

Suélcio Marques da Silva Filho

Hiperpolarizabilidades do sal de lítio de  
piridazina dopado com cálcio  
(Li—H<sub>3</sub>C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> ··· Ca)

Goiânia  
2015

Suélio Marques da Silva Filho

Hiperpolarizabilidades do sal de lítio de  
piridazina dopado com cálcio  
(Li—H<sub>3</sub>C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> ··· Ca)

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física  
da Universidade Federal de Goiás como reque-  
sito necessário para obtenção do título de Mes-  
tre em Física*

Orientador: *Prof. Dr. Marcos Antônio de Castro*

**Goiânia  
2015**

# Agradecimentos

- A Deus, por ter provido todos os meios para que este trabalho fosse realizado.
- Ao meu orientador, prof. Dr. Marcos Antônio de Castro, por ter me aceito como aluno de pós-graduação, pela sugestão do tema, paciência, amizade e dedicada orientação.
- À minha querida esposa, Danielle Silva Guedes, pela paciência nos meus muitos momentos de ausência, pelo apoio, carinho e compreensão.
- A todos os colegas do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.
- Ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Goiás pela oportunidade confiada.
- À CAPES pela concessão da bolsa.

<b>Resumo</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>ii</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Fundamentação teórica</b>	<b>7</b>
1.1 A equação de Schrödinger para o sistema eletrônico . . . . .	7
1.2 Teoria do orbital molecular . . . . .	9
1.3 O método de Hartree-Fock . . . . .	11
1.4 As equações de Roothaan para sistemas de camada fechada . . . . .	14
1.5 Método <i>Coupled Cluster</i> . . . . .	17
1.6 Funções base . . . . .	21
<b>2 Propriedades elétricas</b>	<b>26</b>
2.1 Susceptibilidades elétricas . . . . .	26
2.2 Polarizabilidade e hiperpolarizabilidades . . . . .	28
2.3 Teoria de resposta . . . . .	32
<b>3 Resultados e Discussões</b>	<b>41</b>
3.1 Parâmetros estruturais . . . . .	41
3.2 Otimização do conjunto de funções base . . . . .	43
3.3 Segunda hiperpolarizabilidade dinâmica . . . . .	49
3.4 Primeira hiperpolarizabilidade . . . . .	55
<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>58</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>60</b>

Neste trabalho apresentamos resultados para hiperpolarizabilidades estáticas e dinâmicas do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$ . A geometria desta molécula foi otimizada no nível MP2 com o conjunto de funções base cc-pVQZ, através do programa GAUSSIAN 09. Fizemos uma análise do nível de correlação eletrônica e otimizamos um conjunto de funções base para calcular as hiperpolarizabilidades desta molécula. As propriedades de interesse foram calculadas analiticamente no nível CCSD com o conjunto de funções base otimizado utilizando a teoria de resposta implementada no programa DALTON 2013. Os resultados mostram que a dopagem do sal de lítio de piridazina é muito importante para aumentar o valor da segunda hiperpolarizabilidade. Quando dopado com cálcio, seu valor é da ordem de  $10^6$  unidades atômicas (au), o que indica que esta molécula tem potencial para ser utilizada em materiais ópticos não lineares. Foram estudadas as dependências com a frequência dos seguintes processos ópticos não lineares: dc-P e SHG relacionados com a primeira hiperpolarizabilidade; dc-K, IDRI, dc-SHG e THG relacionados com a segunda hiperpolarizabilidade.

## ABSTRACT

In this work we present results for static and dynamic hyperpolarizabilities of the lithium salt of pyridazine calcium doped  $\text{Li}-\text{H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$ . The geometry of this molecule was optimized at the MP2 level with the cc-pVQZ basis set of functions through the Gaussian 09 program. We analyzed the level of electronic correlation and optimized a basis set of functions to calculate the hyperpolarizabilities of this molecule. The properties of interest were calculated analytically at the CCSD level with the optimized basis set using the response theory implemented in DALTON 2013 program. The results showed that the doping of the lithium salt of pyridazine is very important for increasing the value of the second hyperpolarizability. When doped with calcium, its value is of the order of  $10^6$  atomic units (au), which indicates that this molecule has the potential to be used in nonlinear optical materials. The dependence in relation to the frequency was studied for the following nonlinear optical processes: dc-P and SHG related with the first hyperpolarizability; dc-K, IDRI, dc-SHG and THG related with the second hyperpolarizability.

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>au</b>	Unidades atômicas
<b>cc</b>	Correlação consistente
<b>CC</b>	<i>Coupled Cluster</i>
<b>CCS</b>	<i>Coupled cluster</i> com simples
<b>CCSD</b>	<i>Coupled cluster</i> com simples e duplas
<b>CGF</b>	Funções do tipo Gaussianas contraídas
<b>CI</b>	Interação de configurações
<b>dc-K</b>	Efeito dc-Kerr
<b>dc-P</b>	Efeito eletro-óptico Pockels
<b>dc-SHG</b>	Geração do segundo harmônico dc
<b>GTF</b>	Funções base do tipo Gaussianas
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>IDRI</b>	Índice de refração dependente da intensidade
<b>NLO</b>	Óptica não linear
<b>RHF</b>	Hartree-Fock restrito
<b>SCF</b>	Campo auto-consistente
<b>SHG</b>	Geração do segundo harmônico
<b>STF</b>	Funções base do tipo Slater
<b>THG</b>	Geração do terceiro harmônico

A óptica não linear é uma das áreas da óptica moderna que desenvolveu-se mais rapidamente nesta década. A investigação de efeitos não lineares vem crescendo devido ao interesse no desenvolvimento de dispositivos puramente ópticos [1–3]. Vinculado a esse crescimento, intensificou-se a procura por novos materiais com propriedades não lineares intensas e tempos de resposta curtos. Óptica não linear (NLO) desempenha um importante papel na tecnologia fotônica. Fotônica é analoga à eletrônica na qual fótons em vez de elétrons são usados para armazenar, transmitir e processar informações. Um exemplo de fenômeno óptico não linear que é potencialmente útil nesse contexto é a habilidade de alterar a frequência ou cor da luz, ou alterar a característica de transmissão através de um meio dependente da intensidade.

Com o advento do *laser*, o qual fornece uma fonte de luz coerente de alta intensidade, aumentou-se o interesse em materiais ópticos não lineares [4]. A compreensão das relações entre a estrutura molecular e as propriedades de resposta NLO pode fornecer um guia útil para a concepção destes materiais. Neste contexto a polarizabilidade e as hiperpolarizabilidades moleculares têm sido bastante estudadas nos últimos anos. Essas propriedades são definidas como coeficientes da expansão em série da energia (ou momento de dipolo) na presença de um campo elétrico. O campo elétrico pode ser estático ou oscilante, e os coeficientes são chamados de polarizabilidade e hiperpolarizabilidades estáticas e dinâmicas. No caso estático a expansão da energia  $U$  em função do campo elétrico  $\mathbf{F}$  é dado por

$$U(\mathbf{F}) = U_0 - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l + \dots \quad (1)$$

onde  $U_0$  é a energia na ausência de campo elétrico e  $\mu_i$  é a componente do momento de dipolo permanente. O coeficiente  $\alpha$  é a polarizabilidade da molécula, descreve a interação linear com o campo e está associado com fenômenos como absorção e refração. Os coeficientes  $\beta$  e  $\gamma$  descrevem as interações não lineares, são chamados de primeira e

segunda hiperpolarizabilidades, e constituem a origem molecular das interações ópticas não lineares de segunda e terceira ordens que são melhor descritas no capítulo 2.

Uma predição *ab initio* confiável das hiperpolarizabilidades moleculares requer alguns cuidados essenciais: conjunto de funções base, correlação eletrônica, dependência em relação à frequência (dispersão) e correções vibracionais.

O conjunto de funções base deve fornecer uma adequada descrição da função de onda molecular em regiões mais afastadas dos núcleos, pois são mais afetadas pelo campo elétrico aplicado. Contudo, o conjunto de funções base não pode ser muito amplo, pois o tempo computacional dos cálculos de propriedades elétricas aumenta muito a medida que se amplia o conjunto de funções base. Portanto, é necessário estabelecer um compromisso entre precisão e custo computacional.

A correlação eletrônica se refere à interação entre elétrons. O termo correlação é tomado da estatística, que significa que duas funções de distribuição  $f(x)$  e  $g(y)$  não são independentes entre si. Neste sentido, o movimento de um elétron está correlacionado com os movimentos dos demais elétrons. Dentro do método de Hartree-Fock, a função de onda que descreve um conjunto de elétrons é escrita como um único determinante de Slater. As funções de onda exatas, entretanto, em geral não podem ser representadas como determinantes únicos. A descrição monodeterminantal (de um só determinante) não leva em conta a correlação entre elétrons, o que leva a uma energia eletrônica superior à solução exata da equação de Schrödinger não relativística dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Em outras palavras, ao utilizar o método de Hartree-Fock cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, chamado potencial autoconsistente, que considera suas interações com os outros elétrons através de uma média, mas os detalhes das interações particulares entre cada par de elétrons ficam perdidos. A diferença entre a energia exata e a energia calculada através do método de Hartree-Fock é chamada de energia de correlação eletrônica. Embora a energia de correlação seja frequentemente pequena em comparação com a energia total do sistema, ela é essencial para a descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão pode levar a resultados imprecisos.

Dispersão é a dependência com relação à frequência das hiperpolarizabilidades. Verifica-se que as hiperpolarizabilidades crescem a medida que a frequência do campo elétrico aplicado aproxima-se da frequência de ressonância característica de cada processo óptico não linear. O estudo da dispersão permite identificar estados de ressonância associados aos processos ópticos não lineares. Por exemplo, é conhecido que a frequência de ressonância do efeito de geração de segundo harmônico (SHG) é igual a metade da menor frequência de transição da molécula.

Correção vibracional é o termo utilizado para a contribuição fornecida pelo efeito do movimento vibracional da molécula. A maioria dos cálculos de propriedades elétricas moleculares é feita sem levar em conta o movimento nuclear, tendo como ponto de partida métodos de estrutura eletrônica que se baseiam na aproximação de Born-Oppenheimer.

Trabalhos recentes têm mostrado que as contribuições vibracionais podem ser tão ou mais importantes que as contribuições eletrônicas [5–14].

A escolha do método a ser empregado no cálculo das propriedades elétricas também é muito importante. Um dos métodos bastante utilizados em cálculos de polarizabilidade e hiperpolarizabilidades é o método de campo finito. Ele pode ser utilizado de maneira simples, pois precisamos apenas do valor da energia eletrônica calculada na presença de campos elétricos para determinar as propriedades elétricas. Entretanto, tem suas limitações, uma de suas desvantagens é a necessidade de se ter muito cuidado com problemas associados a instabilidade numérica. Precisamos testar para quais valores de campo elétrico os valores das propriedades não estão variando muito. Se aplicarmos campos muito intensos podemos descaracterizar o sistema, e ao aplicar campos muito pequenos podemos alterar muito pouco as energias e isso leva a imprecisões, já que temos um número finito de dígitos confiáveis em cálculos computacionais. Além disso, com o método de campo finito não é possível obter propriedades dependentes da frequência. Nossa proposta neste trabalho é utilizar a teoria de reposta *coupled cluster*, que nos permite calcular analiticamente as propriedades estáticas e dinâmicas incluindo correlação eletrônica.

Além dos cuidados mencionados acima, outro ponto importante no estudo das hiperpolarizabilidades é a presença de elétrons fracamente ligados nas moléculas. Vários trabalhos têm mostrado que a característica difusa dos elétrons em excesso usualmente conduz para grandes valores de hiperpolarizabilidades, o que é uma característica desejável para as aplicações em óptica não linear. Neste sentido, dois tipos de novos compostos com elétrons em excesso têm sido sintetizados experimentalmente, eles são os *electrides* e *alkalides* os quais contêm elétrons em excesso fracamente ligados.

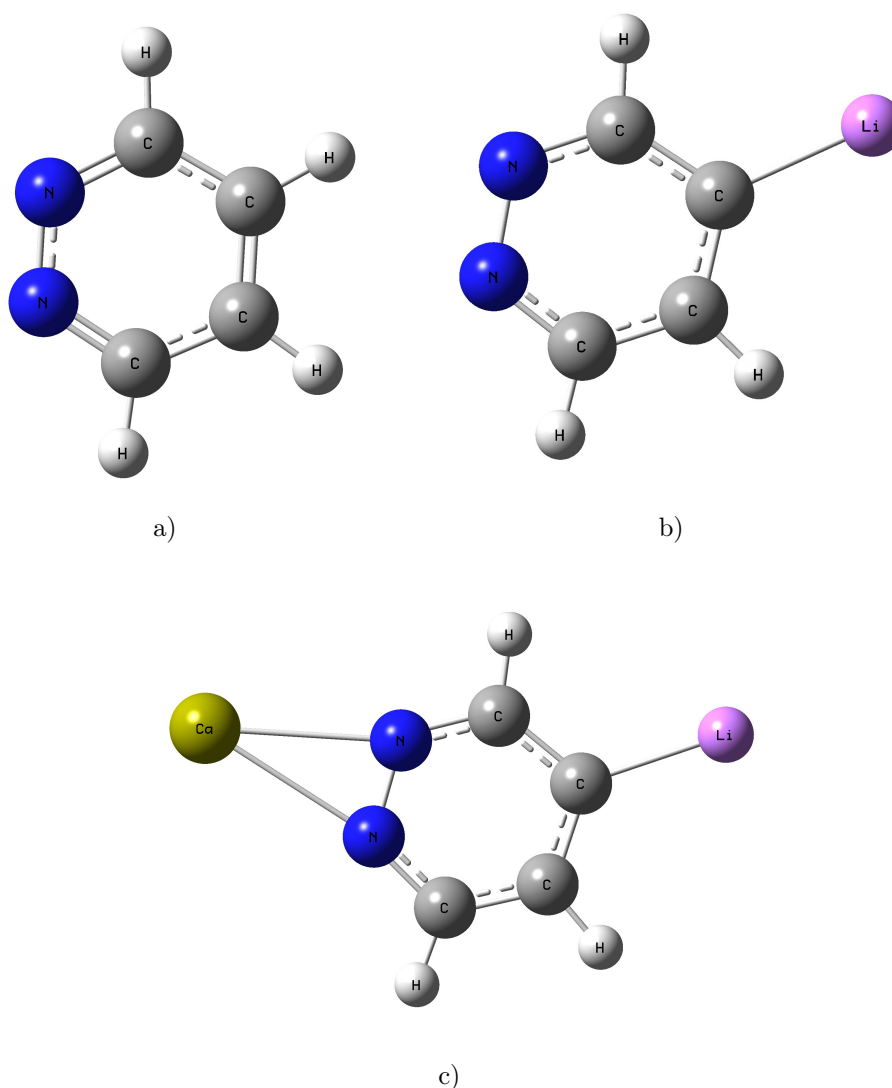
*Electrides* são materiais nos quais elétrons, em uma concentração estequiométrica, comportam-se como ânions. Nos *electrides*, os sítios aniônicos são ocupados somente por elétrons. O mecanismo nesses sistemas é a formação de um cátion e de elétrons em excesso fracamente ligados quando um átomo de metal alcalino é colocado na presença de um ligante [15–17]. Em *alkalides*, os sítios aniônicos são ânions de metais alcalinos (ou alcalinos terrosos). Nesses sistemas um átomo alcalino é polarizado por um ligante tornando-se um cátion, o que é possível devido a sua pequena afinidade eletrônica. Os elétrons em excesso são transferidos para outro átomo alcalino (mais distante do ligante) para formar um ânion alcalino [18, 19].

As investigações têm mostrado que em geral esses sistemas têm grandes valores da primeira hiperpolarizabilidade [20, 21]. A primeira hiperpolarizabilidade estática de vários destes sistemas tem sido calculada através da aproximação de campo finito usando a teoria de perturbação de Möller-Plesset, método *coupled cluster* ou teoria do funcional da densidade [15–28].

Uma nova molécula com extraordinária primeira hiperpolarizabilidade foi proposta por Wang *et al.* [21]. Eles iniciaram estudando a molécula de piridazina ( $H_4C_4N_2$ ) que é

exibida na Figura Ia). Cálculos realizados utilizando a teoria de perturbação de Möller-Plesset de segunda ordem (MP2) mostraram que a primeira hiperpolarizabilidade estática é aumentada de 2 para 826 au (unidade atômica) quando um átomo de hidrogênio da piridazina é substituído por um átomo de lítio, tornando um sal de lítio de piridazina mostrada na Figura Ib). Além disso, a primeira hiperpolarizabilidade é aumentada para  $2,6 \times 10^5$  au quando o sal de lítio de piridazina é dopado com um átomo de cálcio, produzindo um *alkalide* de sal de lítio representado na Figura Ic). Para estimar a estabilidade da molécula de sal de lítio de piridazina dopada com cálcio, Wang *et al.* [21] calcularam a energia de interação ( $E_{int}$ ), a energia de deformação ( $E_{def}$ ) e as energias de ionização vertical (VIE(I & II)). A energia de interação é definida sendo a energia da molécula  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$  subtraída das energias do átomo de cálcio e do grupo  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ ; eles encontraram o valor de  $E_{int} = -15,40$  kcal/mol. A energia de deformação é definida como a diferença de energia da molécula  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$  com geometria otimizada com a dopagem com cálcio e a energia da mesma molécula  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$  com geometria otimizada sem a dopagem com cálcio; eles encontraram  $E_{def} = 0,20$  kcal/mol. As energias de ionização vertical VIE(I & II) são definidas como:  $\text{VIE(I)} = E[(\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca})^+] - E[(\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca})]$  e  $\text{VIE(II)} = E[(\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca})^{2+}] - E[(\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca})^+]$ ; eles encontraram  $\text{VIE(I)} = 3,699$  eV e  $\text{VIE(II)} = 8,759$  eV. O valor negativo da energia de interação revela que o átomo de cálcio tende a permanecer unido à molécula de  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ . A energia de deformação é muito pequena, o que favorece a dopagem com cálcio. Os valores das energias de ligação e de ionização vertical VIE(I & II) são bem maiores que  $k_B T_{amb} \cong 0,6$  kcal/mol, onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T_{amb}$  é a temperatura ambiente (300K). Isto indica que a molécula  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$  é estável em condições ambientes.

Silveira *et al.* [29] também estudaram o sal de lítio de piridazina  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ . Neste trabalho eles relataram os resultados das correções vibracionais para a polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade no nível MP2 utilizando o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ. Os resultados obtidos mostraram que no limite estático as correções vibracionais são muito importantes. Os mesmos autores também estudaram o comportamento da segunda hiperpolarizabilidade do  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$  e do  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$  [30]. Eles perceberam que o valor da segunda hiperpolarizabilidade aumenta muito ao dopar o sal de lítio de piridazina com dois átomos de sódio, reforçando a indicação feita por Ma *et al.* [31] que esta nova molécula  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$  pode ser utilizada para construir materiais ópticos não lineares. Além disso, na referência [30] Silveira *et al.* fizeram estudos do nível de correlação eletrônica e do conjunto de funções base empregado no cálculo da segunda hiperpolarizabilidade. Eles concluíram que os valores calculados para as segundas hiperpolarizabilidades estática e dinâmica têm uma forte dependência com o tratamento de correlação eletrônica empregado.



**Figura I:** a) Molécula de piridazina ( $H_4C_4N_2$ ). b) Molécula de sal de lítio de piridazina ( $Li-H_3C_4N_2$ ). c) Molécula de sal de lítio de piridazina dopada com cálcio ( $Li-H_3C_4N_2 \cdots Ca$ ).

## Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é fornecer informações da segunda hiperpolarizabilidade da molécula de sal de lítio de piridazina dopada com cálcio  $Li-H_3C_4N_2 \cdots Ca$ , uma vez que, de nosso conhecimento, não existe nenhum trabalho publicado a este respeito. Queremos comparar nossos resultados com os de Silveira *et al.* [30], a fim de verificar se a dopagem com cálcio produz grandes valores da segunda hiperpolarizabilidade como foram obtidos dopando com sódio. Também complementaremos o trabalho feito por Wang *et al.* [21], fornecendo informações da primeira hiperpolarizabilidade estática e dinâmica calculadas analiticamente através da teoria de resposta no nível de correlação

*coupled cluster* com substituições simples e duplas (CCSD) utilizando um conjunto de funções base otimizado neste trabalho.

Para uma apresentação coerente, dividimos esta dissertação em três capítulos. No primeiro capítulo fizemos uma abordagem da fundamentação teórica, destacando os métodos de aproximação. No segundo capítulo definimos as propriedades elétricas de interesse e apresentamos de forma resumida a teoria de resposta que foi utilizada para calcular as propriedades elétricas. No terceiro capítulo apresentamos os resultados dos cálculos das hiperpolarizabilidades do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$ .

Neste capítulo apresentamos, de forma resumida, as aproximações e os métodos utilizados no cálculo das funções de onda moleculares e das propriedades de interesse. Na seção 1.1 descrevemos a ideia da aproximação de Born-Oppenheimer que em geral é a primeira aproximação utilizada para resolver a equação de Schrödinger. Na seção 1.2 apresentamos a teoria do orbital molecular que sugere que o elétron ocupe um orbital e mostramos como escrever a função de onda molecular através de um determinante. Na seção 1.3 explicamos o método de Hartree-Fock utilizado para obter a função de onda molecular. Na seção 1.4 relatamos a contribuição dada por Roothaan para resolver as equações de Hartree-Fock. Na seção 1.5 mostramos como incluir a correlação eletrônica utilizando o método *coupled cluster*. Dedicamos a seção 1.6 para escrever a respeito de conjunto de funções base, que é um dos pontos importantes deste trabalho.

## 1.1 A equação de Schrödinger para o sistema eletrônico

A equação de Schrödinger é a equação fundamental da mecânica quântica. Ao resolvê-la podemos obter a energia e outras propriedades de sistemas quânticos. No caso de sistemas moleculares, podemos expressá-la da forma

$$\mathcal{H}\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.1)$$

onde  $\mathcal{H}$  é operador Hamiltoniano,  $E$  indica as autoenergias e  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  é a função de estado do sistema, onde  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  e  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$  indicam as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente.

Para um sistema composto por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, o Hamiltoniano total escrito

em unidades atômicas (au) é dado por

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

O primeiro e segundo termos desse Hamiltoniano correspondem às energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente, onde  $M_A$  é a massa do núcleo  $A$  em unidades de massa do elétron. O terceiro e quarto termos correspondem às repulsões coulombianas elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente, onde  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$  e  $R_{AB}$  é a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$ . O último termo corresponde à atração coulombiana elétron-núcleo, onde  $r_{iA}$  é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ , e  $Z_A$  corresponde ao número atômico do núcleo  $A$ .

A equação (1.1) pode ser solucionada de maneira exata apenas para átomos hidrogenóides (com apenas um elétron). Para o caso de sistemas multieletrônicos (átomos, moléculas, íons, etc) não é possível obter uma solução exata. Assim precisamos de métodos aproximados que garantam a solução do problema com base na formulação de Schrödinger. Para resolvermos essa equação, recorreremos à aproximação de Born-Oppenheimer, a qual consiste em separar o movimento eletrônico do movimento nuclear [32–35]. O ponto principal desta aproximação está no fato das razões entre a massa do elétron e as massas dos núcleos serem muito pequenas, como consequência, o movimento nuclear (rotação e vibração) é muito mais lento que o movimento eletrônico. Portanto, num primeiro momento, o termo de energia cinética nuclear pode ser desprezado e a energia de repulsão nuclear tratada como uma constante de movimento (para posições nucleares particulares). O restante dos termos na equação (1.2) é chamado de Hamiltoniano eletrônico:

$$\mathcal{H}_{el} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

Por enquanto iremos nos fixar apenas no movimento dos elétrons, portanto, podemos escrever a equação de Schrödinger eletrônica como

$$\mathcal{H}_{el} \Psi_{el} = \mathcal{E}_{el} \Psi_{el} \quad (1.4)$$

onde  $\Psi_{el}$  é a função de onda eletrônica e  $\mathcal{E}_{el}$  indica a energia eletrônica. A função de onda eletrônica depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. A energia  $\mathcal{E}$ , considerando núcleos fixos, também deve incluir a repulsão nuclear

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.5)$$

As equações (1.3) até (1.5) constituem o problema eletrônico no qual estamos interessados.

Resolvendo o problema eletrônico podemos resolver o problema nuclear. Como o movimento dos elétrons é bem mais rápido que o movimento dos núcleos, uma aproximação razoável em (1.2) é feita substituindo as coordenadas eletrônicas por seus valores médios sobre a função de onda eletrônica. Isso, então, gera um Hamiltoniano para o movimento dos núcleos no campo médio dos elétrons, que pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{nucl} &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \langle \mathcal{H}_{el} \rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
&= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
&= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}
\end{aligned} \tag{1.6}$$

Esta equação afirma que a energia  $\mathcal{E}$  fornece um potencial para o movimento nuclear. Os núcleos na aproximação de Born-Oppenheimer movem-se em uma superfície de energia potencial obtida resolvendo o problema eletrônico. Soluções para a equação de Schrödinger nuclear, definida como

$$\mathcal{H}_{nucl} \Psi_{nucl} = \mathcal{E}_{nucl} \Psi_{nucl} \tag{1.7}$$

descrevem a vibração, rotação e translação da molécula. A aproximação correspondente para a função de onda total da equação (1.1) é dada por

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{el}(\mathbf{r}) \Psi_{nucl}(\mathbf{R}) \tag{1.8}$$

Nas próximas seções nos concentramos apenas no problema eletrônico.

## 1.2 Teoria do orbital molecular

Na teoria do orbital molecular supomos que um elétron ocupa um orbital molecular [33, 34, 36–38], ou seja, uma função de onda para um único elétron. Um orbital espacial  $\psi_i(\mathbf{r})$  é uma função do vetor posição  $\mathbf{r}$  e descreve a distribuição espacial de um elétron, tal que  $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$  é a probabilidade de encontrar o elétron no pequeno elemento de volume  $d\mathbf{r}$  centrado em  $\mathbf{r}$ . A função de onda Hartree-Fock do estado fundamental  $|\Psi_0\rangle$  será uma composição desses orbitais. Os orbitais moleculares usualmente são admitidos constituir um conjunto ortonormal

$$\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \tag{1.9}$$

Para descrever completamente um elétron é necessário especificar seu spin. Nós fazemos isto no contexto da teoria não relativística introduzindo duas funções de spin  $\alpha(\omega)$  e

$\beta(\omega)$ , correspondendo a spin para cima (up) e a spin para baixo (down), respectivamente. Precisamos especificar que estas duas funções de spin sejam normalizadas e ortogonais, fazemos isto da seguinte forma

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1 \quad \int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0$$

ou

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

Nesse formalismo, um elétron é descrito não apenas pelas três coordenadas espaciais ( $\mathbf{r}$ ), mas também por uma coordenada de spin ( $\omega$ ). Denotamos essas quatro coordenadas coletivamente por  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega)$ , assim a função de onda de um sistema de  $N$  elétrons é então uma função de  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ , isto é, nós escrevemos  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ .

A função de onda do elétron é o produto da função orbital espacial  $\psi_i(\mathbf{r})$  pela função de spin

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (1.10)$$

onde  $\chi(\mathbf{x})$  é chamado de spin-orbital. Como os orbitais espaciais e as funções de spin são ortonormais, os spin-orbitais também são

$$\int \chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1.11)$$

A função de onda de muitos elétrons deve ser antissimétrica com respeito a uma troca das coordenadas de quaisquer dois elétrons, ou seja,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (1.12)$$

Esse requerimento é chamado de princípio de antissimetria. Podemos obter este requerimento de antissimetria da função de onda de  $N$  elétrons através do determinante de Slater [33, 36, 39], escrito da forma

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

onde  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  é uma constante de normalização.

Observe que as linhas de um determinante de Slater são rotuladas pelas coordenadas dos elétrons e as colunas são rotuladas pelos índices dos spin-orbitais. Portanto, trocar as coordenadas de dois elétrons corresponde a trocar duas linhas do determinante, o que

muda seu sinal, garantindo o princípio de antissimetria. Ter dois elétrons ocupando o mesmo spin-orbital corresponde a ter duas colunas iguais no determinante, o que faz o determinante ser nulo, consistente com o princípio de exclusão de Pauli.

Até aqui vimos a base fundamental para introduzir o método de Hartree-Fock que é um ponto de partida para outros modelos.

### 1.3 O método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock considera a função de onda como um único determinante de Slater, implicando que as correlações eletrônicas são desprezadas e a repulsão elétron-elétron é tratada de forma média. É conveniente introduzir uma curta notação para o determinante de Slater normalizado, a qual inclui a constante de normalização e mostra apenas os elementos da diagonal do determinante

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N)| \quad (1.14)$$

Podemos reescrever o Hamiltoniano eletrônico da equação (1.3) da seguinte forma

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.15)$$

Escrito dessa maneira, podemos identificar o Hamiltoniano como sendo a soma das contribuições de cada elétron (termos entre parênteses) e das interações elétron-elétron. Note que suprimimos o índice (*el*) por simplicidade. Podemos definir dois operadores e escrever o Hamiltoniano da forma

$$\mathcal{H} = \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2 \quad (1.16)$$

onde  $\mathcal{O}_1$  é o operador de um-elétron e  $\mathcal{O}_2$  é o operador de dois-elétrons

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad \mathcal{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.17)$$

sendo

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (1.18)$$

A teoria de Hartree-Fock (HF) nos diz que a melhor aproximação para o estado fundamental do sistema de  $N$  elétrons, descrito pelo Hamiltoniano Eletrônico  $\mathcal{H}$ , é um determinante único formado pelos melhores spin-orbitais, ou seja, aqueles que minimizam

o valor esperado do Hamiltoniano. Vamos denotar a função de onda HF como

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\cdots\chi_b\cdots\chi_N\rangle \quad (1.19)$$

Para calcular o valor esperado do Hamiltoniano eletrônico com esta função de onda podemos usar as regras de Condon-Slater [33, 34, 36, 40] que levam a

$$\langle\Psi_0|\mathcal{O}_1|\Psi_0\rangle = \sum_a^N \langle a|h|a\rangle \quad (1.20)$$

$$\langle\Psi_0|\mathcal{O}_2|\Psi_0\rangle = \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab||ab\rangle \quad (1.21)$$

onde  $\langle ab||ab\rangle = \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle$ , sendo o termo  $\langle a|h|a\rangle$  chamado de integral de um-elétron e definido como

$$\langle a|h|a\rangle = \int d\mathbf{x}_1 \chi_a^*(\mathbf{x}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_a(\mathbf{x}_1) \quad (1.22)$$

e os termos  $\langle ab|ab\rangle$  e  $\langle ab|ba\rangle$  chamados de integrais de dois-elétrons e definidos de forma geral como

$$\langle ab|cd\rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \mathbf{r}_{12}^{-1} \chi_c(\mathbf{x}_1) \chi_d(\mathbf{x}_2). \quad (1.23)$$

O valor esperado da energia HF é escrito utilizando as regras acima [33, 36, 40] como

$$E_0 = \langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle = \sum_a^N \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab}^N \langle ab||ab\rangle. \quad (1.24)$$

No método de Hartree-Fock soluções aproximadas para a energia eletrônica do estado fundamental são obtidas através do Princípio Variacional. Este se fundamenta no fato de que o valor esperado do Hamiltoniano calculado com uma função de onda teste  $|\Psi_0\rangle$  é sempre maior ou igual à energia exata do estado fundamental ( $\mathcal{E}_0$ ):

$$\langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle \geq \mathcal{E}_0. \quad (1.25)$$

Desta maneira a melhor função de onda é aquela que minimiza o valor esperado do Hamiltoniano. Na aproximação de Hartree-Fock estamos considerando a função de onda como um determinante único de Slater, portanto o problema se reduz a obter os melhores spin-orbitais que irão compor o determinante de Slater.

Para derivar a equação de Hartree-Fock que determina os melhores spin-orbitais, consideramos um determinante único  $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\cdots\chi_b\cdots\chi_N\rangle$ . Sabemos que a energia  $E_0 = \langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle$  é um funcional dos spin-orbitais  $\{\chi_a\}$ , portanto, minimiza-se  $E_0[\{\chi_a\}]$

com respeito aos spin-orbitais. A restrição dos spin-orbitais permanecerem ortonormais

$$\int d\mathbf{x}_1 \chi_a^*(1) \chi_b(1) = \langle a|b \rangle = \delta_{ab} \quad (1.26)$$

pode ser feita com o auxílio do método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. Podemos construir o Lagrangeano  $\mathcal{L}[\{\chi_a\}]$  dos spin-orbitais, da forma

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} (\langle a|b \rangle - \delta_{ab}). \quad (1.27)$$

Minimizando o Lagrangeano (1.27) e seguindo uma sequência de passos que podem ser vistos nas referências [33, 34, 36, 40] é possível mostrar que os spin-orbitais obedecem à equação de autovalores

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad (1.28)$$

conhecida como equação de Hartree-Fock, onde  $f$  é o operador de Fock, escrito como

$$f(1) = h(1) + \sum_{b \neq a}^N (J_b(1) - K_b(1)) \quad (1.29)$$

$J$  é o operador de Coulomb, que atua nos spin-orbitais da forma

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \mathbf{r}_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (1.30)$$

e  $K$  é o operador de troca, que atua nos spin-orbitais da forma

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \mathbf{r}_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (1.31)$$

Podemos dar uma interpretação física para  $J$ ; este termo é um potencial médio local em  $\mathbf{x}_1$  devido a um elétron em  $\mathbf{x}_2$ . Não há uma interpretação clássica para  $K$ , que é um operador não-local proveniente da natureza antissimétrica do determinante de Slater. A soma sobre todos os  $b \neq a$  no operador de Fock produz um potencial médio total atuando no elétron que ocupa o spin-orbital  $\chi_a$ , oriundo dos  $N-1$  elétrons que ocupam os demais spin-orbitais. Pode-se mostrar [33, 34, 36, 40] que as energias dos spin-orbitais são dadas por

$$\varepsilon_a = \langle a|h|a \rangle + \sum_{b \neq a}^N \langle ab||ab \rangle. \quad (1.32)$$

Comparando a equação acima com a equação (1.24) percebemos que  $E_0 \neq \sum_a^N \varepsilon_a$ . A razão disso é que a energia  $\varepsilon_a$  inclui as interações de coulomb e de troca entre um elétron em  $\chi_a$  e todos os outros elétrons nos demais spin-orbitais ocupados (em particular  $\chi_b$ ),

mas  $\varepsilon_b$  inclui as interações entre um elétron em  $\chi_b$  e todos os outros elétrons nos demais spin-orbitais ocupados (em particular  $\chi_a$ ). Assim, quando adicionamos  $\varepsilon_a$  e  $\varepsilon_b$  incluímos a interação de um elétron em  $\chi_a$  e outro em  $\chi_b$  duas vezes, por isso aparece o fator  $\frac{1}{2}$  na equação (1.24).

## 1.4 As equações de Roothaan para sistemas de camada fechada

Neste trabalho iremos considerar uma molécula de camada fechada, ou seja, cada orbital espacial é ocupado por dois elétrons com spins opostos, formando o denominado Hartree-Fock restrito (RHF).

Podemos escrever o operador de Fock em termos dos orbitais espaciais da forma [33, 34, 36, 40]

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_b^{N/2} [2\mathcal{J}_b(\mathbf{r}_1) - \mathcal{K}_b(\mathbf{r}_1)] \quad (1.33)$$

onde os operadores de coulomb  $\mathcal{J}_b(\mathbf{r}_1)$  e de troca  $\mathcal{K}_b(\mathbf{r}_1)$  de camada fechada são definidos como

$$\mathcal{J}_b(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \left[ \int d\mathbf{r}_2 \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \mathbf{r}_{12}^{-1} \psi_b(\mathbf{r}_2) \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (1.34)$$

$$\mathcal{K}_b(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \left[ \int d\mathbf{r}_2 \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \mathbf{r}_{12}^{-1} \psi_i(\mathbf{r}_2) \right] \psi_b(\mathbf{r}_1) \quad (1.35)$$

A energia HF do estado fundamental pode ser escrita em termos dos orbitais espaciais, da forma [33, 34, 36, 40]

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} h_{aa} + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} [2\mathcal{J}_{ab} - \mathcal{K}_{ab}] \quad (1.36)$$

onde  $h_{aa}$ ,  $\mathcal{J}_{ab}$  e  $\mathcal{K}_{ab}$  são definidos por

$$h_{aa} = \int d\mathbf{r}_1 \psi_a^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_1) \quad (1.37)$$

$$\mathcal{J}_{ab} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_1) \mathbf{r}_{12}^{-1} \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_2) \quad (1.38)$$

$$\mathcal{K}_{ab} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_1) \mathbf{r}_{12}^{-1} \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_2) \quad (1.39)$$

Eliminando o spin, o cálculo do orbital molecular torna-se equivalente ao problema de resolver a equação integro-diferencial

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (1.40)$$

A contribuição de Roothaan consistiu em mostrar como, pela introdução de um conjunto de funções base espaciais conhecidas, a equação integro-diferencial (1.40) pode ser convertida em um conjunto de equações algébricas e resolvida por técnicas matriciais. Portanto, expandimos os orbitais moleculares desconhecidos utilizando um conjunto de  $K$  funções base conhecidas  $\{\phi_\mu(\mathbf{r})|\mu = 1, 2, \dots, K\}$  da forma

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (1.41)$$

Substituindo esta expansão na equação (1.40), temos

$$\mathcal{F}(1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu(1) \quad (1.42)$$

Multiplicando por  $\phi_\mu^*(1)$  à esquerda em ambos os lados e integrando, obtemos

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad (1.43)$$

A matriz de superposição  $\mathbf{S}$  é definida como

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad (1.44)$$

e a matriz de Fock  $\mathbf{F}$  como

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1). \quad (1.45)$$

Com essas definições podemos escrever a equação de Hartree-Fock (1.43) como

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (1.46)$$

Essas são as *equações de Hartree-Fock-Roothaan*, as quais podem ser escritas de forma mais compacta como uma equação matricial única

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (1.47)$$

onde  $\mathbf{C}$  é uma matriz quadrada  $K \times K$  dos coeficientes da expansão  $C_{\mu i}$

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1k} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2k} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{k1} & C_{k2} & \dots & C_{KK} \end{bmatrix}$$

e  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é uma matriz diagonal de energias orbitais  $\varepsilon_i$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & & & \\ & \varepsilon_2 & & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & & \ddots & \\ & & & \varepsilon_k \end{bmatrix}.$$

Observe que cada coluna de  $\mathbf{C}$  descreve um orbital molecular, ou seja, os coeficientes descrevendo  $\psi_1$  estão na primeira coluna de  $\mathbf{C}$ , aqueles descrevendo  $\psi_2$  estão na segunda coluna de  $\mathbf{C}$ , etc.

Se o conjunto de funções base empregado for completo obtêm-se uma solução exata na aproximação de Hartree-Fock-Roothaan. Todavia, do ponto de vista computacional, não é possível a utilização de um conjunto de funções base completo, pois isso demandaria o uso de um número infinito de funções base. Na prática, utiliza-se um conjunto finito e obtêm-se uma solução denominada solução de campo auto-consistente (SCF).

A função de onda obtida via método de Hartree-Fock não é a melhor aproximação para o estado fundamental, mas conduz à bons resultados para diversos casos. Dada a definição do operador de Coulomb na equação (1.30), a interação coulombiana que um elétron sente devido aos outros é representada por um campo médio efetivo, não levando em consideração a correlação eletrônica. A não inclusão dessa correlação pode levar a resultados imprecisos, ou errados, para certos casos. A energia de correlação é definida como

$$E_{corr} = \mathcal{E}_0 - E_0 \quad (1.48)$$

onde  $\mathcal{E}_0$  é a energia não relativística exata, dentro do contexto da aproximação de Born-Oppenheimer, e  $E_0$  é a energia obtida via método de Hartree-Fock.

O determinante  $|\Psi_0\rangle$  obtido via método de Hartree-Fock representa o estado fundamental e será tomado como referência para outros determinantes importantes na descrição da função de onda exata de muitos elétrons, conforme veremos a seguir. Esses determinantes, chamados de determinantes substituídos, são construídos promovendo elétrons que estão em orbitais ocupados para orbitais virtuais. Sendo assim, temos o determinante com substituição simples  $|\Psi_a^r\rangle$ , onde o elétron que ocupava o orbital  $\psi_a$  no estado de referência é promovido para o orbital  $\psi_r$ , até então desocupado. De forma similar, o determinante com substituição dupla  $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$  implica no determinante cujos elétrons que ocupavam os orbitais  $\psi_a$  e  $\psi_b$  passaram a ocupar os orbitais  $\psi_r$  e  $\psi_s$ , e assim sucessivamente.

Dado um conjunto completo de funções de um-elétron,  $\psi_i(\mathbf{r})$ , pode-se mostrar que o conjunto de todos os determinantes de Slater de  $N$  elétrons obtidos a partir dessas funções constitui uma base completa para expansão da função de onda de  $N$  elétrons. Pode-se

mostrar que a função de onda exata é escrita da seguinte forma

$$|\Psi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (1.49)$$

Levando em consideração todas as substituições possíveis, temos o método de interação de configurações (CI) compelto. Na maioria das vezes não é possível utilizar este método, pois o custo computacional é muito grande. Temos que truncar a função de onda, ou seja, considerar apenas alguns determinantes substituídos na expansão (1.49). CI truncado não é consistente de tamanho, ou seja, a energia de um sistema de  $N$  moléculas iguais, não interagentes, não é igual a soma das energias de cada molécula isolada. Neste trabalho faremos uso do método *coupled cluster* que é consistente de tamanho; além disso quando truncamos a função de onda, sua convergência é mais rápida, ou seja, para um mesmo nível de precisão o método *coupled cluster* em geral tem um custo computacional menor do que o método CI.

## 1.5 Método *Coupled Cluster*

O método *coupled cluster* (CC) representa a aproximação de maior sucesso para a obtenção da energia e de propriedades de sistemas de muitos elétrons com precisão [33, 40, 41]. Este método foi originalmente formulado por Coester [42] e Kümmel [43] e desenvolvido por Čížek [44]. Ele pode ser aplicado a sistemas relativamente grandes e é capaz de obter grande parte da energia de correlação. A função de onda *coupled cluster*  $|\Psi\rangle$  é escrita como

$$|\Psi\rangle = \left[ \prod_{\mu} (1 + t_{\mu} \hat{\tau}_{\mu}) \right] |\Psi_0\rangle \quad (1.50)$$

onde  $|\Psi_0\rangle$  é a função de onda obtida pelo método de Hartree-Fock,  $t_{\mu}$  são amplitudes de *cluster* (coeficientes reais associados a cada processo de substituição), e o operador  $\hat{\tau}_{\mu}$  é responsável por gerar as substituições;  $\mu$  é um índice genérico que indica uma das muitas substituições. Vamos considerar um exemplo para ficar mais claro. Seja  $\mu$  uma substituição dupla, então

$$\hat{\tau}_{\mu} = \hat{\tau}_{ab}^{rs} = a_r^{\dagger} a_a a_s^{\dagger} a_b \quad (1.51)$$

onde  $a$  é o operador de aniquilação e  $a^{\dagger}$  é o operador de criação na linguagem de segunda quantização. Este operador atua em um determinante promovendo os elétrons que estão nos spin-orbitais ocupados  $\chi_a$  e  $\chi_b$  para os spin-orbitais virtuais  $\chi_r$  e  $\chi_s$ , produzindo um determinante substituído da forma

$$\hat{\tau}_{ab}^{rs} |\chi_i \dots \chi_a \dots \chi_b \dots \chi_j\rangle = a_r^{\dagger} a_a a_s^{\dagger} a_b |\chi_i \dots \chi_a \dots \chi_b \dots \chi_j\rangle = |\chi_i \dots \chi_r \dots \chi_s \dots \chi_j\rangle. \quad (1.52)$$

Observando a formulação da função de onda *coupled cluster* acima percebemos que ela é obtida através de um produto, isso conduz à consistência de tamanho como pode ser visto na referência [41].

Podemos escrever a função de onda *coupled cluster* em uma forma mais elegante levando em consideração que não podemos fazer a mesma substituição duas vezes, ou seja,  $\hat{\tau}_\mu^2 = 0$ . Aplicando o resultado anterior na expansão em série de Taylor, podemos escrever

$$e^{t_\mu \hat{\tau}_\mu} = 1 + t_\mu \hat{\tau}_\mu + \frac{1}{2!} (t_\mu \hat{\tau}_\mu)^2 + \dots = 1 + t_\mu \hat{\tau}_\mu. \quad (1.53)$$

Portanto, a função de onda *coupled cluster* pode ser escrita da seguinte forma

$$|\Psi\rangle = \left[ \prod_\mu (1 + t_\mu \hat{\tau}_\mu) \right] |\Psi_0\rangle = \prod_\mu e^{t_\mu \hat{\tau}_\mu} |\Psi_0\rangle = e^{\sum_\mu t_\mu \hat{\tau}_\mu} |\Psi_0\rangle \quad (1.54)$$

Definindo o operador de *cluster*  $\hat{T}$ , que gera todas as substituições, como

$$\hat{T} = \sum_\mu t_\mu \hat{\tau}_\mu = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_p + \dots \quad (1.55)$$

onde

$$\hat{T}_1 = \sum_{\substack{a \\ r}} t_a^r a_r^\dagger a_a, \quad \hat{T}_2 = \frac{1}{(2!)^2} \sum_{\substack{ab \\ rs}} t_{ab}^{rs} a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a \quad (1.56)$$

e assim por diante, temos

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle. \quad (1.57)$$

A expansão de  $\hat{T}$  termina em  $\hat{T}_N$  onde  $N$  é o número de elétrons, como pode ser visto na equação abaixo:

$$e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \dots \quad (1.58)$$

Os termos  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3, \dots$  são denominados termos conexos e os termos  $\hat{T}_1^2, \hat{T}_1 \hat{T}_2, \dots$  são denominados termos desconexos. Muitas vezes as contribuições de amplitudes desconexas são as mais importantes. Em geral  $\hat{T}_2^2$  dá as contribuições mais relevantes em quarta ordem, ou seja, estas são mais importantes que  $\hat{T}_4$  [41]. Isso é muito importante porque podemos truncar  $\hat{T}$  em um dado nível de substituição e isso produzirá  $|\Psi\rangle$  com todos os níveis de substituições, embora as substituições de ordens mais altas não sejam descritas exatamente.

Para a otimização das amplitudes de *cluster*, devemos supor que elas são tais que a função de onda  $|\Psi\rangle$  satisfaça a equação de Schrödinger

$$\mathcal{H} e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle = E e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle \quad (1.59)$$

Projetando em  $\langle \Psi_0 |$  e  $\langle \Psi_0 | \hat{\tau}_\mu^\dagger = \langle \mu |$  temos

$$E = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle, \quad (1.60)$$

$$\langle \mu | \mathcal{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = E \langle \mu | e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (1.61)$$

As equações (1.60) e (1.61) são conhecidas como equações não ligadas (*unlinked*), e as soluções destas equações são obtidas iterativamente.

Outra forma de obter as equações para a energia e para as amplitudes de *cluster* é multiplicar a equação de Schrödinger (1.59) por  $e^{-\hat{T}}$

$$e^{-\hat{T}} \mathcal{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = E | \Psi_0 \rangle. \quad (1.62)$$

Projetando em  $\langle \Psi_0 |$  e  $\langle \Psi_0 | \hat{\tau}_\mu^\dagger = \langle \mu |$  temos

$$E = \langle \Psi_0 | e^{-\hat{T}} \mathcal{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle, \quad (1.63)$$

$$\langle \mu | e^{-\hat{T}} \mathcal{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (1.64)$$

As equações (1.63) e (1.64) são conhecidas como equações ligadas (*linked*), e as soluções destas equações são obtidas iterativamente.

A energia *coupled cluster*  $E$  da equação ligada pode ser escrita de uma forma simplificada como

$$E = \langle \Psi_0 | e^{-\hat{T}} \mathcal{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (1.65)$$

onde fizemos

$$\langle \Psi_0 | e^{-\hat{T}} = \langle \Psi_0 | 1 - \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 - \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots = \langle \Psi_0 |. \quad (1.66)$$

Na equação (1.66) caso  $\hat{T}$  atuasse à direita de  $|\Psi_0\rangle$  iria promover os elétrons de orbitais ocupados para orbitais virtuais, porém ele atua à esquerda realizando o processo inverso, promovendo elétrons de orbitais virtuais para orbitais ocupados. Como no estado de referência todos os elétrons já estão em orbitais ocupados, temos:  $\langle \Psi_0 | \hat{T} = 0$ ,  $\langle \Psi_0 | \hat{T}^2 = 0$ , e assim por diante. Com isso, podemos escrever a energia *coupled cluster*  $E$  como

$$E = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} (1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots) | \Psi_0 \rangle \quad (1.67)$$

Do teorema de Brillouin e das regras de Condon-Slater [33, 36, 40], sabemos que somente substituições duplas interagem com o determinante Hartree-Fock, portanto

$$E = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} (1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2) | \Psi_0 \rangle. \quad (1.68)$$

Pode-se reescrever esta equação como [33, 45]

$$E = E_0 + \frac{1}{4} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \langle ab || rs \rangle t_{ab}^{rs} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \langle ab || rs \rangle t_a^r t_b^s \quad (1.69)$$

onde  $E_0$  é a energia Hartree-Fock. Somente  $\hat{T}_1$  e  $\hat{T}_2$  aparecem na equação (1.68) para a energia mas  $\hat{T}_3, \hat{T}_4, \dots$  influenciam nos valores das amplitudes das substituições duplas através das equações para as amplitudes.

Quando se considera apenas substituições simples no operador de *cluster* obtemos a chamada aproximação CCS e quando consideramos substituições simples e duplas temos a aproximação CCSD [46]. As amplitudes de *cluster*  $t_a^r$  e  $t_{ab}^{rs}$  para a aproximação CCSD são obtidas através da equação (1.64), substituindo  $|\mu\rangle$  por  $|\mu_1\rangle = |\Psi_a^r\rangle$  ou  $|\mu_2\rangle = |\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ . Assim podemos escrever

$$\langle \Psi_a^r | e^{-\hat{T}} \mathcal{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (1.70)$$

conhecida como equação para as amplitudes  $t_1$ , e

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | e^{-\hat{T}} \mathcal{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (1.71)$$

conhecida como equação para as amplitudes  $t_2$ .

Na referência [45], os autores mostram com bastante clareza como é o processo de construção das equações algébricas que permitem calcular as amplitudes de *cluster*. Como é um processo bastante extenso, vamos nos conter em apenas escrever a equação para as amplitudes  $t_1$ , que são chamadas assim mas na prática contém as amplitudes  $t_2$  também:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r t_a^r + \sum_{u,c} \langle cr || ua \rangle t_c^u + \frac{1}{2} \sum_{u,v,c} \langle cr || uv \rangle t_{ca}^{uv} - \frac{1}{2} \sum_{u,c,d} \langle cd || ua \rangle t_{cd}^{ur} - \sum_{u,c,d} \langle cd || ua \rangle t_c^u t_d^r \\ - \sum_{u,v,c} \langle cr || uv \rangle t_c^u t_a^v - \sum_{u,v,c,d} \langle cd || uv \rangle t_c^u t_a^v t_d^r \sum_{u,v,c,d} \langle cd || uv \rangle t_c^u t_{da}^{vr} \\ - \frac{1}{2} \sum_{u,v,c,d} \langle cd || uv \rangle t_{ca}^{uv} t_d^r - \frac{1}{2} \sum_{u,v,c,d} \langle cd || uv \rangle t_{cd}^{ur} t_a^v = 0. \end{aligned} \quad (1.72)$$

A equação para as amplitudes  $t_2$  é uma expressão algébrica muito grande. Como ela não desempenha um papel tão direto nesta dissertação, decidimos não escrevê-la aqui, mas a mesma pode ser vista nas referências [33, 45].

A maior dificuldade do método de *coupled-cluster* está em obter a solução das equações para as amplitudes de *cluster*, já que cada amplitude depende das demais. Dessa forma, essas equações devem ser resolvidas autoconsistentemente, sendo o método de Newton o mais utilizado [41, 47].

## 1.6 Funções base

Nesta seção iremos explicar como é constituído um conjunto de funções base. Separamos uma seção só para escrever sobre este assunto, pois ele tem um papel importante neste trabalho, já que dedicamos boa parte de nossos esforços para otimizar um conjunto de funções base que fosse adequado para calcular as propriedades elétricas da molécula estudada aqui.

Uma das aproximações mais comuns na aplicação de métodos *ab initio* é a incorporação de um conjunto de funções base. Este procedimento consiste na expansão dos orbitais moleculares desconhecidos em um conjunto de funções conhecidas. Existem dois tipos de funções base comumente utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica molecular: funções base do tipo Slater (STF) e funções base do tipo Gaussianas (GTF). Funções do tipo Slater têm a forma funcional [33, 36, 41, 48]

$$\phi_{\zeta,n,l,m}^{SF}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (1.73)$$

na qual  $N$  é uma constante de normalização e  $Y_{l,m}$  são funções harmônicas esféricas comuns. A dependência exponencial em  $r$  descreve o orbital exato para o átomo de hidrogênio.

Funções do tipo Gaussianas podem ser escritas em termos de coordenadas polares ou cartesianas, segundo as equações abaixo [33, 36, 40, 41, 48]:

$$\phi_{\zeta,n,l,m}^{GF}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (1.74)$$

$$\phi_{\zeta,n,l,m}^{GF}(x,y,z) = Nx^l y^m z^n e^{-\zeta r^2}. \quad (1.75)$$

Na equação (1.75) a soma de  $l + m + n$  determina o tipo de orbital. Na Tabela 1.1 apresentamos os casos mais importantes.

**Tabela 1.1:** Tipos de orbitais.

Função tipo	s	p	d	f	g	...
$l + m + n$	0	1	2	3	4	...

As funções Gaussianas cartesianas normalizadas são do tipo,

$$g_s(\zeta,\mathbf{r}) = (8\zeta^3/\pi^3)^{1/4}e^{-\zeta\mathbf{r}^2} \quad (1.76)$$

$$g_{p_x}(\zeta,\mathbf{r}) = (128\zeta^5/\pi^3)^{1/4}xe^{-\zeta\mathbf{r}^2} \quad (1.77)$$

$$g_{d_{xy}}(\zeta,\mathbf{r}) = (2048\zeta^7/\pi^3)^{1/4}xye^{-\zeta\mathbf{r}^2} \quad (1.78)$$

A dependência em  $r^2$  na exponencial gaussiana faz as GTFs inferiores as STFs em dois aspectos. Em distâncias próximas do núcleo as GTFs têm inclinação igual a zero, em contraste com as STFs que possuem uma extremidade com derivada descontínua e por isso, as GTFs são deficientes na descrição do comportamento próximo ao núcleo. Outro problema é que GTFs decrescem muito rapidamente quando se afastam do núcleo e representam de maneira ruim a opção final (ou “cauda”) da função de onda. Estas considerações indicam que uma maior quantidade de GTFs é necessária para a obtenção de uma mesma precisão. No entanto, isso é compensado pela eficiência computacional, porque é muito mais fácil calcular integrais que envolvem funções do tipo Gaussianas do que integrais envolvendo funções do tipo Slater [36]. Em geral, GTFs são preferidas em cálculos de estrutura eletrônica.

Estabelecido o tipo de função, STF ou GTF, outro passo importante na realização do cálculo é determinar o número de funções a serem utilizadas. Quando for utilizado o menor número possível de funções tem-se o denominado “conjunto base mínimo”. Neste caso são utilizadas apenas funções suficientes para descrever todos os elétrons do átomo neutro. Por exemplo, para o hidrogênio e o hélio isto significa utilizar apenas uma função tipo s. Para o segundo período da tabela periódica utiliza-se duas funções tipo s (1s e 2s) e um conjunto com três funções tipo p ( $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ ). Para o terceiro período de elementos são utilizadas três funções tipo s (1s, 2s e 3s) e dois conjuntos de funções tipo p (2p e 3p).

Um incremento no conjunto de funções base pode ser obtido utilizando-se o dobro do número de funções base para os elétrons da camada de valência, produzindo conjuntos de funções base do tipo DZ (*Double Zeta*). O termo zeta decorre do fato de que o expoente da STF é frequentemente denotado pela letra grega  $\zeta$ . Uma base DZ utiliza duas funções tipo s para o átomo de hidrogênio (1s e 1s'), três funções tipo s (1s, 2s e 2s') e dois conjuntos de funções tipo p (2p e 2p') para os elementos do segundo período da tabela periódica. Note que a função tipo 1s não é duplicada para os elementos do segundo período da tabela periódica porque as funções que descrevem os elétrons do caroço não são duplicadas.

A vantagem de uma base DZ sobre uma base mínima é que a duplicação do número de funções base da camada de valência permite uma melhor descrição da distribuição eletrônica. Também temos o conjunto de funções base denominado *Triple Zeta* (TZ). Tal conjunto de funções base contém o triplo de funções base que descrevem os elétrons da camada de valência. As denominações *Quadruple Zeta* (QZ) e *Quintuple* ou *Pentuple Zeta* (5Z ou PZ) para os próximos conjuntos de funções base também são utilizados.

Discutimos acima apenas as funções tipo s e p para cada átomo, contudo para muitos casos torna-se necessário o uso de funções com elevado momento angular, ou seja, funções de polarização. No caso de uma ligação covalente, por exemplo, a distribuição eletrônica ao longo da ligação será muito diferente da distribuição em outras direções. Se um arranjo molecular for descrito apenas com funções tipo s para os átomos de hidrogênio essa descrição não poderá ser feita adequadamente. No entanto, se um conjunto

de funções tipo p é adicionado à descrição do hidrogênio, as funções  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  poderão ser utilizadas para descrever melhor a distribuição eletrônica. Assim, uma função tipo p introduz uma polarização em funções tipo s. Da mesma forma, funções tipo d podem ser utilizadas para polarizar funções tipo p, e funções tipo f polarizam funções tipo d, etc. Para funções de onda de partículas independentes, nas quais a correlação eletrônica não está sendo considerada, o primeiro conjunto de funções de polarização, ou seja, funções tipo p para átomos de hidrogênio e funções tipo d para átomos do segundo período da tabela periódica, são de longe as mais importantes e, em geral, descrevem muitos dos efeitos de polarização de carga. Em métodos que incluem correlação eletrônica, funções com elevados momentos angulares são muito importantes [33].

Combinar as funções base, de agora em diante chamadas de GTFs primitivas ( $g_p$ ), em um reduzido conjunto de funções através de combinações lineares fixas, é um procedimento chamado de contração das funções base, e as funções resultantes são denominadas de funções do tipo Gaussianas contraídas (CGF), definidas pela equação abaixo

$$\phi_{\mu}^{CGF}(r) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} g_p(\zeta_{p\mu}, r) \quad (1.79)$$

onde  $\zeta_{p\mu}$  e  $d_{p\mu}$  são expoentes e coeficientes de contração, respectivamente, e  $L$  é o comprimento de contração.

O processo de contração reduz a quantidade de integrais necessárias ao cálculo, o que resulta na diminuição do tempo computacional. A contração é especialmente útil na descrição dos orbitais internos, pois estes necessitam de um número relativamente amplo de funções para representar a função de onda na região próxima ao núcleo. Os expoentes e coeficientes de contração de funções base são determinados por procedimentos variacionais. A contração de um conjunto de funções base sempre aumenta a energia, pois restringe o número de parâmetros variacionais e torna o conjunto de funções base menos flexível, porém, diminui o custo computacional significativamente. A decisão será então se uma perda na acuracidade é aceitável quando comparada à redução do custo computacional.

Uma limitação dos conjuntos de funções base otimizados em termos da energia está no fato de um grande número de funções serem utilizadas para descrever os elétrons de camadas internas em detrimento dos elétrons da camada de valência. Os elétrons da camada 1s contribuem com a maior parte da energia total e a minimização da energia tende a otimizar o conjunto de funções base para os elétrons internos em detrimento dos elétrons de valência. Contudo, os fenômenos químicos são profundamente dependentes dos elétrons de valência. Além disso, cálculo de propriedade como a polarizabilidade, requer uma boa descrição da parte final da função de onda, ou seja, de regiões a longas distâncias dos núcleos, o que influencia pouco o processo de minimização da energia. Assim,

para que uma função de onda energeticamente otimizada possa fornecer uma descrição adequada dos elétrons da camada de valência esta deve ser expandida em um conjunto de funções base muito amplo, pois um número muito grande de funções é utilizado para descrever os elétrons 1s (camada interna) e outro grande número de funções é necessário para descrever os elétrons externos com a mesma acuracidade. Esta não é a maneira mais eficiente de descrever os elétrons da camada de valência. Os conjuntos de funções bases energeticamente otimizados podem ser aumentados explicitamente por funções difusas (com pequenos expoentes). Funções difusas são necessárias sempre que elétrons fracamente ligados estão presentes, como em ânions ou estados excitados, ou quando as propriedades de interesse são dependentes da parte final da função de onda.

Os conjuntos de funções base de *consistent correlation* (correlação consistente), abreviados por cc, são adequados para obter a energia de correlação dos elétrons de valência [33, 49–54]. O nome correlação consistente refere-se ao fato de que o conjunto de funções base é constituído incluindo as funções com contribuições similares para a energia de correlação. Por exemplo, a primeira função d fornece uma acentuada diminuição na energia, mas a contribuição da segunda função d é similar à contribuição da primeira função f. A diminuição de energia da terceira função d é similar àquela da segunda função f e da primeira função g. A adição de funções de polarização deve, portanto, ser feita na seguinte ordem: 1d, 2d1f, 3d2f1g.

Diversos tamanhos de conjuntos de funções bases cc são disponíveis e variam de acordo com o número final de funções contraídas. Tais conjuntos de funções base são designados pelas siglas cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ e cc-pV5Z, provenientes dos termos *consistent polarized Valence Double (Triple, Quadruple, Quintuple) Zeta* [33, 49–54].

A Tabela 1.2 apresenta a composição dos conjuntos de funções base de correlação consistente em termos das funções base primitivas e contraídas. A última coluna desta tabela apresenta o número de funções contraídas de cada conjunto de funções base aplicado nos cálculos das propriedades elétricas da molécula estudada neste trabalho. As funções do lado esquerdo da barra são utilizadas para descrever os elementos químicos da primeira linha da tabela periódica e as funções do lado direito da barra são utilizadas para descrever o átomo de hidrogênio. O conjunto de funções base cc pode ser aprimorado pela adição de

**Tabela 1.2:** Conjuntos de funções base de correlação consistente.

Base	Funções Primitivas	Funções Contraídas	Número de funções
cc-pVDZ	9s4p1d / 4s1p	3s2p1d / 2s1p	140
cc-pVTZ	10s5p2d1f / 5s2p1d	4s3p2d1f / 3s2p1d	295
cc-pVQZ	12s6p3d2f1g / 6s3p2d1f	5s4p3d2f1g / 4s3p2d1f	543
cc-pV5Z	14s9p4d3f2g1h / 8s4p3d2f1g	6s5p4d3f2g1h / 5s4p3d2f1g	906

funções difusas, adicionando o prefixo aug- ao acrônimo. O aprimoramento dos conjuntos de funções base consiste na adição de uma função extra com um expoente pequeno para

cada momento angular, ou seja, a base aug-cc-pVDZ tem adicionalmente funções 1s, 1p e 1d para átomos não hidrogenóides, a base aug-cc-pVTZ possui funções 1s, 1p, 1d e 1f, e assim por diante.

A dificuldade principal em utilizar um conjunto de funções base cc é que cada incremento na qualidade do conjunto aumenta muito o número de funções de base [33, 49–54]. Talvez, o aspecto mais interessante da análise que conduz ao desenvolvimento de conjuntos de funções base de correlação consistente seja o fato de que elevados momentos angulares são necessárias para a obtenção de fina precisão.

Neste capítulo são definidas as propriedades ópticas não lineares que estudamos neste trabalho. Na primeira seção explicamos o surgimento das propriedades macroscópicas relacionadas a aplicação de um campo elétrico. Na segunda seção relacionamos as propriedades macroscópicas com as microscópicas e definimos a polarizabilidade e as hiperpolarizabilidades estáticas e dinâmicas que são objetos de tudo deste trabalho. Na última seção descrevemos resumidamente a teoria de resposta que é utilizada para calcular estas propriedades.

## 2.1 Susceptibilidades elétricas

Quando um campo elétrico é aplicado a um meio dielétrico há a formação de um momento de dipolo elétrico induzido em moléculas apolares e o alinhamento dos momentos de dipolo permanentes em moléculas polares. A aplicação do campo produz um deslocamento das cargas positivas na direção do campo elétrico e das cargas negativas na direção oposta, criando uma polarização do meio. Assim, tanto no caso de meios formados por moléculas apolares quanto para meios formados por moléculas polares, podemos definir uma polarização  $\mathbf{P}$  que estabelece a resposta do meio em relação ao campo elétrico aplicado  $\mathbf{F}$ . Esta quantidade pode ser escrita [4, 55] como

$$\mathbf{P} = \frac{\Delta\boldsymbol{\mu}}{\Delta V} \quad (2.1)$$

onde  $\boldsymbol{\mu}$  é o momento de dipolo no elemento de volume  $\Delta V$ .

Podemos escrever a polarização em termos do campo elétrico como [4]

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)}\mathbf{F} + \chi^{(2)}\mathbf{F}\mathbf{F} + \chi^{(3)}\mathbf{F}\mathbf{F}\mathbf{F} + \dots) \quad (2.2)$$

onde  $\chi^{(N)}$  é o tensor susceptibilidade de ordem  $N$ . Cada termo desta expansão se refere a uma ordem na polarização. Para campos de pequenas intensidades, esta expressão pode ser aproximada considerando apenas o termo linear. A resposta local da polarização elétrica para baixas intensidades do campo elétrico pode ser escrita como [4]

$$P_i^{(1)} = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} F_j \quad (2.3)$$

onde  $i$  e  $j$  indicam as componentes cartesianas  $x$ ,  $y$  ou  $z$ . Assim, o somatório é sobre as três componentes cartesianas.

Através desta expressão pode-se ver que a resposta do meio depende da direção em que é aplicado o campo elétrico. Por exemplo,  $\chi_{xy}^{(1)}$  dá a componente da polarização na direção do eixo  $x$  devida ao campo aplicado na direção do eixo  $y$ . A polarização linear é responsável por fenômenos ópticos tais como refração e absorção da luz. Para meios isotrópicos esta expressão se reduz a

$$P_i^{(1)} = \varepsilon_0 \chi F_i. \quad (2.4)$$

Quando o meio estiver na presença de um campo elétrico muito intenso, o que pode ser conseguido com um *laser*, os termos não lineares da polarização tornam-se importantes. Primeiramente, vamos considerar o termo de segunda ordem que pode ser escrito como

$$P_i^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} F_j F_k. \quad (2.5)$$

Este termo depende da aplicação de duas componentes de campo elétrico e os  $\chi_{ijk}^{(2)}$ 's são as componentes do tensor susceptibilidade de segunda ordem. Esta propriedade possui 27 componentes. Por exemplo, o termo  $\chi_{xyz}^{(2)}$  representa a componente da polarização do meio ao longo do eixo  $x$  devido a campos elétricos aplicados ao longo dos eixos  $y$  e  $z$ .

Os efeitos não lineares de terceira ordem também são importantes e podem ser escritos como

$$P_i^{(3)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} F_j F_k F_l. \quad (2.6)$$

O tensor susceptibilidade de terceira ordem é composto por 81 componentes que relacionam os campos elétricos de entrada com a polarização.

Processos não lineares de ordens mais altas do que terceira são menos eficientes. As susceptibilidades de um meio estão relacionadas com propriedades microscópicas de seus constituintes conhecidas como polarizabilidade e hiperpolarizabilidades. Estas propriedades elétricas moleculares são definidas a seguir.

## 2.2 Polarizabilidade e hiperpolarizabilidades

A energia de interação de uma distribuição de cargas  $\rho(\mathbf{r})$  com um campo elétrico externo é [55]

$$U = \int \Phi(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

onde  $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  é um elemento de carga dentro do volume  $d\mathbf{r}$ . O potencial  $\Phi(\mathbf{r})$  associado ao campo elétrico externo pode ser expandido em série de Taylor em torno da origem de um sistema de coordenadas em termos das componentes do campo elétrico e suas derivadas da seguinte forma

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(0) - \sum_i r_i F_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} r_i r_j F_{ij} - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} r_i r_j r_k F_{ijk} - \dots \quad (2.8)$$

onde as coordenadas  $i, j, k, \dots$  representam as coordenadas cartesianas  $x, y$  e  $z$  e  $F_i = -\frac{\partial\Phi}{\partial r_i}|_0$ ,  $F_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial r_j}|_0 = -\frac{\partial^2\Phi}{\partial r_i \partial r_j}|_0$ ,  $\dots$  são as derivadas espaciais do potencial, onde a notação  $|_0$  indica que as derivadas são calculadas fazendo  $\mathbf{r}=0$ .

Substituindo a expansão (2.8) na equação (2.7), obtemos a energia de interação em termos do campo elétrico

$$U = \left[ \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right] \Phi(0) - \sum_i \left[ \int \rho(\mathbf{r})r_i d\mathbf{r} \right] F_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \left[ \int \rho(\mathbf{r})r_i r_j d\mathbf{r} \right] F_{ij} - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \left[ \int \rho(\mathbf{r})r_i r_j r_k d\mathbf{r} \right] F_{ijk} - \dots \quad (2.9)$$

Nesta equação, o primeiro termo entre colchetes é a carga total  $q$  do sistema e o segundo é a componente do momento de dipolo total  $\mu_i^{(T)}$ . Os demais termos podem ser relacionados com os momentos de quadrupolo e octopolo. Geralmente o campo de radiação aplicado na molécula possui comprimento de onda muito maior que as dimensões do sistema, assim podemos fazer a aproximação que o campo é uniforme e considerar somente os dois primeiros termos da equação (2.9). Portanto, podemos reescrever a expansão da energia como

$$U = q\Phi(0) - \sum_i \mu_i^{(T)} F_i. \quad (2.10)$$

Percebemos que  $\mu_i^{(T)}$  dependente de  $\rho(\mathbf{r})$  e sabemos que essa distribuição de carga depende do campo elétrico aplicado ( $\mathbf{F}$ ), logo as componentes do momento de dipolo total dependem do campo elétrico. É conveniente expressar a energia de interação em termos de coeficientes que dependem somente da distribuição de carga do sistema. Para introduzirmos estes coeficientes, escrevemos a energia de interação como uma expansão

em série de Taylor do campo elétrico externo e de suas derivadas

$$U = \sum_i \frac{\partial U}{\partial F_i} \Big|_0 F_i + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \frac{\partial^2 U}{\partial F_i \partial F_j} \Big|_0 F_i F_j + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \frac{\partial^3 U}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \Big|_0 F_i F_j F_k + \dots \quad (2.11)$$

onde a notação  $|_0$  indica que as derivadas são calculadas para o campo elétrico e todas as suas derivadas iguais a zero, ou seja,  $F_i = F_{ij} = F_{ijk} = 0$ . A expansão (2.11) pode ser rescrita definindo as propriedades elétricas que estudamos neste trabalho, como

$$U = - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l + \dots \quad (2.12)$$

onde  $\mu_i$  é o momento de dipolo permanente,  $\alpha_{ij}$  é a polarizabilidade e  $\beta_{ijk}$  e  $\gamma_{ijkl}$  são a primeira e segunda hiperpolarizabilidades, respectivamente.

Da equação (2.10), vemos que o momento de dipolo total é  $\mu_i^T = -\frac{\partial U}{\partial F_i}$ . Substituindo a energia obtida na equação (2.12) nesta equação, obtemos uma expansão para a componente do momento de dipolo total  $\mu_i^T$  em termos do momento de dipolo permanente, polarizabilidade e hiperpolarizabilidades, escrita da forma

$$\mu_i^T = \mu_i + \sum_j \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (2.13)$$

As propriedades que aparecem na equação acima são chamadas de estáticas porque o campo elétrico aplicado não varia com o tempo. Neste trabalho também iremos calcular propriedades dinâmicas, o que significa que o campo elétrico externo aplicado possui dependência temporal. Para campos do tipo

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_0 + \mathbf{F}_\omega \cos(\omega t) \quad (2.14)$$

o momento de dipolo total é dado por [56]

$$\begin{aligned} \mu_i^T = & \mu_i + \sum_j \alpha_{ij}(0;0) F_{0j} + \sum_j \alpha_{ij}(-\omega; \omega) F_{\omega j} \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{jkl}(0;0,0) F_{0j} F_{0k} \\ & + \frac{1}{4} \sum_{jk} \beta_{ijk}(0; \omega, -\omega) F_{\omega j} F_{\omega k} + \sum_{jk} \beta_{ijk}(-\omega; 0, \omega) F_{0j} F_{\omega k} \cos(\omega t) \\ & + \frac{1}{4} \sum_{jk} \beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega) F_{\omega j} F_{\omega k} \cos(2\omega t) + \dots \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde  $\omega$  é a frequência do campo elétrico. Os coeficientes  $\alpha(0;0)$  e  $\beta(0;0,0)$  se referem à polarizabilidade e à primeira hiperpolarizabilidade estática, respectivamente. Para as propriedades dinâmicas, escrevemos  $\alpha(-\omega; \omega)$  e  $\beta(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2)$ , onde a frequência à esquerda do sinal ponto e vírgula é a frequência do campo de saída (do dipolo induzido) e as outras

se referem às frequências dos campos de entrada (campos aplicados). A primeira hiperpolarizabilidade pode ser relacionada com os seguintes fenômenos ópticos não lineares que estudamos neste trabalho [4]:

- $\beta(-\omega; 0, \omega)$ : efeito eletro-óptico Pockels (dc-P);

Este fenômeno foi estudado primeiramente por Friedrich Carl Alwin Pockels em 1893, e consiste basicamente da produção de uma birrefringência em um meio óptico, induzido por um campo elétrico lentamente variável. Este fenômeno é usado na construção de células Pockels, que quando usadas com um polarizador, podem ser utilizadas para alternar entre condução e bloqueio da luz em intervalo de nanosegundo. É distinto do efeito Kerr pelo fato de que a birrefringência é proporcional ao campo elétrico, ao passo que no efeito Kerr a birrefringência é proporcional ao quadrado do campo elétrico [57–59].

- $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ : geração de segundo harmônico (SHG).

As primeiras evidências experimentais deste fenômeno foram obtidas em 1961 por Franken em cristais de quartzo. Este fenômeno consiste basicamente em submeter um material à ação de um *laser* de determinado comprimento de onda, e desta interação obter uma radiação cujo o comprimento de onda é metade do comprimento de onda da radiação de entrada [57–59]. Uma das aplicações principais desse tipo de transformação de comprimento de onda é detectar as radiações dos *lasers* que funcionam no infravermelho ou infravermelho distante, cujos comprimentos de onda são difíceis de encontrar detectores rápidos ou sensíveis. Usando esse procedimento de mudança de comprimento de onda, transformamos a radiação do *laser* em radiação no infravermelho próximo ou no visível, a qual detecta-se com facilidade.

É possível ainda ir além na expansão (2.15) incluindo termos associados à segunda hiperpolarizabilidade dinâmica  $\gamma(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ . Para essa propriedade, podemos relacionar os seguintes efeitos ópticos não lineares estudados neste trabalho [4]

- $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ : geração do terceiro harmônico (THG);

Este fenômeno consiste basicamente em submeter um material a ação de um *laser* de determinada frequência, e desta interação obter uma radiação cuja frequência é o triplo da frequência da radiação de entrada. Na mecânica quântica entendemos este efeito como sendo a aniquilação de três fótons de frequência  $\omega$  e a criação de um fóton de frequência  $3\omega$  [57–59].

- $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ : geração de segundo harmônico dc (dc-SHG);

Materiais geradores de segundo harmônico são aplicados geralmente em sistemas *laser* com a intenção de se produzir radiação luminosa visível de alta potência, e também em dispositivos eletro-ópticos, como chaveadores ópticos, moduladores de amplitude e de fase. Outra importante aplicação da geração de segundo harmônico está na microscopia não linear, pois o efeito não linear fornece uma melhora na resolução transversal e longitudinal das imagens.

A diferença deste efeito de geração de segundo harmônico (dc-SHG) com o efeito SHG

proveniente de  $\beta$  é que o efeito dc-SHG pode ser observado quando a molécula é irradiada com dois campos elétricos oscilantes estando submetida a ação de campo elétrico estático, como o de um capacitor. Diferente do efeito SHG, que não precisa que a molécula esteja submetida a ação de um campo elétrico estático para ser observado [57–59].

- $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ : índice de refração dependente da intensidade (IDRI);

Este efeito óptico não linear somente se manifesta com radiações de intensidade muito alta, tais como aquelas oriundas de um *laser* [57–59]. O quadrado do campo elétrico produz um índice de refração lentamente variável o qual então age sobre a própria luz.

- $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ : efeito dc-Kerr (dc-K).

O efeito dc-Kerr é uma mudança no índice de refração de um material em resposta à intensidade de um campo elétrico. O índice de refração é diretamente proporcional ao quadrado do campo elétrico. Todos os materiais apresentam o efeito Kerr, mas certos líquidos apresentam um efeito maior [57–59].

Quando certos líquidos e vidros são postos em um campo elétrico, as moléculas que os compõem tendem a se alinhar paralelamente à direção do campo elétrico. Quanto maior é a intensidade do campo, mais completo é o alinhamento das moléculas. Como as moléculas não são simétricas, o alinhamento deixa o líquido anisotrópico e birrefringente. Essa birrefringência induzida pelo campo elétrico nos líquidos é chamada de efeito Kerr.

As propriedades elétricas estudadas aqui podem ser representadas em termos de suas quantidades mensuráveis, que são médias isotrópicas de suas componentes tensoriais [4]. A polarizabilidade média é dada por

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (2.16)$$

Para a primeira hiperpolarizabilidade definimos

$$\bar{\beta} = \sum_i \frac{\mu_i \beta_i}{|\boldsymbol{\mu}|} \quad (2.17)$$

onde  $\boldsymbol{\mu}$  é o vetor momento de dipolo, com

$$\beta_i = \frac{1}{5} \sum_j (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (2.18)$$

para SHG e dc-P. Para a segunda hiperpolarizabilidade temos

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{15} \sum_{ij} (\gamma_{iij} + \gamma_{iji} + \gamma_{jji}) \quad (2.19)$$

para THG, dc-SHG e IDRI. Já para dc-K, temos

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{10} \sum_{ij} (3\gamma_{ijij} - \gamma_{ijji}). \quad (2.20)$$

Neste trabalho utilizamos a teoria de resposta para calcular as hiperpolarizabilidades do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio. A próxima seção será dedicada para explicar esta teoria.

## 2.3 Teoria de resposta

A teoria de resposta vem sendo utilizada para obter valores precisos de propriedades atômicas e moleculares, denominadas funções resposta. Neste capítulo faremos uma abordagem unificada para a determinação das funções resposta, abrangendo tanto a teoria exata quanto aproximada aplicável para modelos variacionais e não variacionais. No caso independente do tempo, as funções resposta são calculadas pela diferenciação da energia total em relação ao campo aplicado. Na teoria dependente do tempo, não há uma energia bem definida. No entanto, assumindo que a perturbação pode ser decomposta em componentes de Fourier, podemos introduzir uma quantidade chamada de quase-energia. A condição variacional da quase-energia determina a evolução da função de onda e o teorema de Hellmann-Feynman dependente do tempo pode ser usado para mostrar que as funções resposta dependentes da frequência podem ser obtidas derivando a quase-energia.

Na aproximação desenvolvida por Christiansen *et al.* [60], a dedução das funções resposta é realizada combinando a teoria de resposta com um Lagrangeano quase-energia, onde as funções resposta são definidas como derivadas parciais desse Lagrangeano. Nessa dissertação, não temos o objetivo de apresentar de forma detalhada o formalismo da teoria de resposta. O que fazemos é contextualizar sua aplicação neste trabalho.

Inicialmente considere um sistema molecular descrito por um hamiltoniano independente do tempo  $\mathcal{H}_0$  onde aplicamos uma perturbação geral dependente do tempo  $\mathcal{V}^t$ . A evolução da função de onda é determinada pela equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle \quad (2.21)$$

onde  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}^t$ . É conhecido que a função de onda  $|\Psi\rangle$  é função do tempo. Para facilitar a notação, nós suprimimos a dependência explícita com o tempo. A perturbação  $\mathcal{V}^t$  estudada neste trabalho pode ser tratada como uma soma de perturbações periódicas [60]

$$\mathcal{V}^t = \sum_{\sigma=-N}^N \exp(-i\omega_{\sigma}t) \sum_i \varepsilon_i(\omega_{\sigma})\mu_i \quad (2.22)$$

onde  $\varepsilon_i$  é a componente  $i$  do campo elétrico aplicado,  $\omega_{\sigma}$  é a frequência do campo e  $\mu_i$  é

a componente  $i$  do momento de dipolo total. Quando o campo elétrico é estático, temos  $\omega_0 = 0$  e o termo correspondente na equação (2.22) é  $\sum_i \varepsilon_i(0)\mu_i$ . Os restantes  $2N$  termos do somatório, aos pares, representam a interação com  $N$  campos monocromáticos.

Considerando que  $\mathcal{V}^t$  seja Hermitiano, temos

$$\mu_i^\dagger = \mu_i \quad \omega_{-\sigma} = \omega_\sigma \quad \varepsilon_i^*(\omega_\sigma) = \varepsilon_i(\omega_{-\sigma}) \quad (2.23)$$

Essas relações permitem escrever a perturbação na forma [60]

$$\mathcal{V}^t = \sum_i \mu_i \left\{ \varepsilon_i(0) + 2 \sum_{\sigma=1}^N \varepsilon_i(\omega_\sigma) [\cos(\omega_\sigma t + \phi)] \right\} \quad (2.24)$$

onde a soma sobre  $\sigma$  fica, assim, restrita a valores positivos. A forma da perturbação na equação anterior é mais adequada para a descrição de perturbações mais comumente encontradas. O termo entre parênteses representa campos semelhantes ao proposto na equação (2.14).

Para deduzir as expressões para as funções resposta, é conveniente parametrizarmos a função de onda como

$$|\Psi\rangle = e^{-iF(t)} |\tilde{\Psi}\rangle \quad (2.25)$$

onde  $|\Psi\rangle$  e  $|\tilde{\Psi}\rangle$  dependem do tempo.  $|\tilde{\Psi}\rangle$  deve tender para a solução independente do tempo no limite em que  $\mathcal{V}^t$  é zero. Introduzindo esta função de onda na equação de Schrödinger (2.21), obtemos

$$e^{-iF(t)} \left( \mathcal{H} - i \frac{\partial}{\partial t} - \dot{F}(t) \right) |\tilde{\Psi}\rangle = 0 \quad (2.26)$$

ou, simplesmente,

$$\left( \mathcal{H} - i \frac{\partial}{\partial t} - \dot{F}(t) \right) |\tilde{\Psi}\rangle = 0. \quad (2.27)$$

Multiplicando esta equação à esquerda por  $\langle \tilde{\Psi} |$ , encontramos a expressão para  $\dot{F}(t)$ :

$$\dot{F}(t) = \langle \tilde{\Psi} | \left( \mathcal{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (2.28)$$

Podemos perceber que no limite independente do tempo,  $\dot{F}(t)$  se reduz a  $E_0$ . Essa quantidade é chamada de quase-energia dependente do tempo,  $Q(t) = \dot{F}(t)$ . Assim, reescrevemos (2.28) como

$$\left( \mathcal{H} - i \frac{\partial}{\partial t} - Q \right) |\tilde{\Psi}\rangle = 0. \quad (2.29)$$

Multiplicando esta equação à esquerda por uma variação na função de onda,  $\langle \delta \tilde{\Psi} |$ , obtemos

o princípio variacional de Frenkel dependente do tempo:

$$\langle \delta\tilde{\Psi} | \left( \mathcal{H} - i\frac{\partial}{\partial t} - Q \right) | \tilde{\Psi} \rangle = 0. \quad (2.30)$$

O princípio variacional de Frenkel é necessário se quisermos determinar a melhor solução aproximada para a equação de Schrödinger dependente do tempo, empregando uma função tentativa suficiente flexível [61, 62].

A equação (2.30) pode ainda ser expressa na forma [60, 62]

$$\delta Q(t) + i\frac{\partial}{\partial t} \langle \tilde{\Psi} | \delta\tilde{\Psi} \rangle = 0. \quad (2.31)$$

No limite independente do tempo esta equação torna-se

$$\delta \langle \tilde{\Psi} | \mathcal{H} | \tilde{\Psi} \rangle = 0, \quad (2.32)$$

que correspondente, portanto, ao usual critério variacional. Para funções de onda variacionais, as funções resposta estáticas obtidas como derivadas da energia são equivalentes àquelas obtidas pela expansão de um valor esperado. Isso segue do teorema de Hellmann-Feynman independente do tempo:

$$\frac{dE}{d\varepsilon} = \frac{d \langle \tilde{\Psi} | \mathcal{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{d\varepsilon} = \left\langle \tilde{\Psi} \left| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \varepsilon} \right| \tilde{\Psi} \right\rangle \quad (2.33)$$

que é uma consequência do princípio variacional. Por sua vez, o teorema de Hellmann-Feynman dependente do tempo pode ser obtido a partir do princípio variacional de Frenkel:

$$\frac{dQ}{d\varepsilon} = \frac{d}{d\varepsilon} \left\langle \tilde{\Psi} \left| \left( \mathcal{H} - i\frac{\partial}{\partial t} \right) \right| \tilde{\Psi} \right\rangle = \left\langle \tilde{\Psi} \left| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \varepsilon} \right| \tilde{\Psi} \right\rangle - i\frac{\partial}{\partial t} \left\langle \tilde{\Psi} \left| \frac{d\tilde{\Psi}}{d\varepsilon} \right\rangle. \quad (2.34)$$

Considerando a perturbação (2.22), pode-se derivar  $\mathcal{H}$  com relação a uma das componentes do campo elétrico aplicado

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \varepsilon_i(\omega_\sigma)} = \mu_i e^{-i\omega_\sigma t} \quad (2.35)$$

Inserindo esta derivada na equação (2.34), encontramos

$$\langle \tilde{\Psi} | \mu_i | \tilde{\Psi} \rangle e^{-i\omega_\sigma t} = \frac{dQ(t)}{d\varepsilon_i(\omega_\sigma)} + i\frac{\partial}{\partial t} \left\langle \tilde{\Psi} \left| \frac{d\tilde{\Psi}}{d\varepsilon_i(\omega_\sigma)} \right\rangle. \quad (2.36)$$

Nas equações dependentes do tempo, a quase-energia  $Q(t)$  substitui a energia propriamente dita no limite estático. Entretanto, as equações (2.31) e (2.34) contêm, em adição, um termo extra consistindo da derivada  $i\frac{\partial}{\partial t}$  de um produto escalar. Este termo extra mostra que a quase-energia dependente do tempo não desempenha o mesmo papel que a energia. Pode-se eliminar este último termo calculando a média das equações (2.31) e

(2.34). A média no tempo de uma função  $f(t)$  é dada por

$$\{f(t)\}_T = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) dt. \quad (2.37)$$

Sabendo que a média no tempo da derivada temporal de uma função periódica é zero, podemos reescrever as equações (2.31) e (2.34) da seguinte forma

$$\delta\{Q(t)\}_T = 0 \quad (2.38)$$

$$\frac{d\{Q(t)\}_T}{d\varepsilon_i(\omega_\sigma)} = \{\langle \tilde{\Psi} | \mu_i | \tilde{\Psi} \rangle e^{-i\omega_\sigma t}\}_T \quad (2.39)$$

As (hiper)polarizabilidades podem ser determinadas pela expansão do valor médio do momento de dipolo,  $\langle \tilde{\Psi} | \mu_i | \tilde{\Psi} \rangle$ , em ordens da intensidade do campo. Assim, considerando uma expansão até terceira ordem, temos

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \mu_i | \tilde{\Psi} \rangle = & \langle \mu_i \rangle_0 + \sum_{\alpha} e^{-i\omega_{\alpha} t} \sum_j \langle \alpha_{ij} \rangle_{\omega_{\alpha}} \varepsilon_j(\omega_{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} e^{-i(\omega_{\alpha} + \omega_{\beta}) t} \sum_{jk} \langle \beta_{ijk} \rangle_{\omega_{\alpha}\omega_{\beta}} \varepsilon_j(\omega_{\alpha}) \varepsilon_k(\omega_{\beta}) \\ & + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} e^{-i(\omega_{\alpha} + \omega_{\beta} + \omega_{\gamma}) t} \sum_{jkl} \langle \gamma_{ijkl} \rangle_{\omega_{\alpha}\omega_{\beta}\omega_{\gamma}} \varepsilon_j(\omega_{\alpha}) \varepsilon_k(\omega_{\beta}) \varepsilon_l(\omega_{\gamma}) \end{aligned} \quad (2.40)$$

onde  $\langle \mu_i \rangle_0$  é a componente  $i$  do momento de dipolo permanente,  $\langle \alpha_{ij} \rangle_{\omega_{\alpha}}$  é a componente  $ij$  da polarizabilidade linear,  $\langle \beta_{ijk} \rangle_{\omega_{\alpha}\omega_{\beta}}$  é a componente  $ijk$  da primeira hiperpolarizabilidade e  $\langle \gamma_{ijkl} \rangle_{\omega_{\alpha}\omega_{\beta}\omega_{\gamma}}$  é a componente  $ijkl$  da segunda hiperpolarizabilidade. Inserindo esta expansão na equação (2.39) obtemos

$$\begin{aligned} \frac{d\{Q(t)\}_T}{d\varepsilon_i(\omega_{\sigma})} = & \langle \mu_i \rangle_0 + \sum_{\alpha} \sum_j \langle \alpha_{ij} \rangle_{\omega_{\alpha}} \varepsilon_j(\omega_{\alpha}) \delta(\omega_{\sigma} + \omega_{\alpha}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{jk} \langle \beta_{ijk} \rangle_{\omega_{\alpha}\omega_{\beta}} \varepsilon_j(\omega_{\alpha}) \varepsilon_k(\omega_{\beta}) \delta(\omega_{\sigma} + \omega_{\alpha} + \omega_{\beta}) \\ & + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_{jkl} \langle \gamma_{ijkl} \rangle_{\omega_{\alpha}\omega_{\beta}\omega_{\gamma}} \varepsilon_j(\omega_{\alpha}) \varepsilon_k(\omega_{\beta}) \varepsilon_l(\omega_{\gamma}) \delta(\omega_{\sigma} + \omega_{\alpha} + \omega_{\beta} + \omega_{\gamma}) \end{aligned} \quad (2.41)$$

onde  $\delta(\omega) = 1$  se  $\omega = 0$ , ou  $\delta(\omega) = 0$ , em caso contrário. Essas restrições surgem por causa da média temporal de  $\{Q(t)\}_T$ . No caso geral, as funções resposta podem ser identificadas como as derivadas da quase-energia em relação às amplitudes de campo [60]:

$$\langle \mu_i \rangle_0 = \frac{d\{Q(t)\}_T}{d\varepsilon_i(0)} \quad (2.42)$$

$$\langle \alpha_{ij} \rangle_{\omega_{\alpha}} = \frac{d^2\{Q(t)\}_T}{d\varepsilon_i(\omega_{\sigma}) d\varepsilon_j(\omega_{\alpha})} \quad \omega_{\sigma} = -\omega_{\alpha} \quad (2.43)$$

$$\langle \beta_{ijk} \rangle_{\omega_\alpha \omega_\beta} = \frac{d^3 \{Q(t)\}_T}{d\varepsilon_i(\omega_\sigma) d\varepsilon_j(\omega_\alpha) d\varepsilon_k(\omega_\beta)} \quad \omega_\sigma = -(\omega_\alpha + \omega_\beta) \quad (2.44)$$

$$\langle \gamma_{ijkl} \rangle_{\omega_\alpha \omega_\beta \omega_\gamma} = \frac{d^4 \{Q(t)\}_T}{d\varepsilon_i(\omega_\sigma) d\varepsilon_j(\omega_\alpha) d\varepsilon_k(\omega_\beta) d\varepsilon_l(\omega_\gamma)} \quad \omega_\sigma = -(\omega_\alpha + \omega_\beta + \omega_\gamma). \quad (2.45)$$

As expressões acima permitem calcular as propriedades de interesse se tivermos  $\{Q(t)\}_T$  como função de  $\varepsilon$ , o que seria possível se tivéssemos uma teoria exata. Contudo, nas teorias comumente utilizadas em química quântica, as energias e as funções de onda são expressas em termos de parâmetros que são otimizados de alguma forma. Nesta dissertação utilizamos o método *coupled cluster* nos cálculos das propriedades elétricas. Sabemos que a energia e a função de onda dependem das amplitudes de *cluster* que são obtidas resolvendo as equações para as amplitudes de *cluster*. Neste caso, a teoria de resposta deve ser generalizada para incluir estes parâmetros variáveis. Na referência [60] encontramos a generalização da teoria de resposta para o caso do método *coupled cluster*. Os parâmetros variáveis são inclusos utilizando a ideia de multiplicadores de Lagrange. Para obter as expressões para as (hiper)polarizabilidades introduz-se um Lagrangeano dependente do tempo

$$L(\lambda, \dot{\lambda}, \bar{\lambda}) = Q(\lambda, \dot{\lambda}) + \bar{\lambda} e(\lambda, \dot{\lambda}), \quad (2.46)$$

onde  $\lambda$  representa os parâmetros variáveis citados anteriormente e  $\bar{\lambda}$  representa os multiplicadores de Lagrange dependentes do tempo. Consideramos que a quase-energia  $Q(\lambda, \dot{\lambda})$  e as equações dependentes do tempo  $e(\lambda, \dot{\lambda}) = 0$  são funções destes parâmetros e de suas derivadas. De acordo com esse formalismo, as (hiper)polarizabilidades são obtidas como derivadas da média no tempo do Lagrangeano quase-energia, ao invés da quase-energia simplesmente.

Nas referências [60, 63] é determinado em detalhes o Lagrangeano quase-energia *coupled cluster* dependente do tempo

$$L = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} e^{\hat{T}(t)} | \Psi_0 \rangle + \sum_{\mu} \bar{\lambda}_{\mu}(t) \langle \mu | e^{-\hat{T}(t)} \left( \mathcal{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) e^{\hat{T}(t)} | \Psi_0 \rangle \quad (2.47)$$

onde  $|\Psi_0\rangle$  é a função de onda obtida pelo método de Hartree-Fock,  $\bar{\lambda}_{\mu}(t)$  são os multiplicadores de Lagrange dependentes do tempo. O operador  $\hat{T}$  é responsável por gerar todas as substituições;  $\mu$  é um índice genérico que indica uma das muitas substituições, assim  $|\mu\rangle$  é um determinante substituído.

Comparando a equação (2.47) com a equação (2.46), percebemos que a quase-energia  $Q(\lambda, \dot{\lambda})$  é expressa por  $\langle \Psi_0 | \mathcal{H} e^{\hat{T}(t)} | \Psi_0 \rangle$  e as equações dependentes do tempo  $e(\lambda, \dot{\lambda}) = 0$  estão associadas com as equações para as amplitudes de *cluster*, que representam os vínculos aos quais a quase-energia está sujeita. Portanto,  $\lambda$  é a representação simplificada de todas as amplitudes de *cluster* e  $\bar{\lambda}$  é a representação simplificada de todos os multiplicadores de Lagrange. Podemos observar que tem um multiplicador de Lagrange associado

a cada equação para as amplitudes de *cluster*. A partir deste ponto, o Lagrangeano quase-energia da equação (2.47) pode ser usado para a determinação das funções resposta usando a teoria que será apresentada a seguir.

Os parâmetros e os multiplicadores da equação (2.46) podem ser expandidos em ordens da perturbação periódica; até quarta ordem têm-se:

$$\lambda(t) = \lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(t) + \lambda^{(2)}(t) + \lambda^{(3)}(t) + \lambda^{(4)}(t) \quad (2.48)$$

$$\bar{\lambda}(t) = \bar{\lambda}^{(0)} + \bar{\lambda}^{(1)}(t) + \bar{\lambda}^{(2)}(t) + \bar{\lambda}^{(3)}(t) + \bar{\lambda}^{(4)}(t) \quad (2.49)$$

onde os termos de ordem zero não dependem da perturbação. Os parâmetros de ordem mais alta são expandidos em termos das componentes de Fourier da perturbação:

$$\lambda^{(1)}(t) = \sum_{\sigma} e^{-i\omega_{\sigma}t} \sum_i \varepsilon_i(\omega_{\sigma}) \lambda_i(\omega_{\sigma}) \quad (2.50)$$

$$\lambda^{(2)}(t) = \sum_{\sigma\alpha} e^{-i(\omega_{\sigma}+\omega_{\alpha})t} \sum_{ij} \varepsilon_i(\omega_{\sigma}) \varepsilon_j(\omega_{\alpha}) \lambda_{ij}(\omega_{\sigma}, \omega_{\alpha}) \quad (2.51)$$

$$\lambda^{(3)}(t) = \sum_{\sigma\alpha\beta} e^{-i(\omega_{\sigma}+\omega_{\alpha}+\omega_{\beta})t} \sum_{ijk} \varepsilon_i(\omega_{\sigma}) \varepsilon_j(\omega_{\alpha}) \varepsilon_k(\omega_{\beta}) \lambda_{ijk}(\omega_{\sigma}, \omega_{\alpha}, \omega_{\beta}) \quad (2.52)$$

$$\lambda^{(4)}(t) = \sum_{\sigma\alpha\beta\gamma} e^{-i(\omega_{\sigma}+\omega_{\alpha}+\omega_{\beta}+\omega_{\gamma})t} \sum_{ijkl} \varepsilon_i(\omega_{\sigma}) \varepsilon_j(\omega_{\alpha}) \varepsilon_k(\omega_{\beta}) \varepsilon_l(\omega_{\gamma}) \lambda_{ijkl}(\omega_{\sigma}, \omega_{\alpha}, \omega_{\beta}, \omega_{\gamma}). \quad (2.53)$$

Expressões similares são introduzidas para os multiplicadores de Lagrange  $\bar{\lambda}^{(n)}(t)$ . Os termos  $\lambda_i(\omega_{\sigma})$ ,  $\lambda_{ij}(\omega_{\sigma}, \omega_{\alpha})$ ,  $\lambda_{ijk}(\omega_{\sigma}, \omega_{\alpha}, \omega_{\beta})$ ,  $\lambda_{ijkl}(\omega_{\sigma}, \omega_{\alpha}, \omega_{\beta}, \omega_{\gamma})$  são chamados de parâmetros de resposta e não dependem das amplitudes de campo.

Analogamente ao que foi feito para  $\lambda(t)$  e  $\bar{\lambda}_t$ , o Lagrangeano quase-energia pode ser expandido até quarta ordem como

$$L(t) = L^{(0)} + L^{(1)}(t) + L^{(2)}(t) + L^{(3)}(t) + L^{(4)}(t) \quad (2.54)$$

onde o termo de ordem zero não depende da perturbação e os termos de ordens mais altas podem ser expandidos em componentes de Fourier da perturbação, como fizemos acima para  $\lambda$ . Tomando a média no tempo deste Lagrangeano quase-energia expandido temos

$$\{L^{(0)}\}_T = L^{(0)}(0) \quad \omega_{\sigma} = 0 \quad (2.55)$$

$$\{L^{(1)}\}_T = \sum_i \varepsilon_i(0) L_i(0) \quad \omega_{\sigma} = 0 \quad (2.56)$$

$$\{L^{(2)}\}_T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{ij} \varepsilon_i(\omega_{\sigma}) \varepsilon_j(\omega_{\alpha}) L_{ij}(\omega_{\sigma}, \omega_{\alpha}) \quad \omega_{\sigma} = -\omega_{\alpha} \quad (2.57)$$

$$\{L^{(3)}\}_T = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ijk} \varepsilon_i(\omega_\sigma) \varepsilon_j(\omega_\alpha) \varepsilon_k(\omega_\beta) L_{ijk}(\omega_\sigma, \omega_\alpha, \omega_\beta), \quad (2.58)$$

$$\omega_\sigma = -(\omega_\alpha + \omega_\beta)$$

$$\{L^{(4)}\}_T = \frac{1}{24} \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_{ijkl} \varepsilon_i(\omega_\sigma) \varepsilon_j(\omega_\alpha) \varepsilon_k(\omega_\beta) \varepsilon_l(\omega_\gamma) L_{ijkl}(\omega_\sigma, \omega_\alpha, \omega_\beta, \omega_\gamma), \quad (2.59)$$

$$\omega_\sigma = -(\omega_\alpha + \omega_\beta + \omega_\gamma).$$

Como antes, as relações entre as frequências exibidas nas equações anteriores provêm da média temporal do Lagrangeano quase-energia. Os termos  $L_i$ ,  $L_{ij}$ ,  $L_{ijk}$  e  $L_{ijkl}$  podem ser relacionados com o momento de dipolo, a polarizabilidade linear, a primeira hiperpolarizabilidade e a segunda hiperpolarizabilidade. Estes termos são escritos em relação aos parâmetros e multiplicadores independentes do campo ( $\lambda_i$ ,  $\lambda_{ij}$ ,  $\lambda_{ijk}$ ,  $\lambda_{ijkl}$  e  $\bar{\lambda}_i$ ,  $\bar{\lambda}_{ij}$ ,  $\bar{\lambda}_{ijk}$ ,  $\bar{\lambda}_{ijkl}$ ).

Da mesma forma que fizemos nas equações (2.42) à (2.45), as propriedades físicas de interesse são obtidas agora como derivadas da média no tempo do Lagrangeano em relação à intensidade do campo. O momento de dipolo, por exemplo, é a derivada primeira de  $\{L^{(1)}\}_T$  em relação a  $\varepsilon$ . A partir da equação (2.56), temos:

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{d\{L^{(1)}\}_T}{d\varepsilon_i(0)} = \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\varepsilon_i(0)} + \lambda_i(0) \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\lambda^{(1)}(0)} + \bar{\lambda}_i(0) \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\bar{\lambda}^{(1)}(0)}. \quad (2.60)$$

Agora, deve-se aplicar os critérios varicionais para o Lagrangeano com o objetivo de eliminar a dependência nos parâmetros e multiplicadores. De acordo com a equação (2.38) temos  $\delta\{L(t)\}_T = 0$ . Em primeira ordem, os critérios são

$$\frac{\partial L_i(0)}{\partial \lambda_i(0)} = 0 \quad \frac{\partial L_i(0)}{\partial \bar{\lambda}_i(0)} = 0 \quad (2.61)$$

Quando aplicados na equação (2.60), estes critérios conduz a

$$\frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\lambda^{(1)}(0)} = 0 \quad \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\bar{\lambda}^{(1)}(0)} = 0 \quad (2.62)$$

Desse modo pode-se escrever a equação (2.60) para a componente  $i$  do momento de dipolo como:

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\varepsilon_i(0)}. \quad (2.63)$$

Em analogia ao que foi feito para o momento de dipolo, as funções respostas de segunda, terceira e quarta ordens podem ser escritas de maneira similar. Vamos limitar a escrevê-las aqui, os detalhes podem ser encontrados nas referências [60, 63].

A polarizabilidade linear é escrita como:

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{ij} \rangle = & P[i(0), j(\omega_\sigma)] \left\{ \lambda_i(\omega_\sigma) \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \varepsilon_i(0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\sigma)} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \lambda_i(0) \lambda_j(\omega_\sigma) \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda^{(1)}(0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\sigma)} \right\} \end{aligned} \quad (2.64)$$

onde  $P[i(0), j(\omega_\sigma)]$  é um operador que inclui todas as permutações dos índices  $i$  e  $j$  com as respectivas frequências.

A primeira hiperpolarizabilidade é escrita como:

$$\begin{aligned} \langle \beta_{ijk} \rangle = & P[i(0), j(\omega_\sigma), k(\omega_\alpha)] \left\{ \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \{L^{(3)}\}_T}{\partial \varepsilon_i(0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\sigma) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\alpha)} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{6} \lambda_i(0) \frac{\partial^3 \{L^{(3)}\}_T}{\partial \lambda^{(1)}(0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\sigma) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\alpha)} \right] \lambda_j(\omega_\sigma) \lambda_k(\omega_\alpha) \right. \\ & \left. + \left[ \frac{\partial^3 \{L^{(3)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(0) \partial \varepsilon_j(\omega_\sigma) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\alpha)} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{2} \lambda_j(\omega_\sigma) \frac{\partial^3 \{L^{(3)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\sigma) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\alpha)} \right] \bar{\lambda}_i(0) \lambda_k(\omega_\alpha) \right\} \end{aligned} \quad (2.65)$$

onde  $P[i(0), j(\omega_\sigma), k(\omega_\alpha)]$  é um operador que inclui todas as permutações dos índices  $i$ ,  $j$  e  $k$  com as respectivas frequências.

A segunda hiperpolarizabilidade é escrita como:

$$\begin{aligned}
 \langle \gamma_{ijkl} \rangle = & P[i(0), j(\omega_\sigma), k(\omega_\alpha), l(\omega_\beta)] \left\{ \frac{1}{8} \lambda_{ij}(0, \omega_\sigma) \lambda_{kl}(\omega_\alpha, \omega_\beta) \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda^{(1)}(0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\alpha + \omega_\beta)} \right. \\
 & + \frac{1}{2} \lambda_j(\omega_\sigma) \lambda_{kl}(\omega_\alpha, \omega_\beta) \frac{\partial^3 \{L^{(3)}\}_T}{\partial \varepsilon_i(0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\sigma) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\alpha)} \\
 & + \frac{1}{4} \lambda_i(0) \lambda_j(\omega_\sigma) \lambda_{kl}(\omega_\alpha, \omega_\beta) \frac{\partial^3 \{L^{(3)}\}_T}{\partial \lambda^{(1)}(0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\sigma) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\alpha + \omega_\beta)} \\
 & + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^3 \{L^{(3)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(0) \partial \varepsilon_j(\omega_\sigma) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\alpha)} \right. \\
 & \left. + \lambda_j(\omega_\sigma) \frac{\partial^3 \{L^{(3)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\sigma) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\alpha + \omega_\beta)} \right] \bar{\lambda}_i(0) \lambda_{kl}(\omega_\alpha, \omega_\beta) \\
 & + \left[ \frac{1}{6} \frac{\partial^4 \{L^{(4)}\}_T}{\partial \varepsilon_i(0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\sigma) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\alpha) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\beta)} \right. \\
 & + \frac{1}{24} \frac{\partial^4 \{L^{(4)}\}_T}{\partial \lambda^{(1)}(0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\sigma) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\alpha) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\beta)} \lambda_i(0) \left. \right] \lambda_j(\omega_\sigma) \lambda_k(\omega_\alpha) \lambda_l(\omega_\beta) \\
 & + \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial^4 \{L^{(4)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(0) \partial \varepsilon_j(\omega_\sigma) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\alpha) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\beta)} \right. \\
 & \left. + \frac{1}{6} \frac{\partial^4 \{L^{(4)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\sigma) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\alpha) \partial \lambda^{(1)}(\omega_\beta)} \lambda_j(\omega_\sigma) \right] \bar{\lambda}_i(0) \lambda_k(\omega_\alpha) \lambda_l(\omega_\beta) \left. \right\}. \tag{2.66}
 \end{aligned}$$

onde  $P[i(0), j(\omega_\sigma), k(\omega_\alpha), l(\omega_\beta)]$  é um operador que inclui todas as permutações dos índices  $i, j, k$  e  $l$  com as respectivas frequências.

Vejamos abaixo dois exemplos de como estes operadores de permutações atuam. Na polarizabilidade linear o operador de permutação atua da forma:

$$P[i(0), j(\omega_\sigma)] f_{ij}(0, \omega_\sigma) = f_{ij}(0, \omega_\sigma) + f_{ji}(\omega_\sigma, 0). \tag{2.67}$$

Na primeira hiperpolarizabilidade o operador de permutação atua da forma:

$$\begin{aligned}
 P[i(0), j(\omega_\sigma), k(\omega_\alpha)] f_{ijk}(0, \omega_\sigma, \omega_\alpha) = & f_{ijk}(0, \omega_\sigma, \omega_\alpha) + f_{jki}(\omega_\sigma, \omega_\alpha, 0) + f_{kij}(\omega_\alpha, 0, \omega_\sigma) \\
 & + f_{jik}(\omega_\sigma, 0, \omega_\alpha) + f_{ikj}(0, \omega_\alpha, \omega_\sigma) + f_{kji}(\omega_\alpha, \omega_\sigma, 0) \tag{2.68}
 \end{aligned}$$

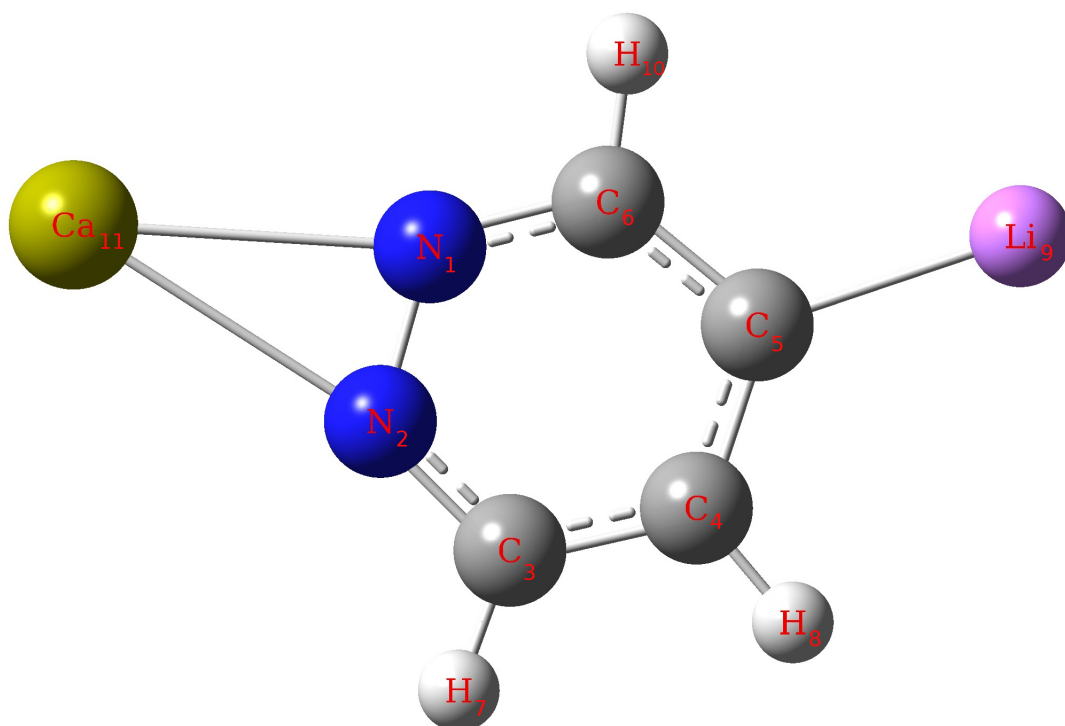
De acordo com a metodologia exposta aqui, a obtenção das funções resposta se torna uma simples questão de diferenciação depois que o Lagrangeano quase-energia for definido.

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos para as propriedades definidas no capítulo 2 para a molécula de sal de lítio de piridazina dopada com cálcio  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$ . Para uma apresentação coerente, dividimos o capítulo em quatro seções. Na primeira seção apresentamos os parâmetros estruturais da molécula, comparando nossos resultados com os obtidos por Wang *et al.* [21] e Silveira *et al.* [29]. Na segunda seção apresentamos o processo de otimização do conjunto de funções base adotado neste trabalho. Na terceira seção fizemos um estudo do nível de correlação eletrônica empregado nos cálculos. Percebemos que calcular hiperpolarizabilidades dinâmicas associadas aos processos dc-SHG e THG com o conjunto de funções base otimizado na segunda seção tinha um grande custo computacional, por isso tentamos fazer um procedimento de escala utilizando dois conjuntos de funções base: o conjunto cc-pVDZ e o conjunto otimizado. Chegamos à conclusão que o procedimento de escala é inviável, por isso recorreremos a uma expansão proposta por Bishop e De Kee [64] para fornecer uma estimativa dos processos mais caros computacionalmente dc-SHG e THG a partir de resultados obtidos para os processos menos dispendiosos dc-K e IDRI. Na última seção registramos os resultados para a primeira hiperpolarizabilidade. Apresentamos os resultados para a segunda hiperpolarizabilidade ( $\gamma$ ) antes da primeira hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ) porque a contribuição principal deste trabalho é fornecer informações sobre  $\gamma$ , uma vez que Wang *et al.* [21] já calcularam a primeira hiperpolarizabilidade estática.

### 3.1 Parâmetros estruturais

A Figura 3.1 mostra a representação esquemática da geometria de equilíbrio da molécula  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$  otimizada através do programa GAUSSIAN 09 [65] no nível MP2 com o conjunto de funções base cc-pVQZ. Apesar da molécula ser a mesma da contida na Figura Ic) da introdução, inserimos novamente a representação esquemática aqui porque

precisamos identificar os átomos para fazer conexões com as Tabelas 3.1 e 3.2. Nessas tabelas encontram-se registrados os comprimentos de ligação (em Å) e os ângulos (em graus) entre os átomos da molécula de sal de lítio de piridazina dopada com cálcio. A geometria de equilíbrio dessa molécula também foi determinada por Wang *et al.* [21], no nível MP2 com o conjunto de funções base 6-311++G(3d,2p). Eles encontraram para o comprimento de ligação entre os nitrogênios o valor 1,335 Å e para o comprimento de ligação entre o carbono e o lítio ( $C_5Li_9$ ) o valor 2,016 Å. Estes valores são ligeiramente maiores que os nossos, registrados na Tabela 3.1. Já os valores encontrados por eles para os comprimentos de ligação entre os nitrogênios e o cálcio são 2,576 e 2,531 Å, cerca de 4% menores que os valores calculados neste trabalho. Na referência [29] encontram-se registrados os comprimentos de ligação entre os átomos da molécula de sal de lítio de piridazina  $Li-H_3C_4N_2$  otimizada no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ. O valor obtido para o comprimento de ligação entre os dois átomos de nitrogênio foi 1,351 Å. Uma comparação entre este valor e o obtido aqui mostra que a presença do Ca faz a ligação N–N diminuir 0,031 Å. Ainda comparando os resultados da referência [29] com os obtidos aqui, percebemos que a presença do Ca modifica pouco os ângulos no anel. Por exemplo, o ângulo  $N_2N_1C_6$  aumentou de 118,7° para 120,0° enquanto que o ângulo  $N_1N_2C_3$  mudou de 118,1° para 119,1°.



**Figura 3.1:** Representação esquemática do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio ( $Li-H_3C_4N_2 \cdots Ca$ ).

**Tabela 3.1:** Na segunda coluna registramos os comprimentos de ligação (em Å) da molécula de sal de lítio de piridazina dopada com cálcio calculados neste trabalho. Na terceira coluna registramos os comprimentos de ligação (em Å) da molécula  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$  calculados por Silveira *et al.* [29]. Na última coluna registramos os comprimentos de ligação (em Å) da molécula  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$  calculados por Wang *et al.* [21].

$\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$	$\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ [29]	$\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$ [21]
$\text{Ca}_{11} - \text{N}_1$ 2,620		2,531
$\text{Ca}_{11} - \text{N}_2$ 2,673		2,576
$\text{N}_1 - \text{N}_2$ 1,320	1,351	1,335
$\text{N}_1 - \text{C}_6$ 1,335	1,359	
$\text{N}_2 - \text{C}_3$ 1,329	1,352	
$\text{C}_3 - \text{C}_4$ 1,390	1,408	
$\text{C}_4 - \text{C}_5$ 1,402	1,417	
$\text{C}_5 - \text{C}_6$ 1,406	1,426	
$\text{C}_3 - \text{H}_7$ 1,082		
$\text{C}_4 - \text{H}_8$ 1,084		
$\text{C}_6 - \text{H}_{10}$ 1,085		
$\text{C}_5 - \text{Li}_9$ 2,008	2,015	2,016

## 3.2 Otimização do conjunto de funções base

Inicialmente foi feito um estudo visando obter um conjunto de funções base adequado para calcular as hiperpolarizabilidades do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio,  $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$ . Para definir este conjunto de funções base, decidimos calcular o valor da segunda hiperpolarizabilidade ( $\gamma$ ) estática para vários conjuntos no nível CCSD utilizando o programa DALTON 2013 [66]. Primeiramente calculamos esta propriedade com os conjuntos de funções base cc-pVDZ e cc-pVTZ. Utilizando o conjunto de funções base cc-pVDZ (140 funções contraídas) encontramos o valor  $4,843 \times 10^6$  au e utilizando o conjunto de funções base cc-pVTZ (295 funções contraídas) encontramos o valor  $2,965 \times 10^6$  au. A diferença nos valores encontrados foi de 39%. Julgamos esta diferença muito grande e percebemos a necessidade de encontrar um conjunto de funções base que dê confiabilidade aos cálculos.

O próximo passo na otimização seria calcular  $\gamma$  usando os conjuntos de funções base cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z, etc. Com os resultados faríamos uma análise da convergência do valor de  $\gamma$ . Quando a diferença percentual no valor de  $\gamma$  calculado com dois conjuntos de funções base subsequentes fosse pequena, poderíamos utilizar o menor dos dois conjuntos para realizar a inclusão de funções difusas. Por exemplo, se o valor de  $\gamma$  calculado com o conjunto de funções base cc-pV5Z diferisse pouco do valor de  $\gamma$  calculado com o conjunto de funções base cc-pVQZ, não precisaríamos ir além do conjunto cc-pVQZ. Poderíamos agora melhorar a descrição do conjunto de funções cc-pVQZ incluindo funções difusas, formando os seguintes conjuntos de funções base: aug-cc-pVQZ, d-aug-cc-pVQZ,

**Tabela 3.2:** Na segunda coluna registramos os valores dos ângulos (em graus) entre os átomos da molécula de sal de lítio de piridazina dopada com cálcio calculados neste trabalho. Na terceira coluna registramos os valores dos ângulos (em graus) entre os átomos da molécula Li–H<sub>3</sub>C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> calculados por Silveira *et al.* [29].

Li–H <sub>3</sub> C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ··· Ca	Li–H <sub>3</sub> C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> [29]	
Ca <sub>11</sub> N <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	77,8	
Ca <sub>11</sub> N <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	73,3	
N <sub>1</sub> Ca <sub>11</sub> N <sub>2</sub>	28,9	
N <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	120,0	118,7
N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	119,1	118,1
N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	115,0	
N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	122,2	123,9
H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	122,7	
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	117,3	
H <sub>8</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	121,5	
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	121,2	120,7
C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> Li <sub>9</sub>	127,1	
C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	111,2	110,5
Li <sub>9</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	121,9	
C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	121,7	
H <sub>10</sub> C <sub>6</sub> N <sub>1</sub>	111,7	
N <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	126,2	128,1
Ca <sub>11</sub> N <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	162,1	
Ca <sub>11</sub> N <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	167,6	

t-aug-cc-pVQZ, etc. Com estes conjuntos de funções base ampliados calcularíamos o valor de  $\gamma$  iniciando com o conjunto aug-cc-pVQZ. Se o valor de  $\gamma$  calculado com este conjunto fosse muito diferente do valor calculado com o conjunto de funções base cc-pVQZ, usaríamos o próximo conjunto de funções base, d-aug-cc-pVQZ. Calcularíamos o valor de  $\gamma$  e compararíamos com o valor calculado com o conjunto aug-cc-pVQZ. Se a diferença dos valores novamente fosse grande, partiríamos para o conjunto t-aug-cc-pVQZ. Continuaríamos fazendo isso até que o valor de  $\gamma$  estabilizasse, ou seja, não mudasse muito. Por exemplo, se a diferença percentual do valor de  $\gamma$  calculado com o conjunto de funções base t-aug-cc-pVQZ fosse pequena comparado com o valor calculado com o conjunto d-aug-cc-pVQZ, poderíamos concluir a otimização e definir o conjunto d-aug-cc-pVQZ para calcular as propriedades elétricas da molécula. Não seguimos este procedimento porque cada incremento no conjunto de funções base aumentaria muito o custo computacional, tornando os cálculos inviáveis com nossos recursos (servidor Dell T420, com 12 processadores e 15 MB de memória). Então optamos por otimizar um conjunto de funções base seguindo o procedimento que iremos explicar a seguir.

Decidimos ampliar os conjuntos de funções base cc-pVDZ e cc-pVTZ incluindo funções

difusas. A inclusão de funções difusas é justificada quando a molécula possui elétrons fracamente ligados, pois estes elétrons podem influenciar muito nos valores das propriedades elétricas. Assim, é necessário descrever melhor as regiões mais distantes dos núcleos da molécula, onde estes elétrons podem estar. Não incluímos as funções difusas utilizando a metodologia desenvolvida por Dunning *et al.* ao construir os conjuntos de funções base aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ [49–54]. Eles propõem aumentar o conjunto de funções base adicionando funções difusas de todos os tipos em todos os átomos da molécula de uma só vez, como explicado na seção 1.6 do capítulo 1. Nossa ideia é incluir um tipo de função difusa em um átomo da molécula de cada vez e verificar como o valor de  $\gamma$  altera a cada inclusão. Para realizar essa inclusão de funções difusas nos conjuntos cc-pVDZ e cc-pVTZ, precisamos determinar o expoente de cada função difusa que será adicionada. A maioria dos expoentes utilizados neste estudo foram encontrados no site <https://bse.pnl.gov/bse/portal>. Quando não encontramos os expoentes, adotamos o procedimento utilizado por Dunning *et al.* [49–54]: se o conjunto de funções base original tiver 7 expoentes para as funções tipo s utilizadas para descrever determinado átomo, o oitavo é introduzido de tal maneira que a razão entre os dois últimos expoentes seja mantida, ou seja, é dado pela relação  $\zeta_{8s}/\zeta_{7s} = \zeta_{7s}/\zeta_{6s}$ .

Explicaremos como fizemos a inclusão de funções difusas ao conjunto de funções base cc-pVDZ e o mesmo procedimento vale para o conjunto cc-pVTZ. Em princípio devemos escolher um tipo de função difusa que iremos incluir em um dos átomos da molécula. Os prefixos a, d, t, q e p são utilizados para renomear os conjuntos de funções base, eles indicam que o conjunto de funções base original (cc-pVDZ ou cc-pVTZ) teve o acréscimo de um, dois, três, quatro e cinco grupos de funções difusas, respectivamente. O termo DZ ou TZ significa que estamos trabalhando com o conjunto de funções base cc-pVDZ ou cc-pVTZ como ponto de partida. O termo que aparece entre parênteses indica qual tipo de função difusa estamos incluindo e em qual átomo. A molécula estudada neste trabalho possui cinco tipos de átomo e para explicar a metodologia de inclusão de funções difusas iremos tomar como exemplo o caso do nitrogênio. O conjunto de funções base cc-pVDZ possui 140 funções contraídas das quais três funções contraídas tipo s, duas tipo p e uma tipo d são utilizadas para descrever cada átomo de nitrogênio da molécula. Iniciamos adicionando uma função difusa tipo s no átomo de nitrogênio ao conjunto de funções cc-pVDZ e nomeamos este novo conjunto de funções base como aDZ(s-N). Refizemos o cálculo da segunda hiperpolarizabilidade estática e encontramos o valor  $4,248 \times 10^6$  au. Percebemos que o valor desta propriedade diminuiu cerca de 13% comparado com o valor calculado com o conjunto cc-pVDZ. Como a molécula possui dois átomos de nitrogênio e nós incluímos uma função difusa tipo s em cada átomo de nitrogênio, o novo conjunto de funções base, nomeado como aDZ(s-N), possui 142 funções contraídas, duas a mais que o conjunto original cc-pVDZ. Como o valor de  $\gamma$  alterou muito ao adicionarmos duas funções tipo s ao conjunto original, decidimos adicionar outra função difusa tipo s no átomo de

nitrogênio. Inserimos uma função difusa tipo s no átomo de nitrogênio ao conjunto de funções base aDZ(s-N) e nomeamos este novo conjunto de funções base como dDZ(s-N). Este novo conjunto de funções base possui 144 funções contraídas. Calculamos  $\gamma$  estático e encontramos o valor  $4,829 \times 10^6$  au. O valor de  $\gamma$  aumentou cerca de 14% em relação a aDZ(s-N). Novamente o valor de  $\gamma$  alterou muito, por isso adicionamos outra função difusa tipo s no átomo de nitrogênio ao conjunto de funções base dDZ(s-N), formando um conjunto com 146 funções contraídas. Nomeamos este novo conjunto de funções base como tDZ(s-N). Calculamos  $\gamma$  estático com este novo conjunto e encontramos o valor  $4,957 \times 10^6$  au. O valor de  $\gamma$  aumentou cerca de 3% em relação a dDZ(s-N). O valor de  $\gamma$  não aumentou muito desta vez, mas para confirmar se o valor desta propriedade havia estabilizado, adicionamos outra função difusa tipo s no átomo de nitrogênio ao conjunto de funções base tDZ(s-N), formando um conjunto com 148 funções contraídas. Nomeamos este novo conjunto de funções base como qDZ(s-N). Calculamos novamente  $\gamma$  estático e encontramos o valor  $4,962 \times 10^6$  au. O valor aumentou muito pouco, cerca de 0,1% em relação a tDZ(s-N). Concluimos então que, para realizar a saturação do conjunto cc-pVDZ com funções difusas tipo s no átomo de nitrogênio, precisamos ir até o conjunto tDZ(s-N), ou seja, tivemos que incluir 3 funções difusas tipo s em cada átomo de nitrogênio ao conjunto de funções base original cc-pVDZ.

A ideia central desta metodologia é fazer a saturação do conjunto de funções base original com cada tipo de função difusa em cada átomo da molécula Li–H<sub>3</sub>C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> ... Ca separadamente. Adotamos o critério de 3% para a saturação do conjunto de funções base, ou seja, só paramos de incluir um tipo de função difusa para descrever determinado átomo quando a diferença no valor de  $\gamma$  estático calculado entre dois conjuntos de funções base subsequentes for menor ou igual a 3%.

Tendo saturado o conjunto cc-pVDZ com funções difusas tipo s no átomo de nitrogênio, partimos para outro tipo de função presente no nitrogênio (ou outro átomo qualquer da molécula, a ordem não importa), por exemplo a função tipo p. É importante ressaltar que ao saturar o conjunto cc-pVDZ com funções difusas tipo p no átomo de nitrogênio, retiramos todas as funções difusas tipo s que havíamos incluído anteriormente e voltamos a trabalhar com o conjunto de funções base original. Em outras palavras, quando saturamos o conjunto cc-pVDZ com funções difusas tipo p no átomo de nitrogênio, as 6 funções difusas tipo s nos átomos de nitrogênio que havíamos incluído ao conjunto cc-pVDZ para saturá-lo não estavam presentes. Utilizamos esta metodologia para saturar os conjuntos cc-pVDZ e cc-pVTZ. Os resultados do processo de saturação destes conjuntos de funções base estão contidos nas Tabelas 3.3 e 3.4.

Na Tabela 3.3 apresentamos os resultados obtidos para o conjunto de funções base cc-pVDZ e os respectivos conjuntos de funções base alterados (com os acréscimos de funções difusas). Analisando os resultados apresentados nesta tabela percebemos muita oscilação no valor de  $\gamma$ . Veja por exemplo a segunda linha: com o conjunto de funções base aDZ(p-

N) o valor da segunda hiperpolarizabilidade estática diminuiu 9% em relação ao valor calculado com o conjunto base cc-pVDZ. Com o conjunto de funções base dDZ(p-N) o valor de  $\gamma$  estático cresceu 9%. Com o conjunto de funções base tDZ(p-N) o valor de  $\gamma$  voltou a crescer 4%. Este comportamento oscilatório (diminui e aumenta) no valor de  $\gamma$  foi observado não somente no grupo de funções tipo p no nitrogênio, mas também em outros tipos de funções e em outros átomos.

**Tabela 3.3:** Segunda hiperpolarizabilidade estática do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio ( $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$ ) calculado no nível CCSD. Os valores registrados para  $\gamma$  estão em  $10^6$  au. As porcentagens entre parênteses na segunda coluna indicam as diferenças percentuais entre os valores registrados na segunda coluna e o valor obtido para esta propriedade utilizando o conjunto de funções base cc-pVDZ. As demais porcentagens entre parênteses indicam as diferenças percentuais em relação aos valores registrados na coluna anterior.

Base	$\gamma$ (aDZ)	$\gamma$ (dDZ)	$\gamma$ (tDZ)	$\gamma$ (qDZ)	$\gamma$ (pDZ)
s-N	4,248 (-13%)	4,829 (14%)	4,957 (3%)	4,962 (0,1%)	-
p-N	4,406 (-9%)	4,781 (9%)	4,966 (4%)	5,136 (3%)	5,163 (0,5%)
d-N	4,778 (-1%)	4,277 (-11%)	4,932 (15%)	5,181 (5%)	5,241 (1%)
s-C	4,386 (-9%)	5,074 (16%)	5,272 (4%)	5,293 (0,4%)	-
p-C	4,399 (-9%)	4,931 (12%)	5,542 (12%)	5,764 (4%)	5,843 (1%)
d-C	4,612 (-5%)	4,647 (0,8%)	-	-	-
s-H	5,033 (4%)	5,483 (9%)	5,520 (0,7%)	-	-
p-H	4,849 (0,1%)	-	-	-	-
s-Li	5,376 (1%)	5,393 (0,3%)	-	-	-
p-Li	4,845 (0,1%)	-	-	-	-
d-Li	4,747 (-2%)	4,759 (0,2%)	-	-	-
s-Ca	4,916 (2%)	4,918 (0,1%)	-	-	-
p-Ca	5,016 (4%)	5,017 (0,1%)	-	-	-
d-Ca	3,645 (-25%)	3,834 (5%)	3,939 (3%)	3,957 (0,4%)	-

Na Tabela 3.4 apresentamos os resultados obtidos para o conjunto de funções base cc-pVTZ e os respectivos conjuntos de funções base alterados. Nesta tabela percebemos menos oscilações nos valores de  $\gamma$ , e tivemos que incluir um número menor de funções difusas para realizar a saturação do conjunto cc-pVTZ.

Com os resultados das Tabelas 3.3 e 3.4 construímos dois conjuntos de funções base: cc-pVDZ(sat) e cc-pVTZ(sat), onde sat quer dizer saturado. Para formar o conjunto de função base cc-pVDZ(sat) incluímos ao conjunto base cc-pVDZ todas as funções difusas que alteram o valor de  $\gamma$  estático em mais de 3%. Este novo conjunto de funções base possui 315 funções contraídas, 175 funções a mais que o conjunto de funções base cc-pVDZ. Da mesma forma construímos o conjunto de funções base cc-pVTZ(sat). Este conjunto possui 374 funções contraídas e para formá-lo foram incluídas 79 funções difusas ao conjunto de funções base cc-pVTZ. Calculamos a segunda hiperpolarizabilidade estática com estes dois conjuntos de funções base otimizados. Com o conjunto de funções base

**Tabela 3.4:** Segunda hiperpolarizabilidade estática do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio ( $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Ca}$ ) calculado no nível CCSD. Os valores registrados para  $\gamma$  estão em  $10^6$  au. As porcentagens entre parênteses na segunda coluna indicam as diferenças percentuais entre os valores registrados na segunda coluna e o valor obtido para esta propriedade utilizando o conjunto de funções base cc-pVTZ. As demais porcentagens entre parênteses indicam as diferenças percentuais em relação aos valores registrados na coluna anterior.

Base	$\gamma$ (aTZ)	$\gamma$ (dTZ)	$\gamma$ (tTZ)	$\gamma$ (qTZ)
s-N	2,945 (-0,7%)	-	-	-
p-N	2,997 (1%)	-	-	-
d-N	2,974 (0,3%)	-	-	-
f-N	2,996 (1%)	-	-	-
s-C	3,069 (3%)	3,429 (12%)	3,578 (4%)	3,582 (0,1%)
p-C	3,231 (9%)	3,674 (14%)	3,915 (7%)	3,995 (2%)
d-C	3,005 (1%)	-	-	-
f-C	2,980 (0,5%)	-	-	-
s-H	3,141 (6%)	3,366 (7%)	3,386 (0,6%)	-
p-H	2,991 (0,9%)	-	-	-
d-H	2,971 (0,2%)	-	-	-
s-Li	3,231 (9%)	3,241 (0,3%)	-	-
p-Li	3,015 (2%)	-	-	-
d-Li	3,123 (5%)	3,363 (8%)	3,419 (2%)	-
f-Li	2,963 (-0,1%)	-	-	-
s-Ca	3,204 (8%)	3,212 (0,3%)	-	-
p-Ca	3,154 (6%)	3,161 (0,2%)	-	-
d-Ca	2,734 (-8%)	3,207 (17%)	3,212 (0,2%)	-
f-Ca	2,963 (-0,1%)	-	-	-

cc-pVDZ(sat) encontramos o valor  $4,998 \times 10^6$  au, somente 3% maior que o valor encontrado com a base cc-pVDZ ( $4,843 \times 10^6$  au). Com o conjunto de funções base cc-pVTZ(sat) encontramos o valor  $4,338 \times 10^6$  au.

Analisando o processo de otimização proposto neste trabalho, percebemos que com o conjunto de funções base cc-pVDZ como ponto de partida tivemos que acrescentar muitas funções difusas, foram observadas muitas oscilações no valor de  $\gamma$ , e no final obtivemos praticamente o mesmo valor de  $\gamma$  utilizando os conjuntos de funções base cc-pVDZ e cc-pVDZ(sat). Com o conjunto de funções base cc-pVTZ como ponto de partida o aumento no tamanho do conjunto de funções base é relativamente menor e as oscilações nos valores de  $\gamma$  são menores. Por isso entendemos que o conjunto de funções base cc-pVTZ(sat) é mais confiável.

Como pode ser observado na Tabela 3.4, ao utilizar os conjuntos aTZ(f-N), aTZ(f-C), aTZ(f-Li) e aTZ(f-Ca) para calcular a segunda hiperpolarizabilidade estática, percebemos que o valor de  $\gamma$  mudou pouco em relação ao valor calculado com o conjunto cc-pVTZ. Uma vez que acrescentar funções tipo f praticamente não muda o valor de  $\gamma$ , experimentamos retirar todas as funções tipo f do conjunto de funções base cc-pVTZ(sat). Calculamos

a segunda hiperpolarizabilidade estática com este novo conjunto de funções base e encontramos o valor  $4,397 \times 10^6$  au, cerca de 2% maior em relação ao valor calculado com o conjunto de funções base cc-pVTZ(sat). Já que retirar as funções f altera pouco o valor da segunda hiperpolarizabilidade estática e reduz bastante o tempo computacional, decidimos calcular a segunda hiperpolarizabilidade dinâmica com o conjunto cc-pVTZ(sat) sem as funções f originais. Nomeamos este novo conjunto de funções base como cc-pVTZ(opt), onde opt significa otimizado. Concluimos que poderemos encontrar resultados confiáveis para as propriedades dinâmicas com o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt), por isso adotamos este conjunto de funções base para a sequência do trabalho.

Comparando o valor obtido neste trabalho para a segunda hiperpolarizabilidade estática com o resultado obtido na referência [30], percebemos que dopar o sal de lítio de piridazina é muito importante para elevar o valor de  $\gamma$ . Quando não dopado, seu valor é da ordem de  $10^4$  au, calculado no nível CCSD. Quando dopado com dois átomos de sódio o valor de  $\gamma$  é da ordem de  $10^8$  au e quando dopado com um átomo de cálcio o valor de  $\gamma$  é da ordem de  $10^6$  au. Percebemos então que dopar o sal de lítio de piridazina com cálcio produz um valor bem menor para  $\gamma$ , comparado com a dopagem com átomos de sódio. Entretanto o valor de  $\gamma$  do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio ainda é muito grande, o que indica que esta molécula tem potencial para ser utilizada em materiais ópticos não lineares.

### 3.3 Segunda hiperpolarizabilidade dinâmica

Para estudarmos os efeitos ópticos não lineares relacionados à segunda hiperpolarizabilidade dinâmica calculamos a primeira frequência de transição ( $\omega_I$ ) da molécula de sal de lítio de piridazina dopada com cálcio. Utilizando o conjunto de funções base cc-pVDZ encontramos  $\omega_I = 0,0558$  hartree no nível CCS e  $\omega_I = 0,0320$  hartree no nível CCSD. Com o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt) encontramos  $\omega_I = 0,0568$  hartree no nível CCS e  $\omega_I = 0,0279$  hartree no nível CCSD. É importante calcular a primeira frequência de transição da molécula para sabermos onde teremos fenômenos de ressonância. Consequentemente isso permite saber para quais valores de frequência podemos calcular  $\gamma$  e também onde ocorrerão singularidades no gráfico de  $\gamma(\omega) \times \omega$ .

Para auxiliar nosso estudo da segunda hiperpolarizabilidade dinâmica recorreremos a referência [67], onde Bishop escreve a expressão, conhecida como soma sobre estados, para o cálculo das contribuições eletrônicas de  $\gamma$  como:

$$\begin{aligned} \gamma_{ijkl}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \sum P \left\{ \sum_{I,J,K} \frac{\langle 0 | \mu_i | I \rangle \langle I | \bar{\mu}_j | J \rangle \langle J | \bar{\mu}_k | K \rangle \langle K | \mu_l | 0 \rangle}{(\omega_I - \omega_\sigma)(\omega_J - \omega_2 - \omega_3)(\omega_K - \omega_3)} \right. \\ \left. - \sum_{I,J} \frac{\langle 0 | \mu_i | I \rangle \langle I | \mu_j | 0 \rangle \langle 0 | \mu_k | J \rangle \langle J | \mu_l | 0 \rangle}{(\omega_I - \omega_\sigma)(\omega_J + \omega_2)(\omega_J + \omega_3)} \right\} \end{aligned} \quad (3.1)$$

onde  $I$ ,  $J$  e  $K$  representam estados eletrônicos excitados e  $\omega_I$ ,  $\omega_J$  e  $\omega_K$  correspondem às frequências de transição eletrônicas da molécula, que são as diferenças de energia em relação ao estado fundamental  $|0\rangle$ . Analisando o processo THG, é fácil perceber que quando  $\omega \rightarrow \omega_I/3$  temos  $\omega_\sigma \rightarrow \omega_I$  (em THG,  $\omega_\sigma = 3\omega$ ,  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ ), fazendo com que haja uma singularidade. Para o processo dc-K isso acontece quando  $\omega \rightarrow \omega_I$  (em dc-K,  $\omega_\sigma = \omega_1 = \omega$  e  $\omega_2 = \omega_3 = 0$ ). Analisando o processo dc-SHG, podemos concluir que há uma singularidade quando  $\omega \rightarrow \omega_I/2$  (em dc-SHG,  $\omega_\sigma = 2\omega$ ,  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  e  $\omega_3 = 0$ ). Visto que as frequências de ressonância dos processos dc-SHG e THG são menores que a frequência de ressonância do processo dc-K, as curvas dos processos ópticos não lineares dc-SHG e THG devem crescer mais rápido que a curva do processo dc-K. Para o processo IDRI não há uma frequência definida para a ressonância, mas outros trabalhos mostram que a curva para o processo IDRI cresce mais lentamente comparada com as curvas dc-SHG e THG, e cresce mais rápido que a curva do processo dc-K.

Definido as frequências de transição, fizemos uma análise do nível de correlação utilizado para calcular as propriedades dinâmicas. Calculamos a segunda hiperpolarizabilidade relacionada ao efeito dc-K em três níveis de correlação CCSD, CCS e SCF. Optamos por analisar este efeito não linear por ser o que tem o menor custo computacional. Os resultados são exibidos na Figura 3.2, onde os pontos foram calculados e as curvas foram obtidas através da expansão proposta por Bishop e De Kee [64]. Eles mostraram que para pequenas frequências as componentes diagonais de  $\gamma$  podem ser expandidas como

$$\gamma_{iiii}(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \gamma_{iiii}(0) + AW_2 + BW_2^2 + B'W_4 + \dots \quad (3.2)$$

onde  $\gamma_{iiii}(0)$  é o valor da componente diagonal da segunda hiperpolarizabilidade estática.  $A$ ,  $B$ ,  $B'$  são constantes independentes da frequência,  $W_2 = \omega_\sigma^2 + \omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2$  e  $W_4 = \omega_\sigma^4 + \omega_1^4 + \omega_2^4 + \omega_3^4$ . Neste trabalho admitimos que a expansão vale também para o valor médio de  $\gamma$ .

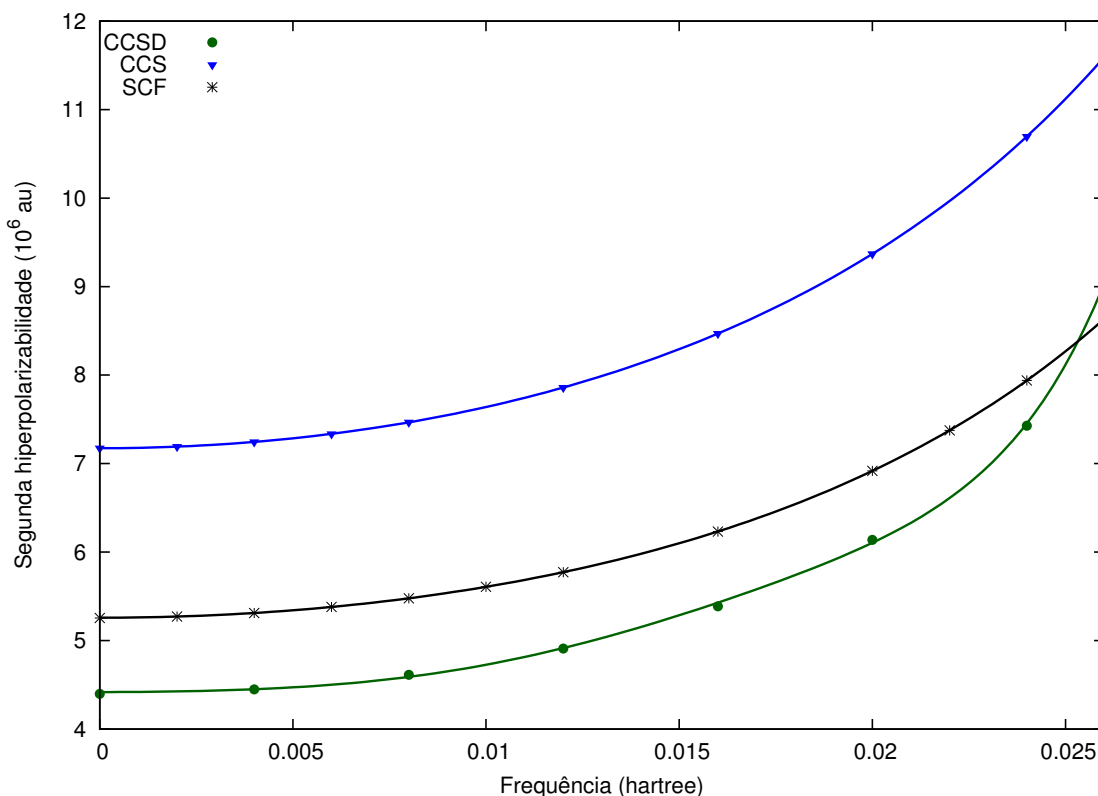
Para o processo dc-K temos  $\omega_1 = \omega$ ,  $\omega_2 = \omega_3 = 0$  e  $\omega_\sigma = \omega$ , logo  $W_2 = 2\omega^2$ ,  $W_2^2 = 4\omega^4$  e  $W_4 = 2\omega^4$ . Assim a expansão do valor médio de  $\gamma$  relacionado ao efeito óptico não linear dc-K é escrita como

$$\gamma(-\omega; \omega, 0, 0) = \gamma(0) + 2A\omega^2 + (4B + 2B')\omega^4 + \dots \quad (3.3)$$

De forma semelhante podemos obter as expansões para os processos IDRI, dc-SHG e THG que são escritas como

$$\begin{aligned} \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) &= \gamma(0) + 4A\omega^2 + (16B + 4B')\omega^4 + \dots \\ \gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0) &= \gamma(0) + 6A\omega^2 + (36B + 18B')\omega^4 + \dots \\ \gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega) &= \gamma(0) + 12A\omega^2 + (144B + 84B')\omega^4 + \dots \end{aligned} \quad (3.4)$$

Analisando a Figura 3.2 vemos que as curvas passam exatamente sobre os pontos, indicando que a suposição de que a expansão vale também para componentes não diagonais é boa. Ainda analisando esta figura, percebemos que as curvas dos níveis SCF e CCS são quase paralelas na faixa do gráfico. Isto acontece porque a primeira frequência de transição calculada nestes dois níveis é a mesma. Portanto, estas duas curvas apresentarão singularidades próximo da frequência  $\omega = 0,057$  hartree. Como a primeira frequência de transição CCSD é muito menor que a CCS, a curva CCSD apresenta uma singularidade antes das demais, próximo da frequência  $\omega = 0,027$  hartree. Assim a curva CCSD não é paralela às curvas SCF e CCS para frequências acima de 0,020 hartree. Percebemos que os métodos SCF e CCS não são boas aproximações para calcular a segunda hiperpolarizabilidade dinâmica, pois suas curvas diferem muito da curva CCSD. Para obter um resultado confiável precisamos, no mínimo, do nível CCSD. Por isso decidimos utilizar o método CCSD para a sequência do trabalho, o mesmo utilizado por Silveira *et al.* [30].



**Figura 3.2:** Segunda hiperpolarizabilidade do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio para o efeito dc-K computado nos níveis SCF, CCS e CCSD com o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt).

Até aqui havíamos definido o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt) e o nível de correlação eletrônica CCSD para calcular as propriedades elétricas. No entanto, cada ponto da curva CCSD da Figura 3.2 demorou aproximadamente 10 dias para ser calculado. Visto que para obter as curvas para os demais efeitos ópticos não lineares o custo computacional é ainda maior, tentamos fazer um procedimento de escala utilizando

valores dinâmicos calculados com dois conjuntos de funções base diferentes: cc-pVDZ e cc-pVTZ(opt). O objetivo era utilizar o conjunto de funções base cc-pVDZ para calcular as propriedades dinâmicas (média de 12 horas para calcular cada ponto) e posteriormente fazer um procedimento de escala para estimar os resultados com o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt).

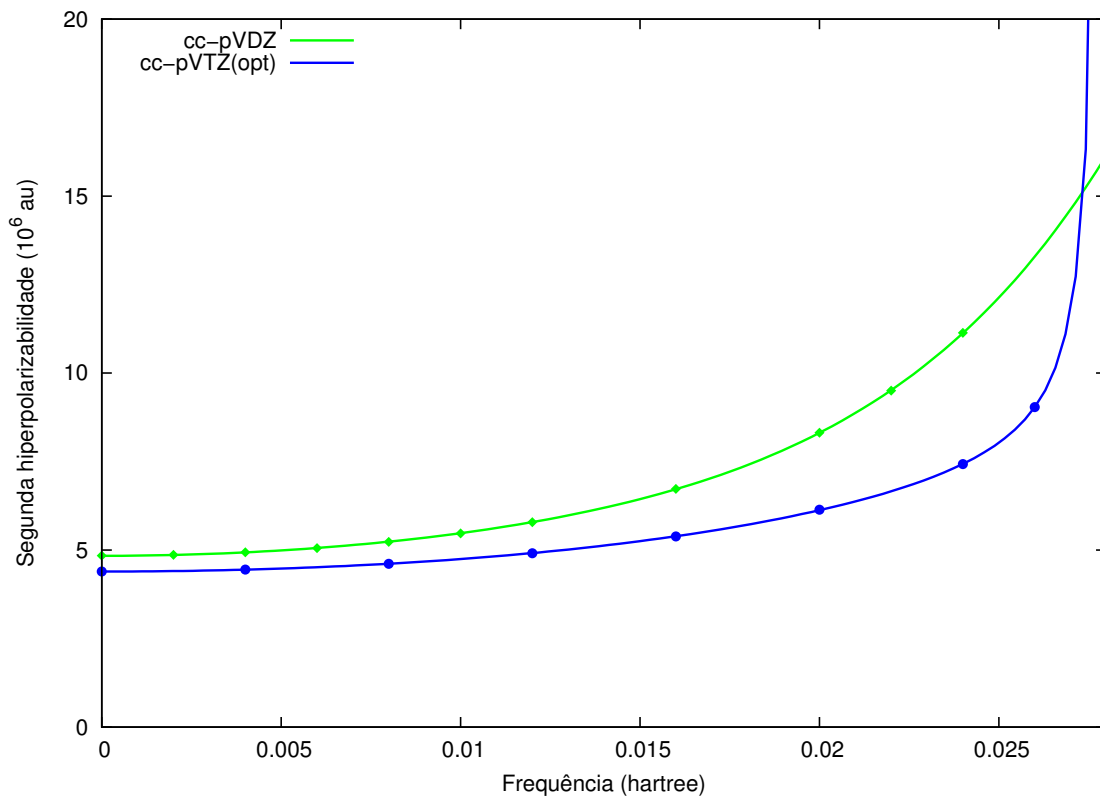
Utilizando a relação abaixo, tentamos estimar o valor de  $\gamma(\omega)$  calculado com o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt) a partir do valor calculado com o conjunto de funções base cc-pVDZ

$$\gamma_{cc-pVTZ(opt)}(\omega) \approx \frac{\gamma_{cc-pVTZ(opt)}(0)}{\gamma_{cc-pVDZ}(0)} \gamma_{cc-pVDZ}(\omega) \quad (3.5)$$

onde  $\gamma_{cc-pVTZ(opt)}(0)$  é o valor da segunda hiperpolarizabilidade estática calculada com o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt) e  $\gamma_{cc-pVDZ}(0)$  é o valor da segunda hiperpolarizabilidade estática calculada com o conjunto de funções base cc-pVDZ. Conforme mostrado na Figura 3.3 calculamos a segunda hiperpolarizabilidade dinâmica relacionada ao efeito dc-K no nível CCSD com dois conjuntos de funções base, cc-pVDZ e cc-pVTZ(opt). A curva cc-pVDZ foi gerada pela expansão (3.3) e a curva cc-pVTZ(opt) foi gerada acrescentando à expansão (3.3) o termo  $a/(\omega_I^2 - \omega^2)$ , onde  $a$  é uma constante independente da frequência e  $\omega_I$  é a frequência de transição calculada com o conjunto cc-pVTZ(opt). Inserimos este termo para melhorar a descrição da singularidade na curva cc-pVTZ(opt). Testamos o procedimento de escala proposto na equação (3.5) com os dados do gráfico da Figura 3.3 e não obtivemos bons resultados. Analisando o gráfico percebemos que os comportamentos das duas curvas são muito diferentes depois da frequência 0,020 hartree. Como a frequência de transição calculada com o conjunto de funções cc-pVTZ(opt) é muito menor que a calculada com o conjunto cc-pVDZ, a curva cc-pVTZ(opt) tem uma singularidade antes da curva cc-pVDZ, fazendo com que as duas curvas se cruzem. Isto impossibilitou o uso do procedimento de escala descrito acima.

Como o procedimento de escala relatado acima não deu certo, resolvemos utilizar as expansões (3.3) e (3.4) para estimar os valores de  $\gamma$  para os processos ópticos não lineares que demandam maior recurso computacional. De acordo com as expressões (3.3) e (3.4), para gerarmos as curvas dos efeitos não lineares, precisamos do valor da segunda hiperpolarizabilidade estática  $\gamma(0)$  e dos valores das constantes  $A$ ,  $B$  e  $B'$ . Para calcular a constante  $A$  precisamos somente de uma curva, mas para calcular as constantes  $B$  e  $B'$  precisamos de duas curvas. Assim, resolvemos utilizar o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt) para calcular os valores da segunda hiperpolarizabilidade relacionadas aos processos dc-K e IDRI por terem menor custo computacional e estimar as curvas para os processos dc-SHG e THG. Portanto, com os resultados dos processos dc-K e IDRI fizemos um ajuste para determinar os valores das constantes  $A$ ,  $B$  e  $B'$ .

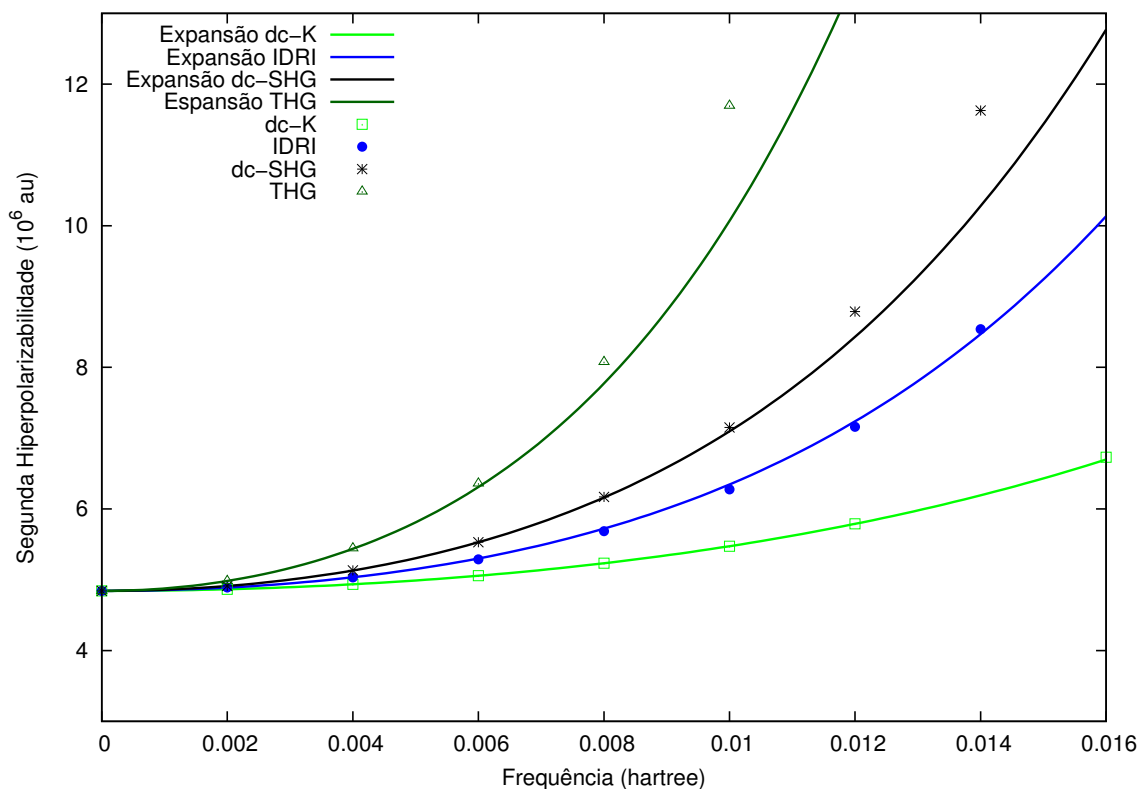
Um fator importante deve ser observado ao utilizar a expansão (3.2); ela vale somente para pequenos valores de frequências. Para determinar até que valor de frequência pode-



**Figura 3.3:** Segunda hiperpolarizabilidade relacionada ao efeito dc-K computado no nível CCSD com os conjuntos de funções base cc-pVDZ e cc-pVTZ(opt).

mos utilizar a expansão (3.2) para estimar as curvas para os processos dc-SHG e THG que seriam calculados com o conjunto cc-pVTZ(opt), testamos a expansão utilizando um conjunto de funções base que tem um menor custo computacional. Primeiro calculamos os valores da segunda hiperpolarizabilidade relacionada aos processos dc-K, IDRI, dc-SHG e THG com o conjunto de funções base cc-pVDZ e verificamos até que valor de frequência a curva gerada pela expansão (3.2) passa pelos pontos calculados. Os valores de  $\gamma$  calculados para os quatro processos não lineares são os pontos exibidos na Figura 3.4. Com os sete primeiros pontos, ou seja, até a frequência 0,012 hartree dos efeitos dc-K e IDRI fizemos um ajuste e encontramos os valores para as constantes  $A$ ,  $B$  e  $B'$ . Substituindo os valores das constantes e de  $\gamma(0)$  nas equações (3.3) e (3.4) geramos as curvas do gráfico da Figura 3.4. Percebemos que as curvas dc-K e IDRI passam em cima de quase todos os pontos calculados na faixa do gráfico. A curva da expansão dc-SHG passa pelos pontos calculados até a frequência 0,010 hartree e para o efeito THG até a frequência 0,006 hartree. Podemos relacionar estes dois valores de frequência (0,010 hartree para dc-SHG e 0,006 hartree para THG) com as frequências de ressonância características de cada efeito não linear. Vimos que a frequência de ressonância do efeito dc-SHG é  $\omega_I/2$  e do efeito THG é  $\omega_I/3$ , e a primeira frequência de transição calculada no nível CCSD com o conjunto de funções base cc-pVDZ é  $\omega_I = 0,032$  hartree. Portanto, o efeito dc-SHG apresenta

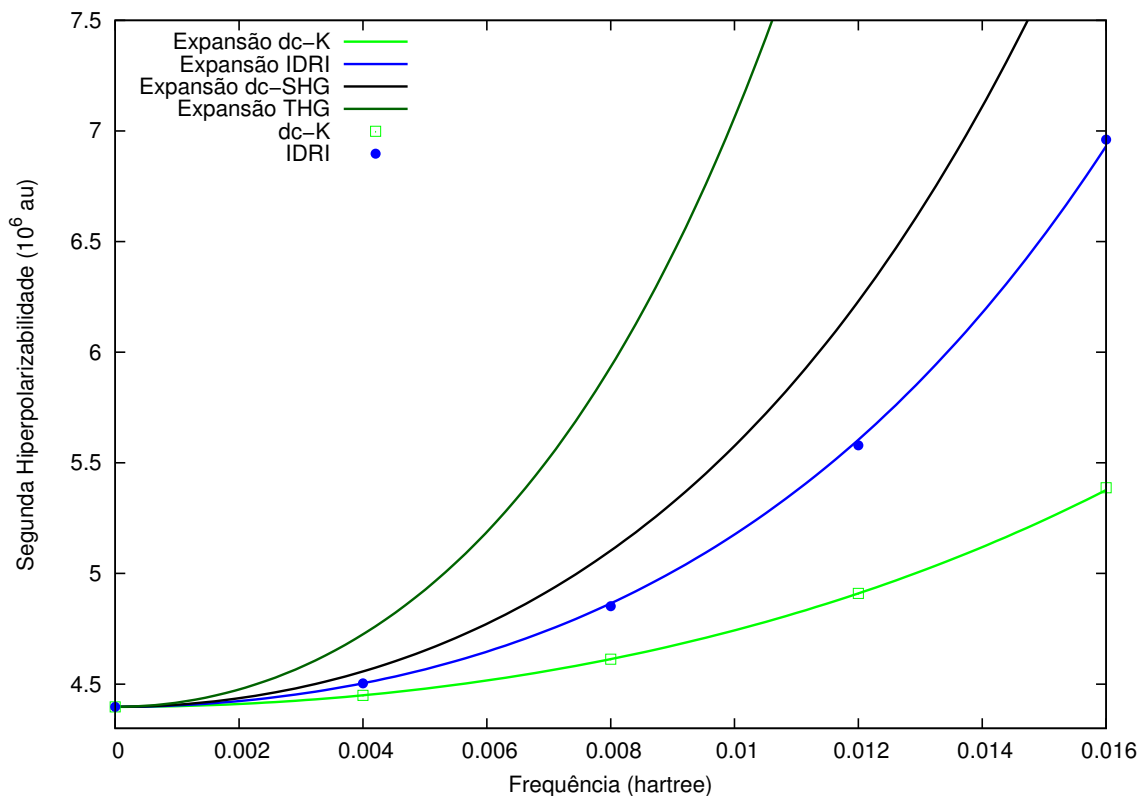
uma ressonância em 0,016 hartree e o efeito THG em 0,011 hartree, aproximadamente. Então a frequência de 0,010 hartree é maior que a metade da frequência de ressonância do efeito dc-SHG (0,008 hartree), assim como 0,006 hartree é maior que a metade da frequência de ressonância do efeito TGH (0,0055 hartree). Concluimos que é razoável utilizar a expansão (3.2) para fornecer resultados confiáveis para os efeitos dc-SHG e THG até aproximadamente metade da frequência de ressonância característica de cada efeito óptico não linear.



**Figura 3.4:** Segunda hiperpolarizabilidade dinâmica do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio para os processos ópticos não-lineares dc-K, IDRI, dc-SHG e THG computados no nível CCSD com o conjunto de funções base cc-pVDZ.

Tendo encontrado a frequência máxima para a qual podemos utilizar a expansão (3.2), utilizamos o mesmo procedimento para estimar os resultados para os processos dc-SHG e THG com o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt). Calculamos a segunda hiperpolarizabilidade para os efeitos ópticos não lineares dc-K e IDRI com o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt); os resultados são os pontos do gráfico da Figura 3.5. Utilizamos os quatro primeiros pontos, ou seja, até a frequência 0,012 hartree para fazer o ajuste e determinar os valores das constantes  $A$ ,  $B$  e  $B'$ . Substituindo os valores das constantes e de  $\gamma(0)$  nas expansões (3.3) e (3.4) geramos as curvas do gráfico exibido na Figura 3.5. Como discutido acima, as expansões dc-SHG e THG devem fornecer uma boa estimativa do valor de  $\gamma$  até metade da frequência de ressonância característica de cada efeito não linear. A primeira frequência de transição calculada no nível CCSD com o conjunto de funções

base cc-pVTZ(opt) foi  $\omega_I = 0,028$  hartree, assim o efeito dc-SHG terá uma ressonância próxima de 0,014 hartree e o efeito THG próximo da frequência 0,009 hartree. Portanto, as curvas na Figura 3.5 devem fornecer resultados confiáveis para o efeito dc-SHG até a frequência 0,006 hartree e para o efeito THG até 0,004 hartree.



**Figura 3.5:** Segunda hiperpolarizabilidade dinâmica do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio para os processos ópticos não lineares dc-K, IDRI, dc-SHG e THG computados no nível CCSD com o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt).

### 3.4 Primeira hiperpolarizabilidade

Para calcular a primeira hiperpolarizabilidade da molécula de sal de lítio de piridazina dopada com cálcio fizemos um estudo analisando o nível de correlação eletrônica e o conjunto de funções base empregado nos cálculos. Uma quantidade média relacionada à primeira hiperpolarizabilidade frequentemente denotada como  $\beta_0$  é definida como [21]

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

onde  $\beta_i$  é definido na equação (2.18).

Wang *et al.* [21] calcularam o valor de  $\beta_0$  no nível MP2 com o conjunto de funções base 6-311++G(3df,2pd) via método de campo finito utilizando o programa GAUSSIAN 09. Eles encontraram o valor 268679 au para  $\beta_0$ . Na Tabela 3.5 apresentamos os resultados

para  $\beta_0$  calculados analiticamente em diferentes níveis de correlação através do programa DALTON 2013. Percebemos diferenças consideráveis entre o valor calculado por Wang *et al.* [21] e os calculados neste trabalho. O valor de  $\beta_0$  calculado no nível CCSD com o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt) é cerca de 7% do valor calculado por Wang *et al.* [21]. Acreditamos que as grandes diferenças se devem principalmente ao fato do método MP2 não ser adequado para computar hiperpolarizabilidades de sistemas com energias de excitação pequenas. Como existem determinantes substituídos com energias próximas à do determinante Hartree-Fock, métodos mais sofisticados como CCSD são necessários para uma descrição adequada do sistema. Analisando os valores de  $\beta_0$  registrados na Tabela 3.5, percebemos que os resultados obtidos nos demais níveis de correlação diferem muito daqueles obtidos no nível CCSD, portanto se quisermos obter resultados confiáveis precisamos no mínimo do nível CCSD. Comparando os valores de  $\beta_0$  calculados no nível CCSD com os conjuntos de funções base cc-pVTZ(sat) e cc-pVDZ verifica-se uma diferença de 75%. Esta diferença é muito grande, indicando que o conjunto de funções base cc-pVDZ não é adequado para calcular  $\beta$ . Já a diferença percentual nos valores de  $\beta_0$  calculados com os conjuntos cc-pVTZ(sat) e cc-pVTZ(opt) é de 3%. Consideramos esta diferença pequena, por isso decidimos utilizar o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt), que acarreta num menor custo computacional, para calcular os efeitos ópticos não lineares dc-P e SHG relacionados com a primeira hiperpolarizabilidade dinâmica.

**Tabela 3.5:** Valor médio  $\beta_0$  (em  $10^4$  au) da molécula de sal de lítio de piridazina dopada com cálcio calculado com diferentes conjuntos de funções base e diferentes níveis de correlação eletrônica.

Propriedades estáticas		
Conjunto de funções base	Nível	$\beta_0$
cc-pVDZ	HF	1,7063
	CCS	2,3481
	CC2	5,3465
	CCSD	3,1343
cc-pVTZ(opt)	HF	1,0907
	CCSD	1,8450
cc-pVTZ(sat)	HF	1,0971
	CCSD	1,7921

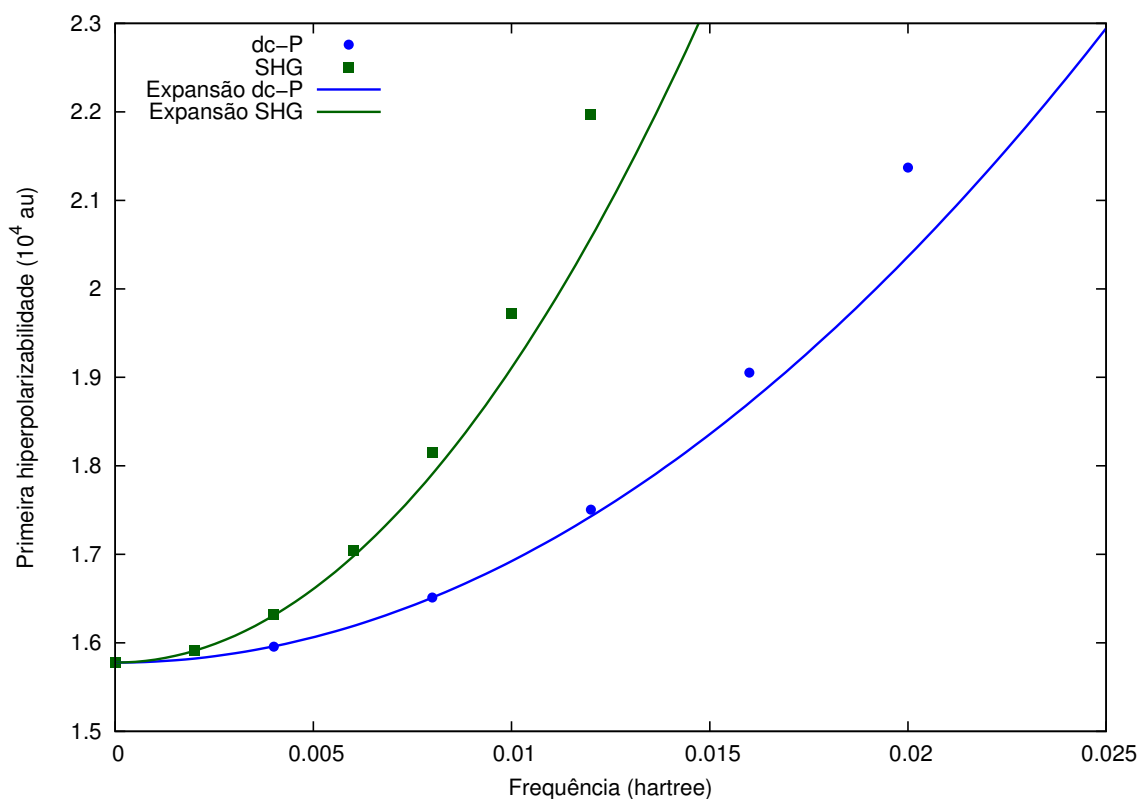
Fizemos os calculos da segunda hiperpolarizabilidade dinâmica relacionada aos efeitos ópticos não lineares dc-P e SHG. Os resultados são os pontos mostrados na Figura 3.6. As curvas foram obtidas pela expansão proposta por Bishop e De Kee [64]. Eles mostraram que para pequenas frequências as componentes diagonais de  $\beta$  podem ser expandidas como

$$\beta_{iii}(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \beta_{iii}(0) + AW_2 + BW_2^2 + B'W_4 + \dots \quad (3.7)$$

onde  $\beta_{iii}(0)$  é o valor da componente diagonal da primeira hiperpolarizabilidade estática.  $A$ ,  $B$ ,  $B'$  são constantes independentes da frequência,  $W_2 = \omega_\sigma^2 + \omega_1^2 + \omega_2^2$  e  $W_4 = \omega_\sigma^4 + \omega_1^4 + \omega_2^4$ . Neste trabalho admitimos que a expansão vale também para o valor médio de  $\beta$ . Assim, podemos obter expressões para os valores médios de  $\beta$  relacionados aos efeitos ópticos não lineares dc-P e SHG:

$$\begin{aligned}\beta(-\omega; 0, \omega) &= \beta(0) + 2A\omega^2 + (4B + 2B')\omega^4 + \dots \\ \beta(-2\omega; \omega, \omega) &= \beta(0) + 6A\omega^2 + 9(4B + 2B')\omega^4 + \dots\end{aligned}\quad (3.8)$$

Utilizando os três primeiros pontos do gráfico da Figura 3.6 relacionado ao efeito dc-P conseguimos fazer um ajuste e determinar os valores das constantes da expansão (3.8). Substituindo os valores das constantes e o valor de  $\beta(0)$  na expansão (3.8) conseguimos gerar as curvas mostradas na Figura 3.6.



**Figura 3.6:** Primeira hiperpolarizabilidade dinâmica do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio para os processos ópticos não lineares dc-P e SHG computados no nível CCSD com o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt).

Percebemos que as curvas fornecem resultados confiáveis até metade da frequência de ressonância característica de cada efeito óptico não linear. Para o efeito dc-P a expansão é boa até a frequência de 0,014 hartree e para o efeito SHG até a frequência 0,006 hartree. A curva do efeito SHG cresce mais rápido que a curva do efeito dc-P devido a frequência de ressonância para o efeito SHG ser  $\omega_I/2$ , enquanto para o efeito dc-P ser  $\omega_I$ .

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho calculamos os valores das hiperpolarizabilidades estáticas e dinâmicas do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio. Vimos que a descrição adequada dos elétrons difusos contidos na molécula é fundamental para a obtenção precisa das hiperpolarizabilidades. Por isso, dedicamos boa parte do trabalho para encontrar o conjunto de funções base mais adequado para calcular estas propriedades. Concluimos que podemos encontrar resultados confiáveis utilizando o conjunto de funções base cc-pVTZ(sat). Para formar o conjunto de funções base cc-pVTZ(sat) adicionamos 79 funções difusas ao conjunto cc-pVTZ. Determinamos o valor  $4,338 \times 10^6$  au para a segunda hiperpolarizabilidade estática e  $1,520 \times 10^4$  au para a primeira hiperpolarizabilidade estática, ambos valores calculados no nível CCSD utilizando o conjunto de funções base cc-pVTZ(sat). Vimos que retirar as funções do tipo f do conjunto de funções base cc-pVTZ(sat) altera pouco os valores da primeira e segunda hiperpolarizabilidade estática e diminui bastante o custo computacional. Decidimos utilizar o conjunto de funções base cc-pVTZ(sat) sem as funções tipo f originais, nomeado como cc-pVTZ(opt), para a sequência do trabalho.

Percebemos que dopar o sal de lítio de piridazina com cálcio não é tão eficiente quanto dopar com dois átomos de sódio, mas mesmo assim conduz para um grande valor de  $\gamma$ . O grande valor da segunda hiperpolarizabilidade estática do sal de lítio de piridazina dopado com cálcio reforça a declaração de Wang *et al.* [21] que esta molécula tem potencial aplicação em materiais ópticos não lineares.

Calculamos a segunda hiperpolarizabilidade dinâmica relacionada ao efeito óptico não linear dc-K nos níveis de correlação eletrônica SCF, CCS e CCSD com o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt). Verificamos que os resultados para  $\gamma$  nos níveis SCF e CCS diferem muito daqueles obtidos no nível CCSD. Portanto, concluimos que precisamos no mínimo do nível CCSD para fornecer resultados confiáveis para as propriedades elétricas.

Ao utilizar o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt) para calcular  $\gamma$  relacionado ao processo dc-K tivemos uma grande demanda computacional. Como o custo computacional dos processos dc-SHG e THG é ainda maior, percebemos que seria inviável utilizar o

conjunto de funções base cc-pVTZ(opt). Tentamos contornar esta situação propondo um procedimento de escala com dois conjuntos de funções base: cc-pVDZ e cc-pVTZ(opt). Pretendíamos calcular os valores de  $\gamma$  para os processos IDRI, dc-SHG e THG com o conjunto de funções base cc-pVDZ e estimar os resultados com o conjunto cc-pVTZ(opt). Fizemos as curvas relacionadas ao efeito dc-K com os dois conjuntos de funções base (cc-pVDZ e cc-pVTZ(opt)) e vimos que as duas curvas têm comportamentos muito diferentes depois de 0,020 hartree. As duas curvas têm esses comportamentos diferentes devido as frequências de transição da molécula calculadas com os dois conjuntos de funções base serem muito diferentes, o que impossibilitou o uso do procedimento de escala.

Visto que o procedimento de escala não funcionou, calculamos os valores de  $\gamma$  relacionados com os efeitos dc-K e IDRI com o conjunto de funções base cc-pVTZ(opt) e estimamos os valores de  $\gamma$  para os efeitos dc-SHG e THG utilizando a expansão proposta por Bishop e De Kee [64]. Percebemos que a expansão fornece resultados confiáveis até as frequências 0,006 hartree para o efeito dc-SHG e 0,004 hartree para o efeito THG.

A perspectiva de continuação deste trabalho é calcular as hiperpolarizabilidades em um nível de correlação eletrônica superior a CCSD e também calcular as correções vibracionais para as hiperpolarizabilidades. Não fizemos isso neste trabalho devido ao tempo para conclusão do mestrado. Incluir substituições triplas conexas de maneira perturbativa através do método de campo finito é uma das formas de ir além de CCSD. Utilizar este método não é trivial, por isso optamos em deixar esta abordagem como uma possível continuação deste trabalho. Já conseguimos encontrar uma faixa de campo que reproduz os resultados analíticos no nível CCSD e o próximo passo é incluir as substituições triplas de maneira perturbativa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, e G. Weinreich. *Physical Review Letters*, **7**, 118, 1961.
- [2] Y. Baek, R. Schiek, e G. I. Stegeman. *Optics Letters*, **20**, 2168, 1995.
- [3] A. Gaetano, T. Irina, e T. Stefano. *Optics Letters*, **19**, 1720, 1994.
- [4] P. N. Prasad e D. J. Williams. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. New York, 1991.
- [5] B. Champagne e B. Kirtman. *Chemical Physics*, **245**, 213, 1999.
- [6] V. E. Ingamells, M. G. Papadopoulos, e S. G. Raptis. *Chemical Physics Letters*, **307**, 484, 1999.
- [7] M. F. Costa, T. L. Fonseca, O. A. V. Amaral, e M. A. Castro. *Physics Letters A*, **263**, 186, 1999.
- [8] B. Champagne, J. M. Luis, M. Duran, J. L. Andrés, e B. Kirtman. *Journal Chemical Physics*, **112**, 1011, 2000.
- [9] U. Eckart, V. E. Ingamells, M. G. Papadopoulos, e A. J. Sadlej. *Journal Chemical Physics*, **114**, 735, 2001.
- [10] A. Avramopoulos e M. G. Papadopoulos. *Chemical Physics Letters*, **100**, 821, 2002.
- [11] O. P. Andrade, A. Aragão, O. A. V. Amaral, T. L. Fonseca, e M. A. Castro. *Chemical Physics Letters*, **392**, 270, 2004.
- [12] R. Pessoa, M. A. Castro, O. A. V. Amaral, e T. L. Fonseca. *Chemical Physics*, **306**, 281, 2004.

- [13] R. Pessoa, M. A. Castro, O. A. V. Amaral, e T. L. Fonseca. *Chemical Physics Letters*, **412**, 16, 2005.
- [14] E. Santiago, M. A. Castro, T. L. Fonseca, e P. K. Mukherjee. *The Journal of Chemical Physics*, **128**, 64310, 2008.
- [15] W. Chen, Z.-R. Li, D. Wu, R.-Y. Li, e C.-C. Sun. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 601, 2005.
- [16] W. Chen, Z.-R. Li, D. Wu, Y. Li, C.-C. Sun, e F. L. Gu. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 10977, 2005.
- [17] H.-L. Xu, Z.-R. Li, D. Wu, B.-Q. Wang, Y. Li, F. L. Gu, e Y. Aoki. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 2967, 2007.
- [18] Y.-Q. Jing, Z.-R. Li, D. Wu, Y. Li, B.-Q. Wang, e F. L. Gu. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 11725, 2006.
- [19] W. Chen, Z.-R. Li, D. Wu, Y. Li, C.-C. Sun, F. L. Gu, e Y. Aoki. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 1072, 2006.
- [20] Y.-F. Wang, J. Huang, e G. Zhou. *Structural Chemistry*, **24**, 1545, 2013.
- [21] Y.-F. Wang, J. Huang, L. Jia, e G. Zhou. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **47**, 77, 2014.
- [22] Muhammad, H. Xu, Y. Liao, Y. Kan, e Z. Su. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 11833, 2009.
- [23] Z.-J. Li, Z.-R. Li, F.-F. Wang, C. Luo, F. Ma, H.-L. Xu, e X.-R. Huang. *Theoretical Chemistry Accounts*, **122**, 305, 2009.
- [24] Z.-B. Liu, Z.-J. Zhou, Y. Li, Z.-R. Li, R. Wang, Q.-Z. Li, Y. Li, F.-Y. Jia, Y.-F. Wang, Z.-J. Li, J.-B. Cheng, e C. C. Sun. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 10562, 2010.
- [25] G. Yu, X.-R. Huang, W. Chen, e C.-C. Sun. *Journal of Computational Chemistry*, **32**, 2005, 2011.
- [26] J.-J. Wang, Z.-J. Zhou, Y. Bai, Z.-B. Liu, Y. Li, D. Wu, W. Chen, Z.-R. Li, e C.-C. Sun. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 9652, 2012.
- [27] Y. Bai, Z.-J. Zhou, J.-J. Wang, Y. Li, D. Wu, W. Chen, Z.-R. Li, e C.-C. Sun. *The Journal of Physical Chemistry A*, **117**, 2835, 2013.

- [28] M. Niu, G. Yu, G. Yang, W. Chen, X. Zhao, e X. Huang. *Inorganic Chemistry*, **53**, 349, 2014.
- [29] O. Silveira, M. A. Castro, e T. L. Fonseca. *The Journal of Chemical Physics*, **138**, 074312–1, 2013.
- [30] O. Silveira, M. A. Castro, S. A. Leão, e T. L. Fonseca. *Chemical Physics Letters*, **633**, 241, 2015.
- [31] F. Ma, Z.-R. Li, H.-L. Xu, Z.-J. Li, Z.-S. Li, Y. Aoki, e F. L. Gu. *The Journal of Physical Chemistry A*, **112**, 11462, 2008.
- [32] M. Born e J. R. Oppenheimer. *Annals of Physics*, **84**, 457, 1927.
- [33] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. New York, 1999.
- [34] I. N. LEVINE. *Quantum Chemistry*. New Jersey, 5 edition, 2000.
- [35] W. KoLos e L. Wolniewicz. *The Journal of Chemical Physics*, **41**, 3663, 1964.
- [36] A. Szabo e N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York, 1996.
- [37] C. C. J. Roothaan. *Reviews of Modern Physics*, **23**, 69, 1951.
- [38] C. C. J. Roothaan. *Review of Modern Physics*, **32**, 179, 1960.
- [39] J. C. Slater. *The physical Review*, **34**, 1293, 1929.
- [40] N. H. Morgon e K. Coutinho. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo, 2007.
- [41] P. Jørgensen, J. Olsen, e T. Helgaker. *Molecular Electronic-structure Theory*. New York, 2000.
- [42] F. Coester. *Nuclear Physics*, **7**, 421, 1958.
- [43] H. Kümmel. *Physics Reports*, **36**, 1, 1978.
- [44] J. Čížek. *The Journal of Chemical Physics*, **45**, 4256, 1966.
- [45] T. D. Crawford e H. F. Schaefer. *An Introduction to Coupled Cluster Theory for Computational Chemists*. New York, 1999.
- [46] G. D. Purvis e R. J. Bartlett. *The Journal of Chemical Physics*, **76**, 1910, 1982.
- [47] J. Paldus, J. Čížek, e I. Shavitt. *Physical Review A*, **5**, 50, 1972.

- [48] S. Huzinaga. *Computer Physics Reports*, **2**, 279, 1985.
- [49] Jr. T. H. Dunning. *The Journal of Chemical Physics*, **55**, 716, 1971.
- [50] S. Huzinaga. *The Journal of Chemical Physics*, **42**, 1293, 1965.
- [51] D. E. Woon e Jr. T. H. Dunning. *The Journal of Chemical Physics*, **100**, 2975, 1994.
- [52] D. E. Woon e Jr. T. H. Dunning. *The Journal of Chemical Physics*, **98**, 1358, 1993.
- [53] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, , e Jr. T. H. Dunning. *The Journal of Chemical Physics*, **110**, 7667, 1999.
- [54] Jr. T. H. Dunning. *The Journal of Chemical Physics*, **90**, 1007, 1989.
- [55] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. New York, 3rd edition, 2007.
- [56] J. E. Rice, R. D. Amos, S. M. Colwell, N. C. Handy, e J. Sanz. *The Journal of Chemical Physics*, **93**, 8828, 1990.
- [57] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. New York, 3 edition, 2008.
- [58] Y. R. Shen. *Principles of Nonlinear Optics*. New York, 1984.
- [59] N. Bloembergen. *Nonlinear Optics*. London, 1996.
- [60] O. Christiansen, P. Jørgensen, e C. Hättig. *International Journal of Quantum Chemistry*, **68**, 1, 1998.
- [61] K. Sasagane, F. Aiga, e R. Itoh. *The Journal of Chemical Physics*, **99**, 3738, 1993.
- [62] P. W. Langhoff, S. T. Epstein, e M. Karplus. *Review Modern Physics*, **44**, 602, 1972.
- [63] O. Christiansen, H. Koch, e P. Jørgensen. *The Journal of Chemical Physics*, **103**, 7429, 1995.
- [64] D. M. Bishop e D. W. De Kee. *Journal of Chemical Physics*, **104**, 9876, 1996.
- [65] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, e G. Scalmani. *Gaussian 09, Revision D.01*, 2009.
- [66] K. L. Bak, L. Boman, E. K. Dalskov, e J. J. Eriksen. *DALTON 2013. A molecular electronic structure program*, 2013.
- [67] D. M. Bishop. *Journal of Chemical Physics*, **86**, 5613, 1987.