

Luan da Silva Feitoza

Correções vibracionais para as segundas  
hiperpolarizabilidades de clusters  $Al_nP_n$

**Goiânia**  
**2015**

Luan da Silva Feitoza

Correções vibracionais para as segundas  
hiperpolarizabilidades de clusters  $Al_nP_n$

*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.
- Ao meu colega e amigo, MsC. Orlando José Silveira Júnior, por todo o auxílio na parte computacional do trabalho.
- Ao professor Dr. Sérgio Garavelli e aos demais professores da minha graduação por terem me incentivado a continuar os estudos acadêmicos.
- À minha querida esposa, Fiama Borges de Mendonça, pela paciência nos meus muitos momentos de ausência, pelo apoio, carinho e compreensão.
- À minha mãe pelas orações intercedendo ao meu favor.
- A todos os colegas do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.
- Aos colegas do CED 310 de Santa Maria, em especial à direção e à coordenação, pelo apoio e esforço em ajustar os meus horários de trabalho para que fosse possível a realização deste mestrado.
- Ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Goiás pela oportunidade confiada.
- À FAPEG pela concessão da bolsa.

<b>Resumo</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>ii</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Métodos de estrutura eletrônica</b>	<b>4</b>
1.1 Separação de Born-Oppenheimer . . . . .	5
1.2 O Método de Hartree-Fock . . . . .	8
1.3 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset . . . . .	14
<b>2 Propriedades elétricas e Correções Vibracionais</b>	<b>18</b>
2.1 Movimento Vibracional . . . . .	19
2.2 Propriedades elétricas . . . . .	24
2.3 Expressões gerais para a polarizabilidade e hiperpolarizabilidades . . . . .	27
2.3.1 Polarizabilidade . . . . .	28
2.3.1.1 Contribuições eletrônica e zpva . . . . .	28
2.3.1.2 Contribuição vibracional pura (pv) . . . . .	29
2.3.2 Primeira hiperpolarizabilidade . . . . .	29
2.3.2.1 Contribuições eletrônica e zpva . . . . .	29
2.3.2.2 Contribuição vibracional pura (pv): termo $[\mu]^3$ . . . . .	30
2.3.2.3 Contribuição vibracional pura (pv): termo $[\mu\alpha]$ . . . . .	30
2.3.3 Segunda hiperpolarizabilidade . . . . .	31
2.4 Método perturbativo de Bishop e Kirtman . . . . .	32
2.5 Procedimento variacional . . . . .	34
<b>3 Resultados</b>	<b>38</b>
3.1 Correções vibracionais pelo método PT . . . . .	39

3.2	Comparação entre os resultados obtidos pelos métodos PT e VAR e comparação com os valores eletrônicos . . . . .	48
3.3	Correções vibracionais dinâmicas . . . . .	51
	<b>Conclusões</b>	<b>57</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>59</b>

Apresentamos neste trabalho as contribuições vibracionais para as segundas hiperpolarizabilidades estáticas e dinâmicas dos clusters  $\text{Al}_2\text{P}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{P}_3$ ,  $\text{Al}_4\text{P}_4$ ,  $\text{Al}_6\text{P}_6$  e  $\text{Al}_9\text{P}_9$ . As geometrias otimizadas e os cálculos das frequências vibracionais harmônicas, momentos de dipolo ( $\mu$ ), polarizabilidades ( $\alpha$ ) e primeiras hiperpolarizabilidades ( $\beta$ ) foram realizados no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ, através do programa GAUSSIAN 09. Os cálculos das correções vibracionais foram feitos por meio de um método perturbativo desenvolvido por Bishop e Kirtman (PT) e por uma metodologia variacional (VAR) desenvolvida no nosso grupo de pesquisa. Os resultados obtidos mostram que as correções vibracionais possuem a mesma ordem de grandeza das contribuições eletrônicas, portanto não podem ser desprezadas. Os resultados também mostraram que o método PT é adequado para obtermos os termos mais relevantes,  $[\alpha^2]$  e  $[\mu\beta]$ , mas possui limitações para computar o termo  $[\mu^2\alpha]$ , que está relacionado com as anarmonicidades dos sistemas. As correções vibracionais por átomo apresentam uma tendência de convergência semelhante à exibida pela respectiva contribuição eletrônica por átomo à medida que o número de átomos aumenta. Para as correções vibracionais dinâmicas foram estudados os processos óticos não lineares IDRI, dc-SHG e dc-K. Os resultados dinâmicos refletem os resultados vibracionais estáticos. Em especial, as frequências dos modos que mais contribuem no limite estático estão associadas aos picos da segunda hiperpolarizabilidade dinâmica.

## ABSTRACT

This work presents the vibrational contributions for the static and dynamic second hyperpolarizabilities of the clusters  $\text{Al}_2\text{P}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{P}_3$ ,  $\text{Al}_4\text{P}_4$ ,  $\text{Al}_6\text{P}_6$  and  $\text{Al}_9\text{P}_9$ . The optimized geometries and the calculations of harmonic vibrational frequencies, dipole moments ( $\mu$ ), polarizabilities ( $\alpha$ ) and first hyperpolarizabilities ( $\beta$ ) were performed at the MP2 level along with the basis set aug-cc-pVDZ using the GAUSSIAN 09 program. The calculations of vibrational corrections were performed using the perturbation theoretical method of Bishop and Kirtman (PT) and a variational methodology (VAR) developed in our research group. The outcomes show that the vibrational corrections have the same magnitude order of electronic contributions, therefore cannot be neglected. The results also showed that PT method is sufficient to obtain the most relevant terms,  $[\alpha^2]$  and  $[\mu\beta]$ , but there are limitations to compute the term  $[\mu^2\alpha]$ , which is related to the system anharmonicities. The vibrational corrections by atom have a similar convergence trend to that exhibited by the related electronic contribution by atom as the number of atoms increases. The nonlinear optical processes IDRI, dc-SHG and dc-K were studied for the dynamic vibrational corrections. Dynamic results reflect static vibrational results. In particular, the frequencies of the modes that contribute most in the static limit are associated with the peaks of the second dynamic hyperpolarizability.

Materiais que apresentam propriedades óticas não lineares têm atraído a atenção de pesquisas teóricas e experimentais devido a sua aplicação em dispositivos eletro-ópticos de alta velocidade para o processamento da informação e telecomunicações [1-5]. A resposta dos materiais a aplicação de um campo elétrico externo estático ou dinâmico é a chave para a investigação das propriedades óticas não lineares e geralmente é escrita em termos de derivadas da energia denominadas polarizabilidades e hiperpolarizabilidades. As últimas, em especial, são fundamentais para a descrição de fenômenos óticos não lineares de segunda e terceira ordens. Entretanto, resultados experimentais para estas propriedades geralmente são difíceis de serem determinados, aumentando a necessidade de previsões teóricas confiáveis [6]. O estudo das propriedades óticas não lineares de clusters tem sido alvo de predições teóricas nos últimos anos [7-11]. Um dos grandes motivadores destas investigações é o fato incomum desses aglomerados apresentarem propriedades que variam com parâmetros como o tipo de ligação, estrutura molecular e o tamanho do sistema [7-20]. Entre estas propriedades, um destaque especial tem sido dado às hiperpolarizabilidades [13, 15-18]. Este interesse está ligado ao seu papel em muitos processos físicos significativos e aplicações tecnológicas, por exemplo: (I) espalhamento de luz e fenômenos de interação; (II) Fenômenos óticos não lineares, como IDRI e dc-Kerr; e (III) nanotecnologia. Um subconjunto desses sistemas levanta grande expectativa de aplicações tecnológicas: os clusters de materiais semicondutores dos grupos III-V. Os estudos acerca destes aglomerados remontam do final dos anos 1960, quando Levine [21] previu que os cristais de GaN possuiriam grande não linearidade de segunda ordem. Desde então, várias pesquisas experimentais e teóricas sobre propriedades óticas não lineares de clusters semicondutores têm sido feitas [22, 23]. Uma vez que as hiperpolarizabilidades estão intimamente ligadas a estes fenômenos, o estudo destas propriedades fornece contribuições significativas dos pontos de vista acadêmico e tecnológico.

Motivado pela relevância que clusters semicondutores têm desempenhado nas recentes pesquisas, este trabalho tem como ponto de partida os resultados apresentados em um ar-

tigo publicado na revista *The Journal of Chemical Physics* por Karamanis *et al* [20], onde foi feito um estudo sobre a dependência da segunda hiperpolarizabilidade de clusters de fosforeto de alumínio ( $\text{Al}_n\text{P}_n$ ) em relação à estrutura molecular, o tipo de ligação química e o tamanho do cluster. Estes sistemas apresentam semelhanças em suas características estruturais com os clusters de arsenieto de gálio, que receberam muita atenção por suas possíveis aplicações em eletrônica de semicondutores [24-29]. Estes aglomerados também são isoeletrônicos dos correspondentes clusters de silício, que tiveram significativos estudos nas últimas décadas [30-35]. Desta forma, determinar um padrão de evolução de propriedades como a segunda hiperpolarizabilidade para estes sistemas é fundamentalmente importante, em especial, porque estes clusters apresentam potenciais aplicações para o desenvolvimento de nanoestruturas e materiais em nanoescala [20, 36, 37]. Na referência [20] foram estudados clusters de 4 a 18 átomos ( $n = 2, 3, 4, 6$  e  $9$ ). As espécies com  $n = 2-4$  foram otimizadas inicialmente no nível B3LYP com a base 6-31+G(d) e em seguida no nível MP2 com a base aug-cc-pVDZ. Para o  $\text{Al}_6\text{P}_6$  e o  $\text{Al}_9\text{P}_9$ , as geometrias foram otimizadas nos níveis B3LYP com a base 6-31G(d) e MP2 com a base aug-cc-pVDZ. Os cálculos das segundas hiperpolarizabilidades foram feitos através do esquema do campo finito nos níveis HF, MP2 e CCSD(T), seguidos por cálculos utilizando teoria do funcional de densidade através dos funcionais B3LYP e B3PW9, implementados no programa GAUSSIAN 03. As conclusões obtidas, em relação à segunda hiperpolarizabilidade, são que esta propriedade aumenta com o aumento do número de átomos, ao passo que o seu valor por átomo diminui rapidamente no início, mas tende a convergir para um valor constante.

Contudo, foram realizados cálculos apenas para a segunda hiperpolarizabilidade eletrônica. Em geral, os trabalhos teóricos disponíveis na literatura somente levam em conta as contribuições eletrônicas nos cálculos das hiperpolarizabilidades, ou seja, não é considerada a influência do movimento de vibração dos núcleos. Diversos trabalhos atuais, alguns realizados no nosso grupo de pesquisa, mostram que essas contribuições são bastante relevantes [38-51]. No caso específico dos clusters, uma vez que medidas experimentais destas propriedades apresentam dificuldades ainda maiores em relação a outros sistemas, como por exemplo as moléculas, incluir as contribuições do movimento nuclear no valor destas propriedades pode ser crucial para sua correta determinação teórica. Tendo em vista esta demanda, propomos nesta dissertação dar uma contribuição ao trabalho já feito no estudo dos clusters  $\text{Al}_n\text{P}_n$  incluindo correções vibracionais no cálculo das segundas hiperpolarizabilidades destes sistemas e apresentar um estudo sobre alguns fenômenos óticos não lineares relacionados a esta propriedade. Para o cálculo das correções vibracionais utilizamos um método perturbativo desenvolvido por Bishop e Kirtman [52-54]. Para  $\text{Al}_2\text{P}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{P}_3$  e  $\text{Al}_4\text{P}_4$ , além do método perturbativo, fizemos o cálculo das correções vibracionais através de uma metodologia variacional desenvolvida no nosso grupo de pesquisa [55, 56] e comparamos os resultados obtidos através dos dois métodos.

Este trabalho está dividido em três capítulos. No Capítulo 1 apresentamos alguns métodos de estrutura eletrônica utilizados para calcular as propriedades elétricas dos sistemas. No Capítulo 2 apresentamos uma introdução sobre o movimento de vibração nuclear de sistemas poliatômicos, exibimos as expressões gerais para as contribuições eletrônicas e vibracionais das propriedades de interesse e apresentamos brevemente os métodos perturbativo e variacional. No capítulo final apresentamos nossos resultados para as correções vibracionais estáticas e dinâmicas para as segundas hiperpolarizabilidades dos clusters de alumínio e fósforo. Além disso, iremos fazer uma breve discussão sobre como identificar os modos normais que dão contribuições nulas para os termos  $[\alpha]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$  das correções vibracionais para a segunda hiperpolarizabilidade usando Teoria de Grupos [57-61].

# CAPÍTULO 1

## MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

O advento da Mecânica Quântica propiciou a obtenção das propriedades físicas dos sistemas quânticos a partir da solução da equação de Schrödinger associada. A energia e outras propriedades dos sistemas quânticos podem ser obtidas pela solução da equação de Schrödinger independente do tempo:

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

onde  $\mathcal{H}$  é o operador Hamiltoniano total não relativístico,  $|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$  é a função de estado do sistema,  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  e  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$  são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente.

Esta equação pode ser solucionada de maneira exata apenas para átomos hidrogenóides (com apenas um elétron). Para o caso de sistemas multieletrônicos (átomos, moléculas, clusters, etc) não é possível obter uma solução exata. Por consequência, é necessário usar aproximações para lidar com sistemas de vários elétrons. O primeiro passo que geralmente é feito é a separação dos movimentos nuclear e eletrônico. A hipótese física que justifica esta consideração é que as razões entre a massa do elétron e as massas dos núcleos são pequenas o suficiente para considerar o movimento dos elétrons muito mais rápido em comparação ao dos núcleos, de modo que estes podem ser considerados fixos e os dois problemas podem ser tratados separadamente [62-66]. Esta ideia leva à aproximação conhecida como separação de Born-Oppenheimer, cuja ideia básica é separar o Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  da equação de Schrödinger em uma parte eletrônica e outra nuclear.

Neste capítulo vamos desacoplar os movimentos eletrônico e nuclear pela separação de Born-Oppenheimer. Além disso, vamos apresentar o método de Hartree-Fock, que é a ferramenta de partida para solucionar a equação de Schrödinger eletrônica, e a teoria de Perturbação de Møller-Plesset, que será o método usado para obter a energia de correlação eletrônica e as propriedades elétricas de interesse neste trabalho.

## 1.1 Separação de Born-Oppenheimer

A expressão do Hamiltoniano total para um sistema poliatômico, em unidades atômicas, é

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (1.2)$$

onde  $M_A$  é a massa do núcleo  $A$ , em unidades da massa do elétron,  $Z_A$  é o número atômico do núcleo  $A$ ,  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$  é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ,  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$  e  $|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$  é a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$ . Os dois primeiros termos da equação acima correspondem às energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O terceiro, quarto e quinto termos representam as interações eletrostáticas elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente.

A ideia básica da separação de Born-Oppenheimer é considerar que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos, uma vez que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons porque são muito mais pesados [62-66]. Desta forma, considerando as massas dos núcleos infinitas, o termo da energia cinética nuclear em (1.2) pode ser desprezado e o termo da repulsão núcleo-núcleo considerado constante. Com isso, o Hamiltoniano que descreve o movimento dos elétrons pode ser definido como

$$\mathcal{H}_{ele} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.3)$$

que denominaremos Hamiltoniano eletrônico. Logo, o Hamiltoniano total  $\mathcal{H}_T$  é

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \quad (1.4)$$

Definimos então a equação de Schrödinger eletrônica

$$\mathcal{H}_{ele} |\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = \epsilon_m(\mathbf{R}) |\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle, \quad (1.5)$$

onde  $|\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$  é a função que representa o estado eletrônico e  $\epsilon_m(\mathbf{R})$  representa a energia eletrônica. A energia total  $E_m(\mathbf{R})$ , autovalor de  $\mathcal{H}_T$ , possui o termo da repulsão nuclear e é escrita como

$$E_m(\mathbf{R}) = \epsilon_m(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \quad (1.6)$$

Note que a função de estado eletrônica e a energia dependem parametricamente de  $\mathbf{R}$ . Logo, podemos expandir a função de estado  $|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$  usando o conjunto completo das

autofunções de  $\mathcal{H}_{ele}$ :

$$|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \sum_m |\phi_m(\mathbf{R})\rangle |\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \quad (1.7)$$

sendo  $|\phi_m(\mathbf{R})\rangle$  os coeficientes da expansão.

Substituindo (1.7) em (1.1) e usando a expressão (1.3), temos

$$\left( -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{H}_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right) \sum_m |\phi_m(\mathbf{R})\rangle |\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = E \sum_m |\phi_m(\mathbf{R})\rangle |\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle. \quad (1.8)$$

Combinando o resultado anterior com as equações (1.5) e (1.6), obtém-se

$$\sum_m \left( -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + (E_m(\mathbf{R}) - E) \right) |\phi_m(\mathbf{R})\rangle |\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = 0. \quad (1.9)$$

Se multiplicarmos a equação (1.9) por  $\langle \chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) |$  e integrarmos em todas as coordenadas eletrônicas, pode-se demonstrar que [65]

$$\left( -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_n(\mathbf{R}) \right) |\phi_n(\mathbf{R})\rangle = E |\phi_n(\mathbf{R})\rangle + \sum_m C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) |\phi_m(\mathbf{R})\rangle \quad (1.10)$$

onde  $C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla)$  é o termo de acoplamento eletrônico, definido como

$$C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) = \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} (X_{nm}^{(A)} \nabla_A + Y_{nm}^{(A)}) \quad (1.11)$$

em que

$$X_{nm}^{(A)} = \langle \phi_n(\mathbf{R}) | \nabla_A | \phi_m(\mathbf{R}) \rangle \quad (1.12)$$

e

$$Y_{nm}^{(A)} = \langle \phi_n(\mathbf{R}) | \frac{1}{2} \nabla_A^2 | \phi_m(\mathbf{R}) \rangle. \quad (1.13)$$

Se todos os  $C_{nm}$  da equação (1.10) forem desprezíveis, chegamos à equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento nuclear

$$H_{nucl} |\phi_n(\mathbf{R})\rangle = E |\phi_n(\mathbf{R})\rangle \quad (1.14)$$

com

$$H_{nucl} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_n(\mathbf{R}) \quad (1.15)$$

onde  $E_n(\mathbf{R})$  é um potencial efetivo obtido a partir da solução do Hamiltoniano eletrônico. Portanto, a resolução do problema eletrônico (1.3) é o ponto de partida para solucionarmos

o problema nuclear.

Os elementos não diagonais das matrizes  $X_{nm}^{(A)}$  e  $Y_{nm}^{(A)}$  em (1.12) e (1.13) são chamados de termos de acoplamento não adiabáticos; os elementos diagonais são denominados adiabáticos. A equação (1.10) pode ser escrita como

$$\left( - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_n(\mathbf{R}) - C_{nn}(\mathbf{R}, \nabla) \right) |\phi_n(\mathbf{R})\rangle + \sum_{m \neq n} C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \phi_m(\mathbf{R}) = E |\phi_n(\mathbf{R})\rangle \quad (1.16)$$

onde o potencial efetivo para os núcleos é dado pela expressão

$$V_{ef} = E_n(\mathbf{R}) - C_{nn}(\mathbf{R}, \nabla). \quad (1.17)$$

A aproximação denominada adiabática considera os termos não adiabáticos nulos. Isto é possível se considerarmos no lugar de (1.7) a relação

$$|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = |\phi_m(\mathbf{R})\rangle |\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \quad (1.18)$$

No formalismo de Born-Oppenheimer considera-se todos os elementos das matrizes  $X_{nm}^{(A)}$  e  $Y_{nm}^{(A)}$  nulos. Portanto, resta para o potencial efetivo a expressão

$$V_{ef} = E_n(\mathbf{R}). \quad (1.19)$$

Impor a expressão (1.18) e usar o potencial (1.19) é a essência da aproximação de Born-Oppenheimer. Essas considerações implicam na separação da equação de Schrödinger (1.1) em uma equação eletrônica (1.5) e uma nuclear (1.14). Podemos reescrever a equação de Schrödinger nuclear como

$$[T_N + E_n(\mathbf{R})] |\phi_n(\mathbf{R})\rangle = E |\phi_n(\mathbf{R})\rangle \quad (1.20)$$

As condições de validade desta aproximação dependem do fato dos  $C_{nm}$  poderem ser considerados desprezíveis. Estes termos acoplam diferentes estados eletrônicos. Considerá-los nulos significa que os estados eletrônicos não se superpõem, de modo que a expressão (1.18) é válida como aproximação para função de onda total do sistema. Exemplos que levam a forte acoplamento eletrônico, e conseqüentemente invalidam esta aproximação, são curvas de potencial que se cruzam ou estados vibracionais-eletrônicos degenerados. Com exceção de alguns cálculos não adiabáticos para moléculas diatômicas [67, 68], os estudos teóricos em sua ampla maioria se valem da separação de Born-Oppenheimer.

Com o intuito de enfatizar a dependência das funções de onda em relação às coordenadas eletrônicas e nucleares utilizamos a notação do tipo  $|f(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$ . Com a separação

dos movimentos nuclear e eletrônico iremos de agora em diante suprimir as coordenadas da notação de Dirac, pois trataremos dos casos eletrônico e nuclear separadamente, o que significa que a dependência em relação às coordenadas ficará implícita. Na próxima seção nos concentraremos na parte eletrônica da equação de Schrödinger. Inicialmente, apresentaremos uma solução para a equação eletrônica através do método de Hartree-Fock.

## 1.2 O Método de Hartree-Fock

O método Hartree-Fock é muito utilizado na obtenção de soluções para a equação de Schrödinger eletrônica. Esta aproximação é fundamental porque serve como ponto de partida para outros métodos e apresenta resultados satisfatórios para uma gama de problemas de muitos elétrons [63].

Nosso intuito é encontrar soluções para a parte eletrônica da equação de Schrödinger. Portanto, vamos escrever a equação de Schrödinger eletrônica como

$$\mathcal{H}|\Phi\rangle = \mathcal{E}|\Phi\rangle. \quad (1.21)$$

Esta expressão é a equação (1.5), onde suprimimos o índice *el* pois nosso foco no momento é a parte eletrônica. A função de onda  $|\Phi\rangle$  depende apenas das coordenadas dos elétrons,  $\mathcal{E}$  é a energia eletrônica e  $\mathcal{H}$  é o Hamiltoniano eletrônico.

O Método Hartree-Fock utiliza a Teoria do Orbital Molecular, onde supõe-se uma função de estado  $\phi_p(\mathbf{r}_i)$  para cada elétron, sendo  $\mathbf{r}_i$  o vetor posição do elétron *i* e *p* o estado eletrônico. A composição destas funções de um único elétron forma a função de estado Hartree-Fock  $|\Phi_{HF}\rangle$ . Cada função  $\phi_p(\mathbf{r}_i)$  está associada ao spin do elétron formando os spin-orbitais, que podem ter as formas:

$$\chi_a(\mathbf{w}) = \phi_p(\mathbf{r})\alpha \quad (1.22)$$

ou

$$\chi_b(\mathbf{w}) = \phi_p(\mathbf{r})\beta \quad (1.23)$$

onde  $\alpha$  representa spin “para cima” e  $\beta$  “para baixo”, e  $\mathbf{w}$  representa as coordenadas espaciais e de spin de um elétron. Supõe-se também que os spin-orbitais são ortonormais.

A composição dos spin-orbitais para formar a função de Hartree-Fock deve ser de modo a estar em concordância com o princípio da antissimetria e o princípio da exclusão de Pauli. O primeiro afirma que uma função de onda de um sistema de muitos elétrons deve ser antissimétrica com respeito a uma troca de coordenadas de dois desses elétrons; o segundo diz que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico (mesmo spin-orbital). Uma maneira de satisfazer as condições acima é escrever a função de onda

na forma de um determinante de Slater [69]:

$$|\Phi_{HF}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{w}_1) & \chi_2(\mathbf{w}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{w}_1) \\ \chi_1(\mathbf{w}_2) & \chi_2(\mathbf{w}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{w}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{w}_N) & \chi_2(\mathbf{w}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{w}_N) \end{vmatrix} \quad (1.24)$$

onde  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  é um fator de normalização. Observamos que cada linha da matriz corresponde a um único elétron e cada coluna se refere a um único spin-orbital. Deste modo, a função de onda é antissimétrica, pois se trocarmos duas de suas linhas ou colunas o determinante muda de sinal, em conformidade com o princípio da antissimetria. Se tivermos duas colunas iguais, o determinante será nulo, em acordo com o princípio da exclusão de Pauli.

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

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

Desta maneira, a melhor função de onda tentativa é aquela que minimiza o valor esperado do Hamiltoniano. Definindo-se que a forma da função de onda tentativa é um determinante de Slater, o problema se reduz a obter os melhores spin-orbitais que comporão este determinante.

Uma vez que temos a forma da função de onda e o Hamiltoniano eletrônico, utilizaremos o princípio variacional para escolher os melhores spin-orbitais que comporão o determinante de Slater. Para tal, o valor esperado do Hamiltoniano deve ser calculado usando a função de onda Hartree-Fock  $|\Phi_{HF}\rangle$ , que por comodidade será escrita como  $|\Phi_{HF}\rangle = |\Phi_0\rangle$ .

Pode-se demonstrar [63, 64, 70] que o valor esperado do Hamiltoniano eletrônico é

$$\langle\Phi_0|\mathcal{H}|\Phi_0\rangle = \sum_a \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab||ab\rangle, \quad (1.26)$$

onde o termo  $\langle a|h|a\rangle$  é chamado de integral de um elétron, definido como

$$\langle a|h|a\rangle = \int \chi_a(\mathbf{w}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_a(\mathbf{w}_1) d\mathbf{w}_1 \quad (1.27)$$

com o operador  $h$  denominado operador hamiltoniano de caroço e dado por

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{r_{iA}}, \quad (1.28)$$

enquanto

$$\langle ab||ab \rangle = \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle \quad (1.29)$$

sendo os termos  $\langle ab|ab \rangle$  e  $\langle ab|ba \rangle$  as integrais de dois elétrons, definidas de forma geral como

$$\langle ab|cd \rangle = \int \chi_a(\mathbf{w}_1)\chi_b(\mathbf{w}_2)r_{12}^{-1}\chi_c(\mathbf{w}_1)\chi_d(\mathbf{w}_2)d\mathbf{w}_1d\mathbf{w}_2. \quad (1.30)$$

Tendo como base o princípio variacional, podemos concluir que a melhor função de onda é aquela que minimiza o valor esperado do Hamiltoniano. Logo, devemos minimizar o funcional (1.26) sob a condição de que os spin-orbitais sejam ortonormais

$$\langle \chi_a|\chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0. \quad (1.31)$$

Este tipo de problema pode ser resolvido utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange, que é útil nestes casos que envolvem vínculos. Portanto, escreveremos o Lagrangeano

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = \mathcal{E}[\{\chi_a\}] - \sum_{a,b} \epsilon_{ab} \left( \langle \chi_a|\chi_b \rangle - \delta_{ab} \right). \quad (1.32)$$

Minimizando o Lagrangeano (1.32) e seguindo uma sequência de passos que podem ser vistos nas referências [63, 64, 70], é possível mostrar que os spin-orbitais obedecem à equação de autovalores

$$\mathcal{F}(\mathbf{w}_1)\chi_a(\mathbf{w}_1) = \epsilon_a\chi_a(\mathbf{w}_1), \quad (1.33)$$

conhecida como equação de Hartree-Fock. O operador  $\mathcal{F}$  é chamado operador de Fock, e escrito como

$$\mathcal{F}(\mathbf{w}_1) = h(\mathbf{w}_1) + \sum_{b \neq a} \left( \mathcal{J}_b(\mathbf{w}_1) - \mathcal{K}_b(\mathbf{w}_1) \right), \quad (1.34)$$

onde o operador  $\mathcal{J}$  é o operador de Coulomb, que atua nos spin-orbitais na forma

$$\mathcal{J}_b(\mathbf{w}_1)\chi_a(\mathbf{w}_1) = \left[ \int d\mathbf{w}_2 \chi_b^*(\mathbf{w}_2)r_{12}^{-1}\chi_b(\mathbf{w}_2) \right] \chi_a(\mathbf{w}_1) \quad (1.35)$$

e  $\mathcal{K}$  é o operador de troca, cuja forma de atuar nos spin-orbitais é escrita abaixo

$$\mathcal{K}_b(\mathbf{w}_1)\chi_a(\mathbf{w}_1) = \left[ \int d\mathbf{w}_2 \chi_b^*(\mathbf{w}_2)r_{12}^{-1}\chi_a(\mathbf{w}_2) \right] \chi_b(\mathbf{w}_1). \quad (1.36)$$

No método Hartree-Fock a interação coulombiana é substituída pela interação dada pelo operador de Coulomb (1.35) que calcula a média do operador de dois elétrons  $r_{ij}^{-1}$  sobre todas as coordenadas  $\mathbf{w}_2$  do elétron 2, ponderada pela probabilidade  $d\mathbf{w}_2|\chi_b(\mathbf{w}_2)|^2$ . O operador de troca é um operador não local que não possui análogo clássico e é proveniente da natureza antissimétrica do determinante de Slater. O resultado da soma sobre todos os  $b \neq a$  no operador de Fock (1.34) é 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.

Usando as notações que foram definidas nas expressões (1.27), (1.29) e (1.30) é possível demonstrar [63, 64, 70] que as energias orbitais são dadas por

$$\epsilon_a = \langle a|h|a\rangle + \sum_b \langle ab||ab\rangle. \quad (1.37)$$

Do valor esperado do Hamiltoniano eletrônico (1.26), a energia eletrônica será:

$$\mathcal{E} = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab||ab\rangle. \quad (1.38)$$

Podemos notar que a energia eletrônica total não é igual à soma das energias orbitais. As energias orbitais são autovalores do operador de Fock que inclui a energia de repulsão de determinado elétron provocada por todos os demais. Com isso, somar as energias orbitais acarreta na contagem da energia de repulsão elétron-elétron total duas vezes. Para compensar esse fato, a energia de repulsão elétron-elétron deve ser subtraída uma vez.

Compete-nos fazer duas observações acerca da Equação de Hartree-Fock. A primeira é que o operador de Fock depende das soluções desta equação. Segunda, existe uma equação para cada orbital que depende dos outros orbitais através do operador de Fock. Deste modo, as equações devem ser resolvidas de forma acoplada, através de aproximações sucessivas.

Devemos agora resolver a equação de Hartree-Fock (1.33) e obter as energias orbitais e os spin-orbitais que melhor representam um determinado sistema. Nesta dissertação vamos considerar apenas casos em que cada orbital está associado a dois elétrons de spins opostos, compondo o denominado Hartree-Fock restrito (RHF).

O operador de Fock para camadas fechadas, a equação de Hartree-Fock e a energia eletrônica total podem ser escritos em termos dos orbitais espaciais como [63-65, 70]:

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_q \left[ 2\mathcal{J}_q(\mathbf{r}_1) - \mathcal{K}_q(\mathbf{r}_1) \right], \quad (1.39)$$

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \epsilon_p\phi_p(\mathbf{r}_1) \quad (1.40)$$

e

$$\mathcal{E} = 2 \sum_p \langle p|h|p\rangle + \sum_{pq} \left( 2\langle pq|pq\rangle - \langle pq|qp\rangle \right). \quad (1.41)$$

Nestas expressões os somatórios em  $p$  e  $q$  vão de 1 até  $N/2$ .

A equação de Hartree-Fock (1.40) pode ser resolvida numericamente para sistemas com poucos elétrons, porém, para sistemas maiores não é viável esse tipo de solução.

Uma maneira alternativa elaborada por Roothaan [71] é expandir os orbitais espaciais em termos de um conjunto de funções base conhecidas

$$\phi_p = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu p} g_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (1.42)$$

onde  $K$  é o número de funções base e  $C_{\nu i}$ 's são os coeficientes da expansão a serem determinados. Substituindo (1.42) em (1.40) obtemos

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu p} = \epsilon_p \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu p} \quad (1.43)$$

onde  $S_{\mu\nu}$  e  $F_{\mu\nu}$  são as matrizes de superposição e de Fock, respectivamente, com elementos definidos por

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

e

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

A equação (1.43) pode ser escrita na forma matricial

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (1.46)$$

com  $\epsilon$  sendo uma matriz diagonal em que os elementos são as energias orbitais. Nosso problema agora é resolver esta equação matricial, conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan.

Se o conjunto de funções base empregado for completo, obtêm-se a melhor aproximação para a energia eletrônica pelo método de Hartree-Fock. 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 autoconsistente (SFC)

As funções mais utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica são as funções gaussianas, que escritas em coordenadas cartesianas têm a forma

$$g(\zeta, \mathbf{r}) = N x^l y^m z^n e^{-\zeta r^2} \quad (1.47)$$

onde  $l$ ,  $m$  e  $n$  são números inteiros,  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ,  $N$  é uma constante de normalização e  $\zeta$  é uma constante que determina a extensão radial da função. As funções gaussianas podem ser do tipo s, p, d, f, ... A regra usada para definir o tipo da função é:

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

A seguir, apresentamos três exemplos de funções gaussianas primitivas dos tipos  $s$ ,  $p$  e  $d$  com suas respectivas constantes de normalização:

$$g_s(\zeta, \mathbf{r}) = \left(\frac{2\zeta}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\zeta r^2}; \quad (1.48)$$

$$g_{py}(\zeta, \mathbf{r}) = \left(\frac{128\zeta^5}{\pi^3}\right)^{\frac{3}{4}} ye^{-\zeta r^2}; \quad (1.49)$$

$$g_{dxy}(\zeta, \mathbf{r}) = \left(\frac{2048\zeta^7}{\pi^3}\right)^{\frac{3}{4}} xye^{-\zeta r^2}. \quad (1.50)$$

Uma combinação linear de funções gaussianas pode ser utilizada como uma única função base. Essa combinação linear é denominada de função tipo gaussiana contraída e definida como

$$\xi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_i d_{\mu i} g_i, \quad (1.51)$$

onde os  $d$ 's são chamados coeficientes de contração, que não variam no cálculo e são previamente definidos. O conjunto de funções base fica sendo caracterizado pelos expoentes e coeficientes de contração.

Ao finalizarmos esta seção, desejamos fazer alguns comentários sobre as limitações do método de Hartree-Fock. Primeiro, há uma imprecisão relacionada ao fato de se fazer a expansão em um conjunto finito de funções base. Computacionalmente falando, não é possível expandir usando um conjunto completo de funções base. O que se faz na prática é equilibrar precisão e custo computacional. Segundo, a suposição de que a função de onda que descreve o sistema pode ser representada por um único determinante de Slater acarreta na perda dos detalhes das interações particulares entre os pares de elétrons, substituindo essa interação por uma média. Estes fatos provocam uma discrepância entre a energia exata (não relativística) e a energia de Hartree-Fock. A esta diferença dá-se o nome de energia de correlação eletrônica [72]:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (1.52)$$

A energia de correlação é frequentemente pequena em comparação com a energia total do sistema, mas é fundamental para a correta descrição dos processos eletrônicos e não incluí-la pode acarretar em resultados equivocados. Na atualidade há duas vertentes de métodos que buscam obter a energia de correlação. De um lado os métodos que usam a superposição de configurações, como interação de configurações e o método do campo autoconsistente multireferencial. Do outro os métodos perturbativos, como teoria de perturbação de Møller-Plesset e Coupled Cluster. Cada método pode ser mais vantajoso do que o outro, dependendo do problema que se for tratar. Na próxima seção apresentaremos o método conhecido com Teoria da perturbação de Møller-Plesset, que se enquadra na

vertente dos métodos perturbativos. Esta é a metodologia que usaremos para obtermos a energia de correlação e as propriedades elétricas de interesse.

### 1.3 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

Conforme foi apresentado na seção anterior, a função de onda Hatree-Fock é escrita como um único determinante de Slater. Embora esta seja uma boa aproximação para vários casos [63], pela definição do operador de Coulomb (1.35) se considera que cada elétron interage com um campo médio gerado pelos demais elétrons, o que não leva em consideração a energia de correlação. A seguir, vamos mostrar como a teoria de perturbação de Møller-Plesset acrescenta a energia de correlação eletrônica.

A teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP) baseia-se na teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger, cuja ideia básica é dividir o hamiltoniano em uma parte principal, que possui autofunções conhecidas, chamada de Hamiltoniano não perturbado,  $H_0$ , e uma parte restante,  $V$ , chamada perturbação. Considera-se que a perturbação seja pequena, de modo que a solução exata não seja muito diferente da não perturbada. A energia exata é escrita como uma soma de infinitas contribuições, chamadas ordens de perturbação. Pelo fato da perturbação ser pequena, se espera que a série convirja à medida que se expande, de modo que apenas as contribuições de ordens mais baixas necessitem ser incluídas.

As contribuições na energia de primeira e segunda ordens, determinadas pela teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger, são [63-66, 70]

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_0^{(0)} \rangle \quad (1.53)$$

$$E_0^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (1.54)$$

onde  $E_0^{(n)}$  são as correções de ordem  $n$  na energia,  $|\Psi_i^{(0)}\rangle$  e  $E_i^{(0)}$  são as funções de onda e os autovalores do Hamiltoniano não perturbado  $H_0$ , respectivamente.

No método MP, o Hamiltoniano não perturbado  $\mathcal{H}_0$  é definido como a soma dos operadores de Fock

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \sum_a \mathcal{F}(\mathbf{w}_a) \\ &= \sum_a \left\{ h(\mathbf{w}_a) + \sum_b \left[ \mathcal{J}_b(\mathbf{w}_a) - \mathcal{K}_b(\mathbf{w}_a) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (1.55)$$

Esta escolha é conhecida como partição de Møller-Plesset e a teoria resultante é conhecida como teoria de perturbação de Møller-Plesset ou teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT)

Fazendo  $\mathcal{H}_0$  atuar na função de onda HF,  $|\Phi_0\rangle$ , obtemos da equação (1.38)

$$\mathcal{H}_0|\Phi_0\rangle = \sum_a \epsilon_a |\Phi_0\rangle \quad (1.56)$$

de modo que  $|\Phi_0\rangle$  é autofunção de  $\mathcal{H}_0$  com autovalor  $\sum_a \epsilon_a$ , em que a soma sobre  $a$  abrange os spin-orbitais presentes no determinante de HF.

Para obtermos o espectro completo de  $\mathcal{H}_0$  utilizaremos o conceito de determinantes substituídos. Em um cálculo SCF, se forem utilizados  $K$  funções base, obtêm-se  $2K$  spin-orbitais no total. Destes, somente os  $N$  spin-orbitais de menor energia são incluídos no determinante HF. Estes são chamados de spin-orbitais ocupados, os demais  $2K - N$  spin-orbitais restantes são chamados spin-orbitais virtuais. Obtemos um determinante substituído trocando um ou mais spin-orbitais ocupados por spin-orbitais virtuais. Com isso, temos o determinante com substituição simples  $|\Phi_a^r\rangle$ , onde o spin-orbital ocupado  $\chi_a$  foi substituído pelo spin-orbital virtual  $\chi_r$ . Semelhantemente,  $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$  indica um determinante cujos orbitais  $\chi_a$  e  $\chi_b$  foram substituídos pelos spin-orbitais virtuais  $\chi_r$  e  $\chi_s$ ; determinantes com ordens maiores de substituição são construídos do mesmo modo.

Os determinantes substituídos também são autofunções do Hamiltoniano não perturbado:

$$\mathcal{H}_0|\Phi_a^r\rangle = \left( \sum_c \epsilon_a - \epsilon_a + \epsilon_r \right) |\Phi_a^r\rangle \quad (1.57)$$

$$\mathcal{H}_0|\Phi_{ab}^{rs}\rangle = \left( \sum_c \epsilon_a - \epsilon_a - \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s \right) |\Phi_{ab}^{rs}\rangle. \quad (1.58)$$

Da definição do Hamiltoniano não perturbado (1.55), concluímos que a perturbação será

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \\ &= \sum_a \left\{ \sum_{b>a} \frac{1}{r_{ab}} - \sum_c \left[ \mathcal{J}_c(\mathbf{w}_a) - \mathcal{K}_c(\mathbf{w}_a) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Vamos dividir a perturbação em dois operadores, onde  $\mathcal{O}_1$  é o operador de uma partícula e  $\mathcal{O}_2$  é o operador de duas partículas

$$\mathcal{O}_1 = \sum_a \left\{ \sum_c \left[ \mathcal{J}_c(\mathbf{w}_a) - \mathcal{K}_c(\mathbf{w}_a) \right] \right\} \quad (1.60)$$

$$\mathcal{O}_2 = \sum_a \sum_{b>a} \frac{1}{r_{ab}} \quad (1.61)$$

tal que  $\mathcal{V} = \mathcal{O}_2 - \mathcal{O}_1$

Usando a equação (1.53) obtida da teoria de Rayleigh-Schrödinger, chegamos à corre-

ção de primeira ordem para a energia

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_0 \rangle. \quad (1.62)$$

As regras de Condon-Slater [63, 64, 70] mostram que os elementos de matriz dos operadores  $\mathcal{O}_1$  e  $\mathcal{O}_2$  são dados por

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \quad (1.63)$$

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle. \quad (1.64)$$

Logo, a correção de primeira ordem para a energia será

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle. \quad (1.65)$$

Portanto, a energia do estado fundamental  $E_0$ , considerada até primeira ordem, é igual à energia de Hartree-Fock (1.38)

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle = E_{HF}. \quad (1.66)$$

Desta forma, a energia total corrigida é dada por

$$E_{total} = E_{HF} + E_0^{(2)} + E_0^{(3)} + \dots \quad (1.67)$$

e a energia de correlação pode ser escrita como

$$E_{corr} = E_0^{(2)} + E_0^{(3)} + \dots \quad (1.68)$$

Para obtermos a energia exata não relativística via método MP, com um determinado conjunto de funções base, seria necessária a inclusão de todas as ordens de energia de perturbação, o que seria impossível computacionalmente. O que se faz na prática é realizar cálculos MP com poucas ordens de perturbação. Neste trabalho são consideradas apenas correções em segunda ordem (MP2). A justificativa para tal escolha é o compromisso entre precisão e custo computacional que este método oferece. Efetuar cálculos em ordens mais elevadas de perturbação (ou mesmo cálculos Coupled Cluster) aumentaria consideravelmente a demanda computacional, por este motivo o método MP2 foi escolhido para os cálculos de propriedades elétricas reportados neste trabalho.

Através da equação (1.54) podemos obter a correção para a energia de segunda ordem

como

$$E_0^{(2)} = \sum_a \frac{|\langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_a^r \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_0^{(1)}} + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_0^{(2)}} \\ + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} \frac{|\langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_{abc}^{rst} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_0^{(3)}} + \dots \quad (1.69)$$

Neste caso, precisamos calcular elementos de matriz envolvendo determinantes excitados. Pode-se mostrar que  $\langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_a^r \rangle = 0$ , escrevendo

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_a^r \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_a^r \rangle - \langle \Phi_0 | \mathcal{H}_0 | \Phi_a^r \rangle. \quad (1.70)$$

O teorema de Brillouin mostra que o primeiro termo é zero [63, 65, 70]. O segundo resulta em

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{H}_0 | \Phi_a^r \rangle = \left( \sum_c \epsilon_a - \epsilon_a + \epsilon_r \right) \langle \Phi_0 | \Phi_a^r \rangle = 0 \quad (1.71)$$

porque  $|\Phi_0\rangle$  e  $|\Phi_a^r\rangle$  são ortogonais.

Pelas regras de Condon-Slater [63, 64, 70] os termos de excitações duplas, triplas, quádruplas, ..., resultam em

$$|\langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2 = |\langle ab || rs \rangle|^2 \quad (1.72)$$

e

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_{abc}^{rst} \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_{abc\dots}^{rst\dots} \rangle = 0. \quad (1.73)$$

Substituindo na equação (1.69) os resultados acima e as energias obtidas na equação (1.58) chegamos à correção da energia de segunda ordem no método MP

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}. \quad (1.74)$$

Na teoria exposta nesta seção obtivemos a energia de correlação utilizando teoria de perturbação até segunda ordem, chamada de método MP2. Podemos, seguindo raciocínios semelhantes, obter as energias de correlação em ordens mais altas, mas avançamos somente até a correção de segunda ordem porque esta é a aproximação utilizada neste trabalho.

## CAPÍTULO 2

# PROPRIEDADES ELÉTRICAS E CORREÇÕES VIBRACIONAIS

No capítulo anterior nossa atenção estava voltada para a parte eletrônica da equação de Schrödinger. Neste capítulo faremos uma breve introdução sobre o movimento de vibração dos núcleos, deduziremos as expressões para as partes eletrônica e vibracional das propriedades de interesse deste trabalho e apresentaremos o método de Perturbação Teórica (PT) e o método Variacional (VAR), ambos utilizados para obter as contribuições do movimento nuclear para a segunda hiperpolarizabilidade dos sistemas que estudamos.

A influência do movimento vibracional é significativa em muitos sistemas e em alguns casos pode superar a hiperpolarizabilidade eletrônica [38-51]. Contudo, este efeito é considerado uma correção, chamada de correção vibracional. Ela pode ser vista como a soma de duas parcelas: a correção da média vibracional de ponto zero (*zero point vibrational average* - *zpva*) e a correção vibracional pura (*pure vibrational* - *pv*). Deste modo, a contribuição vibracional total para uma propriedade elétrica pode ser expressa como

$$p^{vib} = p^{zpva} + p^{pv} \quad (2.1)$$

onde  $p$  representa a propriedade elétrica de interesse: polarizabilidade ou hiperpolarizabilidade.

Um sistema com  $N$  átomos possui  $3N$  graus de liberdade, dentre os quais 6 estão relacionados com os movimentos de translação e rotação. Assim, restam  $3N - 6$  graus de liberdade que descreverão os movimentos de vibração dos núcleos. Desta forma, um sistema poliátômico possui  $3N - 6$  modos normais de vibração. A exceção a essa regra são os sistemas lineares que possuem apenas dois graus de liberdade para descrever o movimento de rotação, tendo portanto  $3N - 5$  modos normais de vibração.

O capítulo está organizado da seguinte maneira: primeiro discutimos o movimento vibracional dos sistemas poliátômicos; em seguida, obtemos as expressões gerais para

as propriedades e definimos as correções vibracionais. Na sequência, apresentamos um método perturbativo desenvolvido por Bishop e Kirtman [52-54] para calcular essas correções. Por fim, apresentamos um procedimento variacional desenvolvido no nosso grupo de pesquisa [55, 56] que é uma alternativa ao método perturbativo, conveniente para tratar sistemas com forte anarmonicidade. No próximo capítulo vamos comparar os resultados obtidos pelos dois métodos

## 2.1 Movimento Vibracional

Nossa análise do movimento vibracional começará do ponto de vista clássico. Para tal, obteremos a Hamiltoniana clássica que será fundamental quando formos estender esta abordagem para a mecânica quântica. As coordenadas do núcleo  $\alpha$  serão especificadas em um sistema de coordenadas fixo por  $x_\alpha$ ,  $y_\alpha$  e  $z_\alpha$  e suas coordenadas de equilíbrio por  $x_{\alpha e}$ ,  $y_{\alpha e}$  e  $z_{\alpha e}$ . As  $3N$  coordenadas relativas serão medidas a partir da posição de equilíbrio e definidas como

$$X_\alpha = x_\alpha - x_{\alpha e} \quad Y_\alpha = y_\alpha - y_{\alpha e} \quad Z_\alpha = z_\alpha - z_{\alpha e}. \quad (2.2)$$

A energia cinética de vibração dos núcleos em torno da posição de equilíbrio é

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha \left[ \left( \frac{dX_\alpha}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dY_\alpha}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dZ_\alpha}{dt} \right)^2 \right]. \quad (2.3)$$

Para simplificar a expressão anterior, faremos a seguinte transformação:

$$q_1 = \sqrt{m_1} X_1 \quad q_2 = \sqrt{m_1} Y_1 \quad q_3 = \sqrt{m_1} Z_1 \quad \cdots \quad q_{3N} = \sqrt{m_N} Z_N. \quad (2.4)$$

A energia cinética se torna

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{dq_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2, \quad (2.5)$$

onde o símbolo  $\dot{q}_i$  indica a derivada total de  $q$  em relação ao tempo. Escrevendo em notação matricial

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^T \dot{\mathbf{q}} \quad (2.6)$$

sendo  $\dot{\mathbf{q}}$  a matriz coluna dos elementos  $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N}$  e  $\dot{\mathbf{q}}^T$  a matriz linha com os mesmos elementos ( $\dot{\mathbf{q}}^T$  é a matriz transposta de  $\dot{\mathbf{q}}$ ).

A energia potencial de vibração é função das coordenadas  $x_1, \dots, z_N$ ; aplicando a

transformação (2.4), a energia potencial passa a depender de  $q_1, \dots, q_{3N}$ :

$$U = U(q_1, q_2, \dots, q_{3N}). \quad (2.7)$$

Vamos expandir a energia potencial em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio

$$U = U_{eq} + \sum_{i=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right)_{eq} q_i q_k + \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} \left( \frac{\partial^3 U}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_{eq} q_i q_j q_k + \dots \quad (2.8)$$

onde o índice  $eq$  indica que a derivada é calculada na posição de equilíbrio. Nesta expressão não aparece o termo linear pois

$$\left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_{eq} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N. \quad (2.9)$$

Considerando a expansão até o termo quadrático, obtemos uma aproximação razoável para a energia potencial para pequenas vibrações em torno da posição de equilíbrio, chamada de aproximação harmônica [57-61]

$$U = U_{eq} + \sum_{i=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} u_{ij} q_i q_k \quad (2.10)$$

sendo

$$u_{ik} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right)_{eq}. \quad (2.11)$$

Estendendo a notação matricial para a expressão (2.10), temos

$$U = U_{eq} + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{u} \mathbf{q} \quad (2.12)$$

onde  $\mathbf{u}$  é a matriz de elementos  $u_{ik}$ ,  $\mathbf{q}$  é a matriz coluna dos elementos  $q_1, \dots, q_{3N}$  e  $\mathbf{q}^T$  a transposta de  $\mathbf{q}$ . Conhecendo a energia potencial escrita na forma (2.10), podemos resolver as equações de Newton para descrever o movimento do sistema. A componente  $x$  da força agindo na massa  $m_\alpha$  pode ser escrita como

$$F_{x,\alpha} = -\frac{\partial U}{\partial X_\alpha} = m_\alpha \frac{d^2 X_\alpha}{dt^2}. \quad (2.13)$$

Convertendo para as coordenadas definidas em (2.4), obtemos

$$\frac{\partial U}{\partial X_\alpha} = \frac{\partial U}{\partial q_j} \frac{\partial q_j}{\partial X_\alpha} = \sqrt{m_\alpha} \frac{\partial U}{\partial q_j} \quad (2.14)$$

$$\frac{d^2 X_\alpha}{dt^2} = \frac{d^2}{dt^2} \left( \frac{q_j}{\sqrt{m_\alpha}} \right) = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha}} \frac{d^2 q_j}{dt^2}. \quad (2.15)$$

Substituindo (2.14) e (2.15) em (2.13), chegamos à expressão

$$\frac{d^2 q_j}{dt^2} + \frac{\partial U}{\partial q_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N, \quad (2.16)$$

sendo que  $U$  é dado por (2.10) e contém duas somas que dependem dos  $q$ 's. Logo,  $\frac{\partial U}{\partial q_j}$  contém uma única soma que depende dos  $q$ 's. Portanto, cada equação diferencial de (2.16) envolve todos os  $q_j$ 's, dificultando o processo de solução do problema. Podemos obter um conjunto mais simples de equações diferenciais realizando uma mudança de variáveis. A mudança que desejamos é aquela que reduz a soma dupla que aparece em (2.10) a uma soma de quadrados. Para tal, vamos buscar uma matriz de transformação  $\mathbf{L}$  que diagonaliza a matriz  $\mathbf{u}$ . Pelo fato da matriz  $\mathbf{u}$  ser real e simétrica ( $u_{ij} = u_{ji}$ , pois a ordem de diferenciação parcial é irrelevante)  $\mathbf{L}$  pode ser escolhida como uma matriz ortogonal ( $\mathbf{L}\mathbf{L}^T = \mathbf{1}$ ). Por consequência a inversa de  $\mathbf{L}$  é igual à sua transposta ( $\mathbf{L}^{-1} = \mathbf{L}^T$ ). A matriz  $\mathbf{L}$  deve ser escolhida de modo que

$$\mathbf{L}^T \mathbf{u} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda} \quad (2.17)$$

onde  $\mathbf{\Lambda}$  é uma matriz diagonal contendo os autovalores de  $\mathbf{u}$ . Os autovalores  $\lambda_m$  de  $\mathbf{u}$  podem ser obtidos solucionando a equação secular

$$\det(u_{ij} - \delta_{ij} \lambda_m) = 0. \quad (2.18)$$

Ao solucionarmos esta equação, obtemos também a matriz  $\mathbf{L}$ , cujas colunas são os autovetores ortonormais de  $\mathbf{u}$ . Definiremos a coordenada  $\mathbf{Q}$  como

$$\mathbf{Q} = \mathbf{L}^T \mathbf{q} \quad (2.19)$$

ou a relação inversa

$$\mathbf{q} = \mathbf{L} \mathbf{Q}. \quad (2.20)$$

Explicitando as componentes, temos

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} L_{ik} Q_k \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.21)$$

onde  $\mathbf{Q}$  é a matriz coluna com elementos  $Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N}$ . Substituindo (2.20) em (2.12),

obtemos

$$U - U_{eq} = \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{u} \mathbf{q} = \frac{1}{2} (\mathbf{L} \mathbf{Q})^T \mathbf{u} (\mathbf{L} \mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{L}^T \mathbf{u} \mathbf{L} \mathbf{Q} = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} \quad (2.22)$$

$$U = U_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k Q_k^2. \quad (2.23)$$

Reescrevendo a energia cinética nas novas coordenadas, temos

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^T \mathbf{q} = \frac{1}{2} (\mathbf{L} \dot{\mathbf{Q}})^T \mathbf{L} \dot{\mathbf{Q}} = \dot{\mathbf{Q}}^T \mathbf{L}^T \mathbf{L} \dot{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T \dot{\mathbf{Q}} \quad (2.24)$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2. \quad (2.25)$$

Agora vamos expressar a equação de movimento (2.16) nas novas coordenadas  $Q_k$ . Usando a equação 2.19 e a relação  $L_{ki}^T = L_{ik}$ , podemos escrever

$$\frac{d^2 Q_k}{dt^2} = \sum_i^{3N} L_{ik} \frac{d^2 q_i}{dt^2} = - \sum_i^{3N} L_{ik} \frac{\partial U}{\partial q_i}, \quad (2.26)$$

ao passo que

$$\frac{\partial U}{\partial Q_k} = \sum_i^{3N} \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} = \sum_i^{3N} \frac{\partial U}{\partial q_i} L_{ik}. \quad (2.27)$$

Finalmente, a equação clássica do movimento nuclear pode ser escrita como

$$\frac{d^2 Q_k}{dt^2} + \frac{\partial U}{\partial Q_k} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.28)$$

ou, por meio da equação (2.23)

$$\frac{d^2 Q_k}{dt^2} + \lambda_k Q_k = 0 \quad k = 1, 2, \dots, 3N. \quad (2.29)$$

Podemos perceber que a expressão anterior é uma equação de oscilador harmônico simples. A mudança de variáveis aplicada fez com que a equação (2.16), que era uma equação acoplada que dependia de todos os  $q_i$ 's, dependa agora de apenas uma variável  $Q_k$ . A solução desta equação já é conhecida, e podemos escrevê-la na forma

$$Q_k = B_k \text{sen}(\sqrt{\lambda_k} t + b_k) \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.30)$$

onde  $b_k$  e  $B_k$  são constantes. Para os  $q_i$ 's, escrevemos

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} A_{ik} \text{sen}(\sqrt{\lambda_k} t + b_k) \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.31)$$

com

$$A_{ik} = L_{ik} B_k. \quad (2.32)$$

Os  $Q_k$ 's são chamados modos normais de vibração e representam movimentos do sistema em que todas as coordenadas atômicas vibram em fase entre si com a mesma frequência  $\nu_m$ , dada por

$$\nu_m = \frac{\sqrt{\lambda_m}}{2\pi}. \quad (2.33)$$

Os autovalores  $\lambda_m$  de  $\mathbf{u}$  determinam as frequências dos modos normais; os autovetores de  $\mathbf{u}$  (colunas de  $\mathbf{L}$ ) determinam as amplitudes relativas das vibrações atômicas, pois  $A_{jm}/A_{im} = L_{jm}/L_{im}$ . A natureza dos modos normais de vibração depende da geometria molecular, das massas dos núcleos e dos valores das constantes de força  $u_{jk}$ . A solução geral do movimento vibracional de  $N$  corpos pela abordagem da mecânica clássica é dada pela superposição dos modos normais de vibração. Seis dos  $3N$  autovalores  $\lambda_m$  são nulos, correspondendo aos graus de liberdade de translação e rotação, por isso, tomaremos  $k$  até  $3N - 6$  em vez de  $3N$ .

Uma vez que analisamos o movimento vibracional do ponto de vista da mecânica clássica, iremos agora estender nossa análise na visão da mecânica quântica. Considerando a aproximação harmônica, a Hamiltoniana vibracional clássica para um sistema molecular poliatômico pode ser expressa na forma

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 + U_{eq} \quad (2.34)$$

Fazendo a substituição

$$\dot{Q}_k \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial Q_k}, \quad (2.35)$$

podemos escrever o Hamiltoniano vibracional quântico na forma

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 + U_{eq}. \quad (2.36)$$

Podemos retirar do Hamiltoniano a energia eletrônica de equilíbrio, pois é uma constante e, conseqüentemente, não fará alterações nas funções de onda, apenas mudará os autovalores de  $H$  por um valor igual a  $U_{eq}$ . Portanto, podemos escrever o Hamiltoniano

vibracional total como

$$H_v^T = \sum_{k=1}^{3N-6} H_k \quad (2.37)$$

onde

$$H_k = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2. \quad (2.38)$$

Conhecendo a expressão do Hamiltoniano vibracional quântico, escrevemos agora a equação de Schrödinger vibracional

$$H_v \Psi_v = E_v^T \Psi_v. \quad (2.39)$$

Uma vez que o Hamiltoniano total é uma soma de termos, a função de onda vibracional do sistema molecular será o produto das funções de onda para cada modo normal e a energia vibracional total é a soma das energias de cada modo normal

$$\Psi_v = \prod_{k=1}^{3N-6} \psi_k \quad (2.40)$$

$$E_v^T = \sum_{k=1}^{3N-6} E_k \quad (2.41)$$

As autofunções  $\psi_k$  e os autovalores  $E_k$  são

$$\psi_k(Q_k) = \frac{1}{\sqrt{2^{v_k} v_k!}} \left( \frac{\alpha_k}{\pi} \right) e^{-\frac{\alpha_k Q_k^2}{2}} H_{v_k}(\sqrt{\alpha_k} Q_k) \quad (2.42)$$

e

$$E_k = \left( v_k + \frac{1}{2} \right) h\nu_k \quad (2.43)$$

onde  $\alpha_k = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{\hbar}$ ,  $v_k$  é o número quântico dos estados vibracionais para os modos normais e  $H_{v_k}$  são polinômios de Hermite. Os níveis de energia vibracional são representados geralmente na forma  $(v_1, v_2 \dots v_{3N-6})$ .

Um nível fundamental ocorre quando  $v_k = 1$  para um dos modos normais e os demais  $v_k$ s são iguais a zero. Os níveis em que um  $v_k > 1$  e os outros  $v_k$ s são iguais a zero chamam-se sobretons; quando existem dois ou mais estados em que  $v_k \geq 1$  temos as chamadas combinações.

## 2.2 Propriedades elétricas

A resposta dos materiais a aplicação de um campo elétrico externo estático ou dinâmico é a chave para a investigação das propriedades óticas não lineares e geralmente é escrita

em termos de derivadas da energia denominadas momento de dipolo, polarizabilidade e hiperpolarizabilidades. Para obtermos estas derivadas, iremos expandir a energia de interação de uma distribuição de cargas sob a ação de um campo elétrico externo como uma expansão em série de Taylor do campo elétrico

$$\begin{aligned}
 U = & \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial F_i} \right)_0 F_i + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial F_i \partial F_j} \right)_0 F_i F_j \\
 & + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \left( \frac{\partial^3 U}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right)_0 F_i F_j F_k + \dots,
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

sendo que  $(\ )_0$  significa que as derivadas são calculadas para o campo elétrico igual a zero. As derivadas do campo elétrico  $(F_i, F_{ij}, F_{ijk}, \dots)$  não foram incluídas na expansão porque nosso intuito é trabalhar com campos uniformes na região da distribuição de carga. Justifica-se esta aproximação supondo que a radiação do campo aplicado na distribuição de cargas possui comprimento de onda muito maior que as dimensões do sistema. Esta expressão pode ser reescrita de modo que possamos definir o momento de dipolo, polarizabilidade e hiperpolarizabilidades

$$\begin{aligned}
 U = & - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j \\
 & - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k + \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l + \dots,
 \end{aligned} \tag{2.45}$$

onde  $\mu_i$  é o momento de dipolo permanente,  $\alpha_{ij}$  é a polarizabilidade e  $\beta_{ijk}$  e  $\gamma_{ijkl}$  são as primeira e segunda hiperpolarizabilidades, respectivamente. Comparando (2.44) com (2.45), obtemos as expressões:

$$\mu_i = - \left( \frac{\partial U}{\partial F_i} \right)_0, \tag{2.46}$$

$$\alpha_{ij} = - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial F_i \partial F_j} \right)_0, \tag{2.47}$$

$$\beta_{ijk} = - \left( \frac{\partial^3 U}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right)_0, \tag{2.48}$$

$$\gamma_{ijkl} = - \left( \frac{\partial^4 U}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right)_0. \tag{2.49}$$

Em especial, a segunda hiperpolarizabilidade  $\gamma_{ijkl}$ , que é a propriedade de interesse aqui, pode ser definida como a derivada quarta da energia de interação em relação ao campo elétrico externo aplicado.

O momento de dipolo total  $\mu_i^T$  pode ser escrito como

$$\mu_i^T = - \frac{\partial U}{\partial F_i}. \tag{2.50}$$

Substituindo a equação (2.45) em (2.50), a componente do momento de dipolo total passa a ser escrita como uma expansão em termos do momento de dipolo permanente, polarizabilidade e hiperpolarizabilidades

$$\mu_i^{(T)} = \mu_i + \sum_j \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (2.51)$$

As propriedades que acabaram de ser definidas são estáticas. Também temos o interesse de estudar propriedades dinâmicas, o que implica em uma dependência temporal do campo elétrico externo aplicado. Para campos do tipo:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_0 + \mathbf{F}_\omega \cos(\omega t) \quad (2.52)$$

o momento de dipolo total pode ser escrito como [73, 74]:

$$\begin{aligned} \mu_i^{(T)} = & \mu_i + \sum_j \alpha_{ij}(0;0) F_{0j} + \sum_j \alpha_{ij}(-\omega; \omega) F_{\omega j} \cos(\omega t) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{ijk}(0;0,0) F_{0j} F_{0k} + \frac{1}{4} \sum_{jk} \beta_{ijk}(0; \omega, -\omega) F_{\omega j} F_{\omega k} \\ & + \sum_{jk} \beta_{ijk}(-\omega; 0, \omega) F_{0j} F_{\omega k} \cos(\omega t) \\ & + \frac{1}{4} \sum_{jk} \beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega) F_{\omega j} F_{\omega k} \cos(2\omega t) + \dots, \end{aligned} \quad (2.53)$$

onde  $\omega$  é a frequência do campo, os índices  $i, j, k \dots$  representam as coordenadas cartesianas  $x, y$  e  $z$ , e  $\mu_i$  o momento de dipolo permanente do sistema. Os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  correspondem a polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade, respectivamente. Esta expansão pode ser estendida incluindo termos associados à segunda hiperpolarizabilidade.

As propriedades elétricas apresentadas nesta seção podem ser associadas a fenômenos óticos não lineares [75-77]. Para a segunda hiperpolarizabilidade, podemos definir (dentro outros) os seguintes fenômenos [75-77]:

- $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ : geração do segundo harmônico dc (dc-SHG);
- $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ : índice de refração dependente da densidade (IDRI);
- $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ : efeito dc-Kerr (dc-K).

Essas propriedades podem ser representadas em termos de suas quantidades mensuráveis, que são médias isotrópicas de suas componentes tensoriais [75-77]. Para a segunda hiperpolarizabilidade a média é dada por

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{15} \sum_{ij} \left( \gamma_{iijj} + \gamma_{ijij} + \gamma_{ijji} \right) \quad (2.54)$$

para os fenômenos dc-SHG e IDRI, e

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{10} \sum_{ij} \left( 3\gamma_{ijij} - \gamma_{ijji} \right) \quad (2.55)$$

para dc-K.

A seguir, apresentamos as expressões gerais e as respectivas contribuições eletrônicas e vibracionais para as propriedades definidas nesta seção.

## 2.3 Expressões gerais para a polarizabilidade e hiperpolarizabilidades

A componente  $ij$  da polarizabilidade pode ser escrita em termos de soma sobre estados [78] como

$$\alpha_{ij}(-\omega_i; \omega_j) = P^{ij} \sum_{\mathcal{U} \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_i | \mathcal{U} \rangle \langle \mathcal{U} | \hat{\mu}_j | 0 \rangle}{(\omega_j - \omega_{\mathcal{U}})} \quad (2.56)$$

onde  $\omega_i = \omega_j$ ;  $P^{ij}$  significa a inclusão de todas as permutações de  $i$  e  $j$ ,  $|\mathcal{U}\rangle$  indica um estado excitado,  $|0\rangle$  o estado fundamental do sistema e  $\hat{\mu}_i$  é a componente  $i$  do vetor momento de dipolo;  $\omega_{\mathcal{U}}$  é a diferença entre a energia do estado excitado  $\mathcal{U}$  e a energia do estado fundamental. Pela separação de Born-Oppenheimer (seção 1.1), podemos escrever o estado  $|\mathcal{U}\rangle$  como

$$|\mathcal{U}\rangle = |U\rangle |u_U\rangle. \quad (2.57)$$

Nesta expressão,  $|U\rangle$  indica um estado eletrônico e  $|u_U\rangle$  um estado vibracional do estado eletrônico  $|U\rangle$ . Se substituirmos (2.57) na equação (2.56) temos

$$\alpha_{ij}(-\omega_i; \omega_j) = P^{ij} \sum_{U, u_U \neq 0_0} \frac{\langle 0_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_i | U \rangle | u_U \rangle \langle u_U | \langle U | \hat{\mu}_j | 0 \rangle | 0_0 \rangle}{(\omega_j - \omega_{u_U})}. \quad (2.58)$$

De forma análoga ao que fizemos para a polarizabilidade, podemos estender a ideia para a componente  $ijk$  da primeira hiperpolarizabilidade, que pode ser escrita como [78]

$$\beta_{ijk}(-\omega_i; \omega_j, \omega_k) = P^{ijk} \sum_{U, V, (u_U, v_V) \neq 0_0} \frac{\langle 0_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_i | U \rangle | u_U \rangle \langle u_U | \langle U | \hat{\mu}_j | V \rangle | v_V \rangle \langle v_V | \langle V | \hat{\mu}_k | 0 \rangle | 0_0 \rangle}{(\omega_{u_U} + \omega_i)(\omega_{v_V} - \omega_k)}, \quad (2.59)$$

onde  $\omega_i = \omega_j + \omega_k$ , sendo  $\omega_j$  e  $\omega_k$  as frequências dos campos de entrada e  $\omega_i$  a frequência do campo de saída, enquanto que  $\langle U | \hat{\mu}_j | V \rangle = \langle U | \hat{\mu}_j | V \rangle - \langle 0 | \hat{\mu}_j | 0 \rangle \delta_{UV}$ .

A expressão correspondente para a segunda hiperpolarizabilidade é [78]

$$\begin{aligned}
 \gamma_{ijkl}(-\omega_i; \omega_j, \omega_k, \omega_l) &= P^{ijkl} \sum_{U,V,W,(u_U,v_V,w_W) \neq 0} \frac{\langle 0_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_i | U \rangle | u_U \rangle \langle u_U | \langle U | \hat{\mu}_j | V \rangle | v_V \rangle}{(\omega_{u_U} + \omega_i)(\omega_{v_V} - \omega_k - \omega_l)} \\
 &\times \frac{\langle v_V | \langle V | \hat{\mu}_k | W \rangle | w_W \rangle \langle w_W | \langle W | \hat{\mu}_l | 0 \rangle | 0_0 \rangle}{(\omega_{w_W} - \omega_k)} - P^{ijkl} \sum_{U,V,(u_U,v_V) \neq 0} \frac{\langle 0_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_i | U \rangle | u_U \rangle \langle u_U | \langle U | \hat{\mu}_j | 0 \rangle | 0_0 \rangle}{(\omega_{u_U} + \omega_i)(\omega_{v_V} + \omega_k)} \\
 &\times \frac{\langle 0_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_k | J \rangle | v_V \rangle \langle v_V | \langle V | \hat{\mu}_l | 0 \rangle | 0_0 \rangle}{(\omega_{v_V} - \omega_l)}.
 \end{aligned} \tag{2.60}$$

onde  $\omega_i = \omega_j + \omega_k + \omega_l$ .

## 2.3.1 Polarizabilidade

### 2.3.1.1 Contribuições eletrônica e zpva

Vamos considerar inicialmente as contribuições dos estados em que  $U \neq 0$  para a polarizabilidade. Usando a aproximação de que a separação entre os níveis eletrônicos é muito maior do que a separação entre os níveis vibracionais, pode-se admitir que  $\omega_{u_U} = \omega_U$ , de modo que

$$\alpha_{ij}^{U \neq 0}(-\omega_i; \omega_j) = P^{ij} \sum_{U \neq 0, u_U} \frac{\langle 0_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_i | U \rangle | u_U \rangle \langle u_U | \langle U | \hat{\mu}_j | 0 \rangle | 0_0 \rangle}{(\omega_j - \omega_U)}. \tag{2.61}$$

Para cada estado eletrônico  $U$ , temos a relação de completudeza  $\sum_{u_U} |u_U\rangle \langle u_U| = 1$ . Usando este resultado na expressão (2.61) temos

$$\alpha_{ij}^{U \neq 0}(-\omega_i; \omega_j) = \langle 0_0 | P^{ij} \sum_{U \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_i | U \rangle \langle U | \hat{\mu}_j | 0 \rangle}{(\omega_j - \omega_U)} | 0_0 \rangle. \tag{2.62}$$

Definindo a polarizabilidade eletrônica como

$$\alpha_{ij}^{el}(-\omega_i; \omega_j) = P^{ij} \sum_{U \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_i | U \rangle \langle U | \hat{\mu}_j | 0 \rangle}{(\omega_j - \omega_U)}, \tag{2.63}$$

a equação (2.62) passa a ser escrita na forma

$$\alpha_{ij}^{U \neq 0}(-\omega_i; \omega_j) = \langle 0_0 | \alpha_{ij}^{el}(\omega_i; \omega_j) | 0_0 \rangle. \tag{2.64}$$

A correção zpva é definida como

$$\alpha_{ij}^{zpva} = \alpha_{ij}^{U \neq 0} - \alpha_{ij}^{el}(eq) = \langle 0_0 | \alpha_{ij}^{el} | 0_0 \rangle - \alpha_{ij}^{el}(eq) \tag{2.65}$$

onde o subscrito ( $eq$ ) indica que a polarizabilidade eletrônica foi calculada na geometria

de equilíbrio.

### 2.3.1.2 Contribuição vibracional pura (pv)

Esta contribuição provém do estado eletrônico  $U = 0$ , o que implica em  $u_0 \neq 0_0$ . Deste modo, podemos escrever

$$\alpha_{ij}^{pv}(-\omega_i; \omega_j) = \alpha_{ij}^{U=0}(-\omega_i; \omega_j) = P^{ij} \sum_{u_0 \neq 0_0} \frac{\langle 0_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_i | 0 \rangle | u_0 \rangle \langle u_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_j | 0 \rangle | 0_0 \rangle}{(\omega_j - \omega_{u_0})}. \quad (2.66)$$

Definindo o momento dipolo eletrônico como  $\langle 0 | \hat{\mu}_i | 0 \rangle = \mu_i^{el}$ , chegamos na expressão

$$\alpha_{ij}^{pv}(-\omega_i; \omega_j) = P^{ij} \sum_{u_0 \neq 0_0} \frac{\langle 0_0 | \mu_i^{el} | u_0 \rangle \langle u_0 | \mu_j^{el} | 0_0 \rangle}{(\omega_j - \omega_{u_0})} \quad (2.67)$$

onde  $|0_0\rangle$  e  $|u_0\rangle$  são estados vibracionais associados ao estado fundamental eletrônico.

Agora que temos todas as contribuições, chegamos na equação

$$\alpha_{ij}^{tot} = \alpha_{ij}^{el}(eq) + \alpha_{ij}^{zpv} + \alpha_{ij}^{pv}. \quad (2.68)$$

Esta equação representa o valor total da polarizabilidade, incluindo a contribuição dos núcleos.

## 2.3.2 Primeira hiperpolarizabilidade

### 2.3.2.1 Contribuições eletrônica e zpva

No caso da primeira hiperpolarizabilidade aparecem dois estados intermediários:  $U$  e  $V$ . Levando em conta as contribuições dos estados em que  $U \neq 0$  e  $V \neq 0$  com as aproximações  $\omega_{u_U} = \omega_U$  e  $\omega_{v_V} = \omega_V$ , podemos escrever

$$\beta_{ijk}^{U,V \neq 0}(-\omega_i; \omega_j, \omega_k) = P^{ijk} \sum_{(U,V) \neq 0, u_U, v_V} \frac{\langle 0_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_i | U \rangle | u_U \rangle \langle u_U | \langle U | \hat{\mu}_j | V \rangle | v_V \rangle \langle v_V | \langle V | \hat{\mu}_k | 0 \rangle | 0_0 \rangle}{(\omega_U + \omega_i)(\omega_V - \omega_k)}. \quad (2.69)$$

Como  $\sum_{u_U} |u_U\rangle \langle u_U| = \sum_{v_V} |v_V\rangle \langle v_V| = 1$ , temos

$$\beta_{ijk}^{U,V \neq 0}(-\omega_i; \omega_j, \omega_k) = \langle 0_0 | P^{ijk} \sum_{(U,V) \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_i | U \rangle \langle U | \hat{\mu}_j | V \rangle \langle V | \hat{\mu}_k | 0 \rangle}{(\omega_U + \omega_i)(\omega_V - \omega_k)} | 0_0 \rangle, \quad (2.70)$$

Definindo a primeira hiperpolarizabilidade eletrônica como

$$\beta_{ijk}^{el}(-\omega_i; \omega_j, \omega_k) = P^{ijk} \sum_{(U,V) \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_i | U \rangle \langle U | \hat{\mu}_j | V \rangle \langle V | \hat{\mu}_k | 0 \rangle}{(\omega_U + \omega_i)(\omega_V - \omega_k)}, \quad (2.71)$$

chegamos à expressão

$$\beta_{ijk}^{U,V \neq 0}(-\omega_i; \omega_j, \omega_k) = \langle 0_0 | \beta_{ijk}^{el}(\omega_i; \omega_j, \omega_k) | 0_0 \rangle. \quad (2.72)$$

A contribuição zpva para a primeira hiperpolarizabilidade é definida de modo semelhante ao caso da polarizabilidade:

$$\beta_{ijk}^{zpva} = \langle 0_0 | \beta_{ijk}^{el} | 0_0 \rangle - \beta_{ijk}^{el}(eq). \quad (2.73)$$

### 2.3.2.2 Contribuição vibracional pura (pv): termo $[\mu]^3$

Para o caso em que  $U = 0$ ,  $u_0 \neq 0_0$ ,  $V = 0$  e  $v_0 \neq 0_0$ , obtemos

$$\beta_{ijk}(-\omega_i; \omega_j, \omega_k) = P^{ijk} \sum_{(u_0, v_0) \neq 0_0} \frac{\langle 0_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_i | 0 \rangle | u_0 \rangle \langle u_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_j | 0 \rangle | v_0 \rangle \langle v_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_k | 0 \rangle | 0_0 \rangle}{(\omega_{u_0} + \omega_i)(\omega_{v_0} - \omega_k)}. \quad (2.74)$$

Este termo é chamado termo  $[\mu]^3$  e podemos escrevê-lo como

$$[\mu]^3(-\omega_i; \omega_j, \omega_k) = P^{ijk} \sum_{(u_0, v_0) \neq 0_0} \frac{\langle 0_0 | \mu_i^{el} | u_0 \rangle \langle u_0 | \overline{\mu}_j^{el} | v_0 \rangle \langle v_0 | \mu_k^{el} | 0_0 \rangle}{(\omega_{u_0} + \omega_i)(\omega_{v_0} - \omega_k)}. \quad (2.75)$$

### 2.3.2.3 Contribuição vibracional pura (pv): termo $[\mu\alpha]$

Para o caso em que  $U = 0$ ,  $u_0 \neq 0_0$  e  $V \neq 0$ , com a aproximação  $\omega_{v_V} = \omega_V$ , escrevemos

$$\beta_{ijk}^1(-\omega_i; \omega_j, \omega_k) = P^{ijk} \sum_{(u_0, v_V) \neq 0_0, V \neq 0} \frac{\langle 0_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_i | 0 \rangle | u_0 \rangle \langle u_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_j | V \rangle | v_V \rangle \langle v_V | \langle V | \hat{\mu}_k | 0 \rangle | 0_0 \rangle}{(\omega_{u_0} + \omega_i)(\omega_V - \omega_k)}. \quad (2.76)$$

Pode-se notar que a barra sobre  $\hat{\mu}_j$  torna-se desnecessária, pois  $V \neq 0$ . Como  $\sum_{v_V} |v_V\rangle \langle v_V| = 1$ , temos

$$\beta_{ijk}^1(-\omega_i; \omega_j, \omega_k) = P^{ijk} \sum_{u_0 \neq 0_0, V \neq 0} \frac{\langle 0_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_i | 0 \rangle | u_0 \rangle \langle u_0 | \langle 0 | \hat{\mu}_j | V \rangle \langle V | \hat{\mu}_k | 0 \rangle | 0_0 \rangle}{(\omega_{u_0} + \omega_i)(\omega_V - \omega_k)} \quad (2.77)$$

ou

$$\beta_{ijk}^1(-\omega_i; \omega_j, \omega_k) = P^{ijk} \sum_{u_0 \neq 0_0} \frac{\langle 0_0 | \mu_i^{el} | u_0 \rangle}{(\omega_{u_0} + \omega_i)} \langle u_0 | \left\{ \sum_{V \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_j | V \rangle \langle V | \hat{\mu}_k | 0 \rangle}{(\omega_V - \omega_k)} \right\} | 0_0 \rangle. \quad (2.78)$$

Quando  $V = 0$ ,  $v_0 \neq 0_0$  e  $U \neq 0$ , chegamos ao termo

$$\beta_{ijk}^2(-\omega_i; \omega_j, \omega_k) = P^{ijk} \sum_{v_0 \neq 0_0} \langle 0_0 | \left\{ \sum_{U \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_i | U \rangle \langle U | \hat{\mu}_j | 0 \rangle}{(\omega_U + \omega_i)} \right\} | v_0 \rangle \frac{\langle v_0 | \mu_k^{el} | 0_0 \rangle}{(\omega_{v_0} - \omega_k)}. \quad (2.79)$$

Para efetuarmos a soma das equações (2.78) e (2.79) precisamos permutar os índices  $i$ ,  $j$  e  $k$ . Podemos usar qualquer permutação como referência, uma vez que todas estão incluídas nas expressões acima. Logo, faremos as trocas  $k \rightarrow i \rightarrow j \rightarrow k$  em (2.79). Para os índices do somatório, podemos fazer a troca  $U \rightarrow V$ ,  $v_0 \rightarrow u_0$ . Deste modo:

$$\beta_{ijk}^2(-\omega_i; \omega_j, \omega_k) = P^{ijk} \sum_{u_0 \neq 0} \frac{\langle u_0 | \mu_i^{el} | 0_0 \rangle}{(\omega_{u_0} - \omega_i)} \langle 0_0 | \left\{ \sum_{V \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_j | V \rangle \langle V | \hat{\mu}_k | 0 \rangle}{(\omega_V + \omega_j)} \right\} | u_0 \rangle. \quad (2.80)$$

Além do que já foi feito, iremos admitir que os elementos de matriz sejam todos reais, de forma que possamos escrever, por exemplo,  $\langle 0_0 | \mu_i^{el} | u_0 \rangle = \langle u_0 | \mu_i^{el} | 0_0 \rangle$ . Vamos também trocar os sinais de todas as frequências óticas [53, 54, 78, 79], com isso a soma dos dois termos se torna

$$\beta_{ijk}^1 + \beta_{ijk}^2 = P^{ijk} \sum_{u_0 \neq 0_0} \frac{\langle 0_0 | \mu_i^{el} | u_0 \rangle}{(\omega_{u_0} + \omega_i)} \langle u_0 | \sum_{V \neq 0} \left\{ \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_j | V \rangle \langle V | \hat{\mu}_k | 0 \rangle}{(\omega_V - \omega_k)} + \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_k | V \rangle \langle V | \hat{\mu}_j | 0 \rangle}{(\omega_V - \omega_j)} \right\} | 0_0 \rangle. \quad (2.81)$$

O termo entre chaves é a polarizabilidade eletrônica (2.63), logo a soma acima, que é chamada termo  $[\mu\alpha]$  de  $\beta$ , pode ser escrita como

$$[\mu\alpha](-\omega_i; \omega_j, \omega_k) = P^{ijk} \sum_{u_0 \neq 0_0} \frac{\langle 0_0 | \mu_i^{el} | u_0 \rangle \langle u_0 | \alpha_{jk}^{el} | 0_0 \rangle}{(\omega_{u_0} + \omega_i)}. \quad (2.82)$$

Reunindo todos os termos temos

$$\beta_{ijk}^{tot} = \beta_{ijk}^{el}(eq) + \beta_{ijk}^{zpv} + \beta_{ijk}^{pv} \quad (2.83)$$

onde

$$\beta_{ijk}^{pv} = [\mu\alpha] + [\mu^3]. \quad (2.84)$$

### 2.3.3 Segunda hiperpolarizabilidade

A dedução dos termos que compõem a segunda hiperpolarizabilidade segue um caminho semelhante ao que foi exposto para a primeira hiperpolarizabilidade, porém é mais tediosa. Iremos, portanto, apresentar apenas os resultados. É possível demonstrar que [80]

$$\gamma_{ijkl}^{tot} = \gamma_{ijkl}^{el}(eq) + \gamma_{ijkl}^{zpv} + \gamma_{ijkl}^{pv} \quad (2.85)$$

onde

$$\gamma_{ijkl}^{pv} = [\alpha^2] + [\mu\beta] + [\mu^2\alpha] \quad (2.86)$$

sendo

$$[\alpha^2] = \frac{1}{4} \sum P_{-i,j,k} \sum_{u_0 \neq 0_0} \omega_{u_0} \frac{\langle 0_0 | \alpha_{ij} | u_0 \rangle \langle u_0 | \alpha_{kl} | 0_0 \rangle}{\omega_{u_0}^2 - (\omega_k + \omega_l)^2}, \quad (2.87)$$

$$[\mu\beta] = \frac{1}{3} \sum P_{-i,j,k} \sum_{u_0 \neq 0_0} \omega_{u_0} \frac{\langle 0_0 | \mu_i | u_0 \rangle \langle u_0 | \beta_{jkl} | 0_0 \rangle}{\omega_{u_0}^2 - \omega_i^2}, \quad (2.88)$$

e

$$\begin{aligned} [\mu^2\alpha] &= \frac{1}{2} \sum P_{-i,j,k,l} \sum_{u_0, \nu_0 \neq 0_0} \frac{\langle 0_0 | \mu_i | u_0 \rangle \langle u_0 | \bar{\mu}_l | \nu_0 \rangle \langle \nu_0 | \alpha_{kj} | 0_0 \rangle}{(\omega_{u_0} - \omega_i)(\omega_{\nu_0} - \omega_j - \omega_k)} \\ &+ \frac{1}{2} \sum P_{-i,j,k,l} \sum_{u_0, \nu_0 \neq 0_0} \frac{\langle 0_0 | \alpha_{ik} | u_0 \rangle \langle u_0 | \bar{\mu}_k | \nu_0 \rangle \langle \nu_0 | \mu_j | 0_0 \rangle}{(\omega_{u_0} - \omega_j - \omega_k)(\omega_{\nu_0} - \omega_j)} \\ &+ \frac{1}{2} \sum P_{-i,j,k,l} \sum_{u_0, \nu_0 \neq 0_0} \frac{\langle 0_0 | \mu_i | u_0 \rangle \langle u_0 | \bar{\alpha}_{kl} | \nu_0 \rangle \langle \nu_0 | \mu_j | 0_0 \rangle}{(\omega_{u_0} - \omega_i)(\omega_{\nu_0} - \omega_j)}. \end{aligned} \quad (2.89)$$

## 2.4 Método perturbativo de Bishop e Kirtman

A ideia básica da metodologia desenvolvida por Bishop e Kirtman [52-54] é fazer expansões das propriedades elétricas e de energia potencial (energia eletrônica mais repulsão núcleo-núcleo, que faz o papel da energia potencial no problema vibracional) em série de Taylor em termos das coordenadas normais:

$$p = p^{eq} + \sum_a \frac{\partial p}{\partial Q_a} Q_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b} Q_a Q_b + \dots, \quad (2.90)$$

$$V = V^{eq} + \frac{1}{2} \sum_a \omega_a^2 Q_a^2 + \frac{1}{6} \sum_{a,b,c} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} Q_a Q_b Q_c + \dots, \quad (2.91)$$

onde  $Q_a$  e  $\omega_a$  são a coordenada normal e a frequência angular correspondentes ao modo  $a$ , respectivamente. Note da equação (2.33) que  $\lambda^2 = (2\pi\nu)^2 = \omega^2$ . Substituído no termo de potencial da equação (2.34) chega-se ao termo harmônico do potencial em 2.91. De acordo com a convenção estabelecida por Bishop e Kirtman, os termos da expansão das propriedades elétricas que possuem segunda ordem ou ordem superior estão associados à anarmonicidade elétrica, onde o termo quadrático refere-se à primeira ordem de anarmonicidade elétrica, o termo cúbico à segunda ordem, e assim sucessivamente. O termo cúbico na expansão da energia potencial implica na primeira ordem para a anarmonicidade mecânica, e assim por diante.

Se forem consideradas apenas as anarmonicidades elétricas, a função de onda vibracional total será o produto de funções harmônicas cujas variáveis são as coordenadas normais. Caso as anarmonicidades mecânicas sejam incluídas, é necessário corrigir a função de onda via teoria de perturbação, levando a correções de ordens mecânicas mais altas para as contribuições vibracionais calculadas. Bishop e Kirtman [52-54] desenvolveram as expressões para as contribuições vibracionais, que foram denotadas por  $[p]^{m,n}$ , onde

os índices  $m$  e  $n$  correspondem às ordens das anarmonicidades elétrica e mecânica, respectivamente. Considerando termos até a primeira ordem geral (elétrica + mecânica) de perturbação, a correção  $zpva$  para  $\gamma$  será

$$\gamma_{ijkl}^{zpva} = [\gamma]^{1,0} + [\gamma]^{0,1} \quad (2.92)$$

onde

$$[\gamma]^{1,0} = \frac{1}{4} \sum_a \frac{1}{\omega_a} \frac{\partial^2 \gamma_{ijkl}}{\partial Q_a^2} \quad (2.93)$$

e

$$[\gamma]^{0,1} = -\frac{1}{4} \sum_{a,b} \frac{1}{\omega_a \omega_b^2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^2 \partial Q_b} \frac{\partial \gamma_{ijkl}}{\partial Q_a}. \quad (2.94)$$

Para  $\gamma$ , a correção  $pv$  passa a ser dada pelos termos

$$\gamma_{ijkl}^{pv}(-\omega_i; \omega_j, \omega_k, \omega_l) = [\alpha^2]^{0,0} + [\mu\beta]^{0,0} + [\mu^2\alpha]^{1,0} + [\mu^2\alpha]^{0,1} \quad (2.95)$$

onde

$$[\alpha^2]^{0,0} = \frac{1}{8} \sum P_{-i,j,k,l} \sum_a \frac{1}{\omega_a^2 - (\omega_k + \omega_l)^2} \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_a} \frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_a}, \quad (2.96)$$

$$[\mu\beta]^{0,0} = \frac{1}{6} \sum P_{-i,j,k,l} \sum_a \frac{1}{\omega_a^2 - \omega_i^2} \frac{\partial \mu_i}{\partial Q_a} \frac{\partial \beta_{jkl}}{\partial Q_a}, \quad (2.97)$$

$$\begin{aligned} [\mu^2\alpha]^{1,0} &= \frac{1}{4} \sum P_{-i,j,k,l} \sum_{ab} \frac{1}{(\omega_a^2 - \omega_i^2)(\omega_b^2 - \omega_l^2)} \frac{\partial \mu_i}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \alpha_{jk}}{\partial Q_a \partial Q_b} \frac{\partial \mu_l}{\partial Q_b} \\ &+ 2 \sum P_{-i,j,k,l} \sum_{ab} \frac{1}{(\omega_a^2 - \omega_i^2)[\omega_b^2 - (\omega_k + \omega_l)^2]} \frac{\partial \mu_i}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \mu_j}{\partial Q_a \partial Q_b} \frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_b}, \end{aligned} \quad (2.98)$$

e

$$\begin{aligned} [\mu^2\alpha]^{0,1} &= -\frac{1}{4} \sum P_{-i,j,k,l} \sum_{abc} \frac{1}{(\omega_a^2 - \omega_i^2)(\omega_b^2 - \omega_j^2)[\omega_c^2 - (\omega_k + \omega_l)^2]} \\ &\times \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial \mu_j}{\partial Q_b} \frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_c}. \end{aligned} \quad (2.99)$$

As derivadas de primeira e segunda ordens das propriedades elétricas, que aparecem nas expressões acima, podem ser calculadas fazendo a expansão de  $p$  até segunda ordem em termos das coordenadas normais. Desta forma, as derivadas podem ser escritas como:

$$\frac{\partial p}{\partial Q_a} = \frac{p(R_{eq} + Q_a) - p(R_{eq} - Q_a)}{2Q_a}, \quad (2.100)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial Q_a^2} = \frac{p(R_{eq} + Q_a) - p(R_{eq} - Q_a) - 2p(R_{eq})}{Q_a^2} \quad (2.101)$$

e

$$\frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b} = \frac{p(R_{eq} + Q_a + Q_b) - p(R_{eq} + Q_a) - p(R_{eq} + Q_b) + p(R_{eq})}{Q_a Q_b}, \quad (2.102)$$

onde  $R_{eq}$  denota a configuração de equilíbrio e  $Q_a$  indica a coordenada associada ao modo normal  $a$ . A derivada terceira da energia potencial é calculada como

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b^2} = & [V(R_{eq} + Q_a + Q_b) - V(R_{eq} - Q_a - Q_b) \\ & + V(R_{eq} + Q_a - Q_b) - V(R_{eq} - Q_a + Q_b) \\ & + 2V(R_{eq} - Q_a) - 2V(R_{eq} + Q_a)] / Q_a Q_b^2 \end{aligned} \quad (2.103)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} = & [V(R_{eq} + Q_a + Q_b + Q_c) - V(R_{eq} + Q_a + Q_b) \\ & - V(R_{eq} + Q_a + Q_c) - V(R_{eq} + Q_b + Q_c) \\ & + V(R_{eq} + Q_a) + V(R_{eq} + Q_b) \\ & + V(R_{eq} + Q_c)] / Q_a Q_b Q_c. \end{aligned} \quad (2.104)$$

Em geral, a correção  $zpva$  é mais cara computacionalmente que a correção  $pv$ . Para  $\gamma$ , por exemplo, para calcular as correções  $pv$ , precisamos conhecer as derivadas de  $\mu$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ . Para calcular a correção  $zpva$  precisamos obter as derivadas do próprio  $\gamma$ , o que é muito mais caro. Por outro lado, a correção  $zpva$  é em geral muito menor que a  $pv$  [38-51]. Sendo assim, não calculamos as correções  $zpva$  neste trabalho.

## 2.5 Procedimento variacional

O procedimento variacional utilizado aqui é um método alternativo para obter as correções vibracionais para as propriedades elétricas. O Hamiltoniano é escrito como a soma de uma parte não perturbada  $H_0$  e outra parte perturbativa  $H'$

$$H = H_0 + H'. \quad (2.105)$$

Na nossa aproximação o termo  $H'$  é dado por

$$H' = \frac{1}{6} \sum_{a,b,c} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} Q_a Q_b Q_c, \quad (2.106)$$

onde  $V$  é a energia potencial e  $Q_a$ ,  $Q_b$  e  $Q_c$  são as coordenadas relativas aos modos normais  $a$ ,  $b$  e  $c$ , respectivamente.

Vamos agora aplicar o princípio variacional (seção 1.2) para o problema vibracional. Para tal, devemos escolher um conjunto de funções base para expandir a função de onda tentativa que será usada na descrição do estado vibracional, e na sequência, calcular a matriz representativa do Hamiltoniano nesta base. Supondo que a parte não perturbada

$H_0$  é o Hamiltoniano harmônico, escrito como

$$H_0 = -\frac{1}{2} \sum_a \frac{\partial^2}{\partial Q_a^2} + \frac{1}{2} \sum_a \omega_a^2 Q_a^2, \quad (2.107)$$

a solução será um conjunto completo de funções de  $n$  coordenadas, onde  $n$  representa o número de modos normais de vibração. Estas funções são escritas como produtos de funções de um oscilador harmônico simples. Podemos usar esse conjunto para expandir o estado vibracional perturbado

$$|\nu\rangle = \sum_r c_{\nu r} |r\rangle, \quad (2.108)$$

onde  $c_{\nu r}$  são os coeficientes da expansão, que serão calculados pelo princípio variacional, e  $|r\rangle$  é o estado vibracional não perturbado, que representaremos como

$$|r\rangle = |r_1, r_2, \dots, r_n\rangle. \quad (2.109)$$

O número  $r_a$  representa o grau de excitação do modo  $a$  no estado não perturbado  $|r\rangle$ , e assim sucessivamente. Por exemplo, se todos os osciladores estiverem no estado fundamental, teremos

$$|r\rangle = |0, 0, \dots, 0\rangle \quad (2.110)$$

O número total de estados considerados depende do número de modos normais de vibração do sistema e de quantos níveis de energia para cada modo normal estamos considerando. Neste trabalho, impomos um limite para o número total de estados, tal que  $r_1 + r_2 + \dots + r_n \leq 3$ . Isto implica que estamos incluindo todos os estados não perturbados que contribuem no método PT até primeira ordem geral (elétrica + mecânica) de perturbação [52-54, 56].

Para obtermos os coeficientes que aparecem na equação (2.108) devemos construir a matriz Hamiltoniano total  $H$  na base  $\{|r\rangle\}$  e depois diagonalizá-la. Para a parte não perturbada  $H_0$  os elementos de matriz são dados por

$$\langle r|H_0|s\rangle = \sum_a \omega_a \left( r_a + \frac{1}{2} \right) \delta_{rs}, \quad (2.111)$$

em que o somatório é feito sobre os modos normais de vibração e  $\omega_a$  representa a frequência de vibração do modo normal  $a$ . Note que esta parte da matriz Hamiltoniano é diagonal, ou seja, os seus elementos são nulos se os estados  $|r\rangle$  e  $|s\rangle$  não são iguais.

No caso do Hamiltoniano perturbativo  $H'$ , temos a seguinte expressão para os elementos de matriz

$$\langle r|H'|s\rangle = \frac{1}{6} \sum_{a,b,c} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} \langle r|Q_a Q_b Q_c|s\rangle. \quad (2.112)$$

Neste caso precisamos considerar três situações distintas: 1)  $a = b = c$ ; 2)  $a \neq b = c$ ; e 3)

$a \neq b \neq c$ . Veremos agora cada uma separadamente. Para  $a = b = c$ , temos

$$\langle r|H'|s \rangle = \frac{1}{6} \sum_a \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^3} \langle r_a|Q_a^3|s_a \rangle \prod_{i \neq a} \delta_{r_i, s_i}. \quad (2.113)$$

Quando  $a \neq b = c$ , podemos escrever

$$\langle r|H'|s \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b^2} \langle r_a|Q_a|s_a \rangle \langle r_b|Q_b^2|s_b \rangle \prod_{i \neq a,b} \delta_{r_i, s_i} \quad (2.114)$$

onde o fator de multiplicação é  $\frac{1}{2}$  porque consideramos as permutações  $abb$ ,  $bab$  e  $baa$ . Finalmente, na situação em que  $a \neq b \neq c$ , escrevemos

$$\langle r|H'|s \rangle = \frac{1}{6} \sum_{a,b,c} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} \langle r_a|Q_a|s_a \rangle \langle r_b|Q_b|s_b \rangle \langle r_c|Q_c|s_c \rangle \prod_{i \neq a,b,c} \delta_{r_i, s_i} \quad (2.115)$$

onde a notação  $\langle r_a|Q_a|s_a \rangle$  indica um elemento de matriz entre estados de um único oscilador harmônico ( $r_a$  indica a função do oscilador harmônico correspondente ao modo  $a$  que está no estado quântico dado pelo número  $r_a$ ). Para construirmos a matriz Hamiltoniano precisamos calcular as derivadas terceiras da energia em relação aos modos normais e calcular elementos de matriz da forma que aparecem nas equações (2.113), (2.114) e (2.115). Esses elementos de matriz podem ser encontrados em livros de Mecânica Quântica [61, 81].

Se diagonalizarmos a matriz representativa do Hamiltoniano total  $H$ , obtemos a matriz diagonal  $\mathbf{E}$ , cujos elementos são as energias vibracionais, e a matriz que produz a diagonalização  $\mathbf{C}$ , cujas colunas contêm os coeficientes de expansão dos estados vibracionais. Portanto,

$$\mathbf{C}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E}. \quad (2.116)$$

Os dados que obtemos com essas matrizes são utilizados para calcular as segundas hiperpolarizabilidades vibracionais através das equações (2.86) até (2.89), que necessitam do cálculo de elementos de matriz do tipo

$$\langle u|p|\nu \rangle = \sum_{r,s} c_{u_0 r} c_{\nu_0 s} \langle r|p|s \rangle, \quad (2.117)$$

onde

$$\langle r|p|s \rangle = p^{eq} + \sum_a \frac{\partial p}{\partial Q_a} \langle r|Q_a|s \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b} \langle r|Q_a Q_b|s \rangle. \quad (2.118)$$

Neste trabalho consideramos termos até primeira ordem na anarmonicidade elétrica (até derivadas segundas), o que facilita a comparação dos resultados obtidos através do método Variacional com aqueles obtidos por meio do método Perturbativo de Bishop e

Kirtman, também considerado até primeira ordem [50, 78].

Faremos agora uma comparação entre os métodos PT e VAR. Embora o método PT forneça bons resultados, ele usa a premissa de que a série perturbativa é convergente. Geralmente, conforme podemos constatar pelas equações (2.87)-(2.89), isso é válido quando os elementos de matriz do Hamiltoniano perturbado são pequenos quando comparados com as diferenças de energia dos estados não perturbados em relação ao estado fundamental. Logo, este método não fornecerá resultados confiáveis para os casos onde as anarmonicidades são grandes ou que existam modos normais de vibração com frequências muito baixas. O método variacional não apresenta este problema. Uma vez que as anarmonicidades são levadas em conta nas funções de onda e nas frequências vibracionais por terem sido obtidas de um Hamiltoniano perturbado, junto ao fato de que os coeficientes da expansão da função de onda perturbada apresentarem valores otimizados, caso o conjunto de funções base empregado fosse completo e a perturbação  $H'$  exata, o método variacional daria a solução exata, independente de quão anarmônico o sistema seja ou da diferença de energia entre estados não perturbados. Neste trabalho, como o número de estados utilizado é tal que  $r_1 + r_2 + \dots + r_n \leq 3$ , o que implica em considerar as funções de onda que contribuem no método PT, o método variacional fornece a solução exata para este conjunto. Por este motivo, esta metodologia será utilizada como referência para avaliar o desempenho do método PT no capítulo que se segue.

Os sistemas estudados neste trabalho foram os clusters  $\text{Al}_2\text{P}_2$  (de simetria  $D_{2h}$ ),  $\text{Al}_3\text{P}_3$  (de simetria  $D_{3h}$ ),  $\text{Al}_4\text{P}_4$  (de simetria  $T_d$ ),  $\text{Al}_6\text{P}_6$  (de simetria  $D_{3d}$ ) e  $\text{Al}_9\text{P}_9$  (de simetria  $C_{3h}$ ). O capítulo está dividido em três seções. Na primeira apresentaremos os resultados obtidos via método perturbativo para as correções vibracionais da segunda hiperpolarizabilidade de cada cluster e apresentaremos uma discussão, baseada em Teoria de Grupos, sobre quais modos apresentam contribuições nulas para os termos  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$ . Na segunda seção faremos uma comparação entre os resultados obtidos pelos métodos PT e VAR e entre os termos da correção vibracional e os valores eletrônicos ( $\gamma^{el}$ ). Na terceira seção mostraremos os resultados dinâmicos para as correções vibracionais relacionados aos processos óticos não lineares IDRI, dc-K e dc-SHG.

O primeiro passo para calcular as correções vibracionais consiste em obter a geometria de equilíbrio otimizada para cada cluster. Nós otimizamos as geometrias usando o método MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ. Feito isso, calculamos as frequências vibracionais harmônicas no mesmo nível e com a mesma base. Esses cálculos também fornecem as coordenadas normais de vibração na forma de um vetor generalizado que contém as componentes cartesianas dos deslocamentos de todos os núcleos, usadas para calcular as derivadas. Finalmente, fizemos cálculos dos momentos de dipolo ( $\mu$ ), polarizabilidades ( $\alpha$ ) e primeiras hiperpolarizabilidades ( $\beta$ ), também no nível MP2 com a base aug-cc-pVDZ. Todas as etapas mencionadas foram realizadas utilizando o programa GAUSSIAN 09 [82]. Os cálculos de  $\mu$  e  $\alpha$  foram feitos analiticamente e os cálculos de  $\beta$  foram realizados através da opção *cubic* do GAUSSIAN. Esta opção consiste em efetuar uma diferenciação numérica da polarizabilidade em relação ao campo elétrico para obter a primeira hiperpolarizabilidade. Para o cálculo das derivadas utilizamos as equações (2.100)-(2.104). Feito isso, fizemos cálculos para as correções *pv* de  $\gamma$  através dos métodos PT e VAR.

### 3.1 Correções vibracionais pelo método PT

Faremos nossa análise seguindo a ordem de tamanho dos sistemas, começando então pelo  $\text{Al}_2\text{P}_2$ . Na Figura 3.1 encontram-se representações dos sistemas estudados neste trabalho, na geometria de equilíbrio otimizada. Dentre esses sistemas, o  $\text{Al}_2\text{P}_2$  é o único que não apresenta frequências degeneradas porque pertence ao grupo pontual  $D_{2h}$  que possui apenas representações unidimensionais. A degenerescência depende da dimensão da representação. Representações tridimensionais correspondem a degenerescências triplas, bidimensionais a degenerescências duplas e unidimensionais a modos não degenerados. Representações chamadas  $T$  são tridimensionais,  $E$  bidimensionais e  $A$  e  $B$  unidimensionais.

Na Tabela 3.1 estão exibidas as contribuições de cada modo para os termos  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$  da correção  $pv$  para  $\gamma$ . Os modos estão enumerados em ordem crescente de frequência. O modo que fornece a maior contribuição para o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  é o modo 5, correspondendo a 64% de seu valor total. Para  $[\mu\beta]^{0,0}$ , o modo 1 é o que mais contribui, com 67% deste termo.

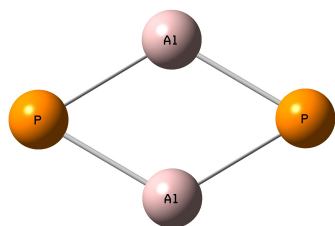
**Tabela 3.1:** Correção  $pv$  estática para a segunda hiperpolarizabilidade do cluster  $\text{Al}_2\text{P}_2$  calculada pelo método PT no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ (em a.u.).

Modos	Simetria	Frequência ( $cm^{-1}$ )	$[\alpha^2]^{0,0}$	$[\mu\beta]^{0,0}$
1	$B_{3u}$	156	0	14670
2	$B_{3g}$	293	512	0
3	$B_{2u}$	305	0	-143
4	$A_g$	357	8402	0
5	$A_g$	487	15601	0
6	$B_{1u}$	490	0	7320
Total			24515	21847

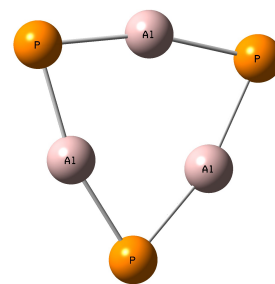
Podemos observar que os termos  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$  possuem modos que dão contribuições nulas. Estes modos podem ser identificados previamente usando Teoria de Grupos [57-61]. Consideremos, por exemplo, o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$ . Na aproximação em que a função de onda vibracional é um produto de funções de oscilador harmônico (seções 2.1, 2.3 e 2.4), o elemento de matriz  $\langle 0_0 | \alpha_{xy} | u_0 \rangle$  que aparece na equação (2.87) será nulo, exceto se  $u_0$  for do tipo  $|1,0,0,0,0,0\rangle$ ,  $|0,1,0,0,0,0\rangle$ ,  $|0,0,1,0,0,0\rangle$ ,  $\dots$ , ou seja, todos os modos, com exceção de um, estejam no estado fundamental. Por exemplo, supondo que o modo 3 é o modo excitado, podemos separar as integrais como

$$\langle 0,0,0,0,0,0 | \alpha_{xy} | 0,0,1,0,0,0 \rangle = \langle 0|0\rangle \langle 0|0\rangle \langle 0 | \alpha_{xy} | 1 \rangle \langle 0|0\rangle \langle 0|0\rangle \langle 0|0\rangle \quad (3.1)$$

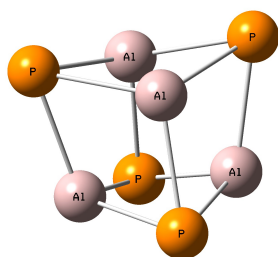
Como  $\langle 0|0\rangle = 1$  para cada modo, o nosso interesse se volta para  $\langle 0 | \alpha_{xy} | 1 \rangle$ . O estado



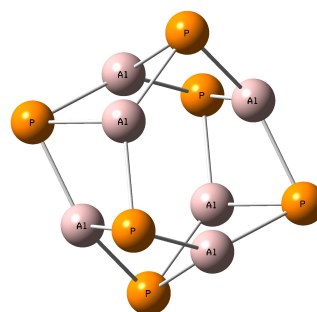
a) Cluster  $Al_2P_2-D_{2h}$



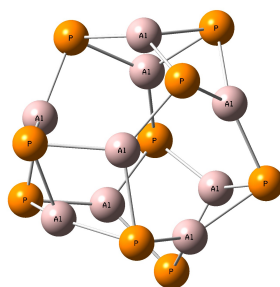
b) Cluster  $Al_3P_3-D_{3h}$



c) Cluster  $Al_4P_4-T_d$



d) Cluster  $Al_6P_6-D_{3d}$



e) Cluster  $Al_9P_9-C_{3h}$

**Figura 3.1:** Representação esquemática dos clusters  $Al_nP_n$  ( $n = 2, 3, 4, 6$  e  $9$ ).

fundamental sempre pertence à representação irredutível totalmente simétrica, logo, a integral só não será nula se o produto da representação irredutível de  $\alpha_{xy}$  pela representação

irreduzível do modo 3 for a representação totalmente simétrica. Isto ocorre se  $xy$  aparecer na tabela de caracteres do grupo pontual  $D_{2h}$  (Tabela 3.2, na linha correspondente à representação irreduzível do modo 3, que é  $B_{2u}$ ). De modo geral, o modo  $m$  somente dará contribuição não nula se pelo menos uma das componentes de  $\alpha$  pertencer à representação irreduzível desse modo. No exemplo que estamos analisando, nenhuma componente de  $\alpha$  pertence à representação  $B_{2u}$ , portanto o modo 3 dá contribuição nula para o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$ .

**Tabela 3.2:** Tabela de caracteres do grupo  $D_{2h}$ .

$D_{2h}$	<b>E</b>	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	<b>i</b>	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2; y^2; z^2$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	$xz$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	$yz$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		$z$
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		$x$
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1		$y$

Para o caso do  $Al_2P_2$ , podemos concluir que: o modo 2 fornece contribuição não nula porque possui simetria  $B_{3g}$  e  $yz$  pertence a essa representação; os modos 4 e 5 possuem simetria  $A_g$ , e dão contribuições não nulas porque  $x^2$ ,  $y^2$  e  $z^2$  pertencem a essa representação; os modos 1, 3 e 6, de simetrias  $B_{3u}$ ,  $B_{2u}$  e  $B_{1u}$ , respectivamente, dão contribuições nulas porque nenhuma componente de  $\alpha$  pertence às suas representações.

Podemos estender a ideia para o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$ . O modo  $m$  fornece contribuição não nula se pelo menos uma componente de  $\mu$  ( $\beta$  se transforma de maneira similar a  $\mu$ ) pertencer à representação desse modo. Para o  $Al_2P_2$  podemos concluir que: o modo 1, que possui simetria  $B_{3u}$ , dá contribuição não nula porque  $y$  pertence a essa representação; o modo 3 dá contribuição não nula porque tem simetria  $B_{2u}$  e  $x$  pertence a essa representação; o modo 6, que possui simetria  $B_{1u}$ , dá contribuição não nula porque  $z$  pertence a essa representação; os demais modos dão contribuições nulas porque nenhuma componente de  $\mu$  pertence a suas representações. Pode-se notar que um modo dá contribuição não nula para  $[\alpha^2]^{0,0}$  quando é Raman ativo e dá contribuição não nula para  $[\mu\beta]^{0,0}$  quando é ativo no infravermelho [57-61].

Os resultados da correção vibracional para o cluster  $Al_3P_3$  podem ser vistos na Tabela 3.3. O modo que representa a parcela mais significativa do valor de  $[\alpha]^{0,0}$  é o modo 9, que não possui degenerescência, sendo equivalente a 73% do valor total deste termo. O modo 3 contribui com 90% do termo  $[\mu\beta]^{0,0}$ ; devemos destacar que este modo é o que fornece a maior contribuição percentual dentre os clusters que estudamos neste trabalho. Os modos

**Tabela 3.3:** Correção  $pv$  estática para a segunda hiperpolarizabilidade do cluster  $\text{Al}_3\text{P}_3$  calculada pelo método PT no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ (em a.u.).

Modos	Simetria	Frequência ( $cm^{-1}$ )	$[\alpha^2]^{0,0}$	$[\mu\beta]^{0,0}$
(1, 2)	$E''$	100	45	0
3	$A_2''$	147	0	13910
(4, 5)	$E'$	208	1208	164
(6, 7)	$E'$	323	1460	1111
8	$A_1'$	336	3883	0
9	$A_1'$	371	25581	0
10	$A_2'$	513	0	0
(11, 12)	$E'$	604	45	-488
Total			34980	15484

não degenerados representam 84% do valor total de  $[\alpha]^{0,0}$ . Para o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$  o único modo não degenerado que contribui é o modo 3.

Estendendo a análise que fizemos no caso do cluster  $\text{Al}_2\text{P}_2$ , podemos notar, analisando as Tabelas 3.3 e 3.4, que os modos degenerados 1 e 2 apresentam contribuições não nulas para o termo  $[\alpha]^{0,0}$  pois  $xy$  e  $yz$  pertencem à representação irredutível de sua simetria, que é  $E''$ . Ao contrário do caso anterior, o modo 3, de simetria  $A_2''$ , não contribui para este termo por não possuir nenhuma componente de  $\alpha$  em sua representação. No caso dos pares de modos degenerados (4, 5), (6, 7) e (11, 12) existe contribuição para o termo  $[\alpha]^{0,0}$  pois a simetria desses modos ( $E'$ ) apresenta mais de uma componentes de  $\alpha$ . Os modos 8 e 9, de simetria  $A_1'$ , contribuem para este termo pelo mesmo motivo. O modo 10, semelhantemente ao modo 3, não contribui porque não possui em sua representação componentes de  $\alpha$ .

Em relação ao termo  $[\mu\beta]^{0,0}$ , observamos que a representação irredutível da simetria  $E''$  não apresenta componentes de  $\mu$ , bem como das simetrias  $A_1'$  e  $A_2'$ ; por este motivo, os modos (1, 2), 8, 9 e 10 não contribuem para este termo. Para os modos 3, (4, 5), (6, 7) e (11, 12) as contribuições são não nulas porque existem componentes de  $\mu$  nas representações de suas respectivas simetrias:  $A_2''$  para o modo 3 e  $E'$  para os demais modos. Observamos também que, pelo fato da simetria  $E'$  apresentar componentes tanto para  $\alpha$  quanto para  $\mu$ , os modos (4, 5), (6, 7) e (11, 12) dão contribuições não nulas para ambos os termos; ao contrário disso, o modo 10 não contribui para nenhum dos dois termos.

Na Tabela 3.5 apresentamos os resultados da correção  $pv$  para  $\gamma$  para o cluster  $\text{Al}_4\text{P}_4$  calculados via método PT. O cluster  $\text{Al}_4\text{P}_4$  possui uma característica notável que é o seu elevado grau de simetria. Isto se reflete na quantidade de frequências degeneradas que este aglomerado apresenta. Ele possui duas degenerescências duplas, quatro triplas e tem apenas duas frequências não degeneradas.

O modo 15 é o que fornece a maior contribuição para o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  do  $\text{Al}_4\text{P}_4$ , cor-

**Tabela 3.4:** Tabela de caracteres do grupo  $D_{3h}$ .

$D_{3h}$	<b>E</b>	<b>2C<sub>3</sub></b>	<b>3C<sub>2</sub></b>	$\sigma_h$	<b>2S<sub>3</sub></b>	<b>3σ<sub>v</sub></b>	
$A'_1$	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2; z^2$
$A'_2$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$ $(x^2 - y^2, xy)$
$A''_1$	1	1	1	-1	-1	-1	
$A''_2$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$ $(xz, yz)$

**Tabela 3.5:** Correção  $pv$  estática para a segunda hiperpolarizabilidade do cluster  $Al_4P_4$  calculada pelo método PT no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ (em a.u.).

Modos	Simetria	Frequência ( $cm^{-1}$ )	$[\alpha^2]^{0,0}$	$[\mu\beta]^{0,0}$
(1, 2)	$E$	192	958	0
(3, 4, 5)	$T_2$	238	4661	-202
(6, 7, 8)	$T_1$	287	0	0
(9, 10, 11)	$T_2$	311	409	5091
(12, 13)	$E$	327	1516	0
14	$A_1$	342	5179	0
15	$A_1$	405	29105	0
(16, 17, 18)	$T_2$	460	754	2375
Total			56704	21792

respondendo a 51% de seu valor total. Percebemos que os modos degenerados têm contribuições mais modestas em comparação às dos modos não degenerados, sendo que a contribuição dos modos não degenerados corresponde a 60% do valor do termo  $[\alpha^2]^{0,0}$ . Para o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$  os modos que contribuem são apenas os modos de degenerescência tripla. Note que metade dos modos fornece contribuição nula para este termo.

Comparando a Tabela 3.6 com a Tabela 3.5 observamos que a Teoria de Grupos nos antecipa que apenas os modos triplamente degenerados (6, 7, 8), de simetria  $T_1$ , dão contribuição nula para o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$ ; os demais modos, que pertencem às simetrias  $A_1$ ,  $E$  e  $T_2$ , contribuem para este termo. Com relação ao termo  $[\mu\beta]^{0,0}$ , apenas os modos triplamente degenerados (3, 4, 5), (9, 10, 11) e (16, 17, 18) contribuem para este termo pois possuem simetria  $T_2$ , a única representação irreduzível deste sistema que apresenta componentes para  $\mu$ . Dentro os modos que contribuíram para o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$ , a maior parcela, 70%, é fornecida pelos modos (9, 10, 11).

O cluster  $Al_6P_6$  é menos simétrico que o  $Al_4P_4$ , mas apresenta degenerescências duplas. No total temos 10 frequências com degenerescências duplas. Podemos observar pela Tabela 3.7 que, à semelhança do cluster anterior, os modos não degenerados contribuem mais para o termo  $[\alpha]^{0,0}$ , correspondendo a 56% do valor deste termo. O modo que fornece maior contribuição também é um modo não degenerado, modo 21, correspondendo a 25% do valor do termo  $[\alpha]^{0,0}$ .

**Tabela 3.6:** Tabela de caracteres do grupo  $T_d$ .

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$E$	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$ <span style="margin-left: 100px;"><math>(xy, xz, yz)</math></span>

**Tabela 3.7:** Correção  $pv$  estática para a segunda hiperpolarizabilidade do cluster  $Al_6P_6$  calculada no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ (em a.u.).

Modos	Simetria	Frequência ( $cm^{-1}$ )	$[\alpha^2]^{0,0}$	$[\mu\beta]^{0,0}$
(1, 2)	$E_g$	122	12818	0
(3, 4)	$E_u$	123	0	899
5	$A_{1g}$	182	1672	0
6	$A_{2u}$	201	0	4171
7	$A_{1u}$	210	0	0
(8, 9)	$E_g$	219	5631	0
10	$A_{2u}$	250	0	2504
11	$A_{1g}$	257	13545	0
(12, 13)	$E_u$	263	0	2075
(14, 15)	$E_g$	284	58	0
(16, 17)	$E_u$	311	0	-182
(18, 19)	$E_u$	335	0	2583
20	$A_{1g}$	336	12589	0
21	$A_{1g}$	362	23017	0
(22, 23)	$E_g$	367	414	0
24	$A_{2u}$	432	0	4214
25	$A_{2g}$	433	0	0
26	$A_{1u}$	461	0	0
(27, 28)	$E_g$	504	930	0
(29, 30)	$E_u$	514	0	2182
Total			90523	26001

O modo 24 contribui com 16% do valor de  $[\mu\beta]^{0,0}$ , sendo o que deu a maior contribuição para este termo. Neste caso, as contribuições são mais distribuídas entre os modos, sendo que os modos degenerados contribuem com 58% do valor total. 17 modos apresentam contribuições nulas para este termo.

Pela Tabela 3.8 observamos que as contribuições não nulas para o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  ocorrem apenas para os modos que apresentam simetria  $A_{1g}$  (modos 5, 11, 20 e 21) e  $E_g$  (modos (1, 2), (8, 9), (14, 15), (22, 23) e (27, 28)). Os modos que contribuem para o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$  são apenas aqueles de simetria  $A_{2u}$  (modos 6, 10 e 24) e  $E_u$  (modos (3, 4), (12, 13), (16, 17), (18, 19) e (29, 30)). Podemos perceber também que existem casos em que o modo não contribui para nenhum dos termos em destaque, isso ocorre nos casos de simetria  $A_{1u}$  (modos 7 e 26) e  $A_{2g}$  (modo 25).

**Tabela 3.8:** Tabela de caracteres do grupo  $D_{3d}$ .

$D_{3d}$	<b>E</b>	<b>2C<sub>3</sub></b>	<b>2C'<sub>2</sub></b>	<b>i</b>	<b>2S<sub>6</sub></b>	<b>3σ<sub>d</sub></b>	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2; z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$
$E_g$	2	-1	0	2	-1	0	$(R_x, R_y)$ $(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0	$(x, y)$

O cluster  $Al_9P_9$  é o maior sistema estudado neste trabalho. Por ser um sistema relativamente grande (possui um total de 252 elétrons), tratá-lo com métodos *ab initio* exige uma demanda computacional considerável. Conforme foi discutido anteriormente, a Teoria de Grupos permite determinar previamente quais os modos normais que contribuem para os valores dos termos que estamos enfatizando. Com essa ideia, neste sistema em específico, utilizamos este recurso com intuito de reduzir significativamente o custo computacional nos cálculos de estrutura eletrônica. Nos outros casos havíamos calculado todos os termos e usado Teoria de Grupos para explicar as contribuições nulas. No caso do  $Al_9P_9$ , usamos Teoria de Grupos para evitar cálculos desnecessários.

De acordo com a equação (2.96), para obtermos o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  precisamos das derivadas de cada componente de  $\alpha$  em relação aos modos normais. Estas derivadas podem ser obtidas utilizando a equação (2.100), que exige que se saiba os valores da componente da polarizabilidade em geometrias deslocadas. Mais precisamente, para obtermos o valor total da contribuição de cada modo normal devemos calcular as componentes de  $\alpha$  deslocando a geometria em dois sentidos (positivo e negativo da coordenada normal fornecida pelo programa GAUSSIAN). Ou seja, se tivermos  $N$  modos, devemos efetuar  $2N$  cálculos de polarizabilidade. O processo para obtermos o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$  é semelhante: conforme a equação (2.97), é necessário conhecer as derivadas das componentes do momento de

dipolo ( $\mu$ ) e da primeira hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ), que podem ser calculadas da mesma forma.

O programa GAUSSIAN 09 oferece duas opções para o cálculo das componentes do momento de dipolo e das (hiper)polarizabilidades. A primeira é a opção *polar*, que efetua os cálculos de forma analítica e fornece como resultado as componentes de  $\mu$  e de  $\alpha$ . A outra é a opção *cubic*, que além de obter os dados da opção *polar* também calcula as componentes de  $\beta$  por diferenciação numérica das componentes de  $\alpha$  em relação ao campo, o que torna a última opção muito mais dispendiosa em relação à primeira. Para se ter uma ideia, cada um de nossos cálculos polar para o  $\text{Al}_9\text{P}_9$  demoraram em torno de 30 horas enquanto que cada cálculo cubic feito na mesma máquina demorou aproximadamente 180 horas. Por isso, para diminuirmos o custo computacional seria interessante saber quais modos contribuem para os termos  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$  e com isso evitar o máximo possível a opção *cubic*. Como o cluster  $\text{Al}_9\text{P}_9$  pertence ao grupo pontual  $C_{3h}$ , utilizamos a Tabela 3.9 e a simetria de cada modo para determinarmos previamente para quais modos seria necessário utilizar a opção *cubic*. A Tabela 3.9 nos mostra que apenas os modos que possuem simetrias  $E'$  e  $A''$  contribuem para o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$ , ou em outras palavras, precisamos calcular as componentes de  $\beta$ , e por consequência utilizar a opção *cubic* do programa GAUSSIAN 09, somente para modos com essas simetrias. As propriedades elétricas dos demais modos, que pertencem às simetrias  $A'$  e  $E''$ , foram calculadas utilizando a forma analítica, menos onerosa computacionalmente.

**Tabela 3.9:** Tabela de caracteres do grupo  $C_{3h}$ .

$C_{3h}$	<b>E</b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>3</sub><sup>2</sup></b>	<b><math>\sigma_h</math></b>	<b>S<sub>3</sub></b>	<b>S<sub>3</sub><sup>5</sup></b>		$\epsilon = \exp(2\pi/3)$
$A'$	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2; z^2$
$E'$ {	1	$\epsilon$	$\epsilon^*$	1	$\epsilon$	$\epsilon^*$	$(x, y)$	$x^2 - y^2, xy$
	1	$\epsilon^*$	$\epsilon$	1	$\epsilon^*$	$\epsilon$	$(x, y)$	$x^2 - y^2, xy$
$A''$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$	
$E''$ {	1	$\epsilon$	$\epsilon^*$	-1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
	1	$\epsilon^*$	$\epsilon$	-1	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

Além da estratégia computacional descrita, usamos o fato dos modos degenerados apresentarem contribuições idênticas para os termos  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$ . Portanto, calculamos apenas as contribuições de um dos modos e multiplicamos por dois. Note que os modos 43 e 44 possuem frequências iguais mas simetrias diferentes. A degenerescência entre eles é acidental. Neste caso os dois modos foram tratados separadamente. Os resultados obtidos mostram que o modo 43 contribui apenas para o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  e o modo 44 apenas para o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$ , como podemos ver pela Tabela 3.10 e de acordo com a Tabela 3.9.

**Tabela 3.10:** Correção  $pv$  estática para a segunda hiperpolarizabilidade do cluster  $\text{Al}_9\text{P}_9$  calculada no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ (em a.u.).

Modos	Simetria	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	$[\alpha^2]^{0,0}$	$[\mu\beta]^{0,0}$
(1, 2)	$E''$	98	10633	0
(3, 4)	$E'$	103	12400	45
5	$A'$	119	15628	0
6	$A''$	124	0	1381
(7, 8)	$E'$	126	4436	686
(9, 10)	$E''$	139	3018	0
11	$A'$	170	1097	0
(12, 13)	$E''$	197	1976	0
(14, 15)	$E'$	198	241	1273
16	$A''$	200	0	1558
17	$A'$	209	7409	0
18	$A''$	218	0	2657
19	$A'$	249	25575	0
(20, 21)	$E'$	261	282	1355
(22, 23)	$E'$	277	211	2416
24	$A''$	279	0	78
25	$A'$	289	3493	0
(26, 27)	$E''$	312	5	0
(28, 29)	$E'$	323	45	502
30	$A'$	324	20354	0
31	$A'$	339	8713	0
(32, 33)	$E'$	353	77	728
34	$A''$	369	0	762
(35, 36)	$E''$	373	91	0
37	$A'$	441	1435	0
(38, 39)	$E''$	450	1	0
(40, 41)	$E'$	461	559	3316
42	$A''$	490	0	1943
43	$A'$	502	2702	0
44	$A''$	502	0	1475
(45, 46)	$E''$	521	423	0
(47, 48)	$E'$	534	308	4134
Total			155818	38765

Os resultados para a segunda hiperpolarizabilidade vibracional do cluster  $\text{Al}_9\text{P}_9$  podem ser vistos na Tabela 3.10. Este sistema também apresenta muitos casos de degenerescência

(dezesseis no total). A análise dos sistemas anteriores mostrou que, nos casos em que ocorrem degenerescências, os modos que mais contribuem para o valor total do termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  são os não degenerados. Este sistema confirma este fato, sendo que os modos não degenerados contribuem com 55% do valor total deste termo. Dentre os modos não degenerados está o que apresenta a maior contribuição percentual para este termo, o modo 19, cuja contribuição total corresponde a 16% do valor do termo  $[\alpha^2]^{0,0}$ . Em relação ao termo  $[\mu\beta]^{0,0}$ , observa-se que os modos degenerados são os que mais contribuem, com um valor equivalente a 75% deste termo. A maior contribuição percentual ocorre no caso dos modos (47, 48) que contribuem cada um com 11% do valor do termo  $[\mu\beta]^{0,0}$ .

## 3.2 Comparação entre os resultados obtidos pelos métodos PT e VAR e comparação com os valores eletrônicos

Na tabela 3.11 estão listados os resultados obtidos para os termos principais da correção  $pv$  para os clusters estudados aqui:  $\text{Al}_2\text{P}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{P}_3$  e  $\text{Al}_4\text{P}_4$ , pelos métodos PT e VAR;  $\text{Al}_6\text{P}_6$  e  $\text{Al}_9\text{P}_9$ , pelo método PT. Fizemos os cálculos das correções para os clusters maiores apenas pelo método PT devido à dificuldade computacional que o método variacional exigiria para sistemas deste tamanho, mas mostraremos nesta seção que isto não implica em grande prejuízo para o trabalho porque o método PT se mostrou suficiente para obter correções vibracionais para os termos principais,  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$ . Nesta tabela apresentamos o termo  $[\mu^2\alpha]^{1,0}$ , obtido pelo método PT, e o termo  $[\mu^2\alpha]$ , calculado através do método VAR. Para compararmos os desempenhos dos dois métodos, a rigor, deveríamos comparar o termo  $[\mu^2\alpha]$  com a soma  $[\mu^2\alpha]^{1,0} + [\mu^2\alpha]^{0,1}$  (equação 2.95), mas os resultados obtidos para o termo  $[\mu^2\alpha]^{0,1}$  foram desprezíveis para os três clusters para os quais calculamos esse termo. Nesse caso podemos comparar diretamente o termo  $[\mu^2\alpha]$  (obtido via método variacional) com o termo  $[\mu^2\alpha]^{1,0}$  (obtido através do método PT). A mesma consideração foi feita em um trabalho recente [56]. Em geral, o termo  $[\mu^2\alpha]$  vai a zero mais rapidamente quando a frequência cresce do que os termos  $[\alpha^2]$  e  $[\mu\beta]$ , por isso ele é considerado menos importante, mesmo que tenha valores estáticos significativos.

Os termos  $[\alpha^2]$  (calculados pelo método VAR) dos clusters  $\text{Al}_2\text{P}_2$  e  $\text{Al}_3\text{P}_3$  divergem em apenas 2% dos termos correspondentes  $[\alpha^2]^{0,0}$  (calculados pelo método PT). No caso do cluster  $\text{Al}_4\text{P}_4$ , tivemos os resultados mais próximos, sendo a diferença dos resultados obtidos pelos dois métodos é de apenas 1%. Em relação aos termos  $[\mu\beta]^{0,0}$  (calculado pelo método PT) e  $[\mu\beta]$  (obtido via método VAR), os clusters  $\text{Al}_2\text{P}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{P}_3$  e  $\text{Al}_4\text{P}_4$  apresentaram diferenças insignificantes. Resumindo, podemos notar que as diferenças entre os termos  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$  e os respectivos termos obtidos pelo método VAR foram mínimas. Com isso, podemos concluir que o método PT é adequado para descrever

**Tabela 3.11:** Contribuições eletrônicas para os clusters  $\text{Al}_2\text{P}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{P}_3$ ,  $\text{Al}_4\text{P}_4$ ,  $\text{Al}_6\text{P}_6$  e  $\text{Al}_9\text{P}_9$  (calculadas pelo método de Campo Finito) e correções  $pv$  para as segundas hiperpolarizabilidades para os clusters  $\text{Al}_2\text{P}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{P}_3$  e  $\text{Al}_4\text{P}_4$  (calculadas pelos métodos PT e VAR) e  $\text{Al}_6\text{P}_6$  e  $\text{Al}_9\text{P}_9$  (calculadas só pelo método PT). Todas as propriedades foram calculadas no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ. Os valores eletrônicos são da referência [20].

	$\gamma^{el}$	PT			VAR		
		$[\alpha^2]^{0,0}$	$[\mu\beta]^{0,0}$	$[\mu^2\alpha]^{1,0}$	$[\alpha^2]$	$[\mu\beta]$	$[\mu^2\alpha]$
$\text{Al}_2\text{P}_2$	88100	24515	21847	6605	24941	21785	5891
$\text{Al}_3\text{P}_3$	87400	34980	15484	15738	35715	15481	12235
$\text{Al}_4\text{P}_4$	148700	56704	21792	9044	56605	21785	5297
$\text{Al}_6\text{P}_6$	173000	90523	26001	-	-	-	-
$\text{Al}_9\text{P}_9$	235400	155818	38765	-	-	-	-

estes termos. Podemos observar pelas equações (2.96) e (2.97) que, para calcular os termos  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$  pelo método PT é preciso conhecer as derivadas das propriedades elétricas; já para obtermos estes termos pelo método VAR é necessário o conhecimento das derivadas terças da energia, implicando em um maior custo computacional neste caso. Desta forma, como os resultados obtidos pelas duas metodologias foram praticamente os mesmos, é mais vantajoso do ponto de vista computacional utilizar o método PT ao invés do método VAR para calcular esses termos.

O método PT não apresentou o mesmo desempenho na obtenção do termo  $[\mu^2\alpha]$ , uma vez que a menor divergência entre os termos  $[\mu^2\alpha]^{1,0}$  (obtido pelo método PT) e  $[\mu^2\alpha]$  (obtido pelo método VAR), que ocorre no caso do cluster  $\text{Al}_2\text{P}_2$ , é de 9%. Para o cluster  $\text{Al}_3\text{P}_3$  o termo  $[\mu^2\alpha]^{1,0}$  (calculado via método PT) é 22% maior que o termo correspondente obtido pelo método VAR. O cluster  $\text{Al}_4\text{P}_4$  apresenta a maior discrepância para esses termos: o resultado obtido via método PT é 71% maior que o obtido pelo método VAR. Como as diferenças entre os resultados obtidos pelos métodos PT e VAR para o termo  $[\mu^2\alpha]$  são significativas, podemos concluir que para calcularmos a contribuição desse termo seria importante usar o método VAR. Contudo, como  $[\mu^2\alpha]$  geralmente apresenta resultados menores do que  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$ , e tende a zero mais rapidamente quando a frequência aumenta, é razoável incluir somente os dois termos harmônicos nos cálculos para os cluster maiores, pois assim diminuímos grandemente o custo computacional.

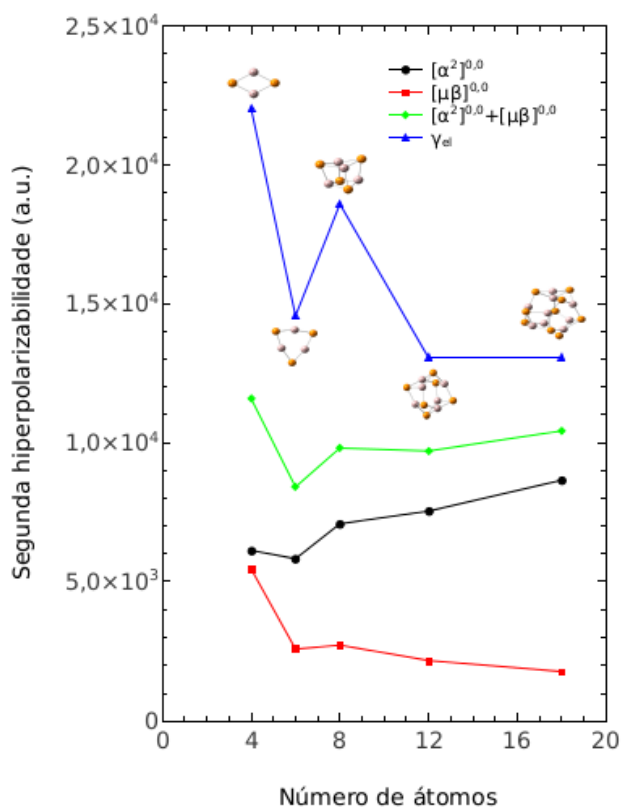
Como os resultados obtidos através dos métodos PT e VAR foram praticamente os mesmos nos casos dos termos  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$ , faremos uma comparação entre os valores desses termos com os resultados obtidos para as contribuições eletrônicas ( $\gamma^{el}$ ) levando em conta apenas os resultados obtidos via método PT. Faremos comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos com os resultados eletrônicos somente para o termo  $[\mu^2\alpha]$ .

No caso do cluster  $\text{Al}_2\text{P}_2$ , os termos  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$  contribuem para a correção vibracional de  $\gamma$  com valores que correspondem a 28% e 25% do valor eletrônico, respectivamente. Já para o cluster  $\text{Al}_3\text{P}_3$  observamos que o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  corresponde a 40% de  $\gamma^{el}$ , enquanto

que  $[\mu\beta]^{0,0}$  equivale a 18%. O cluster  $\text{Al}_4\text{P}_4$  apresenta resultados para os termos  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$  percentualmente próximos aos do cluster anterior: as contribuições foram de 38% e 15% do resultado eletrônico, respectivamente. Para os sistemas maiores as correções vibracionais apresentam os maiores percentuais em relação aos valores eletrônicos. O cluster  $\text{Al}_6\text{P}_6$  fornece contribuições de 52% para  $[\alpha^2]^{0,0}$  e 15% para  $[\mu\beta]^{0,0}$ . E por fim, o maior sistema que estudamos fornece a maior contribuição percentual: o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  corresponde a 66% de  $\gamma^{el}$  e o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$  equivale a 16% do valor eletrônico para o  $\text{Al}_9\text{P}_9$ .

O termo  $[\mu^2\alpha]$  do cluster  $\text{Al}_2\text{P}_2$  contribui com menos de 8% do valor de  $\gamma^{el}$ , independente do método de cálculo (PT ou VAR). Em relação a este termo, o cluster  $\text{Al}_3\text{P}_3$  também é o que fornece resultados percentualmente mais significativos, contribuindo com o equivalente a 18% de  $\gamma^{el}$  via método PT e 14% pelo método VAR. O termo  $[\mu^2\alpha]$  do cluster  $\text{Al}_4\text{P}_4$ , à semelhança do  $\text{Al}_2\text{P}_2$ , contribui com um baixo valor percentual: apenas 6% da segunda hiperpolarizabilidade eletrônica pelo método PT e 4% pelo método VAR.

Na Figura 3.2 apresentamos um gráfico contendo os valores por átomo da contribuição eletrônica ( $\gamma^{el}$ ), dos termos  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$  e da soma  $[\alpha^2]^{0,0} + [\mu\beta]^{0,0}$  em função do número de átomos. Fizemos a opção de apresentar a soma  $[\alpha^2]^{0,0} + [\mu\beta]^{0,0}$  e não  $[\alpha^2]^{0,0} + [\mu\beta]^{0,0} + [\mu^2\alpha]^{1,0}$  porque só temos resultados para  $[\mu^2\alpha]$  para os três sistemas menores. Os resultados exibidos mostram que há uma tendência de convergência dos valores das correções vibracionais por átomo similar à apresentada pelos valores eletrônicos por átomo. Podemos perceber isso pelas diferenças percentuais das somas  $[\alpha^2]^{0,0} + [\mu\beta]^{0,0}$ : do cluster  $\text{Al}_2\text{P}_2$  para o  $\text{Al}_3\text{P}_3$  a diferença obtida é de 27%, do  $\text{Al}_3\text{P}_3$  para o  $\text{Al}_4\text{P}_4$  de 17%, do  $\text{Al}_4\text{P}_4$  para o  $\text{Al}_6\text{P}_6$  de apenas 1% e do  $\text{Al}_6\text{P}_6$  para o  $\text{Al}_9\text{P}_9$  de 10%. As respectivas diferenças percentuais para os resultados eletrônicos são 34%, 21%, 30% e aproximadamente 0. Percebemos menores diferenças percentuais para as correções vibracionais, exceto para os dois sistemas maiores. Notamos que os valores por átomo do termo  $[\mu\beta]^{0,0}$  apresentam uma diminuição um pouco mais acentuada entre os sistemas que possuem 4 e 6 átomos; em seguida os resultados vão diminuindo um pouco a medida que o tamanho dos sistemas aumenta até  $N = 18$ . Ao mesmo tempo, os valores por átomo do termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  ficam praticamente constantes entre os dois clusters menores e aumentam um pouco a medida que  $N$  cresce até o sistema com 18 átomos. Por consequência, a soma destes termos apresenta uma tendência de convergência semelhante à eletrônica a medida que  $N$  cresce. Notamos também pela Tabela 3.11 e pela Figura 3.2 que para o maior valor de  $N$  a contribuição vibracional total corresponde a 83% da contribuição eletrônica.



**Figura 3.2:** Valores por átomo da contribuição eletrônica ( $\gamma^{el}$ ) e das correções vibracionais para a segunda hiperpolarizabilidade dos clusters  $Al_nP_n$  ( $n = 2, 3, 4, 6, 9$ ) em função do número de átomos. Os valores eletrônicos são da referência [20].

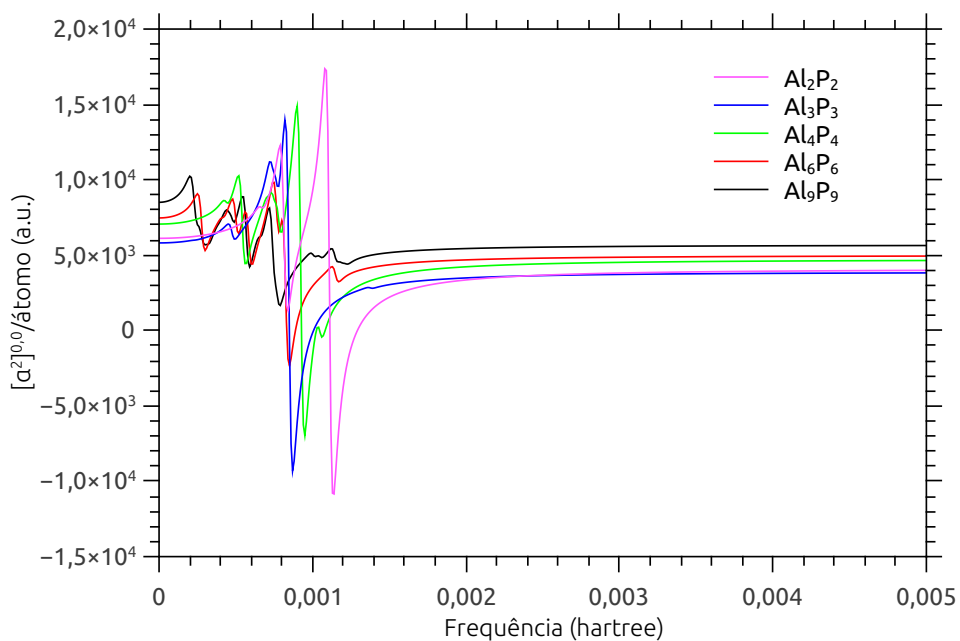
### 3.3 Correções vibracionais dinâmicas

Apresentaremos agora nossos resultados para as correções vibracionais dinâmicas para as segundas hiperpolarizabilidades dos clusters  $Al_nP_n$  relacionadas aos seguintes fenômenos óticos não lineares: IDRI e dc-Kerr, para o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$ , e dc-SHG e dc-Kerr, para o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$ . Estes processos foram escolhidos porque, como veremos adiante, convergem para valores não nulos quando  $\omega \rightarrow \infty$ . Com intuito de se obter o comportamento físico adequado dos tempos de vida finitos dos estados excitados e para evitar que os valores da segunda hiperpolarizabilidade tendam a infinito quando  $\omega$  assume frequências dos modos de vibração, nós introduzimos nos denominadores das equações (2.96) e (2.97) um fator fenomenológico sob a forma  $\omega \rightarrow \omega - i\Gamma_n$ , onde  $\Gamma_n$  é o tempo de vida do  $n$ -ésimo estado excitado [56, 83-85]. Por simplicidade, adotamos o valor  $\Gamma = 2 \times 10^{-4}$  hartree para todos os estados excitados de todos os sistemas estudados. Este valor foi escolhido para amortecer os picos sem alterar de forma significativa os valores da segunda hiperpolarizabilidade longe deles. Esta escolha se mostrou eficaz em outros estudos [56, 83-85]. Geralmente, em trabalhos na literatura desta área, as frequências são escritas em unidades de energia,

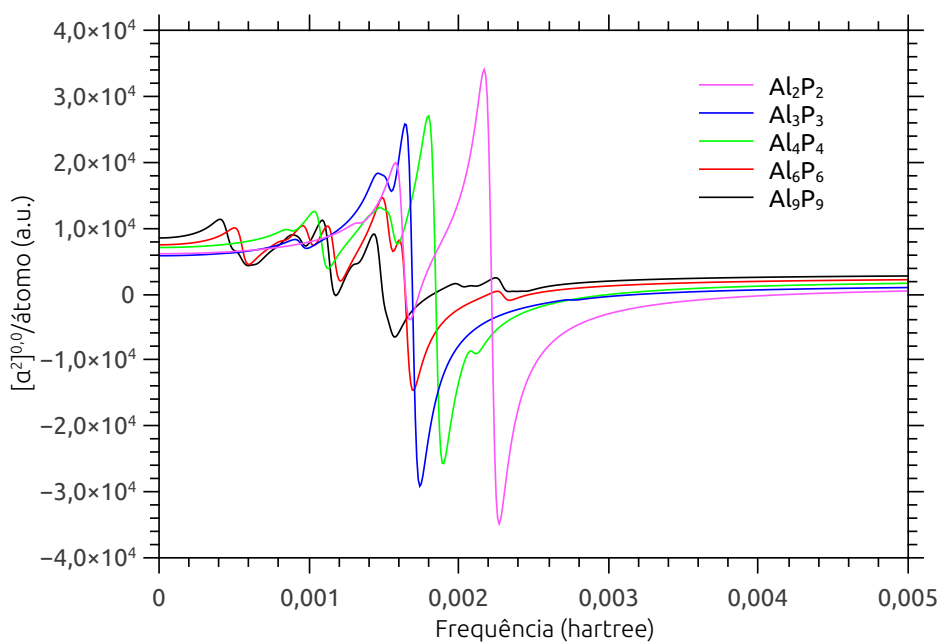
em especial o hartree. Mais precisamente, as frequências que estarão cotadas nos nossos resultados são na verdade  $\hbar\omega$  e não simplesmente  $\omega$ . Para esclarecer melhor, os limites da região do visível,  $\lambda = 700$  nm e  $\lambda = 350$  nm, correspondem a  $\omega = 0,065$  hartree e  $\omega = 0,130$  hartree, respectivamente.

Na Figura 3.3 apresentamos os resultados dinâmicos para o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  por átomo para os clusters  $Al_nP_n$  referentes aos processos IDRI e dc-K. Para IDRI podemos ver que a curva associada ao cluster  $Al_2P_2$  apresenta o pico principal ao redor de 0,0011 hartree. Notamos pela Tabela 3.1 que o modo vibracional que fornece a maior contribuição para este sistema é o modo 5, que possui frequência em torno de 0,0022 hartree (1 hartree =  $219.474,63$   $cm^{-1}$ ), o dobro da frequência associada ao pico principal. Observa-se também que a frequência do modo que fornece a segunda maior contribuição para o cluster  $Al_2P_2$  (modo 4) é aproximadamente 0,0016 hartree, enquanto que o segundo maior pico para o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  está em torno de  $\omega = 0,0008$  hartree. Análise semelhante se aplica para o caso do cluster  $Al_3P_3$ . De modo geral, as frequências dos modos que mais contribuem para as correções vibracionais estáticas estão associadas aos picos das correções vibracionais dinâmicas. Para  $[\alpha^2]^{0,0}$  podemos perceber isso mais claramente através da equação (2.96) notando que quando a soma de duas frequências que aparecem no denominador se aproxima das frequências dos modos que contribuem para as correções vibracionais estáticas obtemos os picos para este termo. Em especial, para o processo IDRI ( $\omega_i = \omega$ ,  $\omega_j = \omega_k = \omega$  e  $\omega_l = -\omega$ ), é fácil perceber que a propriedade assume os valores máximos quando  $\omega \approx \omega_a/2$ . Para o  $Al_6P_6$ , por exemplo, os três maiores picos ocorrem para  $\omega = 0,0003, 0,0006$  e  $0,0008$  hartree e estão associados às frequências dos modos (1, 2), 11 e 21, respectivamente, cujas frequências são aproximadamente duas vezes as frequências desses picos. Notamos ainda que existe uma tendência de que sistemas com mais modos tenham mais picos. Além disso, os picos desses sistemas são menos acentuados. Isto se relaciona ao comportamento apresentado no caso vibracional estático, onde percebemos que nos sistemas maiores as contribuições ficaram mais distribuídas entre os modos. Analisando o processo IDRI percebemos que, a medida que a frequência aumenta, os valores para todos os sistemas tendem a convergir. Quando a frequência é muito grande os resultados convergem para  $2/3$  do valor estático. Isso pode ser entendido por meio da equação 2.96. Vamos considerar uma componente de  $[\alpha^2]^{0,0}$  qualquer. Podemos ver que desta equação existem 24 termos não nulos (provenientes das 24 permutações dos índices  $i, j, k$  e  $l$ ) quando  $\omega = 0$ . Contudo, quando  $\omega \rightarrow \infty$ , somente as permutações onde a soma das duas frequências do denominador é nula fornecem resultados não nulos. Das 24 combinações possíveis, isto ocorre em 16, levando à razão de  $2/3$  do valor estático (lembre-se que a frequência de saída,  $\omega_i$ , carrega o sinal negativo nas permutações).

Para alguns processos, o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  apresenta resultados que convergem para zero quando  $\omega \rightarrow \infty$ . Por exemplo, para dc-SHG ( $\omega_i = 2\omega$ ,  $\omega_j = \omega_k = \omega$ ,  $\omega_l = 0$ ) a soma de duas das quatro frequências nunca se anula. Portanto, os resultados convergem para um



a) IDRI



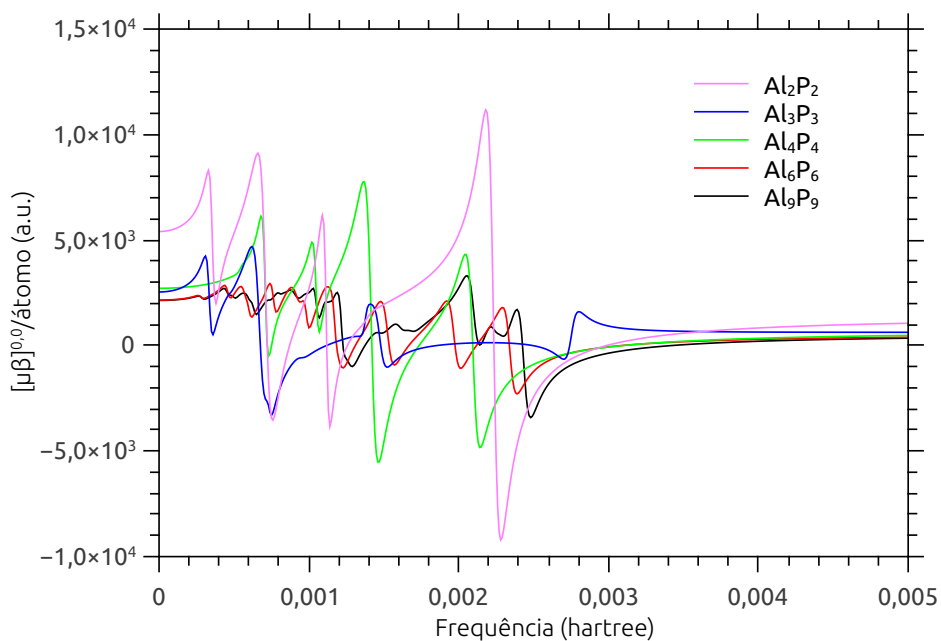
b) dc-K

**Figura 3.3:** Correção pv por átomo para a segunda hiperpolarizabilidade dinâmica, referente aos fenômenos óticos não lineares índice de refração dependente da intensidade (IDRI) e dc-Kerr (dc-K), para os clusters  $Al_nP_n$  ( $n = 2, 3, 4, 6, 9$ ).

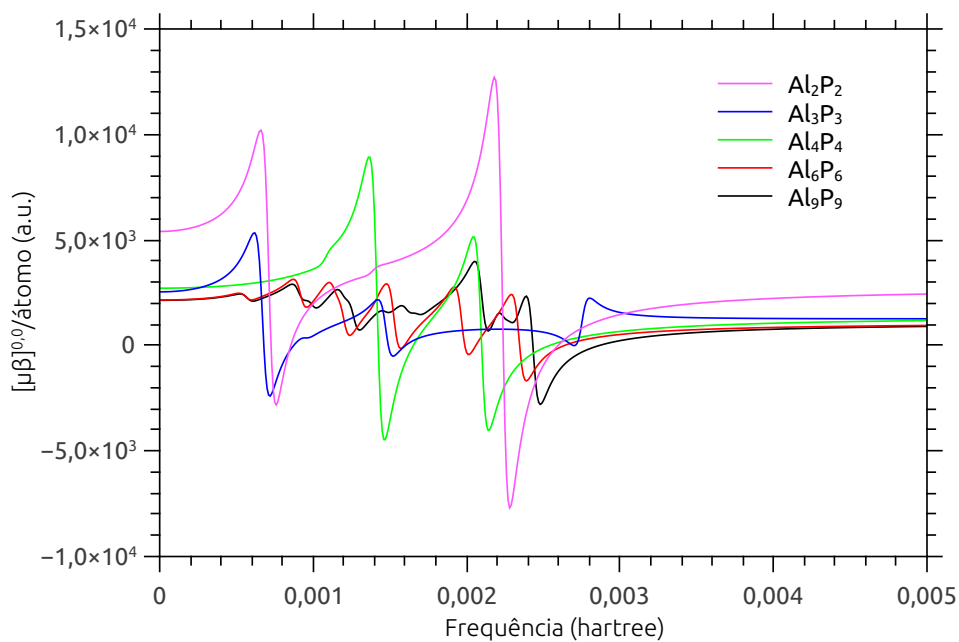
valor nulo quando  $\omega \rightarrow \infty$ . O mesmo argumento se aplicaria por exemplo para a geração de terceiro harmônico (THG), relacionada com  $\gamma(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ . Como para esse processo todos os termos vão a zero quando  $\omega$  tende para infinito, não consideramos esse processo aqui. Por este motivo apresentamos resultados dinâmicos para o termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  somente para IDRI e dc-K.

Para dc-K ( $\omega_i = \omega$ ,  $\omega_j = \omega$ ,  $\omega_k = \omega_l = 0$ ), as relações entre as frequências dos modos que contribuem para  $\gamma$  estático e os picos de  $\gamma$  dinâmico podem ser entendidas de forma semelhante ao que foi discutido para o processo IDRI. Como a soma de duas frequências só pode dar zero ou  $\omega$ , podemos concluir que os picos de  $[\alpha^2]^{0,0}$  por átomo ocorrerão para as frequências em que  $\omega \approx \omega_a$ . No caso dos clusters  $\text{Al}_2\text{P}_2$  e  $\text{Al}_3\text{P}_3$ , é observado que, para cada sistema, o pico mais acentuado está relacionado à frequência do modo dominante e a frequência do modo que fornece a segunda maior contribuição para  $[\alpha^2]^{0,0}$  estático está associada ao segundo pico principal. Para o cluster  $\text{Al}_9\text{P}_9$  os três picos principais estão situados em torno de 0,0011, 0,0014 e 0,00040 hartree. Eles estão relacionados aos modos 19, 30 e aos modos degenerados (1, 2) que dão grandes contribuições para  $[\alpha^2]^{0,0}$  estático e cujas frequências são próximas desses valores.

Na figura 3.4 estão reportados os resultados dinâmicos para o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$  por átomo associados aos processos óticos dc-SHG e dc-K. O processo dc-SHG é o que apresenta a maior quantidade de picos dos fenômenos óticos não lineares considerados neste trabalho. Os picos ocorrem para os casos onde  $\omega \approx \omega_a$  e  $\omega \approx \omega_a/2$ . Portanto, espera-se que para cada sistema o número de picos seja o dobro do número modos que contribuem para o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$  estático. Entretanto, os resultados aparentemente não refletem esse fato. Por exemplo, para o  $\text{Al}_2\text{P}_2$  podemos perceber que o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$  possui contribuições provenientes apenas dos modos 1, 3 e 6 (veja Tabela 3.1). Logo, espera-se que existam seis picos: três para os casos em que  $\omega \approx \omega_a$  e três para  $\omega \approx \omega_a/2$ . Contudo, os resultados dinâmicos apresentam quatro picos, ao invés de seis. Isso acontece porque a contribuição do modo 3 é muito pequena em comparação com as contribuições dos modos 1 e 6. Portanto, esse modo pouco contribui para os picos. Além disso, há picos que se superpõem. Podemos notar que o cluster  $\text{Al}_2\text{P}_2$  apresenta o primeiro pico em torno de  $\omega = 0,0003$  hartree, que é aproximadamente  $\omega_1/2$ . O segundo pico, que está situado próximo de 0,0007 hartree, relaciona-se com  $\omega_1$ , sendo que  $\omega_1 \approx \omega_3/2$  (os picos se superpõem). O terceiro pico, ao redor de 0,0011 hartree, está associada a  $\omega_6/2$ , enquanto que o quarto pico, em torno de  $\omega \approx 0,0022$  hartree, é próximo de  $\omega_6$ . Semelhantemente, para o cluster  $\text{Al}_3\text{P}_3$ , deveriam haver oito picos, uma vez que existem 4 modos que contribuem para o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$  para este sistema (Tabela 3.3). Mas na verdade ocorrem apenas quatro. Podemos entender porque isso acontece. O primeiro pico se relaciona com  $\omega_3/2$ . O segundo está em torno de  $\omega_3$  e se superpõe com  $\omega_{(6,7)}/2$ . Percebemos um pequeno nó em torno de  $\omega = 0,0010$  hartree, associado à frequência dos modos degenerados (4, 5), que fornecem uma contribuição muito pequena. O terceiro pico está situado em torno



a) dc-SHG



b) dc-K

**Figura 3.4:** Correção pv por átomo para a segunda hiperpolarizabilidade dinâmica, referente aos fenômenos óticos não lineares geração do segundo harmônico dc (dc-SHG) e dc-Kerr (dc-K), para os clusters  $Al_nP_n$  ( $n = 2, 3, 4, 6, 9$ ).

de  $\omega_{(6,7)}$  e se superpõe com  $\omega_{(11,12)}/2$ . Por fim, o quarto pico ocorre próximo de  $\omega_{(11,12)}$ . Esta análise pode ser estendida para os demais sistemas, mas como eles possuem uma quantidade de picos considerável, utilizamos apenas os clusters menores como exemplo. Para o processo dc-SHG é importante perceber que quando a frequência tende a infinito os resultados convergem para 1/4 do valor estático. Podemos explicar este fato através da equação 2.97. Considerando  $\omega = 0$ , ocorrem 24 combinações possíveis dos índices  $i, j, k$ , e  $l$  para os quais os resultados não são nulos. Para  $\omega \rightarrow \infty$ , haverá apenas 6 termos não nulos que ocorrem quando a frequência que aparece no denominador da equação 2.97 é zero, levando o valor do termo  $[\mu\beta]^{0,0}$  a 1/4 do respectivo valor estático. Assim como ocorre com os valores dinâmicos do termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  relativos ao processo dc-SHG, os resultados do termo  $[\mu\beta]^{0,0}$  relacionados ao processo IDRI convergem para um valor nulo quando  $\omega \rightarrow \infty$ , porque para este processo nenhuma das quatro frequências de campo é nula.

Por fim, analisamos o processo dc-K associado ao termo  $[\mu\beta]^{0,0}$ . Este processo é o único que fornece resultados não nulos quando  $\omega$  vai a infinito para os dois termos de  $\gamma$  que enfatizamos neste trabalho. Para  $[\mu\beta]^{0,0}$  em específico, 12 das 24 permutações possíveis dos índices  $i, j, k$ , e  $l$  fornecem resultados não nulos quando  $\omega \rightarrow \infty$ , de forma que este termo converge para metade do valor estático. Este processo apresenta uma quantidade de picos menor em relação ao dc-SHG. O cluster  $Al_2P_2$ , por exemplo, apresenta apenas dois picos. É porque para dc-K os picos ocorrem apenas para  $\omega \approx \omega_a$ . O primeiro e segundo picos estão próximos de frequências iguais a  $\omega_1$  e  $\omega_6$ , respectivamente. Existe um terceiro pico associado a  $\omega_3$  (na verdade um nó quase imperceptível) que é muito pequeno porque a contribuição desse modo é muito menor do que as contribuições dos modos 1 e 6. Para o cluster  $Al_3P_3$  aplica-se a mesma análise feita para o processo dc-SHG, exceto que não ocorre o pico próximo de  $\omega_3/2$ . O cluster  $Al_4P_4$  apresenta dois picos, embora possua três modos que contribuem para o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$ . O primeiro pico está próximo de  $\omega_{(9,10,11)}$  e o segundo em torno de  $\omega_{(16,17,18)}$ . Os modos degenerados (3, 4, 5) fornecem uma pequena contribuição. Percebemos uma elevação sutil em torno da frequência desses modos, refletindo suas pequenas contribuições.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentadas as contribuições vibracionais para as segundas hiperpolarizabilidades estática de clusters  $\text{Al}_n\text{P}_n$  ( $n = 2, 3, 4, 6, 9$ ). Os cálculos foram realizados no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ por meio do método perturbativo desenvolvido por Bishop e Kirtman e por uma metodologia variacional desenvolvida no nosso grupo de pesquisa. Os resultados obtidos mostram que as correções vibracionais representam um percentual relevante do valor eletrônico para cada sistema. As correções vibracionais para as segundas hiperpolarizabilidades correspondem a 53%, 58%, 53%, 67% e 83% dos respectivos valores eletrônicos para  $\text{Al}_2\text{P}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{P}_3$ ,  $\text{Al}_4\text{P}_4$ ,  $\text{Al}_6\text{P}_6$  e  $\text{Al}_9\text{P}_9$ . Ou seja, as correções possuem a mesma ordem de grandeza das contribuições eletrônicas, e portanto não podem ser desprezadas.

Os resultados também mostram que o método PT é suficiente para obtermos os termos mais importantes,  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$ , para as correções vibracionais para clusters de alumínio e fósforo, o que ocorre porque as anarmonicidades desses sistemas são baixas. O método PT mostrou limitações em determinar o termo  $[\mu^2\alpha]$ , que divergiu consideravelmente do respectivo valor obtido pelo método VAR, mostrando que este método seria mais adequado para este caso. Contudo, este termo possui valores menores e tende a zero mais rapidamente do que os dois primeiros quando a frequência aumenta. Por esse motivo, realizamos os cálculos dos clusters maiores utilizando apenas o método PT e só incluindo os termos  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$ . Além disso, provavelmente não teríamos recursos computacionais disponíveis para levar avante cálculos para os clusters maiores pelo método VAR que requerem uma enorme quantidade de cálculos para computar derivadas terceiras da energia.

O termo  $[\alpha^2]^{0,0}$  por átomo apresenta valores praticamente constantes entre os sistemas que possuem 4 e 6 átomos e que em seguida vão aumentando um pouco a medida que o tamanho dos sistemas cresce até  $N = 18$ ; ao contrário disso, o termo  $[\mu\beta]^{0,0}$  por átomo apresenta pequenas diminuições nos seus valores até o sistema que possui 18 átomos, sendo que a mais acentuada ocorre entre os dois sistemas menores. Conseqüentemente, a

soma destes termos apresenta uma tendência de convergência semelhante à exibida para o valor eletrônico por átomo. Contudo, é razoável que as correções vibracionais por átomo não tenham convergido por completo, uma vez que os sistemas apresentam números de modos de vibração, configurações geométricas e simetrias bem distintos um dos outros, sendo a segunda hiperpolarizabilidade vibracional mais sensível a mudanças nestes fatores do que a eletrônica.

Foram apresentados os resultados dinâmicos para  $\gamma$  associados aos processos IDRI, dc-SHG e dc-K para frequências variando de 0 a 0,005 hartree. Os clusters que tinham mais modos normais de vibração tiveram resultados com mais picos. Esses picos são menos acentuados em relação aos de sistemas com menos modos, isto se relaciona ao fato das contribuições dos modos não ficarem muito concentradas em poucos modos nos sistemas maiores. As frequências dos modos que apresentaram contribuição para os termos  $[\alpha^2]^{0,0}$  e  $[\mu\beta]^{0,0}$  estáticos se relacionaram com os picos dos valores dinâmicos desses termos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Shi *et al*, Science **288**, 119 (2000).
- [2] C. Zhang *et al*, Chemistry of Materials **13**, 3043 (2001).
- [3] M. Lee *et al*, Science **298**, 1401 (2002).
- [4] J. Luo *et al*, Macromolecules **37**, 248 (2004).
- [5] S. Sen e S. Chakrabarti, Physical Review B **74**, 205435 (2006).
- [6] T. Helgaker *et al*, Chemical Reviews **112**, 543 (2012).
- [7] J. A. Becker, Angewandte Chemie **36**, 1390 (1997).
- [8] S. Schlecht, Chemical Physics Letters **247**, 315 (1995).
- [9] R. Schäfer e J. A. Becker, Physical Review B **54**, 10296 (1996).
- [10] I. Vasiliev *et al*, Physical Review Letters **78**, 4805 (1997).
- [11] P. Karamanis, G. Maroulis e C. Pouchan, Journal of Chemical Physics **124**, 071101 (2006).
- [12] R. L. Johnston. *Atomic and Molecular Clusters*. Taylor and Francis (2002).
- [13] M. G. Papadopoulos, H. Reis e A. Avramopoulos, Journal of Chemical Physics **109**, 18822 (2005).

- [14] P. P. Korambath e S. P. Karna, *Journal of Chemical Physics* **104**, 4801 (2000).
- [15] A. Costales, A. Kandalam, R. Franco e R. Pandey, *Journal of Chemical Physics* **106**, 1940 (2002).
- [16] G. Maroulis e C. Pouchan, *Journal of Chemical Physics* **107**, 10686 (2003).
- [17] Y. Z. Lan *et al*, *Journal of Chemical Physics* **124**, 094302 (2006).
- [18] G. Maroulis, P. Karamanis e C. Pouchan, *Journal of Chemical Physics* **126**, 154316 (2007).
- [19] P. Karamanis, D. Xenides e J. Leszczynski, *Chemical Physics Letters* **457**, 137 (2008).
- [20] P. Karamanis e J. Leszczynski, *Journal of Chemical Physics* **128**, 154323 (2008).
- [21] B. F. Levine, *Physical Review Letters* **22**, 787 (1969).
- [22] X.C. Long *et al*, *Applied Physics Letters* **67**, 1349 (1995).
- [23] J. Chen *et al*, *Applied Physics Letters* **66**, 1129 (1995).
- [24] J. Zhao *et al*, *Chemical Physics Letters* **29**, 443 (2007).
- [25] A. Costales *et al*, *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 1940 (2002).
- [26] A. Tomasulo e M.V. Ramakrishna, *The Journal of Physical Chemistry* **105**, 10449 (1996).
- [27] M.A. Al-Laham, G.W. Trucks e K. Raghavachari, *The Journal of Physical Chemistry* **96**, 1137 (1992).
- [28] M.A. Al-Laham e K. Raghavachari, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 8770 (1993).
- [29] Y. Qu e X. Bian, *Journal of Computational Chemistry* **206**, 226 (2004).

- [30] K. Raghavachari e C.M. Rohlfing, *The Journal of Physical Chemistry* **89**, 2219 (1988).
- [31] K.M. Ho *et al*, *Nature* **392**, 582 (1998).
- [32] Z.Y. Lu, C.Z. Wang e K.M. Ho, *Physical Review B* **61**, 2329 (2000).
- [33] J.L. Wang *et al*, *Chemical Physics Letters* **341**, 529 (2001).
- [34] S. Yoo *et al*, *Journal of the American Chemical Society* **126**, 13845 (2004).
- [35] S. Yoo e X.C. Zeng, *The Journal of Physical Chemistry* **123**, 164303 (2005).
- [36] S. N. Kanna e P. Jena, *Physical Review Letters* **69**, 1664 (1992).
- [37] B. K. Rao, S. N. Khanna e P. Jena, *Physical Review B* **51**, 13705 (1995).
- [38] B. Kirtman, B. Champagne e J. M. Andre, *Journal of Chemical Physics* **104**, 4125 (1996).
- [39] B. Champagne e B. Kirtman, *Chemical Physics Letters* **245**, 213 (1999)
- [40] V. E. Ingamells, M. G. Papadopoulos e S. G. Raptis, *Chemical Physics Letters* **307**, 484 (1999).
- [41] B. Champagne *et al*, *Journal of Chemical Physics* **112**, 1011 (2000).
- [42] U. Eckart *et al*, *Journal of Chemical Physics* **114**, 735 (2001).
- [43] A. Avramopoulos e M. G. Papadopoulos, *Molecular Physics* **100**, 821 (2002).
- [44] H. Reis, M. G. Papadopoulos e A. Avramopoulos, *Journal of Physical Chemistry A* **107**, 3907 (2003).
- [45] R. Pessoa, M. A. Castro, O. A. V. Amaral e T. L. Fonseca, *Chemical Physics* **306**, 281 (2004).
- [46] R. Pessoa, M. A. Castro, O. A. V. Amaral e T. L. Fonseca, *Chemical Physics* **412**, 16 (2005).

- [47] O. Loboda *et al*, Journal of Physical Chemistry A **113**, 1159 (2009).
- [48] J. M. Luis *et al*, Journal of Chemical Physics **131**, 034116 (2009).
- [49] A. S. Dutra *et al*, Journal of Chemical Physics **132**, 034307 (2010).
- [50] E. S. Naves, M. A. Castro e T. L. Fonseca, Journal of Chemical Physics **134**, 054315 (2011).
- [51] E. S. Naves, M. A. Castro e T. L. Fonseca, Journal of Chemical Physics **136**, 014303 (2012).
- [52] D. M. Bishop, Journal of Chemical Physics **95**, 2646 (1991).
- [53] D. M. Bishop, Journal of Chemical Physics **97**, 5255 (1992).
- [54] D. M. Bishop, Journal of Chemical Physics **108**, 10013 (1998).
- [55] O. Silveira, M. A. Castro e T. L. Fonseca, Journal of Chemical Physics **138**, 074312 (2013).
- [56] E. S. Naves, M. A. Castro e T. L. Fonseca, Chemical Physics Letters **608**, 130 (2014).
- [57] G. M. Barrow. *Introduction to Molecular Spectroscopy*. McGRAW-Hill (1962).
- [58] L. A. Woodward. *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy*. Oxford University (1972).
- [59] I. N. Levine. *Molecular Spectroscopy*. Wiley (1975).
- [60] D. M. Bishop. *Group Theory and Chemistry*. Dover Publications (1993).
- [61] E. B. Wilson, J. C. Decius e P. C. Cross. *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. Dover (1995).
- [62] M. Born e J. R. Oppenheimer, Annalen der Physik **84**, 457 (1927).

- [63] A. Szabo e N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications (1996).
- [64] I. N. Levine. *Quantum Chemistry, 5rd Ed.* Prentice Hall (2001).
- [65] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física (2004).
- [66] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry, 2rd Ed.* Wiley (2007).
- [67] M. Cafiero e L. Adamowicz, *Physical Review Letters* **88**, 33002 (2002).
- [68] M. Cafiero e L. Adamowicz, *Physical Review Letters* **89**, 073001 (2002).
- [69] J. C. Slater, *Physics Review* **34**, 1293 (1929).
- [70] N. H. Morgon e K. Coutinho. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Livraria da Física (2007).
- [71] C. C. J. Roothaan, *New developments in molecular orbital theory*, *Reviews of Modern Physics* **23**, 69 (1951).
- [72] P. O. Löwdin, *Advances in Chemical Physics* **2**, 207 (1959).
- [73] J. E. Rice et al, *Journal of Chemical Physics* **93**, 8828 (1990).
- [74] J. E. Rice e N. C. Handy, *Journal of Chemical Physics* **94**, 4959 (1991).
- [75] P. N. Prasad e D. J. Williams. *Optical Effects in Molecules and Polymers*. Wiley (1991).
- [76] D. M. Bishop, *Advances in Quantum Chemistry* **25**, 1 (1994).
- [77] D. M. Bishop, *Advances in Chemical Physics* **104**, 1 (1998).
- [78] B. J. Orr e J. F. Ward, *Molecular Physics* **20**, 513 (1971).
- [79] S. G. Raptis, M. G. Papadopoulos e A. J. Sadlej, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**, 3393 (2000).

- [80] B. Kirtman e J.M. Luis, *International Journal of Quantum Chemistry* **111**, 839 (2011).
- [81] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloë. *Quantum mechanics*. Wiley (1977).
- [82] M. J. Frisch *et al.* *Gaussian 09 Revision A.1*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [83] P. Norman, D. M. Bishop, H. J. A. Jensen e J. Oddershede, *Journal of Chemical Physics* **123**, 194103 (2005).
- [84] O. Christiansen, J. Kongsted, M. J. Paterson e J. M. Luis, *Journal of Chemical Physics* **125**, 214309 (2006).
- [85] M. B. Hansen, O. Christiansen e C. Hättig, *Journal of Chemical Physics* **131**, 154101 (2009).