**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS**
**INSTITUTO DE FÍSICA**

# EFEITOS DE SOLVENTE SOBRE PROPRIEDADES ELÉTRICAS ESTÁTICAS DE COMPOSTOS MESOIÔNICOS

*ORLEI LUIZ DOS SANTOS*

**GOIÂNIA/GO**
**2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS**
**INSTITUTO DE FÍSICA**

# EFEITOS DE SOLVENTE SOBRE PROPRIEDADES ELÉTRICAS ESTÁTICAS DE COMPOSTOS MESOIÔNICOS

*ORLEI LUIZ DOS SANTOS*

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca

**GOIÂNIA/GO**
**2010**

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

Santos, Orlei Luiz dos.
S237e Efeitos de solvente sobre propriedades elétricas de compostos mesoiônicos [manuscrito] / Orlei Luiz dos Santos. - 2010.
73 f. : il., figs, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física, 2010.
Bibliografia.
Inclui lista de figuras e tabelas.

1. Compostos Mesoiônicos – propriedades elétricas. 2. Solvente – efeitos. I. Título.

CDU: 544.362.032.73

*Aos meus pais,*

*Aleir Gonçalves Sobrinho e*

*Francival Clementino dos Santos.*

**AGRADECIMENTOS**

- A Deus;
- À Nayara pela compreensão;
- Ao Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca pela orientação e paciência;
- Aos professores do Instituto de Física: Wagner Wilson Furtado, José Rildo de Oliveira Queiroz e Carlito Lariucci pelo apoio.

*Este trabalho foi parcialmente financiado pelo CNPq.*

# LISTA DE FIGURAS

2.1 Discretização da área _____ 26

2.2 Região com diferentes constantes dielétricas _____ 27

3.1 Estrutura geral dos compostos mesoiônicos _____ 39

3.2 Estrutura dos compostos mesoiônicos _____ 41

3.3 Momento de dipolo em função da permissividade do solvente em nível HF//MP2 _____ 48

3.4 Momento de dipolo em função da permissividade do solvente em nível MP2//MP2 _____ 48

3.5 Compostos mesoiônicos em fase gasosa e em DMSO com a representação de $\vec{\mu}$ _____ 49

3.6 Polarizabilidade linear em função da permissividade do solvente em nível HF//MP2 ____ 52

3.7 Polarizabilidade linear em função da permissividade do solvente em nível MP2//MP2___ 52

3.8 Primeira hiperpolarizabilidade em função da permissividade do solvente em nível HF//MP2 _____ 58

3.9 Primeira hiperpolarizabilidade em função da permissividade do solvente em nível MP2//MP2_____ 58

# LISTA DE TABELAS

3.1 Grupos funcionais presentes nos compostos mesoiônicos estudados, de acordo com a Figura 3.1 _____39

3.2 Resultados MP2/6-31G(d) para a distância (em Å) das ligações dos compostos mesoiônicos em fase gasosa em diferentes solventes _____43

3.3 Resultados MP2 e HF para momento de dipolo $\mu$ (D) de compostos mesoiônicos em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d) __46

3.4 Resultados MP2 para as cargas CHELPG (em unidades da carga elementar *e*) dos átomos que compõesm o anel mesoiônico em fase gasosa e em DMSO calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d) _____46

3.5 Resultados MP2 e HF para a polarizabilidade linear $\alpha\,(10^{-24}\,esu)$ de compostos mesoiônicos em fase gasosa e em diferentes solventes calculados com o conjunto de funções base 6-31+G(d) _____51

3.6 Resultados MP2 e HF para a primeira hiperpolarizabilidade $\beta_{vec}\,(10^{-30}\,esu)$ de compostos mesoiônicos em fase gasosa e em diferentes solventes calculados com o conjunto de funções base 6-31+G(d) _____55

3.7 Resultados CIS/6-31+G(d) para o momento de dipolo (D) do estado fundamental e do primeiro estado excitado em fase gasosa e em DMSO. _____55

3.8 Resultados MP2 e HF para a primeira hiperpolarizabilidade intríseca $\beta_{tot}\,(10^{-30}\,esu)$ de compostos mesoiônicos em fase gasosa e em diferentes solventes calculados com o conjunto de funções base 6-31+G(d)_____57

3.9 Resultados MP2 e HF para a razão $\frac{|\beta_{vec}|}{\beta_{tot}}$ obtida a partir dos dados das Tabelas 3.6 e 3.8 57

# SUMÁRIO

**Resumo** x

**Abstract** xi

**1 INTRODUÇÃO** 1

1.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 6

**2 MÉTODOS TEÓRICOS** 8

2.1 INTRODUÇÃO 8

2.2 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK 8

2.2.1 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER 9

2.2.2 PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO DE PAULI 10

2.2.3 DETERMINANTE DE SLATER 11

2.2.4 OPERADORES E ELEMENTOS DE MATRIZ 11

2.2.5 A EQUAÇÃO DE HARTREE-FOCK 13

2.2.6 EQUAÇÃO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN 15

2.3 FUNÇÕES BASE 17

2.4 ENERGIA DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA 18

2.4.1 TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE RAYLEIGH – SCHRÖDINGER (RSPT) 18

2.4.2 TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE MØLLER-PLESSET 20

2.5 TRATAMENTO DO SOLVENTE 22

2.5.1 MODELOS DISCRETOS 23

2.5.2 MODELOS CONTÍNUOS 23

2.5.3 MODELO CONTÍNUO POLARIZÁVEL (PCM) 25

2.6 MÉTODOS DE CAMPO FINITO E PERTURBAÇÃO ACOPLADA DE HARTREE-FOCK 28

2.6.1 MÉTODO DE PERTURBAÇÃO ACOPLADA DE HARTREE-FOCK (CPHF) 28

2.6.2 MÉTODO DO CAMPO FINITO (FF) 36

2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 37

**3 RESULTADOS E DISCUSSÕES 39**

3.1 INTRODUÇÃO 39

3.2 GEOMETRIA OTIMIZADA 40

3.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS 42

3.3.1 MOMENTO DE DIPOLO 44

3.3.2 POLARIZABILIDADE LINEAR 50

3.3.3 PRIMEIRA HIPERPOLARIZABILIDADE 53

3.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 59

**4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 60**

## RESUMO

Neste trabalho estudamos as propriedades elétricas de compostos mesoiônicos em fase gasosa e em diferentes solventes, com uma atenção especial para a primeira hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ). Utilizamos o Método de Hartree-Fock (HF) e a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) para descrição da estrutura eletrônica. Os efeitos de solvente foram tratados por meio do Modelo Contínuo Polarizável e os cálculos das propriedades elétricas foram realizados usando os métodos de Campo Finito e de Perturbação Acoplada de Hartree-Fock. Os resultados obtidos mostram a importância da inclusão dos efeitos de solvente com significativas alterações nos valores das propriedades elétricas quando se compara com os resultados em fase gasosa. Entretanto, tais propriedades quase não são afetadas por mudanças na polaridade do solvente. Comparações entre os resultados MP2 e HF indicam que a primeira hiperpolarizabilidade é particularmente sensível à inclusão dos efeitos de correlação eletrônica. Adicionalmente, um aumento substancial nos valores de $\beta$ é observado com a incorporação de um grupo com um forte caráter aceitador de elétrons.

## ABSTRACT

In this work we study the electric properties of mesoionic compounds in the gaseous phase in different solvents, with a special attention to the first hyperpolarizability ($\beta$). The Hartree-Fock (HF) method and the second-order Møller–Plesset perturbation theory (MP2) were used to describe the electronic structure. The solvent effects were modelled using the self-consistent reaction field approach with the Polarizable Continuum Model (PCM) and the electric properties were calculated numerically with the finite field method and analytically with the coupled perturbed Hartree-Fock (CPHF) procedure. The results obtained show the importance of inclusion of the solvent effects with significant alteration in the values of the electric properties as compared with the results in the gaseous phase. Nevertheless, such properties are almost not affected by changes in the solvent polarity. Comparisons between the HF and MP2 results indicate that the first hyperpolarizability is particularly sensitive to the inclusion of the electron correlation effects. In addition, a substantial increase in the $\beta$ values is observed with the incorporation of a strong electron acceptor group.

# 1 INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades ópticas não-lineares (NLO) de compostos orgânicos é um tópico de interesse atual, tanto do ponto de vista teórico como experimental [1-6]. A busca por moléculas com grandes hiperpolarizabilidades é um passo necessário na obtenção de materiais orgânicos moleculares para aplicações fotônicas [1,5]. Muitos dos trabalhos teóricos e experimentais sobre este tópico têm sido direcionados para o desenho de estruturas moleculares que levem ao aumento das hiperpolarizabilidades [4,7]. Cálculos *ab initio* [a] precisos representam uma ferramenta eficiente para a determinação realista das propriedades NLO.

Dentre os compostos orgânicos, um conjunto com grandes hiperpolarizabilidades são as chamadas moléculas D-A (também conhecidos como sistemas *push-pull*). Essas moléculas têm como característica comum a presença de fortes grupos doadores (D) e aceitadores (A) de elétrons, interligados através de uma ponte conjugada (segmento com ligações simples e duplas) contendo elétrons ocupando os orbitais moleculares do tipo $\pi$. Em geral, altas respostas NLO estão relacionadas à distorção desses orbitais, que são provocadas pela incorporação de grupos ou átomos de diferentes afinidades eletrônicas. O comprimento do segmento conjugado e dos grupos D e A têm um importante papel na intensificação das propriedades NLO. Uma molécula que faz parte deste conjunto e que já foi bastante estudada, tanto teórica como experimentalmente, é a para-nitroanilina (pNA) [8-12]. Nesta molécula, a transferência de carga entre o grupo D ($-NH_2$) e o grupo A ($-NO_2$) ocorre através do anel benzênico. Os resultados obtidos para a pNA servem como base de comparação em diversos estudos. Por exemplo, o valor experimental da primeira hiperpolarizabilidade estática em dimetilsulfóxido (DMSO) é de $28{,}9\times10^{-30}\,esu$ [b] [8].

[a] Métodos nos quais os termos do Hamiltoniano (energia potencial e cinética) são calculados explicitamente. Estes métodos são mais realistas e oferecem resultados quantitativos mais confiáveis.
[b] 1u.a. de primeira hiperpolarizabilidade = $8{,}64.10^{-33}$ *esu* = $3{,}21.10^{-53}\ C^3.m^3/J^2$

Do ponto de vista teórico, o *modelo de dois níveis*, formulado por Oudar e Chemla [13,14], tem sido utilizado para se ter uma melhor compreensão do processo físico responsável pelos efeitos NLO de segunda ordem e fornece uma boa estimativa para o valor da primeira hiperpolarizabilidade estática. Nesse modelo simplificado, $\beta_0$ pode ser escrita como [15]

$$\beta_0 = \frac{6\Delta\mu\left(\mu_T^2\right)}{\Delta E^2}, \tag{1.1.1}$$

onde $\Delta\mu$ é a diferença entre o momento de dipolo elétrico do estado fundamental e do primeiro estado excitado, $\mu_T$ é momento de dipolo de transição entre estes estados definido por

$$\mu_T = \left\langle \Psi_n \left| \mu \right| \Psi_m \right\rangle, \tag{1.1.2}$$

e $\Delta E$ é a energia do fóton de luz incidente. Esta equação pode ser obtida a partir da expressão da soma sobre estados [1], considerando somente o primeiro estado excitado e assumindo que a transferência de carga entre os grupos D-A possui caráter unidirecional, de modo que uma das componentes do tensor $\beta_0$ domina a resposta não-linear. É importante ressaltar que o valor de $\Delta\mu$ determina o sinal da primeira hiperpolarizabilidade.

Diversos estudos mostraram que os maiores valores da primeira hiperpolarizabilidade estão relacionados a compostos orgânicos que apresentam estrutura plana [5] com grupos D-A fortes e que uma ponte eficiente no processo de transferência de carga entre estes grupos são as chamadas cadeias poliênicas [16,17]. Em um importante trabalho, Moura e colaboradores [4] apresentaram um estudo teórico utilizando o método semi-empírico[c] AM1 (*Austin Model One*) para calcular propriedades elétricas de anéis mesoiônicos e os altos valores da primeira hiperpolarizabilidade encontrados para alguns compostos mostraram que estes são também pontes eficientes no processo de transferência de carga e que podem vir a substituir as cadeias poliênicas. Este trabalho tem um importante papel qualitativo, pois seus resultados não são tão precisos quanto aqueles obtidos por um método *ab initio*, mas nos fornece um estímulo para um

[c] Métodos nos quais termos do hamiltoniano são parametrizados a fim de reproduzir um conjunto específico de grandezas físicas. Estes métodos são muito úteis para um estudo qualitativo das propriedades de polarização.

estudo mais aprofundado destes compostos, visto que nos apresenta uma série de possibilidades para otimizações das propriedades NLO.

Muitos dos estudos teóricos para obtenção da estrutura molecular e cálculo de propriedades elétricas têm sido realizados para moléculas isoladas (fase gasosa), enquanto que resultados experimentais são, em geral, medidos em solução [1,4]. Contudo, somente uma pequena parte das pesquisas científicas tem interesse em moléculas isoladas, onde podemos destacar os estudos em química ambiental, astrofísica molecular, reações em fase gasosa, entre outras. É bem conhecido que as interações entre soluto e solvente podem influenciar de forma significativa as propriedades NLO. Em particular, efeitos significantes de solvente têm sido reportados para a primeira hiperpolarizabilidade de compostos com transferência de carga [5].

Para efeito de comparação com resultados experimentais, o estudo das propriedades dos compostos deve ser realizado considerando-os inseridos em um determinado meio. O tratamento correto deste meio e de sua interação com o sistema molecular é de extrema necessidade e importância [18], pois um tratamento inadequado pode provocar distorções nos valores das propriedades da molécula.

No estado líquido não podemos considerar a aproximação de não-interação, muito utilizada nos gases, pois a sua densidade é muito alta. Não podemos também nos beneficiar da simetria, que é geralmente considerada nos sólidos, devido ao seu alto grau de desordem provocado pela enorme mobilidade de seus constituintes. Como vemos, o tratamento do solvente não é simples e diversas maneiras de fazê-lo já foram desenvolvidas. Grande parte destas maneiras pode ser separada em dois grupos: os modelos discretos ou baseados na descrição atomística do solvente e os modelos contínuos [19]. Detalhes destes modelos serão fornecidos no Capítulo 2, Seção 2.5, onde se discute o tratamento do solvente utilizado neste trabalho.

Um dos objetivos do presente trabalho é estudar os efeitos de solvente na estrutura molecular e nas propriedades elétricas de alguns compostos mesoiônicos. Nos últimos anos, estes compostos despertaram um interesse particular por apresentarem características que os

qualificam como fortes candidatos para aplicações em óptica não-linear [4,5,20-22]. Dentre essas características, podemos destacar sua alta hiperpolarizabilidade, sua facilidade de síntese, sua boa estabilidade decorrente da ocupação dos orbitais moleculares do tipo $\pi$ e a delocalização da carga acarretando um alto momento de dipolo [21].

É apresentado aqui um estudo teórico das propriedades elétricas de compostos mesoiônicos, com uma atenção especial dada para a primeira hiperpolarizabilidade estática. A estrutura eletrônica, o momento de dipolo e as polarizabilidades do sistema molecular são determinadas através de métodos de química quântica no nível *ab initio*, que nos fornecem resultados de maior confiabilidade quantitativa. Utilizaremos o método Hartree-Fock juntamente com a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem para obtenção da geometria otimizada e inclusão dos efeitos de correlação eletrônica, visto que estamos trabalhando com sistemas formados por poucos átomos (~30). Os efeitos de solvente são incluídos utilizando-se do Modelo Contínuo Polarizável [23].

Os cálculos das propriedades elétricas são realizados através da combinação dos métodos de Campo Finito (FF) e Perturbação Acoplada de Hartree-Fock (CPHF), ambos baseados no princípio de que se um sistema eletrônico é perturbado por um campo elétrico externo ($\vec{F}$), haverá uma modificação no valor da energia do estado fundamental, de modo que ela passa a ser escrita em função do momento de dipolo $(\mu)$, da polarizabilidade linear $(\alpha)$ e da primeira $(\beta)$ e segunda $(\gamma)$ hiperpolarizabilidades

$$E(\vec{F}) = E_0 - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2!}\sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!}\sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!}\sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \ldots \quad (1.1.3)$$

A diferença entre os métodos é que enquanto no CPHF obtém-se expressões analíticas para as propriedades elétricas a partir da derivação parcial da energia em relação ao campo aplicado, o FF é um método numérico que obtém expressões para as mesmas propriedades a partir da solução de um sistema de equações construído através das expressões da energia [equação

(1.1.2)] com a aplicação de campos elétricos de diferentes intensidades e orientações. Maiores detalhes destes métodos serão fornecidos na Seção 2.4.

Os compostos mesoiônicos considerados aqui, já foram estudados em outros trabalhos utilizando-se de métodos teóricos e de resultados experimentais, porém com objetivos distintos: na referência [5], Bezerra Jr. e colaboradores realizaram um estudo de algumas propriedades importantes [índice de refração não-linear ($n_2$), coeficiente de absorção não-linear ($\alpha_2$),[d] segunda hiperpolarizabilidade ($\gamma$) e tempo de resposta] dos compostos mesoiônicos. Para obter os resultados experimentais foram utilizadas as técnicas *Z-scan* ($n_2$, $\alpha_2$ e $\gamma$) e porta óptica Kerr (tempo de resposta). Todas as medidas foram feitas com os compostos imersos em DMSO. Em particular, a comparação dos resultados experimentais de $\gamma$ com aqueles obtidos teoricamente por método semi-empírico, mostrou uma concordância na tendência de variação dos valores da segunda hiperpolarizabilidade para alguns compostos, porém com uma divergência de duas ordens de grandeza; na referência [24], Fonseca e colaboradores analisaram a partir de métodos teóricos no nível *ab initio* os efeitos de solvente (DMSO) na geometria e realizaram cálculos das transições eletrônicas $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ em fase gasosa e em DMSO, além de um estudo do efeito do conjunto de funções base nestas mesmas transições e nos valores do momento de dipolo.

[d] As propriedades macroscópicas $n_2$ e $\alpha_2$ são proporcionais à parte real e imaginária, respectivamente, da susceptibilidade não-linear de 3ª ordem, $\chi^{(3)}$. Esta, por sua vez, se relaciona com a segunda hiperpolarizabilidade através da expressão $\chi^{(3)} = Nf^4\gamma$, onde $N$ é o número de moléculas por $cm^3$ e $f$ é o fator de correção do campo local, que depende do meio considerado.

## 1.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


[1] P. Prasad, D. J. Williams. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers.* Wiley, New York, 1991.

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

[3] M. Y. Balakina, S. E. Nefediev. *Int. J. Quant. Chem.* 106 (2006) 2245.

[4] G. L. C. Moura, A. M. Simas, J. Miller. *Chem. Phys. Lett.* 257 (1996) 639.

[5] A. G. Bezerra Jr., A. S. L. Gomes, P. F. Athayde-Filho, G. B. da Rocha, J. Miller, A. M. Simas. *Chem. Phys. Lett.* 309 (1999) 421.

[6] M. Stähelin, C. R. Moylan, D. M. Burland, A. Willetts, J. E. Rice, D. P. Shelton e E. A. Donley. *J. Chem. Phys*. 98 (1993) 5595.

[7] H. C. B. de Oliveira, T. L. Fonseca, M. A. Castro, O. A. V. Amaral, S. Cunha. *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 8417.

[8] J. N. Woodford, M. A. Pauley, C. H. Wang. *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 1989.

[9] K. Clays, A. Persoons. *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2980.

[10] Y. Luo, H. Agren, O. Vahtras, P. Jorgensen. *Chem. Phys. Lett.* 207 (1993) 190.

[11] K. V. Mikkelsen, Y. Luo, H. Agren, P. Jorgensen. *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 8240.

[12] C. K. Wang, Y. H. Wang, Y. Su, Y. Luo. *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 4409.

[13] J. L. Oudar, D. S. Chemla. *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 2664.

[14] J. L. Oudar. *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 446.

[15] A. Corozzi, B. Mennucci, R. Cammi, J. Tomasi. *J. Chem. Phys.* 113 (2009) 14774.

[16] S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J. L. Brédas, B. M. Pierce. Science 265 (1994) 632.

[17] F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J. L. Brédas. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 10703.

[18] D. P. Shelton, J. E. Rice. *Chem. Rev.* 94 (1994) 3.

[19] N. H. Morgon e K. Coutinho [Eds]. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.

[20] V. Pilla, C. B. De Araújo, B. F. Lira, A. M. Simas, J. Miller, P. F. Athayde-Filho. *Optics Communications.* 264 (2006) 225.

[21] C. A. C. Bosco, G. S. Maciel, N. Rakov, C. B. De Araújo, L. H. Acioli, A. M. Simas, P. F. Athayde-Filho, J. Miller. *Chem. Phys. Lett*. 449 (2007) 101.

[22] A. M. S. Silva, G. B. da Rocha, P. H. Menezes, J. Miller, A. F. Simas. *J. Braz. Chem. Soc.* 16 (2005) 583.

[23] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi. *Chem. Rev.* 105 (2005) 3006.

[24] T. L. Fonseca, H. C. B. de Oliveira, M. A. Castro. *Chem. Phys. Lett.* 57 (2008) 119.

# 2 MÉTODOS TEÓRICOS

## 2.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo será destinado a apresentar os aspectos gerais das metodologias utilizadas neste trabalho. As Seções 2.2 e 2.4 tratam dos métodos utilizados para a determinação da estrutura eletrônica e a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica. As Seções 2.5 e 2.6 são destinadas à exposição dos métodos utilizados para o tratamento do solvente e cálculo das propriedades elétricas, respectivamente.

## 2.2 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK

A equação de Schrödinger independente do tempo para um dado sistema quântico é dada por

$$H\left|\Psi\right\rangle = E\left|\Psi\right\rangle, \tag{2.2.1}$$

onde $\Psi(\vec{r}) = \left\langle \vec{r} \middle| \Psi \right\rangle$ é a função de onda, $E$ é a energia total do sistema e $H$ é o operador Hamiltoniano que, em unidades atômicas,[e] é escrito como

$$H = -\sum_{a=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_a^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{a=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{aA}} + \sum_{a=1}^{N}\sum_{b>a}^{N}\frac{1}{r_{ab}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \tag{2.2.2}$$

onde $M_A$ é a razão entre as massas do núcleo $A$ e de um elétron, $r_{aA} = \left|\vec{r}_a - \vec{R}_A\right|$ é a distância entre o elétron $a$ e o núcleo $A$, $Z_A$ é o número atômico do núcleo $A$, $r_{ab} = \left|\vec{r}_a - \vec{r}_b\right|$ é a distância entre os elétrons $a$ e $b$ e $R_{AB} = \left|\vec{R}_A - \vec{R}_B\right|$ é a distância entre o núcleo $A$ e o núcleo $B$.

Na equação (2.2.2), o primeiro termo é o operador energia cinética dos elétrons; o segundo termo é o operador energia cinética dos núcleos; o terceiro termo representa a atração

[e] No sistema de unidades atômicas, a carga e a massa são dadas em unidades da carga elementar $e$, o comprimento é dado em termos do raio de Bohr e a energia é dada em Hartree.

coulombiana entre os núcleos e os elétrons; o quarto termo representa a repulsão entre os elétrons; e o quinto representa a repulsão entre os núcleos.

### 2.2.1 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Como sabemos, os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, de modo a moverem-se mais lentamente. Deste modo, uma boa aproximação seria considerar os elétrons de uma molécula se movendo com o núcleo em repouso [1]. Assim, o segundo termo da equação é nulo e o último pode ser considerado como uma constante. Como esta constante não terá efeito nas autofunções, ela pode ser calculada separadamente e considerada no cálculo da energia total. A equação (2.2.2), que agora é chamada de Hamiltoniano eletrônico, fica resumida a

$$H_{elet} = -\sum_{a=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_a^2 - \sum_{a=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{aA}} + \sum_{a=1}^{N}\sum_{b>a}^{N} \frac{1}{r_{ab}}. \tag{2.2.3}$$

A solução da Equação de Schrödinger envolvendo apenas o Hamiltoniano eletrônico pode ser escrita como

$$H_{elet}\left|\Psi_{elet}\right\rangle = E_{elet}\left|\Psi_{elet}\right\rangle, \tag{2.2.4}$$

onde

$$\Psi_{elet} = \Psi_{elet}(\{\vec{r}_a\};\{\vec{R}_A\}) \tag{2.2.5}$$

é uma função que depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares.

A energia total para núcleos fixos deve incluir também a constante de repulsão nuclear, ou seja,

$$E_{total} = E_{elet} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \tag{2.2.6}$$

As equações de (2.2.3) a (2.2.6) constituem o problema eletrônico e o nosso objetivo é resolvê-las.

## 2.2.2 PRINCÍPIO DA EXCLUSÃO DE PAULI

A equação (2.2.3) nos dá o Hamiltoniano eletrônico, que depende unicamente das coordenadas espaciais dos elétrons. Para que possamos obter uma descrição mais completa, devemos especificar também as informações referentes ao spin. Dentro da aproximação não-relativística, introduzimos duas funções de spin, $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, que correspondem, respectivamente, aos dois possíveis estados, spin *up* e spin *down*. Estas funções são definidas de tal forma que são funções completas e ortonormais,

$$\int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = 1 \quad \text{ou} \quad \langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1 \qquad (2.2.7a)$$

e

$$\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\alpha(\alpha)d\omega = 0 \quad \text{ou} \quad \langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0\,. \qquad (2.2.7b)$$

Neste formalismo, descreve-se o elétron em termos das três coordenadas espaciais $\vec{r}(x,y,z)$ e também da coordenada de spin $\omega$. Deste modo, é conveniente definir uma coordenada que abrange todas as outras quatro

$$\vec{x} = \{\vec{r}, \omega\}\,. \qquad (2.2.8)$$

Assim, a função de onda para um sistema com *N* elétrons é escrita como $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, ..., \vec{x}_N)$.

O princípio da exclusão de Pauli ou princípio da antissimetria diz que a função de onda de muitos elétrons deve ser antissimétrica quando trocamos as coordenadas $\vec{x}$ de quaisquer dois elétrons

$$\Psi(\vec{x}_1, ..., \vec{x}_a, ..., \vec{x}_b ..., \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, ..., \vec{x}_b, ..., \vec{x}_a, ..., \vec{x}_N)\,. \qquad (2.2.9)$$

O princípio da antissimetria é obtido quando escrevemos a função de onda em termos de um determinante de Slater.

### 2.2.3 DETERMINANTE DE SLATER

Consideremos um sistema com dois elétrons ocupando os spin-orbitais moleculares[f] $\chi_1$ e $\chi_2$. A função de onda que descreve este sistema é

$$\Psi_{12}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)\,. \tag{2.2.10a}$$

Se trocarmos os elétrons de posição, temos

$$\Psi_{21}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \chi_1(\vec{x}_2)\chi_1(\vec{x}_1)\,. \tag{2.2.10b}$$

Como ela deve ser antissimétrica, a função de onda normalizada para este sistema será

$$\Psi_0(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2)\chi_2(\vec{x}_1)]\,, \tag{2.2.11}$$

onde o termo $1/\sqrt{2}$ é o fator de normalização. Esta expressão pode ser escrita sob a forma de um determinante

$$\left|\Psi_0\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\chi_1(\vec{x}_1) & \chi_1(\vec{x}_2)\\ \chi_2(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_2)\end{vmatrix}, \tag{2.2.12}$$

que é chamado de determinante de Slater. Se tivermos um sistema com *N* elétrons,

$$\left|\Psi_0\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\chi_1(\vec{x}_1) & \chi_1(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_1(\vec{x}_N)\\ \chi_2(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_2(\vec{x}_N)\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \chi_N(\vec{x}_1) & \chi_N(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N)\end{vmatrix}. \tag{2.2.13}$$

### 2.2.4 OPERADORES E ELEMENTOS DE MATRIZ

O Hamiltoniano de um sistema molecular de dois elétrons é dado por

$$H = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}\right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{2A}}\right) + \frac{1}{r_{12}} = h(1) + h(2) + r_{12}^{-1}\,, \tag{2.2.14}$$

[f] Spin-orbital molecular [ $\chi(\vec{x})$ ]: função de onda de um elétron que descreve sua distribuição espacial e seu estado de spin. $\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r})\alpha(\omega)$ ou $\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r})\beta(\omega)$.

onde $h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$ é o operador do 1º elétron, $h(2) = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{2A}}$ é o operador do 2º elétron e $r_{12}^{-1}$ é o operador de dois elétrons.

Para simplificar definiremos,

$$\hat{\theta}_1 = h(1) + h(2) \tag{2.2.15a}$$

e

$$\hat{\theta}_2 = r_{12}^{-1}, \tag{2.2.15b}$$

onde a equação (2.2.15a) inclui todos os operadores de um elétron e a equação (2.2.15b) o operador de dois elétrons.

Para obtermos a matriz de operadores, devemos fazer o cálculo das integrais $\langle \Psi_0 | \hat{\theta}_1 | \Psi_0 \rangle$ e $\langle \Psi_0 | \hat{\theta}_2 | \Psi_0 \rangle$. Substituindo o valor de $|\Psi_0\rangle$ da equação (2.2.12) e calculando as integrais para um elétron [2,3], obtemos

$$\langle \Psi_0 | h(1) | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | h(2) | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2}\left( \int dV_1 \chi_1^*(\vec{x}_1) h(1) \chi_1(\vec{x}_1) + \int dV_1 \chi_2^*(\vec{x}_1) h(1) \chi_2(\vec{x}_1) \right), \tag{2.2.16}$$

pois os spin-orbitais são ortonormais e os elétrons são indistinguíveis, ou seja, $\vec{x}_1 = \vec{x}_2$. Deste modo, o operador de um elétron pode ser escrito como

$$\langle \Psi_0 | \hat{\theta}_1 | \Psi_0 \rangle = \int dV_1 \chi_1^*(\vec{x}_1) h(1) \chi_1(\vec{x}_1) + \int dV_1 \chi_2^*(\vec{x}_1) h(1) \chi_2(\vec{x}_1). \tag{2.2.17}$$

Introduziremos a seguinte a notação para as integrais de um elétron que envolve spin-orbitais:

$$\langle p | h | q \rangle = \langle \chi_p | h | \chi_q \rangle = \int dV_1 \chi_p^*(\vec{x}_1) h(1) \chi_q(\vec{x}_1). \tag{2.2.18}$$

Deste modo que

$$\langle \Psi_0 | \hat{\theta}_1 | \Psi_0 \rangle = \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle. \tag{2.2.19}$$

Para as integrais de dois elétrons [2,3] temos

$$\left\langle \Psi_0 \left| \hat{\theta}_2 \right| \Psi_0 \right\rangle = \iint dV_1 dV_2 \chi_1^*(\vec{x}_1)\chi_2^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) -$$

$$\iint dV_1 dV_2 \chi_1^*(\vec{x}_1)\chi_2^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_2(\vec{x}_1)\chi_1(\vec{x}_2) . \qquad (2.2.20)$$

Para simplificar, introduziremos a seguinte notação:

$$\left\langle pq \left| rs \right\rangle = \left\langle \chi_p \chi_q \left| \chi_r \chi_s \right\rangle = \iint dV_1 dV_2 \chi_p^*(\vec{x}_1)\chi_q^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_r(\vec{x}_1)\chi_s(\vec{x}_2) . \qquad (2.2.21)$$

Deste modo

$$\left\langle \Psi_0 \left| \hat{\theta}_2 \right| \Psi_0 \right\rangle = \left\langle 12 \middle| 12 \right\rangle - \left\langle 12 \middle| 21 \right\rangle , \qquad (2.2.22)$$

onde o primeiro termo é chamado termo de Coulomb e o segundo é o termo de troca.

Sendo assim, a energia do estado fundamental para um sistema de dois elétrons fica resumida a

$$E_0^{HF} = \left\langle 1 \middle| h \middle| 1 \right\rangle + \left\langle 2 \middle| h \middle| 2 \right\rangle + \left\langle 12 \middle| 12 \right\rangle - \left\langle 12 \middle| 21 \right\rangle . \qquad (2.2.23)$$

Se for um sistema de *N* elétrons, as integrais são escritas em termos de somatórios

$$\left\langle \Psi_0 \left| \hat{\theta}_1 \right| \Psi_0 \right\rangle = \sum_{p=1}^{N} \left\langle p \middle| h \middle| p \right\rangle \qquad (2.2.24a)$$

e

$$\left\langle \Psi_0 \left| \hat{\theta}_2 \right| \Psi_0 \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{N} \sum_{q=1}^{N} \left\langle pq \middle| pq \right\rangle - \left\langle pq \middle| qp \right\rangle \equiv \frac{1}{2} \sum_{p,q} \left\langle pq \middle\| pq \right\rangle . \qquad (2.2.24b)$$

Assim, a energia do estado fundamental é escrita como

$$E_0^{HF} = \left\langle \Psi_0 \left| H \right| \Psi_0 \right\rangle = \sum_{p=1}^{N} \left\langle p \middle| h \middle| p \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{p,q} \left\langle pq \middle\| pq \right\rangle . \qquad (2.2.25)$$

### 2.2.5 A EQUAÇÃO DE HARTREE-FOCK

Para obtermos a equação de Hartree-Fock, usaremos o *teorema variacional*. Este teorema afirma que se conhecermos a função de onda que satisfaz as condições de contorno para um

determinado problema de interesse, obtemos o valor esperado do operador Hamiltoniano como um limite superior para a energia exata do estado fundamental [3],

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_{exata} . \tag{2.2.26}$$

Se a função de onda for a solução exata para o Hamiltoniano *H*, então o valor obtido pela equação (2.2.26) será igual à energia exata do sistema.

O método consiste em minimizar a expressão da energia descrita por (2.2.25). Esta energia é um funcional dos spin-orbitais moleculares. Sua minimização é feita a partir da definição do funcional

$$L[\chi] = E[\chi] - \sum_{p,q} \varepsilon_{pq} \left( \langle p | q \rangle - \delta_{pq} \right), \tag{2.2.27}$$

onde $\varepsilon_{pq}$ são os multiplicadores de Lagrange e o termo entre parênteses é que garante que os spin-orbitais moleculares permaneçam ortonormais [3].

Para desenvolvermos o método, devemos primeiramente impor que *L* seja real. Em seguida supor que cada um dos spin-orbitais sofram um pequena variação $\delta\chi$, o que acarreta uma variação $\delta L$ no funcional *L* e, finalmente, para que *L* seja mínimo, devemos tomar $\delta L = 0$. Feito isto, obtém-se [3]

$$f(1)\chi_p(1) = \sum_q \varepsilon_{pq} \chi_q(1), \tag{2.2.28}$$

onde $f(1) \equiv f(\vec{x}_1)$ é chamado operador de Fock e é dado por

$$f(1) = h(1) + \sum_q \left[ J_q(1) - K_q(1) \right]. \tag{2.2.29}$$

Na equação acima, os termos entre colchetes são chamados, respectivamente, de operadores de Coulomb e de troca, e são escritos como

$$J_q(1)\chi_p(1) = \left\langle \chi_q(2) \left| r_{12}^{-1} \right| \chi_q(2) \right\rangle \chi_p(1) \tag{2.2.30a}$$

e

$$K_q(1)\chi_p(1) = \left\langle \chi_q(2) \left| r_{12}^{-1} \right| \chi_p(2) \right\rangle \chi_q(1). \tag{2.2.30b}$$

Temos que a equação (2.2.28) não é uma equação de autovalor canônica. Para transformá-la numa equação deste tipo, basta diagonalizar a matriz $\varepsilon$ através de uma transformação unitária, sendo que, para isto, devemos definir um novo conjunto de spin-orbitais $\{\chi_p^{'}\}$, dados por

$$\chi_p^{'} = \sum_c \chi_c U_{cp} \,, \tag{2.2.31}$$

onde $U_{cp}$ representa um elemento de uma matriz unitária $U$.

Feito isto, obtemos a chamada equação canônica de Hartree-Fock

$$f(1)\chi_p(1) = \varepsilon_p \chi_p(1). \tag{2.2.32}$$

Atentemos para o fato de que o operador de Fock depende da solução da equação (2.2.32) e que, para cada spin-orbital, existe uma solução que depende de todos os outros spin-orbitais. Deste modo, as equações devem ser resolvidas de forma autoconsistente, através de soluções iterativas.

### 2.2.6 EQUAÇÃO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN

A equação (2.2.32) nos fornece um meio para calcularmos a energia. Quando lidamos com sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, ela é resolvida numericamente. Porém, quando lidamos com sistemas maiores, este cálculo torna-se inviável. É neste ponto que entra a proposta de Roothaan: expandir os orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções base conhecidas [4], ou seja,

$$\phi_p(\vec{r}) = \sum_{v=1}^{k} C_{vp} g_v(\vec{r}), \tag{2.2.33}$$

onde $g_v(\vec{r})$ são as funções base conhecidas, $k$ é o número de funções do conjunto e $C_{vp}$ são os coeficientes que devemos determinar.

Se substituirmos a expansão (2.2.33) na equação canônica de Hartree-Fock, obtemos

$$f(1)\sum_{v} C_{vp} g_v(1) = \varepsilon_p \sum_{v} C_{vp} g_v(1). \tag{2.2.34}$$

Definindo as matrizes de superposição e de Fock, respectivamente, como

$$S_{\mu v} = \left\langle g_\mu(1) \middle| g_v(1) \right\rangle \tag{2.2.35}$$

e

$$F_{\mu v} = \left\langle g_\mu(1) \middle| f(1) \middle| g_v(1) \right\rangle, \tag{2.2.36}$$

multiplicando a equação (2.2.34) por $g_\mu^*(1)$ e integrando temos

$$\sum_{v} F_{\mu v} C_{vp} = \varepsilon_p \sum_{v} S_{\mu v} C_{vp}, \tag{2.2.37}$$

que, na forma matricial, pode ser escrita como

$$\boldsymbol{FC} = \boldsymbol{SC\varepsilon}. \tag{2.2.38}$$

Esta equação é conhecida como equação Hartree-Fock-Roothaan, onde $\varepsilon$ é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais.

Novamente encontramos uma equação que não se apresenta sob a forma canônica. Outro problema que nos deparamos é que o conjunto de funções base utilizado não é ortogonal, de forma que a matriz *S* não é diagonal. Ambos os problemas são solucionados expandindo-se os orbitais moleculares em termos de um novo conjunto de funções base conhecidas, tal que

$$\phi_p(\vec{r}) = \sum_{v=1}^{k} C'_{vp} g'_v(\vec{r}), \tag{2.2.39}$$

onde as funções base com linha são combinações das funções base sem linha.

Com esta expansão, podemos mostrar que a equação de Hartree-Fock-Roothaan assume a forma canônica [3]

$$\boldsymbol{F'C'} = \boldsymbol{C'\varepsilon}, \tag{2.2.40}$$

onde ***F'*** é a matriz de Fock transformada. Vale ressaltar que esta equação também deve ser resolvida de forma autoconsistente, pois a matriz de Fock ***F*** depende da matriz ***C*** e, consequentemente, ***F'*** depende de ***C'***.

## 2.3 FUNÇÕES BASE

Através da solução exata da equação de Schrödinger para átomos de um elétron, obtêm-se as chamadas funções hidrogenóides [5], que podem ser representadas em coordenadas polares por

$$\chi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi), \tag{2.3.1}$$

onde $Y_{lm}(\theta,\phi)$ são os harmônicos esféricos e $R_{nl}(r)$ representa a parte radial dada por

$$R_{nl}(r) = r^{l}\exp\left(-\frac{Zr}{n}\right)L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right), \tag{2.3.2}$$

onde $L$ são os polinômios de Laguerre, $n$ e $l$ são os números quânticos e $Z$ representa a carga nuclear. Estas funções são a primeira escolha de base utilizada em cálculos quânticos. Contudo, do ponto de vista computacional, elas introduzem grandes dificuldades nos cálculos das integrais de energia.

Em 1930, Slater propôs uma modelo muito similar às funções hidrogenóides: os orbitais tipo Slater (STO). Esses orbitais se diferenciavam das primeiras por uma mudança na parte radial da função e pelo fato de serem ortogonais [6]. Apesar de fornecerem uma melhor representação para os orbitais atômicos, os STO's dificultam o cálculo das integrais de dois elétrons.

Em 1950, Boys introduziu as funções tipo Gaussianas (GTO), que permitem a obtenção de soluções analíticas para as integrais de energia. Estas funções, expressas em coordenadas cartesianas

$$g(r,\alpha) = Nx^{l}y^{m}z^{n}e^{-\alpha r^{2}}, \tag{2.3.3}$$

são as mais utilizadas em cálculos *ab initio*. Na equação (2.3.3), $N$ é uma constante de normalização, $\alpha$ é um expoente associado ao orbital, $x$, $y$ e $z$ são as coordenadas cartesianas e $l$, $m$ e $n$ são os números inteiros que definem o tipo da função Gaussiana. Uma função é do tipo $s$ quando $l+m+n=0$, é do tipo $p$ quando $l+m+n=1$, é do tipo $d$ quando $l+m+n=2$ e assim sucessivamente.

Contudo, as GTO's não oferecem uma boa representação para os orbitais moleculares, de modo que, para uma representação mais precisa, utiliza-se uma combinação linear de várias Gaussianas primitivas (GP). No conjunto 6-31G, os orbitais atômicos das camadas internas são representados por uma função base que é obtida a partir da combinação linear de seis GP e os orbitais atômicos da camada de valência são descritos por duas funções base: uma obtida da combinação linear de três GP e uma Gaussiana não contraída.

## 2.4 ENERGIA DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

No método de Hartree-Fock utilizamos a chamada aproximação de campo médio, ou seja, ele faz a descrição média da interação de cada elétron com todos os demais, de modo que a energia associada à interação instantânea não é computada. Esta energia, chamada de correlação eletrônica é definida por

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}\,, \tag{2.4.1}$$

e pode ser calculada através de métodos perturbativos.

### 2.4.1 TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE RAYLEIGH – SCHRÖDINGER

A ideia básica deste método é dividir o Hamiltoniano $H$ em duas partes

$$H = H^{(0)} + \lambda V\,, \tag{2.4.2}$$

onde o primeiro termo é o Hamiltoniano não-perturbado e o segundo é chamado de perturbação [2,3,6].

Estamos partindo do pressuposto de que o Hamiltoniano $H$, que é independente do tempo, descreve um determinado sistema cuja equação de Schrödinger

$$H\left|\Psi_n\right\rangle = E_n\left|\Psi_n\right\rangle, \tag{2.4.3}$$

somos incapazes de resolver, e que o Hamiltoniano $H^{(0)}$, quando aplicado em funções de onda não-perturbadas, possua solução conhecida, ou seja,

$$H^{(0)}\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}. \tag{2.4.4}$$

O próximo passo é expandir a função de onda $\psi_n$ e a energia $E_n$ em série de Taylor. Deste modo obtemos

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \cdots + \lambda^n\Psi_n^{(n)} \tag{2.4.5}$$

e

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots + \lambda^n E_n^{(n)}, \tag{2.4.6}$$

onde $\Psi_n^i$ e $E_n^i$ representam as correções de ordem *i* na função de onda e na energia, respectivamente. Para $i = 0$ temos os estados não-perturbados.

É importante ressaltar que assumimos que o estado não-perturbado é também não degenerado e que as autofunções não-perturbadas são ortonormais

$$\left\langle \Psi_p^{(0)} \middle| \Psi_q^{(0)} \right\rangle = \delta_{pq}. \tag{2.4.7}$$

Para obtermos as correções, substituímos as equações (2.4.2), (2.4.5) e (2.4.6) em (2.4.3) e igualamos os termos que possuem a mesma ordem de $\lambda$. Com isto, obtemos

$$E_n^{(1)} = \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| V \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle, \tag{2.4.8a}$$

$$E_n^{(2)} = \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| V - E_n^{(1)} \middle| \Psi_n^{(1)} \right\rangle, \tag{2.4.8b}$$

$$E_n^{(3)} = \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| V - E_n^{(1)} \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle - E_n^{(2)} \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| \Psi_n^{(1)} \right\rangle, \tag{2.4.8c}$$

$$\vdots$$

$$E_n^{(i)} = \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| V - E_n^{(1)} \middle| \Psi_n^{(i-1)} \right\rangle - E_n^{(2)} \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| \Psi_n^{(i-2)} \right\rangle - \cdots - E_n^{(i-1)} \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| \Psi_n^{(1)} \right\rangle, \tag{2.4.8d}$$

que representam as correções da energia desde a primeira até a ordem *i*.

Note que, exceto a correção de primeira ordem, todas as outras correções dependem de estados perturbados da função de onda e de correções anteriores da energia. Para que todas as

correções fiquem em função das autofunções e autovalores de $H^{(0)}$ (que é o que geralmente se conhece), necessitaremos expandir $\Psi$ em termos de funções $\Psi_m^{(0)}$

$$\Psi_n^{(i)} = \sum_m C_m^{(i)} \Psi_m^{(0)} . \tag{2.4.9}$$

Substituindo (2.4.9) nas equações (2.4.8) obtemos

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_m \frac{\left\langle \Psi_m^{(0)} \middle| V \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} . \tag{2.4.10}$$

Usando (2.4.10) em (2.4.8c) chegamos em

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \left\langle \Psi_m^{(0)} \middle| V \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} , \tag{2.4.11}$$

que é a correção de segunda ordem da energia dependendo apenas de estados não-perturbados. A obtenção da correção para ordens mais elevadas segue o mesmo raciocínio e não será apresentada aqui, já que os cálculos realizados neste trabalho utilizam somente a aproximação de segunda ordem.

### 2.4.2 TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE MØLLER-PLESSET

A teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger nos fornece expressões gerais para correções nas funções de onda e na energia. Agora vamos utilizar estas expressões para o caso de um sistema atômico ou molecular com o objetivo de se obter a energia de correlação eletrônica.

Primeiramente, devemos definir o Hamiltoniano não-perturbado. A escolha conhecida como partição de Møller-Plesset [7] é

$$H^{(0)} = \sum_{a=1}^{N} f(a), \tag{2.4.12}$$

onde $f(a)$ é o operador de Fock, definido na equação (2.2.29), e *a* representa todos os elétrons do sistema. A teoria de perturbação obtida a partir desta escolha é conhecida como teoria de

perturbação de muitos corpos (MBPT, na sigla em inglês) ou teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP).

A partir da equação (2.4.2), fazendo $\lambda = 1$, temos a definição de perturbação [6]

$$V = H - H^{(0)} = \sum_{a} h(a) + \sum_{a<b} r_{ab}^{-1} - \sum_{a=1}^{N} f(a), \tag{2.4.13}$$

onde *H* representa o Hamiltoniano do sistema.

Deste modo, pode-se mostrar [3] que a energia Hartree-Fock é calculada pela expressão

$$E_{HF} = \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| H^{(0)} + V \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}, \tag{2.4.14}$$

de tal forma que a energia obtida é a soma da energia não-perturbada e a correção de primeira ordem.

Para incluir a correção de segunda ordem devemos utilizar o conceito de determinantes substituídos ou excitados. Estes determinantes são construídos substituindo um ou mais spin-orbitais ocupados por spin-orbitais virtuais ou desocupados. A idéia é obter correções perturbativas na energia e na função de onda para um sistema de muitos elétrons a partir destes determinantes. É importante ressaltar que os determinantes substituídos, assim como o determinante HF, são também autofunções do Hamiltoniano não-perturbado $H^{(0)}$.

Para obter as correções, o Hamiltoniano é separado em termos de um e dois elétrons e em seguida são calculados os elementos das matrizes

$$\left\langle \Psi \middle| O_1 \middle| \widetilde{\Psi} \right\rangle \tag{2.4.15}$$

e

$$\left\langle \Psi \middle| O_2 \middle| \widetilde{\Psi} \right\rangle, \tag{2.4.16}$$

onde $\Psi$ representa o determinante HF, $\widetilde{\Psi}$ os determinantes substituídos, $O_1$ e $O_2$ representam os operadores de um e dois elétrons, respectivamente.

Fazendo o cálculo das matrizes e aplicando as regras de Condom-Slater [3], pode-se mostrar que as contribuições das substituições simples (troca de um spin-orbital ocupado por um

virtual), triplas (troca de três spin-orbitais) ou de ordens mais altas serão nulas, de modo que somente os determinantes duplamente substituídos contribuirão para a correção da energia em segunda ordem. Sendo assim, a correção fica reduzida a [6]

$$E_n^{(2)} = \sum_{p<q} \sum_{r<s} \frac{\left| \langle pq \| rs \rangle \right|^2}{\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_r - \varepsilon_s}, \tag{2.4.17}$$

onde $p$ e $q$ são os orbitais ocupados e $r$ e $s$ são os orbitais virtuais.

O método que utilizaremos para os nossos cálculos será o MP2, onde as correções incluídas são somente as de segunda ordem. Este tratamento é o de mais baixa ordem em MBPT, visto que a correção de primeira ordem apenas recupera a energia HF [equação (2.4.14)]. Deste modo, a energia no nível MP2 é dada por

$$E_{MBPT(2)} = E_{HF} + E_n^{(2)}. \tag{2.4.18}$$

## 2.5 TRATAMENTO DO SOLVENTE

O estudo das propriedades de uma molécula pode ser feito considerando-a isolada, quanto inserindo-a em um meio, que em geral é um líquido. Esta escolha não é feita por acaso, pois é nos líquidos que ocorrem grande parte dos processos e reações químicas responsáveis pela existência da vida e uma boa parte destas reações simplesmente não ocorre se as moléculas estiverem isoladas de um meio aquoso [3,8].

O tratamento do meio líquido pode ser feito utilizando modelos discretos, que são baseados na descrição atomística do solvente, ou através dos modelos contínuos, onde o solvente é tido como um dielétrico caracterizado por seus parâmetros macroscópicos.

### 2.5.1 MODELOS DISCRETOS

Nos modelos discretos, o solvente é tratado de maneira explícita, ou seja, é necessário conhecer a posição de cada uma das moléculas do sistema, o que fornece um grande número de informações. Outro fator que dificulta o estudo do solvente utilizando este modelo é que as posições das moléculas se alteram de acordo com a dinâmica do sistema. Deste modo, torna-se necessário considerar a natureza estatística do líquido.

A utilização destes modelos só foi possível a partir da criação e do desenvolvimento da simulação computacional. Tendo em mãos as muitas possíveis configurações de um determinado sistema, calculam-se as propriedades do líquido através da média sobre estas configurações. Contudo, para fazer a descrição da estrutura eletrônica da molécula, é necessária a utilização de métodos que adotam o Hamiltoniano quântico. Isto só é viável, do ponto de vista computacional, para sistemas pequenos.

Para se minimizar os custos, utiliza-se como alternativa os métodos híbridos, que combinam Mecânica Quântica e Mecânica Molecular (QM/MM). A ideia do método é usar o tratamento quântico apenas na região de interesse, ou seja, onde se encontra o seu objeto de estudo que é, em geral, uma região pequena, e adotar o tratamento clássico no ambiente onde este objeto está imerso [3].

### 2.5.2 MODELOS CONTÍNUOS

Os primeiros trabalhos que tentaram tratar, através de uma análise teórica, as moléculas imersas em meios líquidos datam do início do século passado com as publicações de Born em 1920 [9], de Kirkwood em 1934 [10] e Onsager em 1936 [11]. Estes trabalhos deram origem ao que hoje chamamos de modelos contínuos.

A ideia básica destes modelos é tratar o solvente como um material dielétrico contínuo que é caracterizado pelos seus parâmetros macroscópicos, com especial atenção para a constante dielétrica $\varepsilon$. O soluto, que é a molécula de interesse, é descrito em nível quântico e as interações soluto-solvente são entendidas simplesmente como sendo de origem eletrostática, de modo que a descrição do modelo é feita a partir da solução da equação de Poisson [3,12,13]

$$-\varepsilon\nabla^2 V(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}). \tag{2.5.1}$$

Dentro do solvente de constante dielétrica $\varepsilon$, imagina-se uma cavidade ($\varepsilon = 1$) na qual será inserido o soluto. Deste modo, teremos duas regiões distintas onde a equação de Poisson deverá ser resolvida, dentro e fora da cavidade. Reescrevendo a equação (2.5.1) para as duas regiões descritas, temos

$$-\nabla^2 V(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad \text{dentro da cavidade} \tag{2.5.2}$$

e

$$-\varepsilon\nabla^2 V(\vec{r}) = 0 \qquad \text{fora da cavidade,} \tag{2.5.3}$$

onde $\rho(\vec{r})$ representa a distribuição de cargas, $\varepsilon$ é a constante dielétrica do solvente e $V(\vec{r})$ é a soma dos potenciais gerado pela distribuição de cargas com o potencial de reação que surge devido à interação soluto-solvente. Este potencial de reação é oriundo do processo em que as cargas do soluto polarizam o solvente, que por sua vez dá origem a um campo elétrico que atuará no soluto, aumentando o momento de dipolo. Este campo gerado pelo solvente é conhecido como *campo de reação* e é ele que dará origem ao potencial de interação soluto-solvente. Este campo possui dependência direta com o momento de dipolo do soluto, com a constante dielétrica do solvente e com o tamanho e a forma da cavidade [3,13] que são definidos diferentemente em cada um dos métodos contínuos.

Além das equações (2.5.2) e (2.5.3), temos de incluir as condições para a superfície da cavidade *C*, onde devemos expressar a continuidade do potencial

$$[V] = V_{dentro} - V_{fora} = 0 \qquad \text{em } C, \tag{2.5.4}$$

e a descontinuidade da componente perpendicular do campo elétrico. Esta segunda condição, considerando que a cavidade possui $\varepsilon = 1$ e o meio externo possui uma constante finita e maior que a da cavidade, leva a

$$[\partial V] = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{dentro} - \varepsilon\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{fora} = 0 \qquad \text{em } C, \tag{2.5.5}$$

onde $\vec{n}$ é um vetor que aponta para fora da superfície da cavidade e o campo elétrico é representado pelo gradiente do potencial.

As equações de (2.5.2) a (2.5.5) constituem a base na elaboração dos métodos contínuos para solução do problema eletrostático. Os modelos contínuos se dividem em seis métodos que são agrupados de acordo com suas características comuns: métodos da carga aparente na superfície (ASC), métodos da expansão em multipolos (MPE), métodos que utilizam a aproximação de Born generalizada (GBA), métodos da carga imagem (IMC), métodos de elementos finitos (FEM) e os métodos da diferença finita (FDM) [13]. Neste trabalho, os efeitos de solvente serão incluídos com um modelo contínuo que utiliza a aproximação ASC.

### 2.5.3 MODELO CONTÍNUO POLARIZÁVEL

O Modelo Contínuo Polarizável (PCM) encaixa-se dentro dos métodos da carga aparente na superfície [13]. Nos métodos ASC define-se uma distribuição superficial de carga $\sigma(\vec{r}')$ difundida sobre a superfície da cavidade. É esta distribuição que dará origem ao potencial elétrico oriundo do campo de reação. Se $\sigma(\vec{r}')$ for definida a partir de uma equação eletrostática apropriada, o valor encontrado para o potencial de reação será exato. O potencial é dado por

$$V_\sigma(\vec{r}') = \int_s \frac{\sigma(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^2 r, \tag{2.5.6}$$

onde a integral é calculada sobre toda a superfície da cavidade, representada por *s*.

Em grande parte das formulações de métodos contínuos considera-se todo o meio dielétrico como fonte do potencial de interação. A grande simplificação trazida pelos métodos ASC é justamente reduzir a fonte do potencial de reação a uma limitada distribuição de cargas na superfície da cavidade. Contudo, o cálculo desta integral nem sempre é simples, de modo que na maioria dos casos utiliza-se um procedimento chamado discretização da integral em um número finito de elementos [13,14]. Neste procedimento, divide-se a superfície da cavidade em pedaços suficientemente pequenos para considerar $\sigma(\vec{r}')$ constante (figura 2.1). Deste modo, a integral é transformada em um somatório

$$V_\sigma \approx \sum_i \frac{\sigma(\vec{r}_i')A_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i'|} = \sum_i \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i'|}, \tag{2.5.7}$$

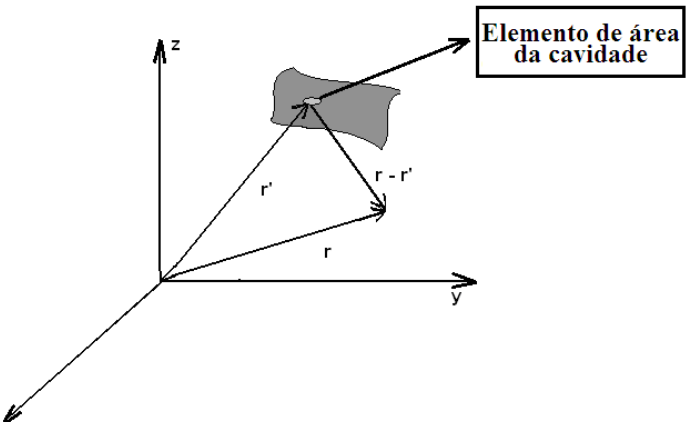



**Figura 2.1: Discretização da área**

onde $A_i$ e $q_i$ representam, respectivamente, a área e a carga de cada elemento da superfície da cavidade.

O PCM é o mais antigo método ASC. Sua versão original foi implementada por Miertŭs e colaboradores [15]. Para realizar a modelagem da cavidade no formato da molécula, este método utiliza o raio de van der Waals acrescido de 20% e pode ser usado para descrever regiões com uma ou várias cavidades, além de permitir descrever solventes puros (com um único $\varepsilon$) ou um conjunto de regiões com diferentes constantes dielétricas (figura 2.2). A razão disto pode ser facilmente verificada se entendermos que o vetor polarização é dado por

$$\vec{P}_i(\vec{r}) = -\frac{\varepsilon_i - 1}{4\pi}\vec{\nabla}V(\vec{r}), \tag{2.5.8}$$

onde $\varepsilon_i$ representa a constante dielétrica da região *i*.

Se imaginarmos a fronteira de duas regiões *i* e *j* com diferentes permissividades, a distribuição de cargas nesta fronteira será

$$\sigma_{ij} = -\left(\vec{P}_j - \vec{P}_i\right)\cdot\vec{n}_{ij}, \tag{2.5.9}$$

que é derivada da definição de densidade de carga de polarização

$$\sigma_p \equiv \vec{P}\cdot\vec{n}, \tag{2.5.10}$$

onde $\vec{n}_{ij}$ é um vetor unitário que aponta do meio *i* paro o meio *j*. Neste trabalho, utilizaremos somente solventes puros, caracterizado por uma única constante dielétrica.

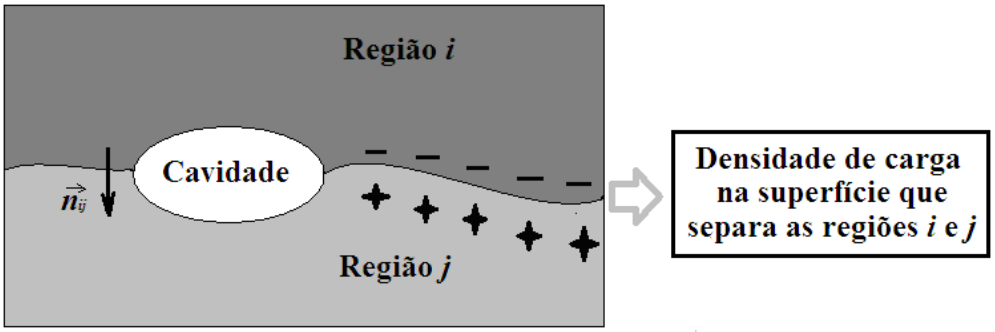



**Figura 2.2: Região com diferentes constantes dielétricas**

Agrupando as equações (2.5.8) e (2.5.9), obtemos a definição básica do PCM

$$\sigma(s) = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon}\frac{\partial}{\partial n}\left(V_M + V_\sigma\right)_{\text{int}}, \tag{2.5.11}$$

onde $V_M$ e $V_\sigma$ representam, respectivamente, o potencial gerado pela distribuição de carga no soluto e o potencial gerado pela polarização do solvente, e o gradiente é tomado na parte interna da superfície.

## 2.6 MÉTODOS DE CAMPO FINITO E PERTURBAÇÃO ACOPLADA DE HARTREE-FOCK

Quando um sistema eletrônico é perturbado por um campo elétrico externo ($\vec{F}$) sua energia é modificada, de modo que ela passa a ser escrita em função do momento de dipolo e das polarizabilidades (linear e não-linear), como foi visto no Capítulo 1 e apresentado na equação (1.1.2). O cálculo destas propriedades elétricas é realizado através da combinação do método numérico de campo finito (FF) com o método analítico da perturbação acoplada de Hartree-Fock (CPHF).

### 2.6.1 MÉTODO DE PERTURBAÇÃO ACOPLADA DE HARTREE-FOCK

O método Hartree-Fock dependente do tempo consiste em um método variacional que pode ser utilizado tanto para o cálculo das polarizabilidades estáticas, quanto dinâmicas.

Quando uma molécula de *N*-elétrons interage com um campo elétrico externo $\vec{F}$ composto por uma parte estática e uma parte oscilante, o Hamiltoniano de interação de dipolo pode ser escrito como

$$H'(r,t) = \mu \cdot F(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} + 1), \tag{2.6.1}$$

de modo que o operador momento de dipolo pode ser expresso como

$$\mu_a = -\sum_{a=1}^{N} q \cdot r_a , \tag{2.6.2}$$

onde *q* é a carga elementar e $r_a$ representa a posição do *a*-ésimo elétron.

Tomemos agora a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\left[ H^0(r) + H'(r,t) - i\frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi(r,t) = 0 , \tag{2.6.3}$$

onde $H^0(r)$ é a parte independente do tempo do Hamiltoniano e pode ser expressa, em unidades atômicas e utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, pela equação (2.2.3). Na equação (2.6.3), $\Psi(r,t)$ representa a função de onda do sistema dependente do tempo. Esta equação é resolvida restringindo-se a função de onda a um único determinante de Slater, ou seja, um produto antissimétrico de *N* orbitais de spin dependentes do tempo.

A seguir é apresentada a forma matricial da equação de Hartree-Fock-Roothaan dependente do tempo

$$\boldsymbol{FC} - i\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{SC} = \boldsymbol{SC}\,\varepsilon\,, \tag{2.6.4}$$

com $\boldsymbol{C}$ representando a matriz dos coeficientes dos orbitais espaciais. Neste caso a condição de ortonormalidade

$$\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{C}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{SC} = 0, \tag{2.6.5}$$

deve ser satisfeita, com o índice *t* sendo usado para indicar a matriz transposta. Na equação (2.6.4), $\boldsymbol{\varepsilon}$ é a matriz dos multiplicadores de Lagrange, $\boldsymbol{F}$ e $\boldsymbol{S}$ representam as matrizes de Fock e de superposição, respectivamente, dadas por

$$\boldsymbol{F} = \tilde{h} + \boldsymbol{B(D)} \tag{2.6.6}$$

e

$$\boldsymbol{S}^{pq}(1) = \left\langle \chi_p(1) \middle| \chi_q(1) \right\rangle, \tag{2.6.7}$$

onde

$$\tilde{h} = \boldsymbol{h} + \frac{1}{2}(\boldsymbol{j} + \boldsymbol{y}) + \sum_r M_r F_r \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} + 1\right), \tag{2.6.8}$$

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}(\boldsymbol{D}) + \boldsymbol{X}(\boldsymbol{D}) \tag{2.6.9}$$

e

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{C}\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}^{\mathrm{t}}\,. \tag{2.6.10}$$

Nas equações acima, $\boldsymbol{h}$ e $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{D})$ fornecem as matrizes integrais de um e dois e elétrons, respectivamente, e $\boldsymbol{D}$ representa a matriz densidade; a matriz $\boldsymbol{M}_r$ descreve as integrais das componentes do momento de dipolo de interação com o campo elétrico $F_r$; $\boldsymbol{j}$ e $\boldsymbol{y}$ coletam as integrais de um elétron envolvendo as interações das cargas nucleares e eletrônicas do soluto com as cargas nucleares e eletrônicas do solvente geradas na superfície da cavidade; $\boldsymbol{X}(\boldsymbol{D})$ fornece as interações com o solvente envolvendo as integrais de dois elétrons; e $\boldsymbol{n}$ é uma matriz diagonal que define o número de ocupação, sendo igual a dois para orbitais ocupados e igual a zero para orbitais virtuais. Observe que para o caso de um sistema isolado, as integrais que computam interações do soluto com o solvente serão nulas.

Se expandirmos $\boldsymbol{F}$, $\boldsymbol{C}$, $\boldsymbol{D}$ e $\varepsilon$ em termos de perturbações externas $\left(\lambda^i, \lambda^j, \lambda^k, ...\right)$, onde *i*, *j*, *k*,... representam a direção do campo elétrico gerador da perturbação, temos

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}_0 + F_i\boldsymbol{F}_i + (2!)^{-1}F_iF_j\boldsymbol{F}_{ij} + (3!)^{-1}F_iF_jF_k\boldsymbol{F}_{ijk} + ..., \tag{2.6.11a}$$

$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{C}_0 + F_i\,\boldsymbol{C}_i + (2!)^{-1}F_iF_j\,\boldsymbol{C}_{ij} + (3!)^{-1}F_iF_jF_k\,\boldsymbol{C}_{ijk} + ..., \tag{2.6.11b}$$

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{D}_0 + F_i\,\boldsymbol{D}_i + (2!)^{-1}F_iF_j\,\boldsymbol{D}_{ij} + (3!)^{-1}F_iF_jF_k\,\boldsymbol{D}_{ijk} + ... \tag{2.6.11c}$$

e

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_0 + F_i\boldsymbol{\varepsilon}_i + (2!)^{-1}F_iF_j\boldsymbol{\varepsilon}_{ij} + (3!)^{-1}F_iF_jF_k\boldsymbol{\varepsilon}_{ijk} + ... . \tag{2.6.11d}$$

A seguir expressaremos as matrizes perturbadas da expansão da matriz de Fock

$$\boldsymbol{F}_i = e^{\pm i\omega t}\boldsymbol{F}_i(\pm\omega) + \boldsymbol{F}_i(0) \tag{2.6.12a}$$

e

$$\boldsymbol{F}_{ij} = e^{\pm 2i\omega t}\boldsymbol{F}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega) + e^{\pm i\omega t}\{\boldsymbol{F}_{ij}(0,\pm\omega) + \boldsymbol{F}_{ij}(\pm\omega,0)\} + \boldsymbol{F}_{ij}(\pm\omega,\mp\omega) + \boldsymbol{F}_{ij}(0,0), \tag{2.6.12b}$$

onde utilizamos, para a parte exponencial do campo elétrico

$$e^{\pm i\omega t} \equiv e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t}. \tag{2.6.13}$$

Expressões semelhantes podem ser obtidas para $\boldsymbol{C}$, $\boldsymbol{D}$ e $\boldsymbol{\varepsilon}$. Podemos expressar equações CPHF de diferentes ordens através da substituição das equações (2.6.11) na equação (2.6.4) e separando os coeficientes com termos exponenciais iguais. Deste modo, obtém-se para ordem zero

$$\boldsymbol{F}_0\boldsymbol{C}_0 = \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_0\,\boldsymbol{\varepsilon}_0\,, \tag{2.6.14a}$$

para primeira ordem

$$\boldsymbol{F}_i(\pm\omega)\boldsymbol{C}_0 + \boldsymbol{F}_0\boldsymbol{C}_i(\pm\omega) \pm \omega\,\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_i(\pm\omega) = \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_i(\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}_0 + \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_0\boldsymbol{\varepsilon}_i(\pm\omega)$$

e

$$\boldsymbol{F}_i(0)\,\boldsymbol{C}_0 + \boldsymbol{F}_0\boldsymbol{C}_i(0) = \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_i\,(0)\boldsymbol{\varepsilon}_0 + \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_0\boldsymbol{\varepsilon}_i(0) \tag{2.6.14b}$$

e para a segunda ordem

$$\boldsymbol{F}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega)\,\boldsymbol{C}_0 + \boldsymbol{F}_i(\pm\omega)\,\boldsymbol{C}_j(\pm\omega) + \boldsymbol{F}_j(\pm\omega)\,\boldsymbol{C}_i(\pm\omega) + \boldsymbol{F}_0\boldsymbol{C}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega) \pm 2\omega\,\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega) =$$

$$\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega)\,\boldsymbol{\varepsilon}_0 + \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_i(\pm\omega)\,\boldsymbol{\varepsilon}_j(\pm\omega) + \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_j(\pm\omega)\,\boldsymbol{\varepsilon}_i(\pm\omega) + \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_0\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega),$$

$$\boldsymbol{F}_{ij}(0,\pm\omega)\,\boldsymbol{C}_0 + \boldsymbol{F}_i(0)\,\boldsymbol{C}_j(\pm\omega) + \boldsymbol{F}_j(\pm\omega)\,\boldsymbol{C}_i(0) + \boldsymbol{F}_0\boldsymbol{C}_{ij}(0,\pm\omega) \pm \omega\,\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_{ij}(0,\pm\omega) =$$

$$\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_{ij}(0,\pm\omega)\,\boldsymbol{\varepsilon}_0 + \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_i(0)\,\boldsymbol{\varepsilon}_j(\pm\omega) + \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_j(\pm\omega)\,\boldsymbol{\varepsilon}_i(0) + \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_0\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}(0,\pm\omega),$$

$$\boldsymbol{F}_{ij}(\pm\omega,\mp\omega)\,\boldsymbol{C}_0 + \boldsymbol{F}_i(\pm\omega)\,\boldsymbol{C}_j(\mp\omega) + \boldsymbol{F}_j(\mp\omega)\,\boldsymbol{C}_i(\pm\omega) + \boldsymbol{F}_0\boldsymbol{C}_{ij}(\pm\omega,\mp\omega) =$$

$$\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_{ij}(\pm\omega,\mp\omega)\,\boldsymbol{\varepsilon}_0 + \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_i(\pm\omega)\,\boldsymbol{\varepsilon}_j(\mp\omega) + \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_j(\mp\omega)\,\boldsymbol{\varepsilon}_i(\pm\omega) + \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_0\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}(\pm\omega,\mp\omega)$$

e

$$\boldsymbol{F}_{ij}(0,0)\,\boldsymbol{C}_0 + \boldsymbol{F}_i(0)\,\boldsymbol{C}_j(0) + \boldsymbol{F}_j(0)\,\boldsymbol{C}_i(0) + \boldsymbol{F}_0\boldsymbol{C}_{ij}(0,0) = \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_{ij}(0,0)\,\boldsymbol{\varepsilon}_0 + \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_i(0)\,\boldsymbol{\varepsilon}_j(0) +$$

$$\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_j(0)\,\boldsymbol{\varepsilon}_i(0) + \boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_0\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}(0,0)\,. \tag{2.6.14c}$$

Expressões para a terceira ordem podem ser encontradas na referência [16].

É conveniente definir uma equação de ortonormalização para cada ordem da expansão, visto que com a utilização de um processo iterativo para a solução das equações CPHF, obtêm-se quantidades intermediárias da condição dada pela equação (2.6.5). Dessa forma, substitui-se a expansão expressa na equação (2.6.11b) na equação (2.6.5) e separam-se os fatores de termos exponenciais diferentes. Com isto, obteve-se para ordem zero

$$\boldsymbol{C}_0^{\mathrm{t}}\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_0 = 1, \tag{2.6.15a}$$

para a primeira ordem

$$\boldsymbol{C}_0^{\mathrm{t}}\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_i\,(\pm\omega) + \boldsymbol{C}_i^{\mathrm{t}}(\mp\omega)\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_0 = 0$$

e

$$\boldsymbol{C}_0^{\mathrm{t}}\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_i(0) + \boldsymbol{C}_i^{\mathrm{t}}(0)\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_0 = 0 \qquad (2.6.15b)$$

e para a segunda ordem

$$\boldsymbol{C}_0^{\mathrm{t}}\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega) + \boldsymbol{C}_i^{\mathrm{t}}(\mp\omega)\boldsymbol{S}_0\,\boldsymbol{C}_j(\pm\omega) + \boldsymbol{C}_j^{\mathrm{t}}(\mp\omega)\boldsymbol{S}_0\,\boldsymbol{C}_i(\pm\omega) + \boldsymbol{C}_{ij}^{\mathrm{t}}(\mp\omega,\mp\omega)\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_0 = 0,$$

$$\boldsymbol{C}_0^{\mathrm{t}}\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_{ij}(0,\pm\omega) + \boldsymbol{C}_i^{\mathrm{t}}(0)\boldsymbol{S}_0\,\boldsymbol{C}_j(\pm\omega) + \boldsymbol{C}_j^{\mathrm{t}}(\mp\omega)\boldsymbol{S}_0\,\boldsymbol{C}_i(0) + \boldsymbol{C}_{ij}^{\mathrm{t}}(0,\mp\omega)\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_0 = 0,$$

$$\boldsymbol{C}_0^{\mathrm{t}}\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_{ij}(\pm\omega,\mp\omega) + \boldsymbol{C}_i^{\mathrm{t}}(\mp\omega)\boldsymbol{S}_0\,\boldsymbol{C}_j(\mp\omega) + \boldsymbol{C}_j^{\mathrm{t}}(\mp\omega)\boldsymbol{S}_0\,\boldsymbol{C}_i(\mp\omega) + \boldsymbol{C}_{ij}^{\mathrm{t}}(\mp\omega,\pm\omega)\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_0 = 0$$

e

$$\boldsymbol{C}_0^{\mathrm{t}}\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_{ij}(0,0) + \boldsymbol{C}_i^{\mathrm{t}}(0)\boldsymbol{S}_0\,\boldsymbol{C}_j(0) + \boldsymbol{C}_j^{\mathrm{t}}(0)\boldsymbol{S}_0\,\boldsymbol{C}_i(0) + \boldsymbol{C}_{ij}^{\mathrm{t}}(0,0)\boldsymbol{S}_0\boldsymbol{C}_0 = 0\,. \qquad (2.6.15c)$$

Fazendo uso da condição de ortonormalidade para ordem zero [equação (2.6.15a)] e tomando a expansão da matriz dos coeficientes $\boldsymbol{C}_i$ em termos dos coeficientes não perturbados $\boldsymbol{C}_0$

$$\boldsymbol{C}_i = \boldsymbol{U}_i\boldsymbol{C}_0\,, \qquad (2.6.16)$$

onde $\boldsymbol{U}_i$ é uma matriz unitária, podemos reescrever as equações (2.6.14b) da seguinte maneira

$$\boldsymbol{\varepsilon}_0\boldsymbol{U}_i(\pm\omega) - \boldsymbol{U}_i(\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}_0 \pm\omega\ \boldsymbol{U}_i(\pm\omega) = -\boldsymbol{Q}_i(\pm\omega) + \boldsymbol{\varepsilon}_i(\pm\omega)$$

e

$$\boldsymbol{\varepsilon}_0\boldsymbol{U}_i(0) - \boldsymbol{U}_i(0)\boldsymbol{\varepsilon}_0 = -\boldsymbol{Q}_i(0) + \boldsymbol{\varepsilon}_i(0)\,, \qquad (2.6.17)$$

onde

$$\boldsymbol{Q}_i = \boldsymbol{C}_0^{\mathrm{t}}\boldsymbol{F}_i\boldsymbol{C}_0\,. \qquad (2.6.18)$$

Os termos não-diagonais da matriz $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ são iguais a zero, de modo que estes termos, na matriz $\boldsymbol{U}_i$, são obtidos das equações (2.6.17)

$$U_i^{rs} = \frac{Q_i^{rs}}{\varepsilon_0^s - \varepsilon_0^r - \zeta}\,, \qquad (2.6.19)$$

onde $\zeta$ representa a frequência de oscilação do campo elétrico e pode assumir os valores $+\omega$, $-\omega$ ou 0. Os termos diagonais da matriz $\boldsymbol{U}_i$ são obtidos através da equação (2.6.15b)

$$U_i^{rs} = 0\,. \qquad (2.6.20)$$

Diante disto, ao substituirmos a equação (2.6.20) na (2.6.17) obtemos os termos diagonais da matriz $\boldsymbol{\varepsilon}_i$

$$\varepsilon_i^{rs} = Q_i^{rs}\,. \tag{2.6.21}$$

Utilizando-se de um procedimento análogo para equações de segunda ordem e fazendo uso da expansão

$$\boldsymbol{C}_{ij} = \boldsymbol{U}_{ij}\boldsymbol{C}_0\,, \tag{2.6.22}$$

pode-se reescrever a equação (2.6.14c) como

$$\boldsymbol{\varepsilon}_0\boldsymbol{U}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega) - \boldsymbol{U}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}_0 \pm 2\omega\,\boldsymbol{U}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega) = -\boldsymbol{Q}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega) - \boldsymbol{Q}_i(\pm\omega)\boldsymbol{U}_j(\pm\omega) -$$

$$\boldsymbol{Q}_j(\pm\omega)\boldsymbol{U}_i(\pm\omega) + \boldsymbol{U}_i(\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}_j(\pm\omega) + \boldsymbol{U}_j(\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}_i(\pm\omega) + \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_0\boldsymbol{U}_{ij}(0,\pm\omega) - \boldsymbol{U}_{ij}(0,\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}_0 \pm \omega\,\boldsymbol{U}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega) = -\boldsymbol{Q}_{ij}(0,\pm\omega) - \boldsymbol{Q}_i(0)\boldsymbol{U}_j(\pm\omega) - \boldsymbol{Q}_j(\pm\omega)\boldsymbol{U}_i(0) +$$

$$\boldsymbol{U}_i(0)\boldsymbol{\varepsilon}_j(\pm\omega) + \boldsymbol{U}_j(\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}_i(0) + \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}(0,\pm\omega)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_0\boldsymbol{U}_{ij}(\pm\omega,\mp\omega) - \boldsymbol{U}_{ij}(\pm\omega,\mp\omega)\boldsymbol{\varepsilon}_0 = -\boldsymbol{Q}_{ij}(\pm\omega,\mp\omega) - \boldsymbol{Q}_i(\pm\omega)\boldsymbol{U}_j(\mp\omega) - \boldsymbol{Q}_j(\mp\omega)\boldsymbol{U}_i(\pm\omega) +$$

$$\boldsymbol{U}_i(\pm\omega)\boldsymbol{\varepsilon}_j((\mp\omega)) + \boldsymbol{U}_j(\mp\omega)\boldsymbol{\varepsilon}_i(\pm\omega) + \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}(\pm\omega,\mp\omega)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_0\boldsymbol{U}_{ij}(0,0) - \boldsymbol{U}_{ij}(0,0)\boldsymbol{\varepsilon}_0 = -\boldsymbol{Q}_{ij}(0,0) - \boldsymbol{Q}_i(0)\boldsymbol{U}_j(0) - \boldsymbol{Q}_j(0)\boldsymbol{U}_i(0) + \boldsymbol{U}_i(0)\boldsymbol{\varepsilon}_j(0) + \boldsymbol{U}_j(0)\boldsymbol{\varepsilon}_i(0) +$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}(0,0)\,, \tag{2.6.23}$$

onde

$$\boldsymbol{Q}_{ij} = \boldsymbol{C}_0^{\mathrm{t}}\boldsymbol{F}_{ij}\boldsymbol{C}_0\,. \tag{2.6.24}$$

Os termos não-diagonais da matriz $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}$ são iguais a zero, de modo que estes termos, na matriz $\boldsymbol{U}_{ij}$, são obtidos da equação (2.6.23)

$$U_{ij}^{rs} = \frac{Q_{ij}^{rs} - T_{ij}^{rs}}{\varepsilon_0^s - \varepsilon_0^r - \zeta}\,, \tag{2.6.25}$$

onde $\zeta$ pode assumir os valores $+\omega$, $-\omega$, $+2\omega$, $-2\omega$ ou 0 e o termo $T_{ij}^{rs}$ é dado por

$$T_{ij}^{rs} = -\sum_t \left(Q_i^{rt}U_j^{ts} - U_j^{rt}Q_i^{ts} + Q_j^{rt}U_i^{ts} - U_i^{st}Q_j^{ts}\right). \tag{2.6.26}$$

Os termos diagonais das matrizes $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}$ e $\boldsymbol{U}_{ij}$ são dados, respectivamente, pelas expressões

$$\varepsilon_{ij}^{rs} = Q_{ij}^{rs} + \sum_t \left(Q_i^{rt}U_j^{ts} + Q_j^{rt}U_i^{ts}\right) - \frac{\varepsilon_0^r - \varepsilon_0^s}{2}\sum_t \left(U_i^{rt}U_j^{ts} + U_j^{rt}U_i^{ts}\right) \tag{2.6.27}$$

e

$$U_{ij}^{rs} = \frac{1}{2}\sum_{t}\left(U_i^{rt}U_j^{ts} + U_j^{rt}U_i^{ts}\right). \tag{2.6.28}$$

Fazendo a substituição da equação (2.6.11b) na equação (2.6.10) e separando os termos de ordens iguais, obtemos as equações para a matriz densidade. Para ordem zero

$$\boldsymbol{D}_0 = \boldsymbol{C}_0\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_0^{\,t}, \tag{2.6.29a}$$

para primeira ordem

$$\boldsymbol{D}_i(\pm\omega) = \boldsymbol{C}_i(\pm\omega)\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_0^{\,t} + \boldsymbol{C}_0\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_i^{t}(\pm\omega)$$

e

$$\boldsymbol{D}_i(0) = \boldsymbol{C}_i(0)\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_0^{\,t} + \boldsymbol{C}_0\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_i^{t}(0) \tag{2.6.29b}$$

e para a segunda ordem

$$\boldsymbol{D}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega) = \boldsymbol{C}_{ij}(\pm\omega,\pm\omega)\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_0^{\,t} + \boldsymbol{C}_i(\pm\omega)\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_j^{t}(\mp\omega) + \boldsymbol{C}_j(\pm\omega)\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_i^{t}(\mp\omega) + \boldsymbol{C}_0\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_{ij}^{\,t}(\mp\omega,\mp\omega),$$

$$\boldsymbol{D}_{ij}(0,\pm\omega) = \boldsymbol{C}_{ij}(0,\pm\omega)\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_0^{\,t} + \boldsymbol{C}_i(0)\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_j^{t}(\mp\omega) + \boldsymbol{C}_j(\pm\omega)\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_i^{t}(0) + \boldsymbol{C}_0\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_{ij}^{\,t}(0,\mp\omega),$$

$$\boldsymbol{D}_{ij}(\pm\omega,\mp\omega) = \boldsymbol{C}_{ij}(\pm\omega,\mp\omega)\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_0^{\,t} + \boldsymbol{C}_i(\pm\omega)\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_j^{t}(\pm\omega) + \boldsymbol{C}_j(\mp\omega)\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_i^{t}(\mp\omega) + \boldsymbol{C}_0\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_{ij}^{\,t}(\mp\omega,\pm\omega)$$

e

$$\boldsymbol{D}_{ij}(0,0) = \boldsymbol{C}_{ij}(0,0)\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_0^{\,t} + \boldsymbol{C}_i(0)\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_j^{t}(0) + \boldsymbol{C}_j(0)\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_i^{t}(0) + \boldsymbol{C}_0\boldsymbol{n}\boldsymbol{C}_{ij}^{\,t}(0,0). \tag{2.6.29c}$$

Através das matrizes densidade, as polarizabilidades (linear e não-linear) podem ser calculadas utilizando a matriz de momento de dipolo elétrico definida a seguir

$$\boldsymbol{M}_i^{st} = -\langle\chi_s(1)|q\cdot r_i|\chi_t(1)\rangle, \tag{2.6.30}$$

onde $r_i = (x,y,z)$.

Se tomarmos a primeira derivada da energia de um sistema eletrônico perturbado por campo elétrico externo, expressa pela equação (1.1.2), obtemos uma componente do momento de dipolo total. Deste modo

$$p_i = \frac{\partial E(\vec{F})}{\partial F_i} = -\sum_i \mu_i - (2!)^{-1}\sum_{ij}\alpha_{ij}F_j - (3!)^{-1}\sum_{ijk}\beta_{ijk}F_jF_k - (4!)^{-1}\sum_{ijkl}\gamma_{ijkl}F_jF_kF_l - \ldots\ . \tag{2.6.31}$$

Da mecânica quântica, temos que a componente do momento de dipolo total é definida como

$$p_i = \langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial F_i} | \Psi \rangle , \tag{2.6.32}$$

onde $H$ representa a soma do Hamiltoniano independente do tempo com a perturbação externa dados, respectivamente, pelas equações (2.2.3) e (2.6.1). Substituindo estas equações na equação (2.6.32) temos que

$$\frac{\partial H}{\partial F_i} = -\sum_a^N (q \cdot r_a). \tag{2.6.33}$$

Agora, se substituirmos a equação (2.6.33) na equação que define a componente do momento de dipolo e escrevermos a função de onda molecular em termos dos coeficientes dos orbitais moleculares e matrizes das funções base na equação (2.6.10), ficaremos com

$$p_i = Tr\,[\boldsymbol{M}_i \boldsymbol{D}] , \tag{2.6.34}$$

onde $\boldsymbol{M}_i = (\partial H / \partial F_i)$ e $Tr(A) = \sum_n A_{nn}$. Se substituirmos a expansão (2.6.14c) na equação (2.6.34) chegamos a

$$p_i = Tr[\boldsymbol{M}_i \boldsymbol{D}_0] + Tr[\boldsymbol{M}_i \boldsymbol{D}_j] F_j + (2!)^{-1} Tr[\boldsymbol{M}_i \boldsymbol{D}_{jk}] F_j F_k + (3!)^{-1} Tr[\boldsymbol{M}_i \boldsymbol{D}_{jkl}] F_j F_k F_l + \ldots , \tag{2.6.35}$$

que, comparada a equação (2.6.31), nos fornece expressões para o momento de dipolo e para as polarizabilidades linear e não-linear

$$\mu_i = -Tr\,[\boldsymbol{M}_i \boldsymbol{D}_0] , \tag{2.6.36a}$$

$$\alpha_{ij} = -Tr\,[\boldsymbol{M}_i \boldsymbol{D}_j] , \tag{2.6.36b}$$

e

$$\beta_{ijk} = -Tr\,[\boldsymbol{M}_i \boldsymbol{D}_{jk}] . \tag{2.6.36c}$$

Deste modo, para a primeira hiperpolarizabilidade estática temos

$$\beta_{abc}(0,0,0) = -Tr\,[\boldsymbol{M}_i(0) \boldsymbol{D}_{jk}(0,0)] , \tag{2.6.37}$$

e para a geração de segundo harmônico (*SHG*),

$$\beta_{abc}(\mp 2\omega, \pm\omega, \pm\omega) = -Tr\,[\boldsymbol{M}_i(\mp 2\omega) \boldsymbol{D}_{jk}(\pm\omega, \pm\omega)] . \tag{2.6.38}$$

A metodologia aqui apresentada foi utilizada para o cálculo das propriedades elétricas dos compostos investigados neste trabalho. É importante ressaltar que todas as propriedades foram calculadas através da aplicação de campos estáticos, de modo a podermos desprezar as partes dinâmicas das expressões. Toda metodologia, implementada no programa GAUSSIAN 03, é resolvida através de um processo iterativo, até que os resultados atinjam a autoconsistência.

### 2.6.2 MÉTODO DO CAMPO FINITO

Este método consiste em obter a energia total a partir da aplicação de diferentes valores de campo elétrico estático em diferentes orientações. Deste modo, se aplicarmos campos de intensidade $\vec{F}$ e $2\vec{F}$ nos dois sentidos da direção $x$, temos

$$E(F_x) = E_0 - \mu_x F_x - \frac{1}{2}\alpha_{xx}F_x^2 - \frac{1}{6}\beta_{xxx}F_x^3 - \frac{1}{24}\gamma_{xxxx}F_x^4 \ldots, \tag{2.6.39a}$$

$$E(-F_x) = E_0 + \mu_x F_x - \frac{1}{2}\alpha_{xx}F_x^2 + \frac{1}{6}\beta_{xxx}F_x^3 - \frac{1}{24}\gamma_{xxxx}F_x^4 \ldots, \tag{2.6.39b}$$

$$E(2F_x) = 2E_0 - 2\mu_x F_x - 2\alpha_{xx}F_x^2 - \frac{4}{3}\beta_{xxx}F_x^3 - \frac{8}{12}\gamma_{xxxx}F_x^4 \ldots \tag{2.6.39c}$$

e

$$E(-2F_x) = -2E_0 + 2\mu_x F_x - 2\alpha_{xx}F_x^2 + \frac{4}{3}\beta_{xxx}F_x^3 - \frac{8}{12}\gamma_{xxxx}F_x^4 \ldots . \tag{2.6.39d}$$

Resolvendo o sistema envolvendo as equações (2.6.39) é possível obter expressões para os coeficientes da equação (1.1.2). Assim, o momento de dipolo, a polarizabilidade linear e a primeira hiperpolarizabilidade são dadas, respectivamente, por

$$\mu_x = \frac{8[E(-F_x) - E(F_x)] + E(2F_x) - E(-2F_x)}{12F_x}, \tag{2.6.40}$$

$$\alpha_{xx} = \frac{E(2F_x) + E(-2F_x) + 30E_0 - 16[E(F_x) + E(-F_x)]}{12F_x^2} \tag{2.6.41}$$

e

$$\beta_{xxx} = -\left[\frac{E(2F_x) - E(-2F_x) - 2E(F_x)}{3F_x^3}\right]. \qquad (2.6.42)$$

Não serão apresentadas aqui expressões para a segunda hiperpolarizabilidade, pois este não é o objetivo deste trabalho, mas a referência [17] nos fornece um exemplo do cálculo de algumas componentes de $\gamma$.

Vale ressaltar que estas expressões só oferecerão bons resultados numéricos se fizermos uma boa escolha do valor do campo elétrico, pois campos pouco intensos provocam pequenas alterações no valor da energia [equação (1.1.2)] e campos muito intensos podem provocar deformações excessivas, alterando as características do sistema molecular. O ponto de equilíbrio será obtido a partir da comparação dos resultados expressos pelos métodos FF e CPHF.

## 2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


[1] M. Born e J. R. Oppenheimer. *Ann. Phys.* 84 (1927) 457.

[2] A. Szabo e N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, New York, 1996.

[3] N. H. Morgon e K. Coutinho [Eds]. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.

[4] C. C. J. Roothan. *Rev. Mod. Phys.* 26 (1951) 69.

[5] R. Eisberg, R. Resnick. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Campus, Rio de Janeiro, 1979.

[6] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, 1991.

[7] C. Møller e M. S. Plesset. *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.

[8] D. P. Shelton e J. E. Rice. *Chem. Rev*. 94 (1994) 3.

[9] M. Born. *Z. Phys.* 1 (1920) 45.

[10] J. G Kirkwood. *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 351.

[11] L. Onsager. *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 1486.

[12] J. Tomasi, M. Persico. *Chem. Rev.* 94 (1994) 2027.

[13] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi. *Chem. Rev.* 105 (2005) 2999.

[14] R. Cammi, M. Cossi, B. Mennucci, J. Tomasi. *J. Chem. Phys*. 105 (1996) 10556.

[15] S. Miertŭs, E. Scrocco, J. Tomasi. *J. Chem. Phys*. 55 (1981) 117.

[16] A. E. A. Machado. *Tese de Doutorado: Hiperpolarizabilidades Semi-Empíricas de Sistemas Orgânicos Doador-Receptor*. Recife, 2001.

[17] K. Kamada, M. Ueda, H. Nagao, K. Tawa, T. Sugino, Y. Shmizu, K. Ohta. *J. Phys. Chem.* A. 104 (2000) 4723.

# 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 3.1 INTRODUÇÃO

Anéis mesoiônicos são compostos químicos que apresentam estrutura cíclica dipolar em que as cargas positivas e negativas são separadas e delocalizadas, fazendo com que estes anéis apresentem um alto momento de dipolo. Sua estrutura básica é apresentada na Figura 3.1 e os grupos funcionais presentes nos compostos que aqui foram estudados são mostrados na Tabela 3.1

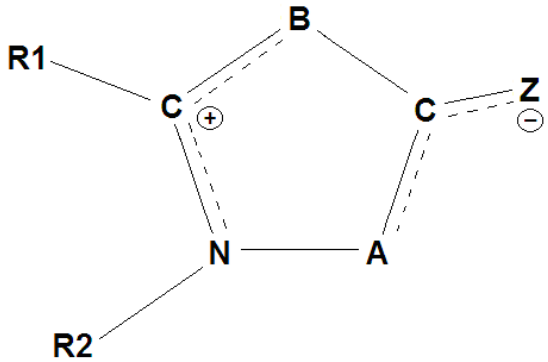



**Figura 3.1: Estrutura geral dos compostos mesoiônicos**

**Tabela 3.1: Grupos funcionais presentes nos compostos mesoiônicos estudados, de acordo com a Figura 3.1.**

| Composto | Grupos funcionais | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | A | B | Z | R1 | R2 |
| MI-1 | N | S | S | Fenil | Fenil |
| MI-2 | N | S | S | p-Cl-Fenil | Fenil |
| MI-3 | N | S | S | p-F-Fenil | Fenil |
| MI-4 | N | S | S | Fenil-Vinil | Fenil |
| MI-5 | N | S | S | 5-$NO_2$-2-Furanil | Fenil |
| MI-6 | N | S | S | Furanil | Fenil |

No presente trabalho será apresentado um estudo *ab initio* dos efeitos de solvente na geometria e nas propriedades elétricas dos compostos mesoiônicos. Os resultados para as geometrias otimizadas em fase gasosa e em diferentes solventes são apresentados na seção 3.2. A seção 3.3 é dedicada à análise dos efeitos de solvente no momento de dipolo, na polarizabilidade

linear e na primeira hiperpolarizabilidade. Em todos os cálculos realizados para as propriedades elétricas, será apresentada também uma análise referente aos efeitos da correlação eletrônica e da inclusão de substituintes no anel mesoiônico.

As geometrias foram otimizadas no nível MP2 utilizando o conjunto de funções base 6-31G(d) e a aproximação do "caroço congelado", onde os efeitos de correlação eletrônica só são incluídos nos elétrons da camada de valência. Este conjunto de funções base tem sido comumente usado em cálculo de otimização de geometria de moléculas orgânicas e é suficientemente adequado para os objetivos do presente trabalho. Hiperpolarizabilidades são, em geral, mais sensíveis à qualidade do conjunto de funções base. Para moléculas de tamanho moderado (30 a 40 átomos) o conjunto 6-31G tem sido utilizado em cálculos de polarizabilidades. Entretanto, trabalhos recentes [1,2] têm mostrado que a inclusão de funções difusas do tipo p ou d neste conjunto são equivalentes e que fornecem melhoras significativas nas estimativas das propriedades NLO. Neste trabalho, as propriedades elétricas foram obtidas usando o conjunto de funções base 6-31+G(d) (obtido a partir do 6-31G com a adição de funções difusa e de polarização) nos níveis HF e MP2.

## 3.2 GEOMETRIA OTIMIZADA

A geometria otimizada ou geometria de equilíbrio é aquela na qual se obtém o menor valor da energia total para uma dada estrutura molecular. Neste trabalho, esta geometria foi obtida a partir do programa GAUSSIAN 03 [3].

A Tabela 3.2 mostra um conjunto selecionado de parâmetros geométricos otimizados no nível MP2/6-31G(d) para os anéis mesoiônicos em fase gasosa ($\varepsilon = 1$) e em cinco solventes: $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ (etóxi-etano, $\varepsilon = 4{,}34$), $CH_2Cl_2$ (diclorometano, $\varepsilon = 8{,}93$), $CH_3COCH_3$ (acetona, $\varepsilon = 20{,}7$), $CH_3CN$ (acetonitrila, $\varepsilon = 36{,}64$) e DMSO (dimetilsulfóxido, $\varepsilon = 46{,}7$). Em todas as geometrias otimizadas, os anéis exibem estruturas planares. Em comparação com o

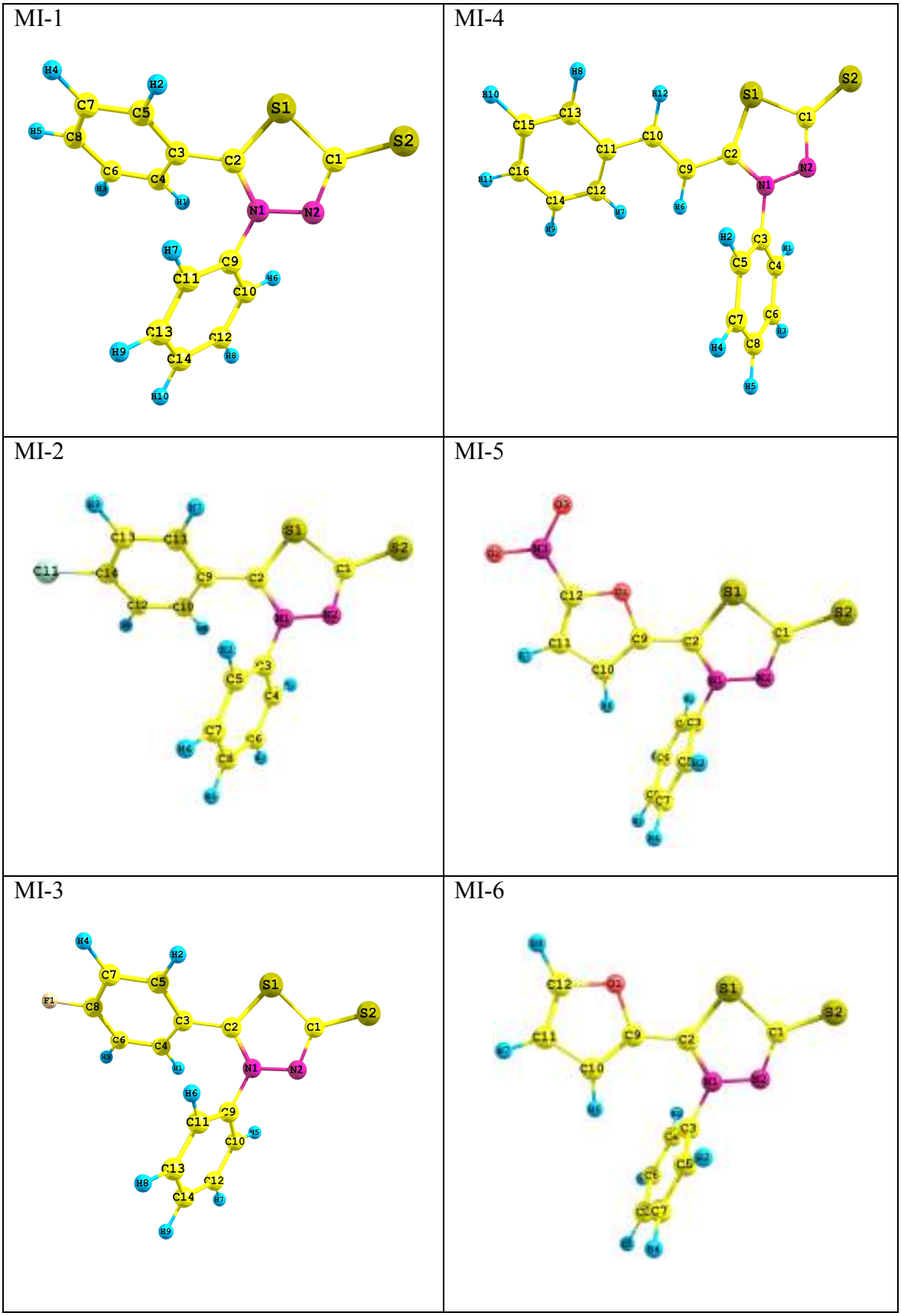



**Figura 3.2: Estrutura dos compostos mesoiônicos**

composto MI-1, os resultados mostram que a inclusão do átomo de Cl ou de F no anel fenil dos compostos MI-2 e MI-3, respectivamente, bem como a substituição do anel fenil por fenil-vinil, 5-$NO_2$-2-furanil ou 2-furanil realizadas nos compostos MI-4, MI-5 e MI-6, respectivamente, praticamente não alteram os comprimentos das ligações. Mudanças mais apreciáveis sobre alguns desses parâmetros são observadas com a inclusão dos efeitos de polarização do solvente, contudo não se verifica variações significativas com mudanças na polaridade do solvente. Resultados similares foram obtidos por Wang e colaboradores [4] quando analisaram os efeitos de solvente na para-nitroanilina. Para todos os compostos, as principais mudanças relacionadas ao efeito de solvente, em comparação com os resultados de fase gasosa, são a redução dos comprimentos $C_1$-$N_2$, $N_1$-$C_2$ e $S_1$-$C_1$ e o alongamento dos comprimentos $S_2$-$C_1$ e $N_2$-$N_1$. Por exemplo, para os compostos MI-1 e MI-5 em DMSO as reduções do comprimento $C_1$-$N_2$ são, respectivamente, 0,0214 e 0,0243 Å.

É importante ressaltar que os anéis fenis presentes nestes compostos não se apresentam no mesmo plano que o anel mesoiônico. Por exemplo, para a molécula MI-1 em fase gasosa observa-se que, em relação ao plano do anel mesoiônico, o ângulo diedral $C_4C_3C_2N_1$ apresenta uma torção de $-48{,}40º$, enquanto o ângulo diedral $C_{10}C_9N_1C_2$ apresenta uma torção de $-49{,}85º$. A mesma análise feita em DMSO mostra que estes ângulos se alteram para $-52{,}69º$ e $-56{,}85º$, respectivamente. É também observado que estes ângulos quase não são afetados pela mudança na polaridade do solvente.

## 3.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Os valores que aqui serão apresentados para o momento de dipolo, para a polarizabilidade linear e para a primeira hiperpolarizabilidade foram calculados a partir da geometria otimizada em nível MP2 utilizando o programa GAUSSIAN 03. Os resultados para o

**Tabela 3.2: Resultados MP2/6-31G(d) para a distância das ligações (em Å) dos compostos mesoiônicos em fase gasosa e em diferentes solventes.**

| MOLÉCULA | FASE | LIGAÇÕES | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $S_2$-$C_1$ | $C_1$-$N_2$ | $N_2$-$N_1$ | $N_1$-$C_2$ | $C_2$-$S_1$ | $S_1$-$C_1$ |
| MI-1 | GASOSA | 1,6460 | 1,3700 | 1,3411 | 1,3532 | 1,7065 | 1,8060 |
| | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | 1,6742 | 1,3552 | 1,3521 | 1,3452 | 1,7028 | 1,7793 |
| | $CH_2Cl_2$ | 1,6828 | 1,3514 | 1,3543 | 1,3435 | 1,7020 | 1,7723 |
| | $CH_3COCH_3$ | 1,6875 | 1,3495 | 1,3551 | 1,3427 | 1,7017 | 1,7687 |
| | $CH_3CN$ | 1,6894 | 1,3487 | 1,3554 | 1,3424 | 1,7015 | 1,7673 |
| | DMSO | 1,6897 | 1,3486 | 1,3555 | 1,3425 | 1,7015 | 1,7670 |
| MI-2 | GASOSA | 1,6443 | 1,3716 | 1,3394 | 1,3546 | 1,7072 | 1,8073 |
| | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | 1,6722 | 1,3567 | 1,3503 | 1,3461 | 1,7028 | 1,7804 |
| | $CH_2Cl_2$ | 1,6807 | 1,3528 | 1,3524 | 1,3445 | 1,7019 | 1,7734 |
| | $CH_3COCH_3$ | 1,6858 | 1,3507 | 1,3534 | 1,3436 | 1,7013 | 1,7694 |
| | $CH_3CN$ | 1,6877 | 1,3499 | 1,3538 | 1,3432 | 1,7011 | 1,7680 |
| | DMSO | 1,6879 | 1,3499 | 1,3538 | 1,3433 | 1,7011 | 1,7679 |
| MI-3 | GASOSA | 1,6450 | 1,3707 | 1,3403 | 1,3537 | 1,7068 | 1,8071 |
| | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | 1,6730 | 1,3561 | 1,3511 | 1,3457 | 1,7027 | 1,7800 |
| | $CH_2Cl_2$ | 1,6814 | 1,3522 | 1,3532 | 1,3440 | 1,7019 | 1,7731 |
| | $CH_3COCH_3$ | 1,6863 | 1,3502 | 1,3541 | 1,3432 | 1,7015 | 1,7693 |
| | $CH_3CN$ | 1,6884 | 1,3493 | 1,3544 | 1,3427 | 1,7012 | 1,7676 |
| | DMSO | 1,6886 | 1,3492 | 1,3547 | 1,3428 | 1,7013 | 1,7675 |
| MI-4 | GASOSA | 1,6437 | 1,3732 | 1,3364 | 1,3593 | 1,7137 | 1,8031 |
| | $CH_2Cl_2$ | 1,6820 | 1,3509 | 1,3542 | 1,3457 | 1,7090 | 1,7724 |
| | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | 1,6731 | 1,3553 | 1,3512 | 1,3478 | 1,7096 | 1,7790 |
| | $CH_3COCH_3$ | 1,6871 | 1,3485 | 1,3555 | 1,3448 | 1,7087 | 1,7688 |
| | $CH_3CN$ | 1,6893 | 1,3476 | 1,3561 | 1,3443 | 1,7085 | 1,7672 |
| | DMSO | 1,6894 | 1,3475 | 1,3561 | 1,3443 | 1,7087 | 1,7672 |
| MI-5 | GASOSA | 1,6389 | 1,3789 | 1,3316 | 1,3602 | 1,7146 | 1,8095 |
| | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | 1,6633 | 1,3641 | 1,3417 | 1,3500 | 1,7096 | 1,7849 |
| | $CH_2Cl_2$ | 1,6721 | 1,3590 | 1,3450 | 1,3475 | 1,7083 | 1,7779 |
| | $CH_3COCH_3$ | 1,6776 | 1,3560 | 1,3470 | 1,3462 | 1,7076 | 1,7738 |
| | $CH_3CN$ | 1,6797 | 1,3549 | 1,3476 | 1,3457 | 1,7074 | 1,7722 |
| | DMSO | 1,6801 | 1,3546 | 1,3478 | 1,3456 | 1,7074 | 1,7719 |
| MI-6 | GASOSA | 1,6445 | 1,3735 | 1,3382 | 1,3517 | 1,7116 | 1,8066 |
| | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | 1,6730 | 1,3558 | 1,3519 | 1,3426 | 1,7080 | 1,7821 |
| | $CH_2Cl_2$ | 1,6817 | 1,3511 | 1,3551 | 1,3405 | 1,7081 | 1,7758 |
| | $CH_3COCH_3$ | 1,6867 | 1,3487 | 1,3567 | 1,3397 | 1,7081 | 1,7722 |
| | $CH_3CN$ | 1,6887 | 1,3477 | 1,3570 | 1,3393 | 1,7079 | 1,7709 |
| | DMSO | 1,6889 | 1,3476 | 1,3573 | 1,3394 | 1,7080 | 1,7707 |

momento de dipolo ($\mu$), para a polarizabilidade linear ($\alpha$) e para a primeira hiperpolarizabilidade ($\beta_{vec}$) são obtidos a partir das expressões

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}\ , \tag{3.3.1}$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \tag{3.3.2}$$

e

$$\beta_{vec} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\mu_i \beta_i}{|\mu|}\ , \tag{3.3.3}$$

onde a componente $\beta_i$ é dada por

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3}\sum_{j \neq i} \left(\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}\right), \tag{3.3.4}$$

com $j = x, y, z$ e $\mu$ é o momento de dipolo do estado fundamental $\beta_{vec}$ representa a projeção da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do momento de dipolo e os seus valores experimentais podem ser obtidos a partir da técnica de geração de segundo harmônico induzido devido à aplicação de um campo externo (EFISH) [5-7]. Outra quantidade de interesse é a hiperpolarizabilidade intrínseca ($\beta_{tot}$), definida por

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2}\ . \tag{3.3.5}$$

### 3.3.1 MOMENTO DE DIPOLO

A Tabela 3.3 apresenta os resultados HF/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d) e MP2/6-31+G(d) //MP2/6-31G(d)[g] para o momento de dipolo elétrico dos compostos mesoiônicos em fase gasosa e em cinco diferentes solventes. Ao contrário do que foi observado para os parâmetros geométricos, a inclusão dos grupos funcionais à estrutura cíclica pode afetar de forma significativa os valores do momento de dipolo, quando comparados com o composto MI-1. Os

[g] Notação usual: método para calcular a propriedade elétrica // método para otimizar a geometria.

resultados mostram que há uma redução de aproximadamente 15% (nos níveis HF e MP2) nos valores de $\mu$ com a inclusão do átomo de Cl ou de F no anel fenil feitas nos compostos MI-2 e MI-3, respectivamente, enquanto que no composto MI-5, onde se substitui o anel fenil por 5-$NO_2$-2-furanil, essa redução é em média de 2,8% no nível HF e de 5,8% no nível MP2. Entretanto, a substituição do anel fenil por fenil-vinil ou por 2-furanil realizadas nos compostos MI-4 e MI-6, respectivamente, resultam em um pequeno aumento no valor do momento de dipolo, sendo que no último este aumento é maior (em média de 8,9% para os cálculos no nível HF e de 5,0% para o nível MP2).

Como também podemos observar, há um significativo aumento no valor de $\mu$ com a inclusão do efeito de solvente. Este aumento é em média de 34,3% para o nível HF e de 44,2% para o nível MP2, quando comparamos o valor do momento de dipolo em fase gasosa e o valor calculado em etóxi-etano, que é aquele que apresenta o menor valor de $\varepsilon$. Entretanto, verifica-se claramente que a mudança da polaridade do solvente não provoca grandes alterações nos valores do momento de dipolo, havendo praticamente uma estabilização dos resultados a partir da acetonitrila. Este fato pode ser verificado analisando-se os gráficos apresentados nas Figuras 3.3 e 3.4, bem como através do cálculo do aumento percentual no valor de $\mu$ com as moléculas inseridas em acetonitrila e em DMSO (solvente de maior polaridade). Os valores encontrados para estes aumentos foram de em média 0,33% e 0,34% nos níveis HF e MP2, respectivamente.

Variações no momento de dipolo quando se insere o composto em um meio solvente podem estar relacionadas às mudanças geométricas e/ou às mudanças na distribuição das cargas da molécula. Na seção 3.2 verificou-se de que os efeitos de solvente provocaram poucas alterações na estrutura geométrica destes compostos. Deste modo, verifica-se que o aumento no momento de dipolo (superior a 30%) devido ao efeito de solvente está relacionado principalmente às mudanças nas cargas do anel. A Tabela 3.4, que fornece os valores das cargas dos átomos que compõem o anel mesoiônico em fase gasosa e em DMSO, nos dá uma clara idéia destas mudanças. As cargas parciais foram obtidas usando o método CHELPG, a partir de um

mapeamento do potencial eletrostático escalar. Uma descrição mais detalhada deste método é encontrada na referência [8].

**Tabela 3.3: Resultados HF e MP2 para o momento de dipolo $\mu$ ($D$ [h]) de compostos mesoiônicos em fase gasosa e em diferentes solventes calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).**

| **HF//MP2** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Molécula | Fase | | | | | |
| | GAS | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | $CH_2Cl_2$ | $CH_3COCH_3$ | $CH_3CN$ | DMSO |
| MI-1 | 11,99 | 15,95 | 16,89 | 17,43 | 17,62 | 17,69 |
| MI-2 | 10,09 | 13,58 | 14,40 | 14,87 | 15,03 | 15,08 |
| MI-3 | 10,03 | 13,55 | 14,39 | 14,87 | 15,03 | 15,09 |
| MI-4 | 12,49 | 16,84 | 17,85 | 18,45 | 18,66 | 18,72 |
| MI-5 | 11,45 | 15,37 | 16,44 | 17,06 | 17,31 | 17,35 |
| MI-6 | 12,84 | 17,23 | 18,46 | 19,12 | 19,35 | 19,41 |
| **MP2//MP2** | | | | | | |
| Molécula | Fase | | | | | |
| | GAS | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | $CH_2Cl_2$ | $CH_3COCH_3$ | $CH_3CN$ | DMSO |
| MI-1 | 9,99 | 14,21 | 15,27 | 15,89 | 16,11 | 16,17 |
| MI-2 | 8,30 | 12,09 | 13,04 | 13,60 | 13,80 | 13,85 |
| MI-3 | 8,33 | 12,12 | 13,08 | 13,64 | 13,84 | 13,89 |
| MI-4 | 9,73 | 14,39 | 15,57 | 16,24 | 16,51 | 16,54 |
| MI-5 | 9,45 | 13,21 | 14,34 | 15,01 | 15,27 | 15,32 |
| MI-6 | 10,28 | 14,79 | 16,09 | 16,81 | 17,06 | 17,13 |

**Tabela 3.4: Resultados MP2 para as cargas CHELPG (em unidades da carga elementar *e*) dos átomos que compõem o anel mesoiônico em fase gasosa e em DMSO calculados a partir do conjunto de funções base 6-31+G(d).**

| **FASE GASOSA** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Molécula | Átomos do anel | | | | | | | |
| | $S_1$ | $S_2$ | $C_1$ | $C_2$ | $N_1$ | $N_2$ | $\Delta(S_1C_2N_1)$ | $\Delta(S_2C_1N_2)$ |
| MI-1 | -0,086 | -0,418 | 0,467 | -0,075 | 0,402 | -0,611 | 0,241 | -0,562 |
| MI-2 | -0,070 | -0,404 | 0,447 | -0,111 | 0,439 | -0,603 | 0,258 | -0,560 |
| MI-3 | -0,079 | -0,407 | 0,445 | -0,031 | 0,368 | -0,590 | 0,258 | -0,552 |
| MI-4 | -0,098 | -0,409 | 0,446 | 0,023 | 0,307 | -0,547 | 0,232 | -0,510 |
| MI-5 | -0,045 | -0,354 | 0,452 | -0,115 | 0,465 | -0,614 | 0,305 | -0,516 |
| MI-6 | -0,083 | -0,411 | 0,481 | -0,118 | 0,508 | -0,646 | 0,307 | -0,576 |
| **DMSO** | | | | | | | | |
| Molécula | Átomos do anel | | | | | | | |
| | $S_1$ | $S_2$ | $C_1$ | $C_2$ | $N_1$ | $N_2$ | $\Delta(S_1C_2N_1)$ | $\Delta(S_2C_1N_2)$ |
| MI-1 | 0,015 | -0,679 | 0,538 | -0,076 | 0,525 | -0,716 | 0,464 | -0,857 |
| MI-2 | 0,030 | -0,665 | 0,519 | -0,066 | 0,509 | -0,703 | 0,473 | -0,849 |
| MI-3 | 0,017 | -0,675 | 0,541 | -0,040 | 0,499 | -0,713 | 0,476 | -0,847 |
| MI-4 | -0,005 | -0,687 | 0,526 | 0,049 | 0,384 | -0,656 | 0,428 | -0,811 |
| MI-5 | 0,029 | -0,631 | 0,547 | -0,078 | 0,530 | -0,715 | 0,481 | -0,799 |
| MI-6 | -0,009 | -0,687 | 0,590 | -0,078 | 0,524 | -0,749 | 0,437 | -0,846 |

[h] 1u.a de momento de dipolo = 2,54 Debye (D) = $8{,}48.10^{-30}$ *C.m*

De acordo com os resultados da Tabela 3.4 observa-se que a região de carga líquida positiva é formada pelos átomos $S_1$, $C_2$ e $N_1$, e a região de carga líquida negativa é formada pelos átomos $S_2$, $C_1$ e $N_2$. De acordo com a Tabela 3.4 verifica-se que a quantidade $\Delta(S_1C_2N_1)$, que representa a soma das cargas dos átomos $S_1$, $C_2$ e $N_1$, aumenta em média 74,1% quando se compara os resultados dos seis compostos em fase gasosa com os valores em DMSO e que a mesma comparação para a quantidade $\Delta(S_2C_1N_2)$, que de maneira análoga representa a soma das cargas dos átomos $S_2$, $C_1$ e $N_2$, fornece um aumento de em média 53,0%.

Outro fator relevante é o efeito da correlação eletrônica. Observa-se uma clara diminuição do valor de $\mu$ quando se compara os valores correlacionados com os resultados no nível HF. Por exemplo, para as moléculas MI-2, MI-3 e MI-4 em acetonitrila constata-se uma diminuição de aproximadamente 8,2%, 7,9% e 11,5% respectivamente, entre os valores HF e correlacionados. Resultados semelhantes foram obtidos por Fonseca e colaboradores [9], onde investigaram as propriedades elétricas dos compostos de azo-enaminonas. Devemos ressaltar que as propriedades elétricas dos compostos mesoiônicos foram determinadas a partir das geometrias otimizadas no nível MP2. Isto significa que os efeitos de correlação eletrônica que estamos analisando são de natureza puramente eletrônica.

A Figura 3.5 apresenta as geometrias dos compostos mesoiônicos otimizadas em fase gasosa e em DMSO e a indicação do vetor $\vec{\mu}$ em cada uma delas. Como esperado, o vetor $\vec{\mu}$ sempre aponta da região formada pelos átomos $S_2$, $C_1$ e $N_2$, que possui carga líquida negativa, para a região formada pelos átomos $S_1$, $C_2$ e $N_1$, que possui carga líquida positiva. A inclusão do efeito de solvente altera a orientação do momento de dipolo sem, contudo, alterar o sinal da carga líquida de $\Delta(S_1C_2N_1)$ e $\Delta(S_2C_1N_2)$. Isto faz com que o momento de dipolo sempre fique orientado sobre o anel mesoiônico.

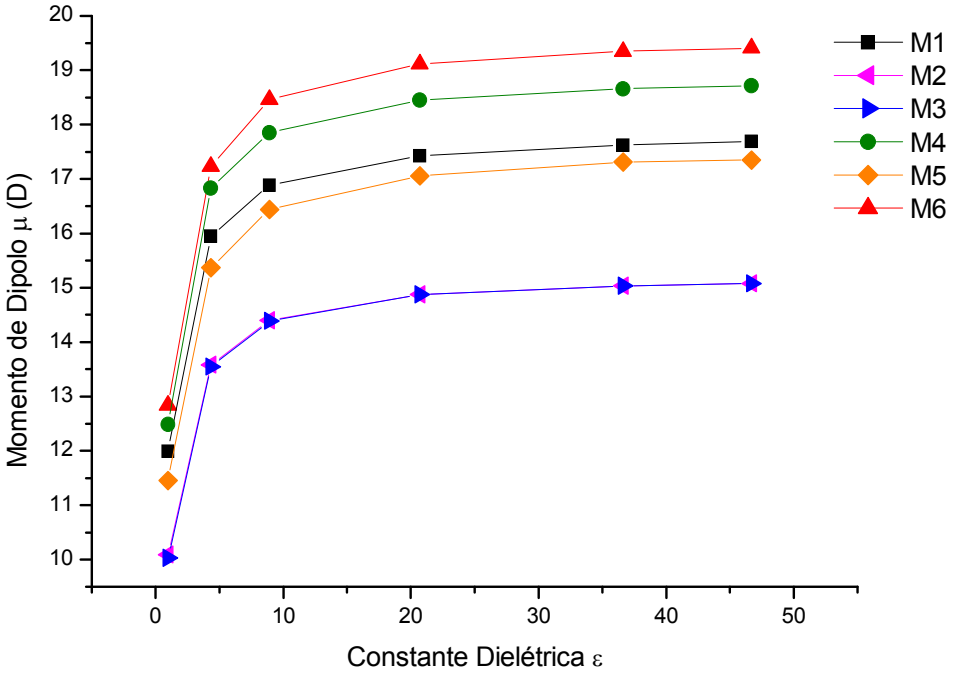



**Figura 3.3: Momento de dipolo em função da permissividade do solvente em nível HF//MP2.**

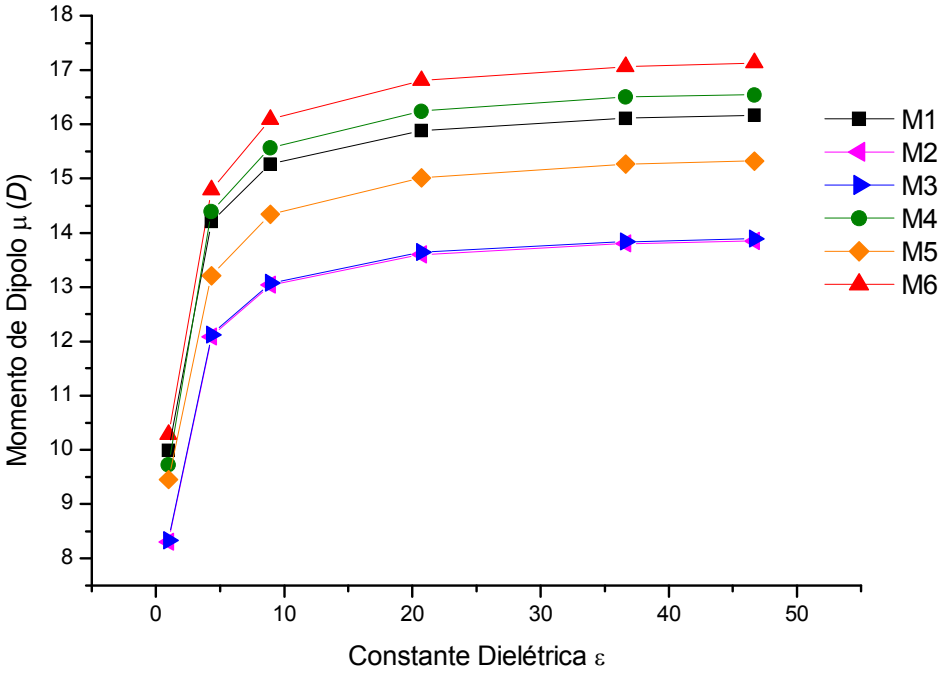



**Figura 3.4: Momento de dipolo em função da permissividade do solvente em nível MP2//MP2.**

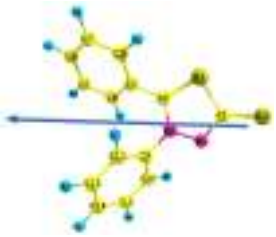
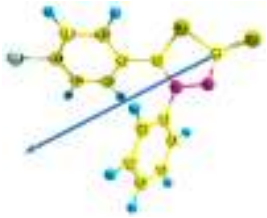
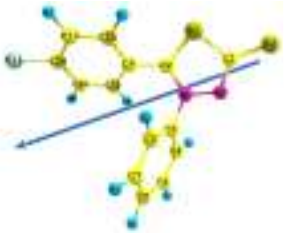
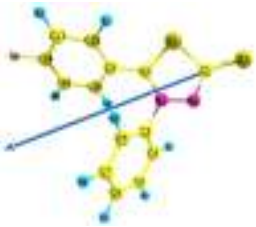
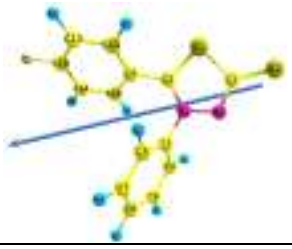
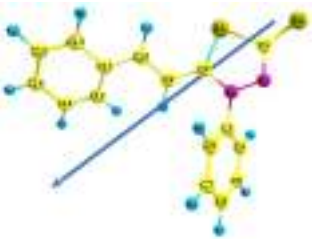
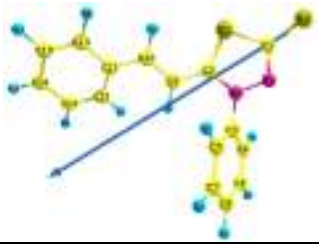
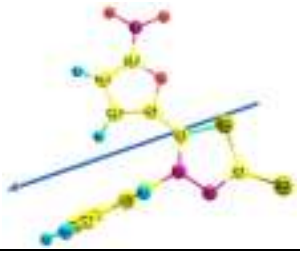
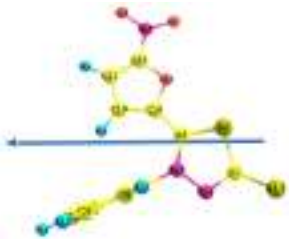
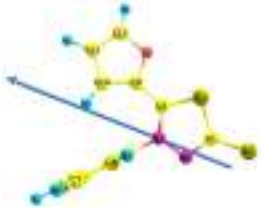
| FASE GASOSA | DMSO |
|---|---|
| MI-1  | MI-1 |
| MI-2  | MI-2  |
| MI-3  | MI-3  |
| MI-4  | MI-4  |
| MI-5  | MI-5  |
| MI-6 | MI-6  |

**Figura 3.5: Compostos mesoiônicos em fase gasosa e em DMSO com a representação de $\vec{\mu}$**

### 3.3.2 POLARIZABILIDADE LINEAR

A Tabela 3.5 apresenta os valores HF/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d) e MP2/6-31+G(d) //MP2/6-31G(d) para a polarizabilidade linear dos compostos mesoiônicos em fase gasosa e em cinco diferentes solventes. Os resultados mostram que, em comparação com a molécula MI-1, a substituição de um átomo de H por um de Cl realizada na molécula MI-2 produz um pequeno aumento no valor de $\alpha$ (em média de 6% nos dois níveis de cálculo), enquanto a substituição por um átomo de F realizada na molécula MI-3 praticamente não altera esse valores. A substituição de um anel fenil por fenil-vinil ou por 5-$NO_2$-2-furanil realizadas nos compostos MI-4 e MI-5, respectivamente, produz um aumento nos valores desta propriedade, sendo que no primeiro estes aumentos são mais significativos, em média 23% em ambos os níveis de cálculo. A substituição do anel fenil por um furanil realizada no composto MI-6 faz com o valor da polarizabilidade linear se reduza em média 6,1% no nível HF e 5,5% no nível MP2.

De maneira similar ao momento de dipolo, o valor de $\alpha$ apresenta um aumento significativo em seus valores quando se computa o efeito de solvente (em média 21,8% para o cálculo HF e 23,9% para MP2 na comparação dos resultados em fase gasosa com os do etóxi-etano), porém não se verifica grandes variações quando se altera a polaridade do solvente. Isto pode ser observado nas Figuras 3.6 e 3.7, onde são apresentados os gráficos da polarizabilidade linear em função da constante dielétrica do solvente. Nota-se uma clara convergência dos resultados de $\alpha$ a partir da acetonitrila, já que o aumento observado para os resultados em DMSO foi de em média 0,28% para ambos os níveis de cálculo.

Constata-se que, analogamente ao momento de dipolo, os efeitos de correlação eletrônica alteram de maneira significativa os resultados da polarizabilidade linear. Entretanto, observa-se para $\alpha$ um aumento nos valores correlacionados, quando se compara com os resultados obtidos no nível HF. Por exemplo, em todos os cinco solventes considerados, a molécula MI-6 apresenta um valor correlacionado em média 9,6% maior que o valor no nível HF. A molécula que

apresenta maior variação entre valores correlacionados e resultados HF é a MI-5, sendo que a diferença média nos cinco solventes foi de 11,4%. Deve-se ressaltar que os efeitos de correlação eletrônica são de natureza puramente eletrônica, pois as propriedades elétricas dos compostos mesoiônicos foram determinadas a partir das geometrias otimizadas no nível MP2.

Outro fato constatado é que a polarizabilidade linear é uma propriedade de característica aditiva, ou seja, quanto maior for a molécula, maior será o valor apresentado para $\alpha$. Por exemplo, dos sistemas aqui estudados, o que possui o maior número de átomos é o MI-4 (32 átomos), e é o que apresenta o maior valor de $\alpha$ em DMSO no nível MP2 ($57{,}65\times10^{-24}esu$), enquanto que o MI-6 é aquele que contém o menor número de átomos (25 no total) e apresenta um valor de $\alpha$ em DMSO no nível MP2 de $44{,}54\times10^{-24}esu$, 22,7% menor que MI-4. Uma conclusão similar pode ser encontrada na referência [9], onde Fonseca e colaboradores analisaram as propriedades elétricas das azo-enaminonas.

**Tabela 3.5: Resultados MP2 e HF para a polarizabilidade linear $\alpha$ ($10^{-24}esu$ [i]) de compostos mesoiônicos em fase gasosa e em diferentes solventes calculados com o conjunto de funções base 6-31+G(d).**

| **HF//MP2** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Molécula | Fase | | | | | |
| | GAS | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | $CH_2Cl_2$ | $CH_3COCH_3$ | $CH_3CN$ | DMSO |
| MI-1 | 32,03 | 39,25 | 41,32 | 42,67 | 43,20 | 43,31 |
| MI-2 | 34,26 | 41,67 | 43,80 | 45,15 | 45,68 | 45,79 |
| MI-3 | 31,91 | 38,92 | 40,93 | 42,22 | 42,73 | 42,86 |
| MI-4 | 40,03 | 48,30 | 50,66 | 52,19 | 52,74 | 52,92 |
| MI-5 | 34,99 | 42,55 | 44,57 | 45,85 | 46,37 | 46,47 |
| MI-6 | 30,17 | 36,89 | 38,78 | 40,04 | 40,53 | 40,63 |
| **MP2//MP2** | | | | | | |
| Molécula | Fase | | | | | |
| | GAS | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | $CH_2Cl_2$ | $CH_3COCH_3$ | $CH_3CN$ | DMSO |
| MI-1 | 34,44 | 42,73 | 44,99 | 46,45 | 47,02 | 47,14 |
| MI-2 | 36,95 | 45,52 | 47,85 | 49,31 | 49,89 | 50,00 |
| MI-3 | 34,44 | 42,59 | 44,81 | 46,22 | 46,76 | 46,91 |
| MI-4 | 43,04 | 52,67 | 55,20 | 56,86 | 57,42 | 57,65 |
| MI-5 | 37,71 | 47,42 | 49,69 | 51,08 | 51,62 | 51,73 |
| MI-6 | 32,50 | 40,44 | 42,54 | 43,90 | 44,42 | 44,54 |

[i] 1u.a de polarizabilidade linear = $0{,}15.10^{-24}$ *esu* = $1{,}65.10^{-41}$ $C^2.m^2/J$

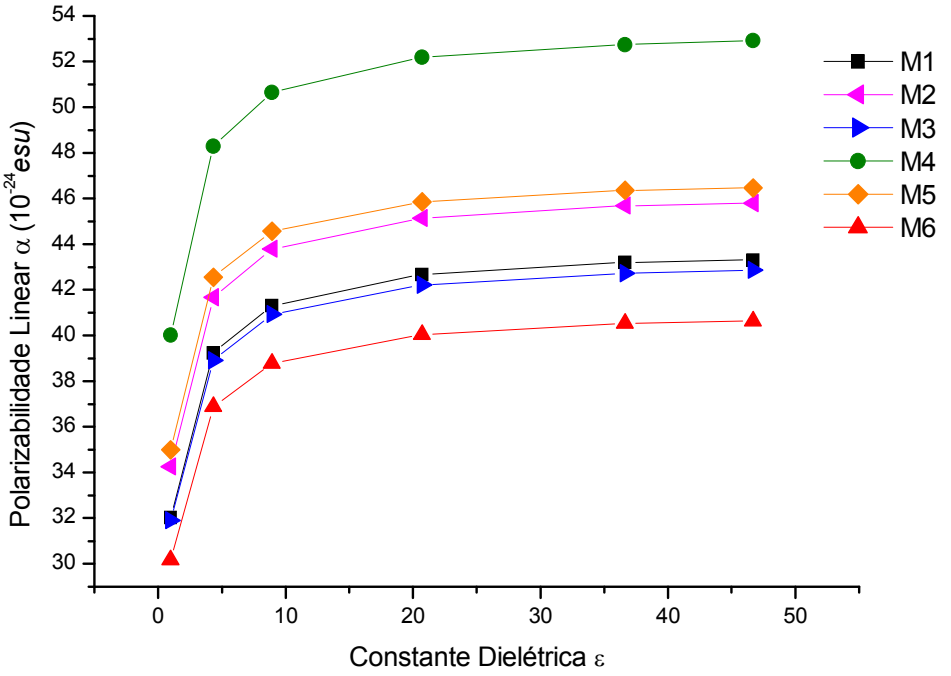



**Figura 3.6: Polarizabilidade linear em função da permissividade do solvente em nível HF//MP2.**

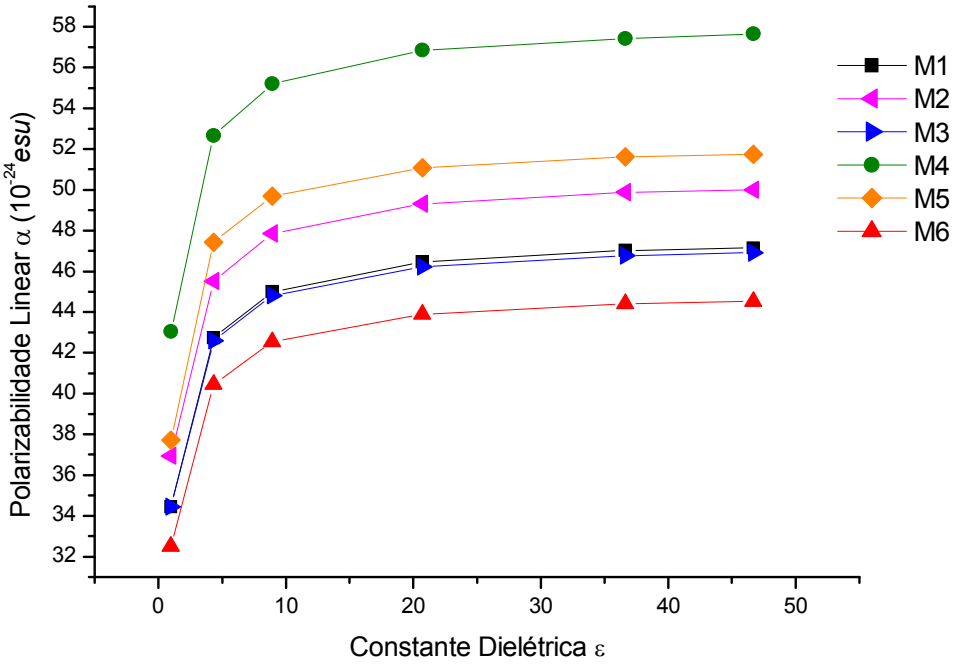



**Figura 3.7: Polarizabilidade linear em função da permissividade do solvente em nível MP2//MP2.**

### 3.3.3 PRIMEIRA HIPERPOLARIZABILIDADE

A Tabela 3.6 apresenta os valores HF/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d) e MP2/6-31+G(d) //MP2/6-31G(d) para a primeira hiperpolarizabilidade dos compostos mesoiônicos em fase gasosa e em cinco diferentes solventes. Quando se compara com a molécula MI-1, a substituição de um átomo de H por Cl ou F no anel fenil das moléculas MI-2 e MI-3, respectivamente, faz com que os valores do módulo de $\beta_{vec}$ diminuam em média 37,9%. No composto MI-4, onde se substitui o anel fenil por fenil-vinil, observa-se que, com exceção dos resultados em fase gasosa, em acetonitrila e em DMSO no nível HF, os módulos de $\beta_{vec}$ diminuem consideravelmente, sendo que, em alguns casos, ocorre uma inversão no sinal, que será discutida posteriormente. Entretanto, a substituição do anel fenil por 5-$NO_2$-2-furanil realizada no composto MI-5 no nível HF (MP2) produziu um aumento de 127% (35,0%) em fase gasosa e em média de 194% (214%) quando imersa nos solventes. Para a molécula MI-6, onde se substitui o anel fenil por furanil, o comportamento da primeira hiperpolarizabilidade não é regular. Observa-se um aumento em fase gasosa e uma diminuição não monotônica quando se inclui o efeito de solvente. No nível HF essa diminuição vai de 28,1% em etóxi-etano a 96,1% em DMSO e no nível MP2 vai de 1% a 33,4% nos mesmos solventes. Em um importante trabalho utilizando métodos semi-empíricos, Moura e colaboradores [10] obtiveram resultados qualitativamente semelhantes para a primeira hiperpolarizabilidade estática de compostos mesoiônicos com estrutura e quantidade de átomos similares aos utilizados neste trabalho. Outro fato constatado é que a inclusão do grupo -$NO_2$ no anel furanil realizada na molécula MI-5 produz um aumento significativo no módulo de $\beta_{vec}$, quando comparamos com MI-6. Nos cálculos no nível MP2 (HF) a razão MI-5/MI-6 entre os valores de $\beta_{vec}$ apresentaram aumentos de 335,1% (158,1%), 370,8% (3967,7%) e 384,7% (7635,3%) em acetona, acetonitrila e DMSO, respectivamente. Isto ocorre porque o grupo nitro é um forte aceitador de elétrons e nos mostra como a primeira hiperpolarizabilidade é sensível à

incorporação de substituintes. Estes resultados estão em concordância com os resultados semi-empíricos de Moura e colaboradores que sugerem que os anéis mesoiônicos representam uma ponte eficiente de transferência de carga.

Apresentando um comportamento similar aos do momento de dipolo e da polarizabilidade linear, os resultados para $\beta_{vec}$ mostram uma significativa modificação do seu valor com a inclusão do efeito de solvente, quando comparado com a molécula em fase gasosa. Entretanto, verifica-se claramente que a mudança da polaridade do solvente não provoca grandes alterações nos valores de $\beta_{vec}$, como pode ser observado nas Figuras 3.8 e 3.9, onde são apresentados os gráficos da primeira hiperpolarizabilidade em função da constante dielétrica do solvente. Resultados similares foram apresentados por Wang e colaboradores [4] ao analisarem os efeitos de solvente na primeira hiperpolarizabilidade da para-nitroanilina, sem, contudo, verificarem mudanças no sinal de $\beta$.

Destaca-se também o efeito da correlação eletrônica. Com exceção de MI-4 em $CH_2Cl_2$ e de MI-5 em fase gasosa, podemos observar aumentos substanciais nos módulos dos valores correlacionados de $\beta_{vec}$, quando comparados com os resultados HF. Por exemplo, para MI-6 em DMSO temos um valor de $-0{,}34 \cdot 10^{-30} esu$ no nível HF e de $-14{,}22 \cdot 10^{-30} esu$ no nível MP2, o que fornece um aumento percentual do módulo de $\beta_{vec}$ superior a 4000%. Estes resultados mostram que os valores da primeira hiperpolarizabilidade são bem mais sensíveis do que os do momento de dipolo e os da polarizabilidade linear em relação à incorporação dos efeitos de correlação eletrônica, pois os resultados correlacionados encontrados para estas duas propriedades apresentaram variações de no máximo 11,4%.

A inversão de sinal ocorrida no valor de $\beta_{vec}$ na molécula MI-4 em $CH_2Cl_2$, $CH_3COCH_3$, $CH_3CN$ e DMSO pode ser explicada a partir do *modelo de dois níveis*. De acordo com este modelo, formulado por Oudar e Chemla [11,12], $\beta$ pode ser definido pela diferença entre o momento de dipolo do estado fundamental e o do primeiro estado excitado. A Tabela 3.7

apresenta estes valores em fase gasosa e em DMSO, os quais foram obtidos usando o método de interação de configurações, com a inclusão apenas de substituições simples (CIS). Uma descrição detalhada deste método pode ser obtida na referência [13]. Os dados nos mostram que a única situação em que o momento de dipolo do primeiro estado excitado é maior que o do estado fundamental é justamente na molécula MI-4 em DMSO.

**Tabela 3.6: Resultados MP2 e HF para a primeira hiperpolarizabilidade $\beta_{vec}$ ($10^{-30} esu$) de compostos mesoiônicos em fase gasosa e em diferentes solventes calculados com o conjunto de funções base 6-31+G(d).**

| | **HF//MP2** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Molécula | Fase | | | | | |
| | GAS | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | $CH_2Cl_2$ | $CH_3COCH_3$ | $CH_3CN$ | DMSO |
| MI-1 | -7,89 | -10,16 | -9,66 | -9,08 | -8,85 | -8,74 |
| MI-2 | -5,82 | -6,03 | -4,93 | -4,05 | -3,66 | -3,55 |
| MI-3 | -4,75 | -6,56 | -5,98 | -5,37 | -5,13 | -4,98 |
| MI-4 | -16,86 | -2,34 | 4,03 | 7,90 | 10,00 | 9,82 |
| MI-5 | -17,91 | -29,64 | -27,13 | -27,13 | -26,44 | -26,30 |
| MI-6 | -10,97 | -7,31 | -4,18 | -1,61 | -0,65 | -0,34 |
| | **MP2//MP2** | | | | | |
| Molécula | Fase | | | | | |
| | GAS | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | $CH_2Cl_2$ | $CH_3COCH_3$ | $CH_3CN$ | DMSO |
| MI-1 | -10,97 | -21,18 | -21,87 | -21,62 | -21,47 | -21,36 |
| MI-2 | -7,55 | -15,14 | -14,92 | -14,14 | -13,74 | -13,60 |
| MI-3 | -5,90 | -15,39 | -16,03 | -15,76 | -15,60 | -15,44 |
| MI-4 | -21,90 | -8,87 | 2,65 | 10,20 | 14,12 | 14,02 |
| MI-5 | -14,81 | -62,19 | -68,00 | -69,10 | -68,92 | -68,92 |
| MI-6 | -12,24 | -20,96 | -18,97 | -15,88 | -14,64 | -14,22 |

**Tabela 3.7: Resultados CIS/6-31+G(d) para o momento de dipolo (D) do estado fundamental e do primeiro estado excitado em fase gasosa e em DMSO.**

| Molécula | Fase | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | GAS | | | DMSO | | |
| | $\mu^{E_0}$ | $\mu^{E1}$ | $\Delta\mu = \mu^{E_1} - \mu^{E_0}$ | $\mu^{E_0}$ | $\mu^{E1}$ | $\Delta\mu = \mu^{E_1} - \mu^{E_0}$ |
| MI-1 | 11,99 | 6,34 | -5,65 | 17,69 | 14,61 | -3,08 |
| MI-2 | 10,09 | 4,64 | -5,45 | 15,08 | 11,84 | -3,24 |
| MI-3 | 10,03 | 4,79 | -5,24 | 15,09 | 11,84 | -3,25 |
| MI-4 | 12,49 | 7,20 | -5,29 | 18,72 | 19,06 | 0,34 |
| MI-5 | 11,45 | 9,49 | -1,96 | 17,35 | 15,17 | -2,18 |
| MI-6 | 12,84 | 7,84 | -5,00 | 19,41 | 17,98 | -1,43 |

O modelo de dois níveis pode ainda ser utilizado para estimar a transferência de carga entre os grupos doadores e aceitadores de elétrons em compostos orgânicos que possuem um segmento conjugado servindo como ponte entre estes dois grupos. De acordo com este modelo, quando a transferência de carga é unidirecional e paralela ao momento de dipolo molecular, uma das componentes da primeira hiperpolarizabilidade se sobressai em relação às demais, de modo a dominar a resposta não-linear $(\beta_{vec} \approx \beta_i \approx \beta_{iii})$. Com isto, o valor de $\beta_{vec}$ será idêntico a $\beta_{tot}$.

A Tabela 3.8 apresenta os resultados HF/6-31+G(d)//MP2/6-31G(d) e MP2/6-31+G(d) //MP2/6-31G(d) para $\beta_{tot}$ dos compostos mesoiônicos em fase gasosa e em cinco diferentes solventes. A partir destes resultados e daqueles apresentados na Tabela 3.6, construímos a Tabela 3.9 onde são apresentados os valores da razão $\frac{|\beta_{vec}|}{\beta_{tot}}$ para cada molécula. Os resultados nos mostram que, na grande maioria dos casos, a transferência de carga tem um caráter unidirecional e o modelo de dois níveis pode ser usado de forma adequada para estimar a primeira hiperpolarizabilidade desses compostos. Por exemplo, para as moléculas MI-1, MI-2, MI-3 e MI-6 no nível MP2 inseridas no solvente, o valor da razão $\frac{|\beta_{vec}|}{\beta_{tot}}$ é sempre maior ou igual a 0,95. Os resultados para as moléculas MI-4 e MI-5 nos mostram que a incorporação dos grupos fenil-vinil e 5-$NO_2$-furanil, respectivamente, afeta o mecanismo de transferência de carga, indicando que um modelo mais apropriado para uma estimativa de $\beta_{vec}$ requer a inclusão de outros estados eletrônicos excitados. Os valores obtidos para a molécula MI-4 no nível MP2 (HF) ficaram entre 0,32 (0,21) e 0,93 (0,96), enquanto que para a molécula MI-5 ficaram entre 0,23 (0,35) e 0,48 (0,42).

**Tabela 3.8: Resultados MP2 e HF para a hiperpolarizabilidade intrínseca $\beta_{tot}$ ($10^{-30} esu$) de compostos mesoiônicos em fase gasosa e em diferentes solventes calculados com o conjunto de funções base 6-31+G(d).**

| | **HF//MP2** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Molécula | Fase | | | | | |
| | GAS | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | $CH_2Cl_2$ | $CH_3COCH_3$ | $CH_3CN$ | DMSO |
| MI-1 | 9,53 | 11,60 | 11,04 | 10,44 | 10,20 | 10,19 |
| MI-2 | 7,68 | 7,69 | 6,56 | 5,70 | 5,34 | 5,26 |
| MI-3 | 6,45 | 8,13 | 7,48 | 6,86 | 6,60 | 6,48 |
| MI-4 | 20,23 | 7,29 | 6,66 | 9,17 | 10,74 | 10,71 |
| MI-5 | 51,75 | 70,76 | 68,93 | 66,99 | 66,25 | 66,00 |
| MI-6 | 12,40 | 7,73 | 4,23 | 1,70 | 1,10 | 1,15 |
| | **MP2//MP2** | | | | | |
| Molécula | Fase | | | | | |
| | GAS | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | $CH_2Cl_2$ | $CH_3COCH_3$ | $CH_3CN$ | DMSO |
| MI-1 | 12,51 | 22,35 | 22,80 | 22,41 | 22,19 | 22,07 |
| MI-2 | 9,14 | 16,27 | 15,73 | 14,75 | 14,28 | 14,14 |
| MI-3 | 7,31 | 16,56 | 16,92 | 16,49 | 16,24 | 16,09 |
| MI-4 | 22,81 | 10,71 | 12,47 | 18,72 | 22,70 | 22,42 |
| MI-5 | 63,90 | 140,13 | 144,25 | 143,26 | 142,44 | 142,12 |
| MI-6 | 12,89 | 21,05 | 19,01 | 16,25 | 15,26 | 14,95 |

**Tabela 3.9: Resultados MP2 e HF para a razão $\frac{|\beta_{vec}|}{\beta_{tot}}$ obtida a partir dos dados das Tabelas 3.6 e 3.8.**

| | **HF//MP2** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Molécula | Fase | | | | | |
| | GAS | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | $CH_2Cl_2$ | $CH_3COCH_3$ | $CH_3CN$ | DMSO |
| MI-1 | 0,83 | 0,88 | 0,88 | 0,87 | 0,87 | 0,86 |
| MI-2 | 0,76 | 0,78 | 0,75 | 0,71 | 0,69 | 0,67 |
| MI-3 | 0,74 | 0,81 | 0,80 | 0,78 | 0,78 | 0,77 |
| MI-4 | 0,83 | 0,32 | 0,61 | 0,86 | 0,93 | 0,92 |
| MI-5 | 0,35 | 0,42 | 0,39 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| MI-6 | 0,88 | 0,95 | 0,99 | 0,95 | 0,59 | 0,30 |
| | **MP2//MP2** | | | | | |
| Molécula | Fase | | | | | |
| | GAS | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | $CH_2Cl_2$ | $CH_3COCH_3$ | $CH_3CN$ | DMSO |
| MI-1 | 0,88 | 0,95 | 0,96 | 0,96 | 0,97 | 0,97 |
| MI-2 | 0,83 | 0,93 | 0,95 | 0,96 | 0,96 | 0,96 |
| MI-3 | 0,81 | 0,93 | 0,95 | 0,96 | 0,96 | 0,96 |
| MI-4 | 0,96 | 0,83 | 0,21 | 0,54 | 0,62 | 0,63 |
| MI-5 | 0,23 | 0,44 | 0,47 | 0,48 | 0,48 | 0,48 |
| MI-6 | 0,95 | 1,00 | 1,00 | 0,98 | 0,96 | 0,95 |

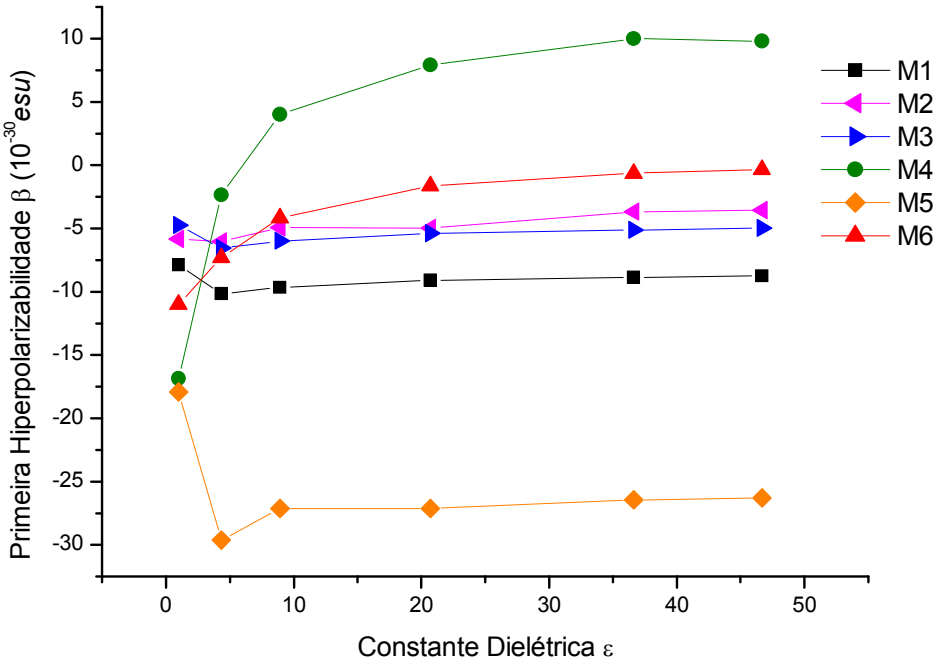



**Figura 3.8: Primeira hiperpolarizabilidade em função da permissividade do solvente em nível HF//MP2.**

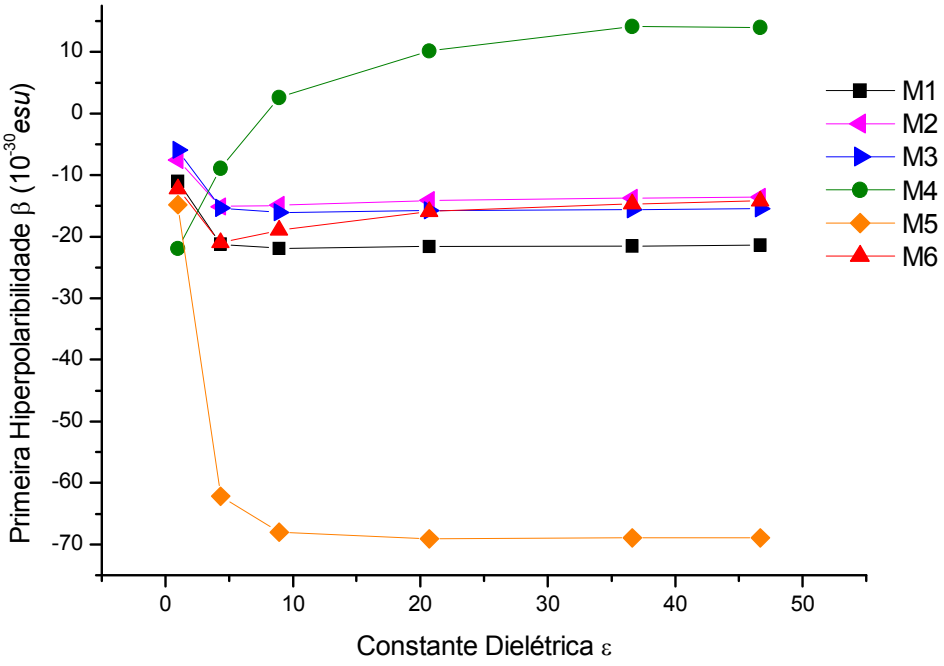



**Figura 3.9: Primeira hiperpolarizabilidade em função da permissividade do solvente em nível MP2//MP2.**

## 3.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


[1] H. C. B. de Oliveira, T. L. Fonseca, M. A. Castro, O. A. V. Amaral, S. Cunha. *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 8417.

[2] T. Tsunekawa, K. Yamaguchi. *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 10268.

[3] M. J. Frisch et al., *Gaussian 03*, Revision D.01; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[4] C. K. Wang, Y. H. Wang, Y. Su, Y. Luo. *J. Chem Phys.* 119 (2003) 4409.

[5] B. F. Levine, C. G. Bethea. *Appl. Phys. Lett.* 24 (1974) 445; *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 1070.

[6] S. J. Lalama, A. F. Garito. *Phys. Rev. A* 20 (1979) 1179.

[7] K. D. Singer, A. F. Garito. *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 3572.

[8] C. M. Breneman, K. B. Wiberg. *J. Comput. Chem.* 11 (1990) 361.

[9] T. L. Fonseca, H. C. B. de Oliveira, O. A. V. Amaral, M. A. Castro. *Chem. Phys. Lett.* 413 (2005) 356.

[10] G. L. C. Moura, A. M. Simas, J. Miller. *Chem. Phys. Lett.* 257 (1996) 639.

[11] J. L. Oudar, D. S. Chemla. *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 2664.

[12] J. L. Oudar. *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 446.

[13] A. Szabo, N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* Dover Publications, New York, 1996.

# 4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No presente trabalho foram apresentados os resultados *ab initio* para os efeitos de solvente no momento de dipolo, na polarizabilidade linear e na primeira hiperpolarizabilidade de compostos orgânicos contendo anéis mesoiônicos na função de ponte. Utilizamos as aproximações Hartree-Fock e teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem para a obtenção da geometria de equilíbrio e inclusão dos efeitos de correlação eletrônica. Para os cálculos das propriedades elétricas, foram utilizados um procedimento analítico, CPHF, e o método numérico de campo finito, FF. Os efeitos de solvente foram incluídos através de um modelo contínuo adequado para solventes polares: PCM. De um modo geral, os principais resultados obtidos foram:

- Como já mostrado por outros trabalhos, a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica altera significativamente os valores obtidos para as propriedades elétricas e aqui observamos um resultado mais expressivo para a primeira hiperpolarizabilidade. Quando comparado com os resultados HF, os aumentos observados em alguns casos atingiram valores superiores a 4000%.
- A inclusão dos efeitos de solvente também altera de maneira expressiva os valores das propriedades elétricas. No cálculo das três propriedades observamos aumentos nos valores com o efeito de solvente, quando comparado com os resultados em fase gasosa. Contudo, a modificação da polaridade do solvente praticamente não influencia nos resultados.
- O composto mesoiônico MI-5 é o que apresenta os maiores valores de $\beta_{vec}$. Este composto possui o grupo nitro (forte aceitador de elétrons) ligado ao seu anel furanil. Os resultados MP2 nos permitem destacar este composto como um forte candidato para aplicações em fotônica.

- Observamos que para as moléculas MI-1, MI-2, MI-3 e MI-6 a transferência de carga entre os grupos doadores e aceitadores tem um caráter unidirecional, de modo que o *modelo de dois níveis* é adequado para estimar a primeira hiperpolarizabilidade. Já para as moléculas MI-4 e MI-5, verificamos a necessidade de um modelo que inclua outros estados excitados para uma melhor estimativa de $\beta$.

Este trabalho nos proporcionou um conhecimento com maior riqueza de detalhes referentes à geometria molecular e às propriedades elétricas dos compostos mesoiônicos. Para estimativas mais realistas, temos a perspectiva de que em trabalhos futuros possamos trabalhar não só com resultados estáticos, mas também com aqueles que apresentem uma dependência temporal.