

Cálculos de Propriedades Elétricas de Cadeias de HCN

Idney Resplandes Brandão Leite¹; Tertius Lima da FONSECA²

^{1,2}Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, CP 131, 74001-970, Goiânia, GO, Brazil.

idneyresplandes@hotmail.com, tertius@if.ufg.br

Palavras chave: cadeias de HCN, hiperpolarizabilidades, ligações de hidrogênio

Introdução

O estudo teórico de propriedades estruturais e eletrônicas de aglomerados moleculares pode fornecer informações importantes sobre formação de estruturas supramoleculares [1]. De particular interesse, são os aglomerados formados por moléculas de cianeto de hidrogênio (HCN). Tais moléculas têm a habilidade de formar cadeias conectadas por ligações de hidrogênio [2] e, em particular, o caráter anisotrópico das ligações de hidrogênio pode ter uma influência marcante sobre propriedades elétricas dessas estruturas moleculares. Do ponto de vista teórico, os efeitos decorrentes da correlação eletrônica são particularmente importantes para uma descrição realista das polarizabilidades e hiperpolarizabilidades de cadeias orgânicas [3-5]. Entretanto, a aplicação de métodos correlacionados mais sofisticados é ainda restrita à moléculas menores. Para cadeias poliméricas, os efeitos decorrentes da correlação eletrônica têm sido acessados usando método de teoria de perturbação de Möller-Plesset em segunda ordem (MP2) [6].

Neste trabalho calculamos o momento de dipolo, a polarizabilidade linear e a primeira hiperpolarizabilidade de cadeias lineares de $(\text{HCN})_N$, com $N=1-20$. A aproximação de oligômero de tamanho finito será utilizada para obter propriedades estruturais e eletrônicas convergidas a partir de um fragmento representativo da cadeia polimérica. Mais recentemente, outros estudos teóricos baseados na aproximação de oligômero de tamanho finito têm reportado a dependência das polarizabilidades de sistemas poliméricos em função do crescimento da cadeia [3,4].

Objetivos

Obter parâmetros geométricos convergidos para oligômeros lineares de HCN de tamanho crescente. Calcular o momento de dipolo, a polarizabilidade linear e a primeira

hiperpolarizabilidade de cadeias lineares de HCN. Analisar o comportamento dessas propriedades elétricas em função do crescimento da cadeia.

Metodologia

Inicialmente a geometria do estado fundamental foi completamente otimizada usando o método de teoria de perturbação de Möller-Plesset em segunda ordem com o conjunto de funções base 6-311++G(d,p). O momento de dipolo, a polarizabilidade linear e a primeira hiperpolarizabilidade das cadeias de HCN foram determinadas numericamente pela técnica de campo finito (CF). Essa técnica baseia-se na perturbação da energia eletrônica usando diferentes valores de campo elétrico. Estudos anteriores têm mostrado que o conjunto de funções base 6-311++G(d,p) e/ou versões menores deste conjunto fornecem uma descrição realista para as propriedades elétricas de cadeias poliméricas [4]. Todos os cálculos foram realizados usando o programa Gaussian03 [7].

De acordo com a técnica de campo finito podemos determinar as componentes do momento de dipolo, polarizabilidade linear e primeira hiperpolarizabilidade expandindo a energia eletrônica (E) em série de potências do parâmetro de campo elétrico (F)

$$\mathbf{E} = q\phi(\mathbf{0}) - \sum_i \mu_i \mathbf{F}_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j - \frac{1}{6} \sum_{ijk} \beta_{ijk} \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j \mathbf{F}_k - \dots \quad (1)$$

onde os índices i, j, k, ... denotam componentes x, y e z, $\phi(\mathbf{0})$ o potencial eletrostático na origem das coordenadas (centro de massa da distribuição das cargas), q é a carga elétrica do sistema, μ_i componentes do momento de dipolo, \mathbf{F}_i é um componente do campo elétrico estático, e os tensores α_{ij} , β_{ijk} e γ_{ijkl} são a polarizabilidade linear, a primeira hiperpolarizabilidade e a segunda hiperpolarizabilidade, respectivamente. O campo elétrico estático deve ter intensidades adequadas para a obtenção dos coeficientes da expansão acima. As expressões para os coeficientes podem ser obtidas aplicando campos elétricos simultâneos em diferentes direções. Como as cadeias de $(\text{HCN})_N$ são lineares, as propriedades ao longo da cadeia são dominantes. Portanto consideraremos apenas as componentes longitudinais de cada propriedade.

Resultados e Discussão

Geometria

A Figura 1 mostra a parte central das cadeias e a Tabela 1 apresenta os valores das distâncias interatômicas otimizadas para a parte central das cadeias de $(\text{HCN})_N$ para $2 < N < 20$ obtidos a partir da otimização completa das geometrias no nível MP2/6-311++G(d,p). Os ângulos entre as ligações e os ângulos diedrais são de 180 graus. Com exceção do comprimento de ligação $\text{N}_1\text{...H}_2$, os resultados mostram outros comprimentos de ligação que apresentam um rápido padrão de convergência em função do crescimento da cadeia.

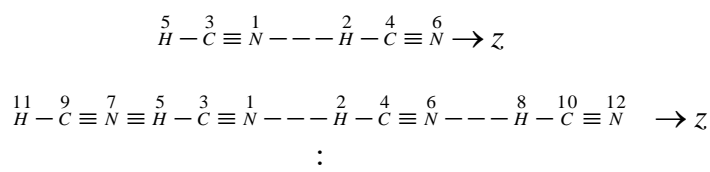


Figura 1. Parte central das cadeias $(\text{HCN})_N$.

Tabela 1. Valores das distâncias interatômicas otimizadas para as cadeias $(\text{HCN})_N$ com $2 < N < 20$ obtidos no nível MP2/6-311++G(d,p). O valor da distância está em angstrom.

N	H_5C_3	C_3N_1	N_1H_2	H_2C_4	C_4N_6
2	1.0686	1.1699	2.2685	1.0736	1.1717
4	1.0757	1.1700	2.1649	1.077	1.1703
6	1.0779	1.1700	2.1366	1.0783	1.1701
8	1.0786	1.1700	2.1260	1.0788	1.1700
10	1.0790	1.1698	2.1216	1.079	1.1698
12	1.0791	1.1698	2.1195	1.0791	1.1698
14	1.0792	1.1698	2.1182	1.0792	1.1698
16	1.0792	1.1698	2.1167	1.0793	1.1698
18	1.0793	1.1698	2.1162	1.0793	1.1698
20	1.0793	1.1698	2.1155	1.0793	1.1698

Momento de Dipolo

A componente longitudinal do momento de dipolo (μ_z) foi calculada para três valores de campo elétrico (F). Os resultados MP2/6-311++G(d,p) estão apresentados na Tabela 2. Como pode ser observado os valores de μ_z não mudam para as diferentes intensidades de F, indicando que tais valores de campo são adequados para sua descrição.

Tabela 2: Valores MP2/6-311++G(d,p) para a componente longitudinal do momento de dipolo (μ_z) das cadeias (HCN)_N com N=1,...,20. O valor de (μ_z) está em unidades atômicas (u.a).

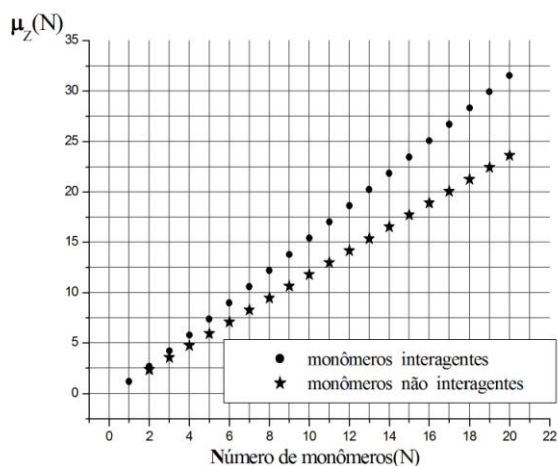
N	F=5x10 ⁻⁴ u.a	F=10x10 ⁻⁴ u.a	F=15x10 ⁻⁴ u.a
1	1,1807	1,1807	1,1807
2	2,6449	2,6449	2,6449
3	4,1941	4,1941	4,1941
4	5,7742	5,7742	5,7742
5	7,3688	7,3688	7,3688
6	8,9709	8,9709	8,9709
7	10,5769	10,5769	10,5769
8	12,1855	12,1855	12,1855
9	13,7962	13,7962	13,7962
10	15,4066	15,4066	15,4066
11	17,0178	17,0178	17,0178
12	18,6300	18,6300	18,6300
13	20,2427	20,2427	20,2427
14	21,8554	21,8554	21,8554
15	23,4687	23,4687	23,4687
16	25,0833	25,0833	25,0833
17	26,6969	26,6969	26,6969
18	28,3106	28,3106	28,3106
19	29,9233	29,9233	29,9233
20	31,5372	31,5372	31,5372

Um aspecto interessante é boa concordância entre teoria e experimento. Os valores experimentais de μ_z para o monômero, dímero e trímero são 2.985, 6.552 e 10.6D (debye), respectivamente [8-10]. A diferença percentual relativa é de apenas 0,5%, 2,5% e 0,5%, respectivamente.

O comportamento de μ_z com o crescimento da cadeia é apresentado na Figura 2A. O regime de saturação dessa propriedade é evidenciado na Figura 2B que ilustra o comportamento do momento de dipolo por subunidade (ou monômero) [$\Delta\mu_z = \mu_z(N) - \mu_z(N-1)$]. Os resultados obtidos mostram que μ_z exibe um crescimento linear com N, caracterizando, portanto, o momento de dipolo como uma propriedade aditiva. O valor de convergência de $\Delta\mu_z$ é cerca

1,4 vezes maior que μ_Z (1) (valor de μ_Z para um monômero isolado). Note que o valor assintótico de $\Delta\mu_Z$ é de 1,61 (u.a).

A.



B.

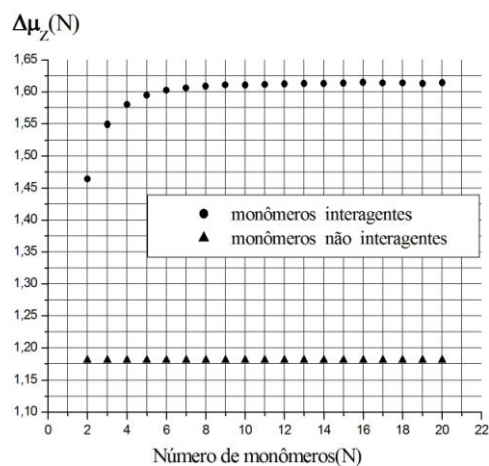


Figura 2. Momento de dipolo (esquerda) e momento de dipolo por subunidade (direita) para as cadeias de HCN. O momento de dipolo está em unidades atômicas (u.a).

Polarizabilidade Linear

A componente longitudinal da polarizabilidade linear (α_{ZZ}) foi calculada para três valores de campo elétrico (F). Os resultados MP2/6-311++G(d,p) estão apresentados na Tabela 3. De forma similar ao momento de dipolo, os valores de α_{ZZ} não mudam para as diferentes intensidades de F, indicando também que tais valores de campo são adequados para sua descrição.

Tabela 3: Valores MP2/6-311++G(d,p) da componente longitudinal da polarizabilidade linear(α_{ZZ}) das cadeias (HCN)_N com N=1,...,20. O valor de (α_{ZZ}) está em unidades atômicas (u.a).

N	F=5x10 ⁻⁴ u.a	F=10x10 ⁻⁴ u.a	F=15x10 ⁻⁴ u.a
1	21,8690	21,8692	21,8696
2	48,1257	48,1264	48,1275
3	75,7737	75,7749	75,7774
4	103,9623	103,9641	103,9671
5	132,4027	132,4048	132,4082
6	160,9696	160,9722	160,9769
7	189,6082	189,6100	189,6157
8	218,2881	218,2908	218,2970
9	246,9558	246,9590	246,9661
10	275,6568	275,6605	275,6691
11	304,3768	304,3810	304,3906
12	333,1096	333,1143	333,1250
13	361,8497	361,8549	361,8666
14	390,6050	390,6107	390,6234
15	419,3584	419,3646	419,3783
16	448,1251	448,1343	448,1468
17	476,8838	476,8937	476,9069
18	505,6448	505,6553	505,6693
19	534,3966	534,4078	534,4225
20	563,1616	563,1734	563,1889

O comportamento de α_{ZZ} com o crescimento da cadeia é apresentado na Figura 4A e o regime de saturação dessa propriedade é evidenciado na Figura 4B, a qual ilustra o comportamento da polarizabilidade linear por subunidade [$\Delta\alpha_{ZZ}=\alpha_{ZZ}(N)-\alpha_{ZZ}(N-1)$]. Note que o valor assintótico de $\Delta\alpha_{ZZ}$ é de 28,7 (u.a). Como esperado a polarizabilidade linear é uma grandeza aditiva e os resultados obtidos mostram que α_{ZZ} exibe um crescimento linear com o crescimento da cadeia. Para esta propriedade o valor convergido é cerca 1,3 vezes maior que o valor para um monômero isolado.

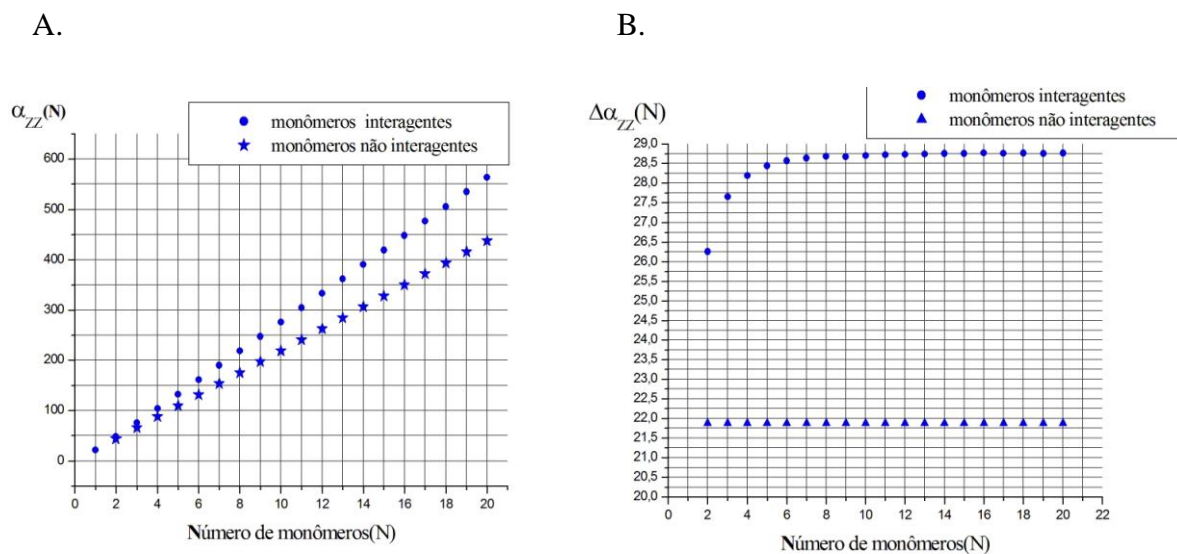


Figura 4. Polarizabilidade linear (esquerda) e polarizabilidade linear por subunidade (direita) para as cadeias de (HCN). A polarizabilidade linear está em unidades atômicas(u.a).

Primeira Hiperpolarizabilidade

A componente longitudinal da hiperpolarizabilidade (β_{zzz}) foi calculada para três valores de campo elétrico(F). Os resultados MP2/6-311++G(d,p) estão apresentados na Tabela 4. Diferentemente do momento de dipolo e polarizabilidade linear, a primeira hiperpolarizabilidade é sensível aos valores de campo elétrico aplicado. A diferença entre os valores de β_{zzz} calculados com campos distintos está na casa das dezenas. Vale destacar que a mudança de $F=10 \times 10^{-4}$ (u.a) para $F=15 \times 10^{-4}$ (u.a) não afeta tanto β_{zzz} como a mudança de $F=5 \times 10^{-4}$ (u.a) para $F=10 \times 10^{-4}$ (u.a). Mas ainda é necessário calcular β_{zzz} para outros valores de (F) para atestar a qualidade numérica dos resultados.

Tabela 4 Valores MP2/6-311++G(d,p) da componente longitudinal da primeira hiperpolarizabilidade (β_{ZZZ}) das cadeias $(\text{HCN})_N$ com $N=1, \dots, 20$. O valor de (β_{ZZZ}) está em unidades atômicas(u.a).

N	F=5x10⁻⁴ u.a	F=10x10⁻⁴ u.a	F=15x10⁻⁴ u.a
1	10,1132	10,0763	10,1603
2	59,5082	57,5340	57,1784
3	125,3103	122,9862	123,0384
4	203,1049	198,1773	196,7994
5	282,663	277,6602	277,8912
6	364,9783	359,1235	357,2805
7	459,1602	443,1780	440,3358
8	544,8240	525,9006	523,6330
9	630,6731	609,7671	607,2363
10	716,8014	693,9481	691,8377
11	803,1807	778,3798	776,0745
12	889,7212	863,0230	860,5247
13	976,3697	947,7853	945,0959
14	1063,1288	1032,6716	1029,7907
15	1149,9112	1117,6083	1114,5388
16	1232,3527	1207,3042	1197,7635
17	1318,9718	1292,3894	1282,3961
18	1405,6945	1377,5153	1367,0729
19	1492,3872	1462,5863	1451,6882
20	1579,2057	1547,7898	1536,4301

O comportamento de β_{ZZZ} com o crescimento da cadeia é apresentado na Figura 6A e o regime de saturação dessa propriedade é evidenciado na Figura 6B que ilustra o comportamento da hiperpolarizabilidade por subunidade [$\Delta\beta_{ZZZ}=\beta_{ZZZ}(N)-\beta_{ZZZ}(N-1)$]. De forma similar ao momento de dipolo e polarizabilidade linear, os resultados obtidos mostram que β_{ZZZ} exibe um crescimento linear com N sendo, portanto, a propriedade de natureza aditiva. Note que para $F=10 \times 10^{-4}$ e 15×10^{-4} u.a, o valor assintótico de $\Delta\beta_{ZZZ}$ é de aproximadamente 85 u.a e para $F=5 \times 10^{-4}$ u.a é de aproximadamente 87 u.a.

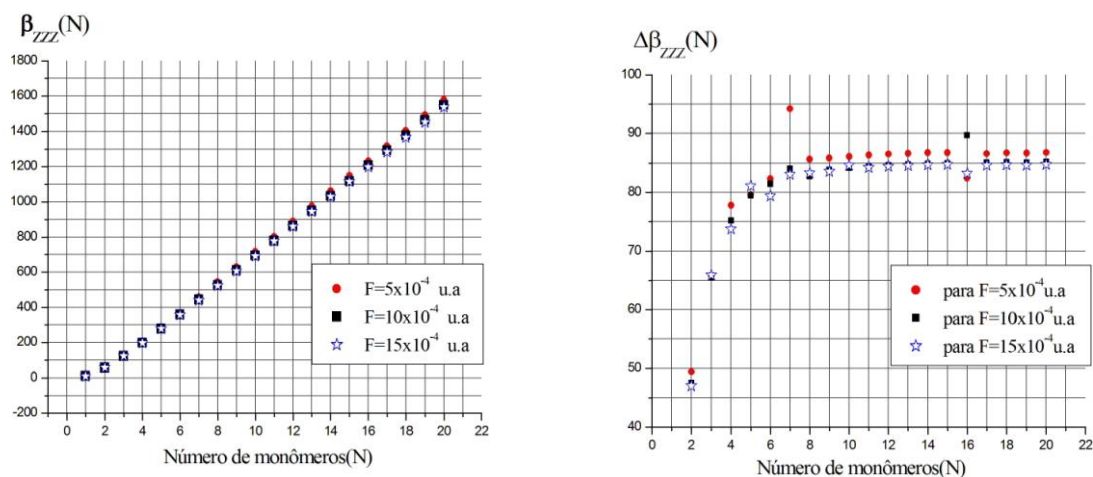


Figura 6. Primeira hiperpolarizabilidade (esquerda) e primeira hiperpolarizabilidade por subunidade (direita) para as cadeias de (HCN). A primeira hiperpolarizabilidade está em unidades atômicas(u.a).

Conclusões

Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de cadeias de HCN usando o método MP2 com os conjuntos de funções base 6-311++G(d,p). Os resultados obtidos mostram que o momento de dipolo e a primeira hiperpolarizabilidade são propriedades aditivas. Comparações com resultados experimentais disponíveis para momento de dipolo do monômero, dímero e trímero com diferenças percentuais relativas de apenas 0,5%, 2,5% e 0,5%, respectivamente. Todas as propriedades apresentam um rápido padrão de convergência em função do crescimento da cadeia com valores assintóticos bem definidos.

Referências Bibliográficas

- [1] DESIJARU,G.R, Nature. **412**, 397 (2001).
- [2] SCHEINER,S., *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective* ~Oxford, University Press, New York, (1997), Chap. 5, and references therein.
- [3] CHAMPAGNE,B.; BOTEK,E.; NAKANO,M.; NITTA,T.; YAMAGUCHI,K; J. Chem. Phys. **122**, 114315 (2005).
- [4] FONSECA,T.L; OLIVEIRA,H.C.B; AMARAL,O.A.V; CASTRO ,M.A,Chem. Phys. Lett. **413**, 356 (2005).
- [5] WERGIFOSSE,M; CHAMPAGNE,B.,J. Chem. Phys. **134**, 074113 (2011).
- [6] RIVELINO,R.; CHAUDHURI,P.;CANUTO,S., J. Chem. Phys. **118**, 10593 (2003).

- [7] FRISCH,M.J. et al., *Gaussian 03*, Revision D.01; Gaussian, Inc., Wallingford
- [8] WINNEWISER,G.;MAKI,A.G.; JOHNSON,D.R.J.*Mol.Spectrosc.***1971**,39,149-158.
- [9]RUOFF,R.S.;EMILSSON,T.;KLOTS,T.D.;CHUANG,C.;GUTOWSKY,H.S.,*J.Chem.Phys.*
1988,89,138-148.
- [10]CAMPBELL,E.J.; KUKOLICH,S.G,*Chem.Phys.***1983**,76,225-229.