *Int. J. Quantum Chem.* **28**, 451 (1994).