

Orlando José Silveira Júnior

Correções vibracionais para as
(hiper)polarizabilidades do sal de lítio de
piridazina $\text{Li}-\text{H}_3\text{C}_4\text{N}_2$

Goiânia
2014

Orlando José Silveira Júnior

Correções vibracionais para as
(hiper)polarizabilidades do sal de lítio de
piridazina $\text{Li}-\text{H}_3\text{C}_4\text{N}_2$

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física
da Universidade Federal de Goiás como re-
quisito necessário para obtenção do título de
Mestre em Física*

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

**Goiânia
2014**

Dedico este trabalho a minha mãe Maria Galgani de Oliveira Silveira

Agradecimentos

- Ao professor Marcos Antônio de Castro pela orientação.
- Ao professor Salviano de Araújo Leão por seu apoio na parte computacional do trabalho.
- À CAPES pela concessão de bolsa de estudo.
- A todos os colegas do IF-UFG.
- À toda minha família.

| | |
|---|------------|
| Resumo | i |
| Abstract | ii |
| Siglas e Acrônimos | iii |
| Introdução | 1 |
| 1 Propriedades elétricas de moléculas | 3 |
| 2 Métodos de estrutura eletrônica | 9 |
| 2.1 Princípio Variacional | 9 |
| 2.2 Hartree-Fock | 13 |
| 2.3 Energia de correlação: O Método de Interação de configurações | 22 |
| 2.4 Teoria de perturbação de Møller-Plesset | 25 |
| 2.5 Coupled Cluster | 27 |
| 2.6 Teoria de Resposta | 30 |
| 3 Correções Vibracionais | 36 |
| 3.1 Equações para as correções vibracionais | 36 |
| 3.2 Método perturbativo de Bishop e Kirtman | 40 |
| 3.3 Procedimento variacional | 43 |
| 4 Resultados | 46 |
| 4.1 Contribuições eletrônicas | 46 |
| 4.2 Correções vibracionais | 52 |
| Conclusões | 61 |
| Bibliography | 63 |

Neste trabalho nós apresentamos resultados dinâmicos para as (hiper)polarizabilidades do sal de lítio de piridazina $\text{Li}-\text{H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ incluindo correções vibracionais. As contribuições eletrônicas foram calculadas analiticamente no nível coupled cluster com simples e duplas (CCSD) através da teoria de resposta, utilizando o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ. Os cálculos para as correções vibracionais foram realizadas utilizando teoria de perturbação Møller-Plesset em segunda ordem (MP2) via método perturbativo de Bishop e Kirtman, e também utilizando um procedimento variacional proposto aqui. Os resultados obtidos para a correção da média vibracional de ponto-zero (zpva) mostram que os dois métodos levam aos mesmos resultados, contribuindo com 2 e 6 % dos correspondentes valores eletrônicos da polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade. Os resultados obtidos mostram que, no limite estático, a correção vibracional pura para a polarizabilidade e primeira e segunda hiperpolarizabilidades são da mesma ordem de magnitude que as correspondentes contribuições eletrônicas. Comparações entre os resultados obtidos através dos dois métodos mostram que o método perturbativo não é adequado para tratar o sistema estudado, enquanto que o procedimento variacional apresentado parece ser uma boa alternativa para tratar sistemas anarmônicos.

ABSTRACT

In this work we report dynamic values for the (hyper)polarizabilities of lithium salt of pyridazine $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ including vibrational corrections. The electronic contributions were computed analytically at the single and double coupled cluster level (CCSD) through response theory, as implemented in the DALTON program, with the aug-cc-pVDZ basis set. The calculations for the vibrational corrections were carried out at the second-order Møller-Plesset level (MP2) by means of the perturbation theoretical method of Bishop and Kirtman and also using a variational approach proposed here. The results obtained for the zero-point vibrational average (zpva) corrections show that the two approaches lead practically to the same results, accounting for 2 and 6 % of the corresponding electronic contributions for polarizability and first hyperpolarizability, respectively. The results obtained show that, at the static limit, the pure vibrational corrections for the polarizability and first and second hyperpolarizabilities have the same order of magnitude of the corresponding electronic contributions. Comparisons between the results obtained through the two methods show that the perturbation theoretical method is not suitable to treat the system studied, whereas the variational methodology presented seems to be an alternative approach to treat anharmonic systems.

B3LYP: Becke, parâmetro três, Lee-Yang-Parr

CC2: Coupled cluster com alguns termos das equações de cluster da aproximação CCSD

CC3: Coupled cluster com alguns termos das equações de cluster da aproximação CCSDT

CC: Coupled cluster

CCSD(T): Triplas incluídas em CCSD de uma forma perturbativa

CCSD: Coupled cluster com simples e duplas

CCSDT: Coupled cluster com simples, duplas e triplas

CI: Interação de configurações

CID: Interação de configurações com duplas

CISD: Interação de configurações com simples e duplas

CPHF: Coupled perturbed Hartree-Fock

dc-K: dc-Kerr

dc-P: eletro-óptico Pockels

dc-SHG: Geração de segundo harmônico dc

HF: Hartree-Fock

IDRI: Índice de refração dependente da intensidade

MP2: Teoria de perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem

MP3: Teoria de perturbação de Møller-Plesset em terceira ordem

MP4: Teoria de perturbação de Møller-Plesset em quarta ordem

MP: Teoria de perturbação de Møller-Plesset

OR: Retificação óptica

PT: Método perturbativo de Bishop e Kirtman

pv: Correção vibracional pura

RHF: Hartree-Fock restrito

SCF: Solução de campo autoconsistente

SHG: Geração de segundo harmônico

THG: Geração de terceiro harmônico

UHF: Hartree-Fock não restrito

VAR: Procedimento variacional

zpva: Correção da média vibracional de ponto zero

Moléculas orgânicas litiadas têm sido apontadas como potenciais para o desenvolvimento de materiais com propriedades ópticas não-lineares, principalmente devido à grande resposta não linear dessas moléculas [1–4]. Ma *et al.* [5] mostraram que substituir um átomo de hidrogênio por um de lítio na piridazina $\text{H}_4\text{C}_4\text{N}_2$, transformando-a no sal de lítio de piridazina $\text{Li}-\text{H}_3\text{C}_4\text{N}_2$, aumenta o valor da primeira hiperpolarizabilidade (β) de 5 para 859 u.a., enquanto que a dopagem com dois átomos de sódio, formando o electride $\text{H}_4\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$, aumenta o valor dessa propriedade para $1,5 \times 10^4$ u.a.. Valores da ordem de $1,4 \times 10^6$ u.a. são encontrados quando esses dois efeitos são combinados para formar o sal de lítio electride $\text{Li}-\text{H}_3\text{C}_4\text{N}_2 \cdots \text{Na}_2$. Para a obtenção desses resultados [5] foram considerados efeitos de correlação eletrônica via teoria de perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2) e de dependência com a frequência via coupled-perturbed Hartree-Fock (CPHF) [6, 7] mas não foram considerados os efeitos de vibração da molécula que diversos trabalhos atuais, inclusive do nosso grupo de pesquisa, tem mostrado ser de bastante relevância para o cálculo de propriedades elétricas [8–16].

Neste trabalho, temos como objetivo geral investigar a importância do movimento vibracional e apresentar valores dinâmicos eletrônicos para a polarizabilidade e primeira e segunda hiperpolarizabilidades do sal de lítio de piridazina $\text{Li}-\text{H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ onde, para a última propriedade, não existe nenhum resultado na literatura. Embora o sistema mais interessante seria o sal de lítio electride, existem muitas complicações que surgem do tratamento dos modos vibracionais envolvendo as ligações muito fracas dos átomos de Na, sendo necessário melhorar o esquema variacional proposto para trabalhar com sistemas desse tipo. Por isso optamos por trabalhar com o sistema um pouco mais simples, sem os átomos de Na. A análise vibracional será feita de duas formas: utilizando um método convencional proposto por Bishop e Kirtman [17–19], que apresenta problemas quando o sistema possui um alto grau de anarmonicidade, e utilizando uma metodologia variacional desenvolvida por nós [20]. Dessa forma, uma comparação entre as duas metodologias se torna um objetivo específico do nosso trabalho.

Como contribuição adicional dessa dissertação, temos um programa em FORTRAN adaptado para trabalhar com as saídas dos programas de estrutura eletrônica GAUSSIAN [21] e DALTON [22], via editores de fluxo de texto SED e AWK que automatizam o processo de coleta e geração de dados para o cálculo das correções vibracionais. Além disso, o programa utiliza a biblioteca algébrica LAPACK, para diagonalização de matrizes, e a biblioteca OMPLIB, que permite a paralelização dos cálculos, reduzindo o tempo computacional gasto.

Para uma apresentação coerente da teoria dividimos esse trabalho em quatro capítulos. No primeiro, apresentamos a definição das propriedades elétricas de nosso interesse (polarizabilidade e hiperpolarizabilidades). No segundo capítulo, apresentamos alguns métodos de estrutura eletrônica e a teoria de resposta, que é empregada no cálculo analítico das contribuições eletrônicas para as (hiper)polarizabilidades. No terceiro capítulo, exibimos as expressões gerais para as correções vibracionais, fazendo uma breve descrição a respeito do método perturbativo e do procedimento variacional. No último capítulo, apresentamos os resultados para as contribuições eletrônicas e as correções vibracionais obtidas para as propriedades elétricas do sal de lítio de piridazina $\text{Li}-\text{H}_3\text{C}_4\text{N}_2$.

A energia de interação de uma distribuição de cargas $\rho(\mathbf{r})$ com um campo elétrico aplicado é [23]

$$U = \int \Phi(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\tau, \quad (1.1)$$

onde $\rho(\mathbf{r})d\tau$ é um elemento de carga dentro do volume $d\tau$. O potencial $\Phi(\mathbf{r})$ associado ao campo elétrico pode ser expandido em torno da origem de um sistema de coordenadas da seguinte forma:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(0) + \sum_{\alpha} r_{\alpha}\Phi_{\alpha} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} r_{\alpha}r_{\beta}\Phi_{\alpha\beta} + \frac{1}{3!} \sum_{\alpha\beta\gamma} r_{\alpha}r_{\beta}r_{\gamma}\Phi_{\alpha\beta\gamma} + \dots, \quad (1.2)$$

onde os índices $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ representam as coordenadas cartesianas x, y e z , e $\Phi_{\alpha} = \partial\Phi/\partial r_{\alpha}$, $\Phi_{\alpha\beta} = \partial^2\Phi/\partial r_{\alpha}\partial r_{\beta}$, \dots . Podemos escrever as derivadas espaciais do potencial em termos das componentes do campo elétrico e suas derivadas:

$$F_{\alpha} = -\frac{\partial\Phi}{\partial r_{\alpha}}, \quad F_{\alpha\beta} = \frac{\partial F_{\alpha}}{\partial r_{\beta}} = -\frac{\partial^2\Phi}{\partial r_{\alpha}\partial r_{\beta}}, \quad \dots. \quad (1.3)$$

Assim, o potencial (1.2) pode ser escrito como

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(0) - \sum_{\alpha} r_{\alpha}F_{\alpha} - \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} r_{\alpha}r_{\beta}F_{\alpha\beta} - \frac{1}{3!} \sum_{\alpha\beta\gamma} r_{\alpha}r_{\beta}r_{\gamma}F_{\alpha\beta\gamma} - \dots. \quad (1.4)$$

Substituindo a equação (1.4) na (1.1), nós obtemos a energia de interação em termos dos parâmetros do campo elétrico

$$U = \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\tau \right] \Phi(0) - \sum_{\alpha} \left[\int \rho(\mathbf{r}) r_{\alpha} d\tau \right] F_{\alpha} - \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} \left[\int \rho(\mathbf{r}) r_{\alpha} r_{\beta} d\tau \right] F_{\alpha\beta} - \frac{1}{3!} \sum_{\alpha\beta\gamma} \left[\int \rho(\mathbf{r}) r_{\alpha} r_{\beta} r_{\gamma} d\tau \right] F_{\alpha\beta\gamma} - \dots \quad (1.5)$$

Nesta equação, podemos identificar o primeiro termo entre colchetes com a carga total q do sistema e o segundo com a componente do momento de dipolo total $\mu_{\alpha}^{(T)}$. Para simplificar, vamos substituir os outros termos pelos tensores $Q_{\alpha\beta}^{(T)}$ e $R_{\alpha\beta\gamma}^{(T)}$. Dessa forma, a expansão da energia fica sendo

$$U = q\Phi(0) - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^{(T)} F_{\alpha} - \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}^{(T)} F_{\alpha\beta} - \frac{1}{3!} \sum_{\alpha\beta\gamma} R_{\alpha\beta\gamma}^{(T)} F_{\alpha\beta\gamma} - \dots \quad (1.6)$$

Percebemos, aqui, que os parâmetros do campo formam um conjunto de coordenadas generalizadas que descrevem a energia de interação do sistema com o campo elétrico aplicado. Como esse campo é gerado por uma distribuição externa de cargas, a equação de Laplace deve ser satisfeita, ou seja,

$$\sum_{\alpha} F_{\alpha\alpha} = 0, \quad \sum_{\alpha} F_{\beta\alpha\alpha} = 0, \quad \dots \quad (1.7)$$

Essas equações impõem relações de vínculo entre os parâmetros do campo elétrico e, conseqüentemente, fazem com que as coordenadas que descrevem a energia não sejam independentes entre si. Dessa forma, a energia de interação requer o uso de menos coordenadas para descrevê-la, já que podemos, por exemplo, eliminar F_{zz} fazendo $F_{zz} = -F_{xx} - F_{yy}$.

É conveniente remover esses vínculos entre as coordenadas introduzindo os multiplicadores a, a_{α}, \dots da seguinte forma:

$$U = q\Phi(0) - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^{(T)} F_{\alpha} - \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} \left(Q_{\alpha\beta}^{(T)} F_{\alpha\beta} + a F_{\alpha\alpha} \right) - \frac{1}{3!} \sum_{\alpha\beta\gamma} \left(R_{\alpha\beta\gamma}^{(T)} F_{\alpha\beta\gamma} + a_{\alpha} F_{\alpha\beta\beta} \right) \dots \quad (1.8)$$

Note que a e a_{α} estão multiplicados por zero, nos permitindo tomar cada um deles como um grau de liberdade a mais. Colocando os parâmetros do campo elétrico em evidência

e introduzindo algumas deltas de Kronecker, temos que

$$U = q\Phi(0) - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^{(T)} F_{\alpha} - \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} \left(Q_{\alpha\beta}^{(T)} + a\delta_{\alpha\beta} \right) F_{\alpha\beta} - \frac{1}{3!} \sum_{\alpha\beta\gamma} \left(R_{\alpha\beta\gamma}^{(T)} + a_{\alpha}\delta_{\beta\gamma} \right) F_{\alpha\beta\gamma} \cdots \quad (1.9)$$

Nesse momento, definimos um novo conjunto de tensores e escrevemos a energia como

$$U = q\Phi(0) - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^{(T)} F_{\alpha} - \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta} \Theta_{\alpha\beta}^{(T)} F_{\alpha\beta} - \frac{1}{15} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Omega_{\alpha\beta\gamma}^{(T)} F_{\alpha\beta\gamma} \cdots \quad (1.10)$$

Escolhemos, então, a e a_{α} de tal maneira que $\sum_{\alpha} \Theta_{\alpha\alpha}^{(T)} = 0$ e $\sum_{\beta} \Omega_{\alpha\beta\beta}^{(T)} = 0$. Por exemplo, para que $\sum_{\alpha} \Theta_{\alpha\alpha}^{(T)} = 0$, devemos ter

$$a = -\frac{1}{3} \left(Q_{xx}^{(T)} + Q_{yy}^{(T)} + Q_{zz}^{(T)} \right). \quad (1.11)$$

Na forma da equação (1.10) e com a condição imposta na equação (1.11), a energia continua sendo descrita pelos parâmetros do campo elétrico, mas com a característica de que todas as coordenadas são independentes entre si. Utilizando a definição de $Q_{\alpha\beta}^{(T)}$, podemos escrever as componentes do tensor $\Theta_{\alpha\beta}^{(T)}$ na forma geral:

$$\Theta_{\alpha\beta}^{(T)} = \frac{1}{2} \int (3r_{\alpha}r_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}r^2) \rho(\mathbf{r}) d\tau, \quad (1.12)$$

que é a definição do momento de quadrupolo do sistema. De forma análoga, podemos obter a seguinte expressão para $\Omega_{\alpha\beta\gamma}^{(T)}$:

$$\Omega_{\alpha\beta\gamma}^{(T)} = \frac{1}{2} \int \left[5r_{\alpha}r_{\beta}r_{\gamma} - r^2(\delta_{\alpha\beta}r_{\gamma} + \delta_{\alpha\gamma}r_{\beta} + \delta_{\beta\gamma}r_{\alpha}) \right] \rho(\mathbf{r}) d\tau, \quad (1.13)$$

que é a definição do momento de octopolo.

Os coeficientes tensoriais $\mu^{(T)}$, $\Theta^{(T)}$ e $\Omega^{(T)}$ dependem do campo elétrico pois são funções de $\rho(\mathbf{r})$, o qual depende do campo aplicado no caso geral de distribuições de carga polarizáveis. Sendo assim, é conveniente expressar a energia de interação em termos de coeficientes que dependem somente da distribuição de carga do sistema. Para introduzi-los, escrevemos a energia de interação como uma expansão em séries de Taylor do campo elétrico

$$U = \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial U}{\partial F_{\alpha}} \right)_0 F_{\alpha} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial F_{\alpha} \partial F_{\beta}} \right)_0 F_{\alpha} F_{\beta} + \frac{1}{3!} \sum_{\alpha\beta\gamma} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial F_{\alpha} \partial F_{\beta} \partial F_{\gamma}} \right)_0 F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} + \cdots, \quad (1.14)$$

onde a notação $(\)_0$ indica que as derivadas são calculadas para o campo elétrico igual a zero. Note que nessa expansão não incluímos as derivadas do campo elétrico $(F_{\alpha\beta}, F_{\alpha\beta\gamma}, \dots)$, pois pretendemos trabalhar com campos uniformes na região da distribuição de carga. Essa aproximação é justificada com base na suposição de que o campo de radiação aplicado na molécula possui comprimento de onda muito maior que as dimensões do sistema. Dessa expansão definimos o momento de dipolo e as polarizabilidades escrevendo:

$$U = - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} F_{\alpha} - \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta} F_{\alpha} F_{\beta} - \frac{1}{3!} \sum_{\alpha\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} + \frac{1}{4!} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} + \dots, \quad (1.15)$$

onde μ_{α} é o momento de dipolo permanente, $\alpha_{\alpha\beta}$ é a polarizabilidade e $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ e $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ são as primeira e segunda hiperpolarizabilidades, respectivamente.

Da equação (1.10), vemos que o momento de dipolo total é:

$$\mu_{\alpha}^{(T)} = - \frac{\partial U}{\partial F_{\alpha}}. \quad (1.16)$$

Substituindo a energia obtida na equação (1.15) em (1.16), obtemos uma expansão para a componente do momento de dipolo total $\mu_{\alpha}^{(T)}$ em termos do momento de dipolo permanente, polarizabilidade e hiperpolarizabilidades:

$$\mu_{\alpha}^{(T)} = \mu_{\alpha} + \sum_{\beta} \alpha_{\alpha\beta} F_{\beta} + \frac{1}{2!} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_{\beta} F_{\gamma} + \frac{1}{3!} \sum_{\beta\gamma\delta} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} + \dots. \quad (1.17)$$

As propriedades que aparecem na equação acima são estáticas. Este trabalho trata de propriedades dinâmicas, o que significa que o campo elétrico externo aplicado deve possuir uma dependência temporal. Para campos do tipo:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_0 + \mathbf{F}_{\omega} \cos(\omega t). \quad (1.18)$$

o momento de dipolo total é dado por [24, 25]:

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha}^{(T)} = & \mu_{\alpha} + \sum_{\beta} \alpha_{\alpha\beta}(0; 0) F_{0\beta} + \sum_{\beta} \alpha_{\alpha\beta}(-\omega; \omega) F_{\omega\beta} \cos(\omega t) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma}(0; 0, 0) F_{0\beta} F_{0\gamma} + \frac{1}{4} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma}(0; \omega, -\omega) F_{\omega\beta} F_{\omega\gamma} \\ & + \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma}(-\omega; 0, \omega) F_{0\beta} F_{\omega\gamma} \cos(\omega t) \\ & + \frac{1}{4} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma}(-2\omega; \omega, \omega) F_{\omega\beta} F_{\omega\gamma} \cos(2\omega t) + \dots, \end{aligned} \quad (1.19)$$

onde ω é a frequência do campo. Os coeficientes $\alpha(0; 0)$ e $\beta(0; 0,0)$ se referem à polarizabilidade e à primeira hiperpolarizabilidade estáticas, respectivamente. Para as propriedades dinâmicas, escrevemos $\alpha(-\omega; \omega)$ e $\beta(-\omega; \omega_1, \omega_2)$, onde a frequência com o sinal $-$ implica na frequência do campo de saída e as outras se referem às frequências dos campos de entrada. A primeira hiperpolarizabilidade pode ser relacionada com os seguintes fenômenos ópticos não-lineares [26–28]:

- $\beta(0; \omega, -\omega)$: retificação óptica (OR);
- $\beta(-\omega; 0, \omega)$: efeito eletro-óptico Pockels (dc-P);
- $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$: geração de segundo harmônico (SHG).

É possível ainda ir além na expansão (1.19) incluindo termos associados à segunda hiperpolarizabilidade dinâmica $\gamma(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$. Para essa propriedade, podemos definir [26–28]:

- $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$: geração de terceiro harmônico (THG);
- $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$: geração de segundo harmônico dc (dc-SHG);
- $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$: índice de refração dependente da intensidade (IDRI);
- $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$: efeito dc-Kerr (dc-K) .

Essas propriedades elétricas podem ser representadas em termos de suas quantidades mensuráveis, que são médias isotrópicas de suas componentes tensoriais [26–28]. A polarizabilidade média é dada por:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \alpha_{\alpha\alpha}. \quad (1.20)$$

Para a primeira hiperpolarizabilidade nós definimos:

$$\bar{\beta} = \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha} \beta_{\alpha}}{|\mu|}, \quad (1.21)$$

onde μ é o vetor momento de dipolo e

$$\beta_{\alpha} = \frac{1}{5} \sum_{\beta} \left(\beta_{\alpha\beta\beta} + \beta_{\beta\alpha\beta} + \beta_{\beta\beta\alpha} \right). \quad (1.22)$$

Para a segunda hiperpolarizabilidade nós temos

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{15} \sum_{\alpha\beta} \left(\gamma_{\alpha\alpha\beta\beta} + \gamma_{\alpha\beta\alpha\beta} + \gamma_{\alpha\beta\beta\alpha} \right) \quad (1.23)$$

para THG, dc-SHG e IDRI, e

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{10} \sum_{\alpha\beta} \left(3\gamma_{\alpha\beta\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\beta\beta\alpha} \right) \quad (1.24)$$

para dc-K.

Neste capítulo, mostramos como são definidas a polarizabilidade e primeira e segunda hiperpolarizabilidades expandindo a energia de interação de um sistema com um campo elétrico aplicado. Para calcularmos tais propriedades para átomos ou moléculas, que é o objetivo deste trabalho, devemos utilizar a mecânica quântica supondo um Hamiltoniano \mathcal{H} para o sistema atômico ou molecular e resolver a equação de Schrödinger

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = \mathcal{E}|\Psi\rangle, \quad (1.25)$$

onde $|\Psi\rangle$ é a função de onda ou autoestado do sistema e \mathcal{E} é a energia associada.

A equação de Schrödinger (1.25) possui solução exata apenas para átomos de um elétron (hidrogenóides) [29]. Para átomos mais complexos ou moléculas é necessária a utilização de métodos que fornecem soluções aproximadas. Normalmente, para moléculas, a premissa desses métodos aproximativos é a separação de Born-Oppenheimer [30], que separa o Hamiltoniano total em uma parte que trata apenas o movimento dos elétrons (eletrônico) e outra parte que trata o movimento dos núcleos (vibracional). No capítulo a seguir, vamos mostrar de maneira sucinta como funciona a separação de Born-Oppenheimer, e apresentar os principais métodos que possuem o foco na parte eletrônica do Hamiltoniano para a obtenção das soluções aproximadas da equação de Schrödinger. Essas metodologias são referenciadas nesta dissertação como métodos de estrutura eletrônica. A parte vibracional da equação de Schrödinger será tratada no capítulo 3.

Neste capítulo, mostramos como escrever os autoestados da parte eletrônica de um Hamiltoniano molecular e encontrar as respectivas energias segundo a equação de Schrödinger (1.25). Além disso, reservamos uma seção no final deste capítulo para mostrar como são calculadas as propriedades elétricas que foram assunto do capítulo 1, dentro do contexto dos métodos de estrutura eletrônica.

O capítulo foi organizado da seguinte forma: primeiramente apresentamos o princípio variacional, que é uma ferramenta muito importante para a mecânica quântica como um todo e é frequentemente utilizada nessa dissertação. Em seguida, apresentamos o método de Hartree-Fock, onde introduzimos a separação de Born-Oppenheimer. Apresentamos o método de Interação de Configurações como uma maneira de melhorar a função de onda obtida via método de Hartree-Fock e, conseqüentemente, a energia do sistema, definindo a energia de correlação. Na seqüência, apresentamos a Teoria de perturbação de Møller-Plesset [31] e o método Coupled Cluster [32]. Na última seção, discutimos sobre a Teoria de Resposta [33], utilizada para calcular propriedades elétricas estáticas e dinâmicas de moléculas.

As metodologias apresentadas nesse capítulo estão implementadas em programas muito bem estabelecidos, como por exemplo o GAUSSIAN [21] e o DALTON [22].

2.1 Princípio Variacional

O princípio variacional é uma técnica utilizado para obter soluções de problemas que envolvem equações de autovalores. Como a equação de Schrödinger independente do tempo (1.25) é uma equação de autovalores, o uso do princípio variacional se tornou muito corriqueiro na mecânica quântica. Apesar de ser aplicável a qualquer problema de autovalores, usaremos aqui uma notação associada à equação de Schrödinger.

Dado um Hamiltoniano H qualquer, deve existir um conjunto infinito de auto-estados

$\{|\Phi_\alpha\rangle\}$ e autovalores $\{\varepsilon_\alpha\}$ que satisfaçam a equação de Schrödinger

$$H|\Phi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\Phi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, \dots, \quad (2.1)$$

onde o autovalor ε_α é a energia referente ao auto-estado $|\Phi_\alpha\rangle$. Vamos supor que as energias são discretas e obedecem a seguinte ordem crescente

$$\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \quad (2.2)$$

Como H é um operador hermitiano, então os autovalores ε_α são reais e seus correspondentes autovetores são ortonormais, ou seja,

$$\langle\Phi_\beta|\Phi_\alpha\rangle = \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.3)$$

Multiplicando a equação (2.1) pela esquerda por $\langle\Phi_\beta|$, nós temos

$$\langle\Phi_\beta|H|\Phi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha\delta_{\alpha\beta}. \quad (2.4)$$

Vamos supor que os autovetores de H formam um conjunto completo

$$\sum_\alpha |\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha| = 1. \quad (2.5)$$

Portanto, qualquer função tentativa $|\varphi\rangle$ pode ser escrita como uma combinação linear dos autovetores $|\Phi_\alpha\rangle$'s

$$|\varphi\rangle = \sum_\alpha \langle\Phi_\alpha|\varphi\rangle|\Phi_\alpha\rangle \quad (2.6)$$

e também podemos escrever

$$\langle\varphi| = \sum_\alpha \langle\varphi|\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|. \quad (2.7)$$

Supondo que a função $|\varphi\rangle$ seja normalizada, ou seja, $\langle\varphi|\varphi\rangle = 1$, podemos escrever utilizando as equações (2.6) e (2.7) que

$$\begin{aligned} \langle\varphi|\varphi\rangle &= \sum_{\alpha\beta} \langle\varphi|\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta|\varphi\rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle\varphi|\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\beta|\varphi\rangle\delta_{\alpha\beta} \\ &= \sum_\alpha \langle\varphi|\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|\varphi\rangle = \sum_\alpha |\langle\Phi_\alpha|\varphi\rangle|^2 = 1. \end{aligned} \quad (2.8)$$

O valor esperado do Hamiltoniano para a função tentativa $|\varphi\rangle$ será

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle\varphi|\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|H|\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta|\varphi\rangle = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha |\langle\Phi_\alpha|\varphi\rangle|^2. \quad (2.9)$$

Como $\varepsilon_\alpha \geq \varepsilon_0$ para qualquer α , nós temos que

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle \geq \varepsilon_0 \sum_{\alpha} |\langle \Phi_{\alpha} | \varphi \rangle|^2 = \varepsilon_0, \quad (2.10)$$

onde utilizamos o resultado da equação (2.8).

A equação (2.10), chamada de princípio variacional, nos mostra que o valor médio do Hamiltoniano para uma função tentativa qualquer é sempre maior ou igual à energia exata do estado fundamental. Este resultado pode ser utilizado como uma espécie de medida da “qualidade” da função tentativa em relação à solução exata, pois quanto menor o resultado do valor médio do Hamiltoniano, melhor será a função tentativa.

O método variacional utilizado neste trabalho consiste em expandir a função tentativa $|\varphi\rangle$ em um conjunto fixo de K funções base

$$|\varphi\rangle = \sum_{i=1}^K c_i |\psi_i\rangle, \quad (2.11)$$

onde c_i 's são os coeficientes da expansão. Considerando que o conjunto fixo de funções base $\{|\psi_i\rangle\}$ seja ortonormal, o Hamiltoniano pode ser representado por uma matriz \mathbf{H} de ordem $K \times K$ cujos elementos são:

$$H_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle. \quad (2.12)$$

Como o Hamiltoniano é hermitiano e a base é suposta real, a matriz representativa do Hamiltoniano será simétrica. Além disso, a função $|\varphi\rangle$ também é normalizada, portanto

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_i c_i^2 = 1. \quad (2.13)$$

Note que o valor esperado do Hamiltoniano é um funcional dos coeficientes da expansão (2.11)

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij}. \quad (2.14)$$

De acordo com o princípio variacional apresentado na equação (2.10), o valor médio do Hamiltoniano com a função tentativa será sempre maior ou igual à energia exata do estado fundamental do sistema descrito pelo Hamiltoniano. Portanto, podemos encontrar o melhor valor para a energia no espaço expandido pelo conjunto de funções base $\{|\psi_i\rangle\}$ minimizando o valor médio do Hamiltoniano em termos dos coeficientes da expansão sob o vínculo de que a base seja ortonormal, ou seja, $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$. Para isso, devemos escrever

o seguinte Lagrangeano

$$\begin{aligned} L(c_1, c_2, \dots, c_K) &= \langle \varphi | H | \varphi \rangle - E \left(\langle \varphi | \varphi \rangle - 1 \right) \\ &= \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} - E \left(\sum_i c_i^2 - 1 \right), \end{aligned} \quad (2.15)$$

e então fazer

$$\frac{\partial L}{\partial c_k} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, K. \quad (2.16)$$

Da equação (2.15) temos que

$$\frac{\partial L}{\partial c_k} = \sum_j c_j H_{kj} + \sum_i c_i H_{ik} - 2E c_k. \quad (2.17)$$

Impondo a condição (2.16) na equação (2.17) e usando o fato de que a matriz \mathbf{H} é simétrica, podemos escrever a seguinte equação

$$\sum_j H_{ij} c_j - E c_i = 0. \quad (2.18)$$

Introduzindo um vetor coluna \mathbf{c} com todos os coeficientes c_i , definimos a seguinte equação matricial

$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{c}. \quad (2.19)$$

Devido à simetria da matriz \mathbf{H} , a equação (2.19) pode ser resolvida K vezes, produzindo K autovetores ortonormais \mathbf{c}^α e os correspondentes autovalores E_α . Assim

$$\mathbf{Hc}^\alpha = E_\alpha \mathbf{c}^\alpha \quad \alpha = 0, 1, \dots, K-1, \quad (2.20)$$

onde

$$(\mathbf{c}^\alpha)^\dagger \mathbf{c}^\beta = \sum_{ij} c_i^\alpha c_j^\beta = \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.21)$$

Definindo a matriz diagonal \mathbf{E} contendo todos os autovalores E_α e a matriz \mathbf{C} definida como $C_{i\alpha} = c_i^\alpha$, podemos escrever [31] todas as N equações contidas na equação (2.20) da seguinte forma

$$\mathbf{HC} = \mathbf{CE}. \quad (2.22)$$

Para mostrar qual é o significado dos E 's, vamos fazer

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_\beta | H | \varphi_\alpha \rangle &= \sum_{ij} c_i^\beta \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle c_j^\alpha \\
 &= \sum_{ij} c_i^\beta H_{ij} c_j^\alpha \\
 &= (\mathbf{c}^\beta)^\dagger \mathbf{H} \mathbf{c}^\alpha \\
 &= E_\alpha (\mathbf{c}^\beta)^\dagger \mathbf{c}^\alpha = E_\alpha \delta_{\alpha\beta},
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

onde utilizamos os resultados obtidos nas equações (2.20) e (2.21). Portanto, o autovalor E_α é o valor esperado do Hamiltoniano com respeito a $|\varphi_\alpha\rangle$. Em particular, o menor autovalor E_0 é uma aproximação para a energia do estado fundamental de H no espaço expandido pelo conjunto de funções base $\{|\psi_i\rangle\}$. É possível mostrar [31] que os outros E 's são aproximações para as energias de $K - 1$ estados excitados. Generalizando, podemos escrever que

$$E_\alpha \geq \varepsilon_\alpha \quad \alpha = 0, 1, \dots, K - 1. \tag{2.24}$$

onde os ε 's são as energias exatas do estado fundamental e dos $K - 1$ estados excitados. Assim, basta resolver a equação de autovalores matricial (2.22) para obtermos os melhores coeficientes de expansão e as energias.

Escrevendo a equação (2.22) da seguinte forma

$$\mathbf{C}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E}, \tag{2.25}$$

percebemos que a solução via método variacional é encontrada diagonalizando a matriz representativa do Hamiltoniano \mathbf{H} , pois a matriz de coeficientes \mathbf{C} é a matriz que diagonaliza o Hamiltoniano \mathbf{H} , enquanto que a matriz diagonalizada \mathbf{E} contém as energias. Vale ressaltar que essa solução será a melhor possível no espaço expandido pelo conjunto de funções base $\{|\psi_\alpha\rangle\}$, restringindo o desempenho do método variacional apenas à escolha do melhor conjunto de funções base.

2.2 Hartree-Fock

O Hamiltoniano total de um sistema molecular de N elétrons e M núcleos escrito em unidades atômicas (u.a.) é

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}. \tag{2.26}$$

O primeiro e o segundo termos desse Hamiltoniano correspondem às energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, onde Z_A é o número atômico do núcleo A e

M_A é a massa do núcleo A em unidades de massa do elétron. O terceiro e o quarto termos correspondem às repulsões coulombianas elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente, onde r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j e r_{AB} é a distância entre os núcleos A e B . O último termo corresponde à atração coulombiana elétron-núcleo, onde r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A .

A primeira aproximação a ser considerada é a separação de Born-Oppenheimer. Essa aproximação baseia-se no fato de que os núcleos são muito mais pesados do que os elétrons e se movimentam com uma velocidade bem menor, desacoplando os movimentos dos elétrons e dos núcleos [30] e nos permitindo que os dois problemas sejam resolvidos separadamente. Por enquanto iremos nos fixar apenas no movimento dos elétrons, portanto, vamos escrever a equação de Schrödinger eletrônica:

$$\mathcal{H}_{el}|\Phi_{el}\rangle = \mathcal{E}_{el}|\Phi_{el}\rangle, \quad (2.27)$$

onde a função de onda $|\Phi_{el}\rangle$ depende apenas das coordenadas dos elétrons, \mathcal{E}_{el} é a energia eletrônica e \mathcal{H}_{el} é o Hamiltoniano eletrônico, que agora será

$$\mathcal{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.28)$$

O primeiro e o segundo termos do Hamiltoniano eletrônico correspondem à energia cinética dos elétrons e à energia de interação elétron-núcleo, respectivamente. O último termo é a energia de repulsão elétron-elétron, responsável pela não obtenção da solução exata da equação de Schrödinger eletrônica. O quarto termo da equação (2.26), que corresponde ao termo de repulsão nuclear, é adicionado a \mathcal{E}_{el} e o resultado faz o papel de energia potencial no problema vibracional. Como o foco deste capítulo é apenas a parte eletrônica, daqui em diante vamos suprimir o índice el do Hamiltoniano, da função de onda e da energia.

O método de Hartree-Fock baseia-se na teoria do orbital molecular, na qual supomos uma função de estado $\phi_p(\mathbf{r}_i)$ para cada elétron, onde p indica o estado eletrônico e \mathbf{r}_i é o vetor posição do elétron i . A função de estado Hartree-Fock $|\Phi_{HF}\rangle$ será uma composição dessas funções de estado de um único elétron. Para considerar o spin dos elétrons, vamos definir os spin-orbitais da seguinte forma:

$$\begin{cases} \chi_a(\mathbf{w}) = \phi_p(\mathbf{r})\alpha \\ \chi_b(\mathbf{w}) = \phi_p(\mathbf{r})\beta \end{cases}, \quad (2.29)$$

onde α e β descrevem a parte de spin sendo “para cima” ou “para baixo”, respectivamente, e \mathbf{w} se refere à uma mesclagem entre as coordenadas espaciais e de spin de um elétron. Além disso, vamos supor que os spin-orbitais são ortonormais.

A composição desses spin-orbitais para formar a função Hartree-Fock $|\Phi_{HF}\rangle$ deve ser

escrita na forma de um produto antissimétrico dos spin-orbitais, ou seja,

$$|\Phi_{HF}(\mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_a, \mathbf{w}_b, \dots, \mathbf{w}_N)\rangle = -|\Phi_{HF}(\mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_b, \mathbf{w}_a, \dots, \mathbf{w}_N)\rangle. \quad (2.30)$$

Portanto, vamos escrever a função de onda como um determinante de Slater [34]:

$$|\Phi_{HF}(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{w}_1) & \chi_2(\mathbf{w}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{w}_1) \\ \chi_1(\mathbf{w}_2) & \chi_2(\mathbf{w}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{w}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{w}_N) & \chi_2(\mathbf{w}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{w}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.31)$$

Note que cada linha da matriz corresponde a um único elétron e cada coluna corresponde a um único spin-orbital. Dessa forma a função de onda é antissimétrica em relação à troca de elétrons, pois se trocarmos duas linhas o determinante muda de sinal. Note também que o determinante de Slater é consistente com o princípio de exclusão de Pauli, pois duas colunas iguais tornam o determinante nulo. Como os spin-orbitais são ortonormais, pode-se mostrar que $\langle \Phi_{HF} | \Phi_{HF} \rangle = 1$ [31, 35].

Tendo a função de onda e o Hamiltoniano eletrônico, vamos utilizar o princípio variacional para escolher os melhores spin-orbitais que formam o determinante de Slater. Portanto, devemos calcular o valor médio do Hamiltoniano utilizando a função $|\Phi_{HF}\rangle$, onde faremos $|\Phi_0\rangle \equiv |\Phi_{HF}\rangle$ por comodidade.

É conveniente escrever o Hamiltoniano eletrônico da equação (2.28) da seguinte forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{2A}} \right) \\ & + \cdots + \left(-\frac{1}{2} \nabla_N^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{NA}} \right) + \sum_i^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Escrito dessa maneira, podemos identificar o Hamiltoniano como sendo a soma das contribuições de cada elétron (termos entre parênteses) e da interação elétron-elétron:

$$\mathcal{H} = h(\mathbf{r}_1) + h(\mathbf{r}_2) + \cdots + h(\mathbf{r}_N) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2 \quad (2.33)$$

onde \mathbf{r} denota a coordenada espacial de cada elétron, \mathcal{O}_1 é o operador de um elétron

$$\mathcal{O}_1 = \sum_i^N h(\mathbf{r}_i), \quad (2.34)$$

e \mathcal{O}_2 é o operador de dois elétrons

$$\mathcal{O}_2 = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.35)$$

O valor médio do operador de um elétron \mathcal{O}_1 será

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \mathcal{O}_1 | \Phi_0 \rangle &= \langle \Phi_0 | h(\mathbf{r}_1) + h(\mathbf{r}_2) + \cdots + h(\mathbf{r}_N) | \Phi_0 \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | h(\mathbf{r}_1) | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | h(\mathbf{r}_2) | \Phi_0 \rangle + \cdots \\ &\quad + \langle \Phi_0 | h(\mathbf{r}_N) | \Phi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Substituindo a função de onda de muitos elétrons $|\Phi_0\rangle$ pelo determinante de Slater (2.31) e definindo a notação chamada de integral de um elétron

$$\langle a | h | a \rangle = \int \chi_a(\mathbf{w}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_a(\mathbf{w}_1) d\mathbf{w}_1 \quad (2.37)$$

podemos escrever [31]

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle. \quad (2.38)$$

Considerando o operador de dois elétrons \mathcal{O}_2 , seu valor médio será

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle &= \left\langle \Phi_0 \left| \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \cdots \right| \Phi_0 \right\rangle \\ &= \left\langle \Phi_0 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_0 \right\rangle + \left\langle \Phi_0 \left| \frac{1}{r_{13}} \right| \Phi_0 \right\rangle + \cdots. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Novamente substituindo a função de onda de muitos elétrons $|\Phi_0\rangle$ pelo determinante de Slater (2.31) e definindo a notação chamada de integral de dois elétrons

$$\langle ab | cd \rangle = \int \chi_a(\mathbf{w}_1) \chi_b(\mathbf{w}_2) r_{12}^{-1} \chi_c(\mathbf{w}_1) \chi_d(\mathbf{w}_2) d\mathbf{w}_1 d\mathbf{w}_2 \quad (2.40)$$

podemos escrever [31]

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \left(\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \right). \quad (2.41)$$

A restrição de que $a \neq b$ não é necessária, já que os termos em que $a = b$ no duplo somatório se cancelam. Podemos ainda simplificar a equação (2.41) definindo

$$\langle ab || ab \rangle = \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle. \quad (2.42)$$

Assim,

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab || ab \rangle. \quad (2.43)$$

O valor esperado do Hamiltoniano será

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle. \quad (2.44)$$

Como afirma o princípio variacional, a melhor função de onda é aquela que fornece o menor valor médio para o Hamiltoniano. Para tal, devemos minimizar o funcional (2.44) sob a restrição de que os spin-orbitais sejam ortonormais, ou seja,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0. \quad (2.45)$$

Pode-se resolver esse tipo de problema que envolve vínculos utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange que consiste em escrever o seguinte Lagrangeano

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = \mathcal{E}[\{\chi_a\}] - \sum_{a,b} \epsilon_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}), \quad (2.46)$$

onde ϵ_{ab} são os multiplicadores de Lagrange e nesse contexto são tratadas como as energias orbitais. Se aplicarmos uma pequena variação $\delta\chi$ nos spin-orbitais, o Lagrangeano \mathcal{L} também sofrerá uma variação $\delta\mathcal{L}$, que deverá ser igual a zero para garantir que \mathcal{L} assumo um valor mínimo, ou seja,

$$\delta\mathcal{L} = \delta\mathcal{E} - \sum_{a,b} \epsilon_{ab} \delta\langle \chi_a | \chi_b \rangle = 0. \quad (2.47)$$

É possível mostrar [31, 35] que os orbitais moleculares obedecem à equação de autovalores

$$\mathcal{F}(\mathbf{w}_1) \chi_a(\mathbf{w}_1) = \epsilon_a \chi_a(\mathbf{w}_1) \quad (2.48)$$

denominada equação de Hartree-Fock. O operador \mathcal{F} é o operador de Fock e pode ser escrito como

$$\mathcal{F}(\mathbf{w}_1) = h(\mathbf{w}_1) + \sum_{b \neq a} \left(\mathcal{J}_b(\mathbf{w}_1) - \mathcal{K}_b(\mathbf{w}_1) \right). \quad (2.49)$$

Os operadores \mathcal{J} e \mathcal{K} são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente. Esses dois operadores atuam nos spin-orbitais moleculares da seguinte forma:

$$\mathcal{J}_b(\mathbf{w}_1) \chi_a(\mathbf{w}_1) = \left[\int d\mathbf{w}_2 \chi_b^*(\mathbf{w}_2) r_{12}^{-1} \chi_b(\mathbf{w}_2) \right] \chi_a(\mathbf{w}_1); \quad (2.50)$$

$$\mathcal{K}_b(\mathbf{w}_1)\chi_a(\mathbf{w}_1) = \left[\int d\mathbf{w}_2 \chi_b^*(\mathbf{w}_2) r_{12}^{-1} \chi_a(\mathbf{w}_2) \right] \chi_b(\mathbf{w}_1). \quad (2.51)$$

Em uma teoria exata, a interação de Coulomb seria descrita pelo operador de dois elétrons r_{ij}^{-1} , onde a interação sentida pelo elétron i está associada com a posição instantânea do elétron j . No método de Hartree-Fock, essa interação exata é substituída pela interação dada pelo operador de Coulomb definido na equação (2.50), onde calculamos a média do operador r_{12}^{-1} sobre todas as coordenadas \mathbf{w}_2 do elétron 2, pesado pela probabilidade $d\mathbf{w}_2 |\chi_b(\mathbf{w}_2)|^2$. Ao somarmos sobre todos os $b \neq a$, como é feito no operador de Fock definido na equação (2.49), obtemos um potencial médio total atuando no elétron que ocupa o spin-orbital χ_a , devido a todos os $N - 1$ elétrons ocupando os outros spin-orbitais. O operador de troca definido na equação (2.51) advém da natureza antissimétrica da função de onda e não possui uma interpretação simples como o operador de Coulomb.

Podemos agora obter uma expressão para as energias orbitais fazendo

$$\epsilon_a = \langle \chi_a | \mathcal{F}(\mathbf{w}_1) | \chi_a \rangle = \langle \chi_a | \left\{ h(\mathbf{w}_1) + \sum_b (\mathcal{J}_b(\mathbf{w}_1) - \mathcal{K}_b(\mathbf{w}_1)) \right\} | \chi_a \rangle. \quad (2.52)$$

Usando as definições dos operadores de Coulomb e de troca, temos

$$\epsilon_a = \langle \chi_a | h(\mathbf{w}_1) | \chi_a \rangle + \sum_b \left\{ \int d\mathbf{w}_1 d\mathbf{w}_2 \chi_a^*(\mathbf{w}_1) \chi_b^*(\mathbf{w}_2) r_{12}^{-1} \chi_a(\mathbf{w}_1) \chi_b(\mathbf{w}_2) - \int d\mathbf{w}_1 d\mathbf{w}_2 \chi_a^*(\mathbf{w}_1) \chi_b^*(\mathbf{w}_2) r_{12}^{-1} \chi_b(\mathbf{w}_1) \chi_a(\mathbf{w}_2) \right\}. \quad (2.53)$$

Utilizando as notações definidas nas equações (2.37), (2.40) e (2.42), temos que as energias orbitais são

$$\epsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_b \langle ab || ab \rangle. \quad (2.54)$$

Da equação (2.44), a energia total eletrônica será:

$$\mathcal{E} = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle. \quad (2.55)$$

Note que a energia \mathcal{E} não é igual à soma das energias orbitais. A energia orbital é autovalor do operador de Fock e inclui a energia de repulsão entre o elétron a e todos os demais elétrons que aparecem no somatório em b . Sendo assim, somar todas as energias orbitais implicaria em contar a energia de repulsão elétron-elétron duas vezes. Para compensar essa dupla contagem, o termo que fornece a energia de repulsão elétron-elétron deve ser subtraído uma vez.

O que nos resta agora é resolver a equação de Hartree-Fock (2.48) para obter os spin-orbitais que melhor representam um determinado sistema e obter as energias orbitais.

Nessa dissertação, trataremos apenas do caso de sistemas de camadas fechadas, ou seja, vamos impor a restrição de que cada orbital contém dois elétrons de spins opostos, compondo o método Hartree-Fock restrito (RHF). O caso em que não há nenhuma restrição implica no método de Hartree-Fock não restrito (UHF) e leva às equações de Pople-Nesbet [36].

No método RHF, podemos escrever os spin-orbitais em termos dos orbitais espaciais da seguinte forma

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_1(\mathbf{w}) = \phi_1(\mathbf{r})\alpha \\ \chi_2(\mathbf{w}) = \phi_1(\mathbf{r})\beta \\ \chi_3(\mathbf{w}) = \phi_2(\mathbf{r})\alpha \\ \chi_4(\mathbf{w}) = \phi_2(\mathbf{r})\beta \\ \vdots \\ \chi_{N-1}(\mathbf{w}) = \phi_{N/2}(\mathbf{r})\alpha \\ \chi_N(\mathbf{w}) = \phi_{N/2}(\mathbf{r})\beta \end{array} \right. \quad (2.56)$$

onde N é o número de elétrons. Admitindo que $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$ e $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$, os operadores de Coulomb e de troca em termos dos orbitais espaciais ficam

$$\mathcal{J}_q(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \phi_q^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \phi_q(\mathbf{r}_2) \right] \phi_p(\mathbf{r}_1); \quad (2.57)$$

$$\mathcal{K}_q(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \phi_q^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \phi_p(\mathbf{r}_2) \right] \phi_q(\mathbf{r}_1). \quad (2.58)$$

É possível mostrar [31, 35] que o operador de Fock para camadas fechadas, a equação de Hartree-Fock e a energia eletrônica total escritos em termos dos orbitais espaciais são

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_q \left[2\mathcal{J}_q(\mathbf{r}_1) - \mathcal{K}_q(\mathbf{r}_1) \right], \quad (2.59)$$

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \epsilon_p \phi_p(\mathbf{r}_1) \quad (2.60)$$

e

$$\mathcal{E} = 2 \sum_p \langle p | h | p \rangle + \sum_{pq} \left(2\langle pq | pq \rangle - \langle pq | qp \rangle \right) \quad (2.61)$$

onde os somatórios em p e q varrem o número de orbitais espaciais, ou seja, vão de 1 até $N/2$.

A equação de Hartree-Fock (2.60) pode ser resolvida numericamente para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, mas para sistemas maiores esse tipo de solução não é viável. Uma alternativa formulada por Roothaan consiste em expandir os

orbitais espaciais em termos de um conjunto de funções base conhecidas $\{g_\nu(\mathbf{r})\}$, ou seja,

$$\phi_i = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu p} g_\nu(\mathbf{r}), \quad (2.62)$$

onde K é o número de funções base e $C_{\nu i}$'s são os coeficientes da expansão a serem determinados. Substituindo essa expansão na equação de Hartree-Fock (2.60), temos

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}_1) \sum_{\nu} C_{\nu p} g_\nu(\mathbf{r}_1) = \epsilon_p \sum_{\nu} C_{\nu p} g_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (2.63)$$

Multiplicando os dois lados da equação (2.63) por $g_\mu^*(\mathbf{r}_1)$ e integrando, nós obtemos a seguinte equação

$$\sum_{\nu} C_{\nu p} \int d\mathbf{r}_1 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) g_\nu(\mathbf{r}_1) = \epsilon_p \sum_{\nu} C_{\nu p} \int d\mathbf{r}_1 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) g_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (2.64)$$

Definindo a matriz de sobreposição \mathbf{S} e a matriz de fock \mathbf{F} cujos elementos são

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) g_\nu(\mathbf{r}_1) \quad (2.65)$$

e

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) g_\nu(\mathbf{r}_1), \quad (2.66)$$

podemos escrever a equação (2.64) na seguinte forma matricial

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (2.67)$$

onde ϵ agora é uma matriz diagonal cujos elementos são as energias orbitais. Com essas informações, é possível escrever [31, 35] a energia de Hartree-Fock na seguinte forma matricial

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \text{tr}[\mathbf{P}(\mathbf{H}^c + \mathbf{F})] \quad (2.68)$$

onde definimos a matriz de densidade \mathbf{P}

$$P_{\sigma\lambda} = 2 \sum_q C_{\sigma q} C_{\lambda q}^* \quad (2.69)$$

e a matriz do Hamiltoniano de caroço \mathbf{H}^c

$$H_{\mu\nu}^c = \int d\mathbf{r}_1 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) g_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (2.70)$$

Nas referências [31, 35] os autores resumem o procedimento autoconsistente do método de Hartree-Fock através de alguns passos.

Se o conjunto de funções base for completo tem-se uma solução exata dentro da aproximação de Hartree-Fock, a chamada solução Hartree-Fock. Entretanto, a utilização de um conjunto completo é inviável do ponto de vista computacional, pois não é possível empregar um número infinito de funções base. Utilizar um conjunto finito fornece uma solução denominada solução de campo autoconsistente (SCF).

Um dos tipos de funções mais utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica são as funções gaussianas cartesianas que são definidas como

$$g(\zeta, \mathbf{r}) = Dx^l y^m z^n e^{-\zeta r^2} \quad (2.71)$$

onde D é uma constante de normalização e ζ é uma constante que determina a extensão radial da função. As funções gaussianas podem ser do tipo s , p , d , f , \dots . 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:

$$g_s(\zeta, \mathbf{r}) = \left(\frac{2\zeta}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\zeta r^2}; \quad (2.72)$$

$$g_{py}(\zeta, \mathbf{r}) = \left(\frac{128\zeta^5}{\pi^3}\right)^{\frac{3}{4}} y e^{-\zeta r^2}; \quad (2.73)$$

$$g_{dxy}(\zeta, \mathbf{r}) = \left(\frac{2048\zeta^7}{\pi^3}\right)^{\frac{3}{4}} xy e^{-\zeta r^2}. \quad (2.74)$$

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

$$\xi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_i d_{\mu i} g_i, \quad (2.75)$$

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

Como será visto nas próximas seções, o método de Hartree-Fock funciona como ponto de partida para outros métodos mais robustos para cálculos de estrutura eletrônica. Portanto, a definição do spin-orbital e a equação de Hartree-Fock (2.48), além da definição do determinante de Slater (2.31), são fundamentais para dar continuidade a este trabalho.

2.3 Energia de correlação: O Método de Interação de configurações

A função de onda obtida via método de Hartree-Fock não é a melhor aproximação, do ponto de vista variacional, para o estado fundamental. Utilizar um determinante de Slater para construir a função de onda mostra ser uma boa aproximação e leva à bons resultados para diversos casos, como pode ser visto na referência [31]. Entretanto, dada a definição do operador de Coulomb na equação (2.50), a interação coulombiana que um elétron sente devido aos outros é representada por um campo médio efetivo, não levando em consideração a correlação eletrônica. Também pode ser visto na referência [31] que a não inclusão dessa correlação pode levar a resultados não precisos, ou errados, para certos casos. A seguir, vamos mostrar como o método de Interação de Configurações (CI) acrescenta os efeitos de correlação eletrônica coulombiana na função de onda, resultando na energia de correlação eletrônica definida como

$$E_{corr} = E - \mathcal{E}, \quad (2.76)$$

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

A equação de Hartree-Fock (2.48) possui um número infinito de soluções, resultando em um conjunto infinito de spin-orbitais. No método de Hartree-Fock, consideramos apenas o determinante de Slater formado pelos N spin-orbitais com energias orbitais mais baixas, chamados de orbitais ocupados. Note que podemos construir infinitos determinantes utilizando os orbitais restantes, chamados de orbitais virtuais. No método de Interação de Configurações (CI), consideramos o conjunto de determinantes como uma base para construir a função de onda eletrônica total. Primeiramente, vamos demonstrar que é possível escrever uma função de onda antissimétrica como uma combinação de determinantes.

Dada uma função Φ qualquer de apenas uma variável \mathbf{w}_1 , é possível realizar a seguinte expansão

$$\Phi(\mathbf{w}_1) = \sum_i a_i \chi_i(\mathbf{w}_1), \quad (2.77)$$

onde a_i é o coeficiente da expansão. Admitindo agora que $\Phi = \Phi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2)$, podemos escrever

$$\Phi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2) = \sum_i a_i(\mathbf{w}_2) \chi_i(\mathbf{w}_1). \quad (2.78)$$

Como agora os coeficiente a_i 's são funções de uma variável, podemos fazer

$$\Phi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2) = \sum_{ij} b_{ij} \chi_i(\mathbf{w}_1) \chi_j(\mathbf{w}_2). \quad (2.79)$$

Usando o fato de que a função Φ deve ser antissimétrica, ou seja, $\Phi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2) = -\Phi(\mathbf{w}_2, \mathbf{w}_1)$, então $b_{ij} = -b_{ji}$ e $b_{ii} = 0$, ou

$$\Phi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2) = \sum_i \sum_{j>i} b_{ij} [\chi_i(\mathbf{w}_1)\chi_j(\mathbf{w}_2) - \chi_i(\mathbf{w}_2)\chi_j(\mathbf{w}_1)]. \quad (2.80)$$

Note que a expressão escrita entre colchetes na equação (2.80) equivale ao determinante de Slater para um caso de dois elétrons. Esse argumento pode ser estendido para funções com mais de duas variáveis, de tal forma que a função de onda de N elétrons seja escrita como uma combinação linear de todos os determinantes de Slater possíveis formado pelo conjunto de spin-orbitais $\{\chi_i\}$.

O determinante $|\Phi_0\rangle$ obtido via método Hartree-Fock representa o estado fundamental e será tomado como referência para os outros determinantes que participam da expansão. Esses determinantes, chamados de determinantes excitados, são construídos promovendo elétrons que ocupam orbitais reais para orbitais virtuais. Sendo assim, nós temos o determinante com excitação simples $|\Phi_a^r\rangle$, cujo elétron que ocupava o spin-orbital χ_a no estado de referência é promovido para o spin-orbital χ_r , até então desocupado, como mostra a Figura 2.1a). De forma similar, o determinante com excitação dupla $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ implica no determinante cujos elétrons que ocupavam os spin-orbitais χ_a e χ_b passaram a ocupar os orbitais χ_r e χ_s , respectivamente, como mostra a Figura 2.1b).

O ideal seria considerar a base completa de determinantes possíveis para a construção da função de onda. Entretanto, isso é inviável do ponto de vista computacional, pois é impossível empregar um número infinito de funções base. O que deve ser feito é considerar um conjunto fixo de $2K > N$ spin-orbitais para um problema de N elétrons. Assim, o número de determinantes que podem ser escritos é

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!}. \quad (2.81)$$

Nós teríamos então determinantes com até N -uplas excitações.

A função de onda exata é escrita da seguinte forma

$$|\Psi\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{\substack{a \\ r}} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.82)$$

Levando em consideração todas as excitações possíveis, temos o método CI completo. A energia do estado fundamental é calculada projetando a função de onda exata na função Hartree-Fock

$$E = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Psi \rangle \quad (2.83)$$

Como $\langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_0 \rangle = \mathcal{E}$ e considerando a normalização intermediária $\langle \Phi_0 | \Psi \rangle = c_0 = 1$,

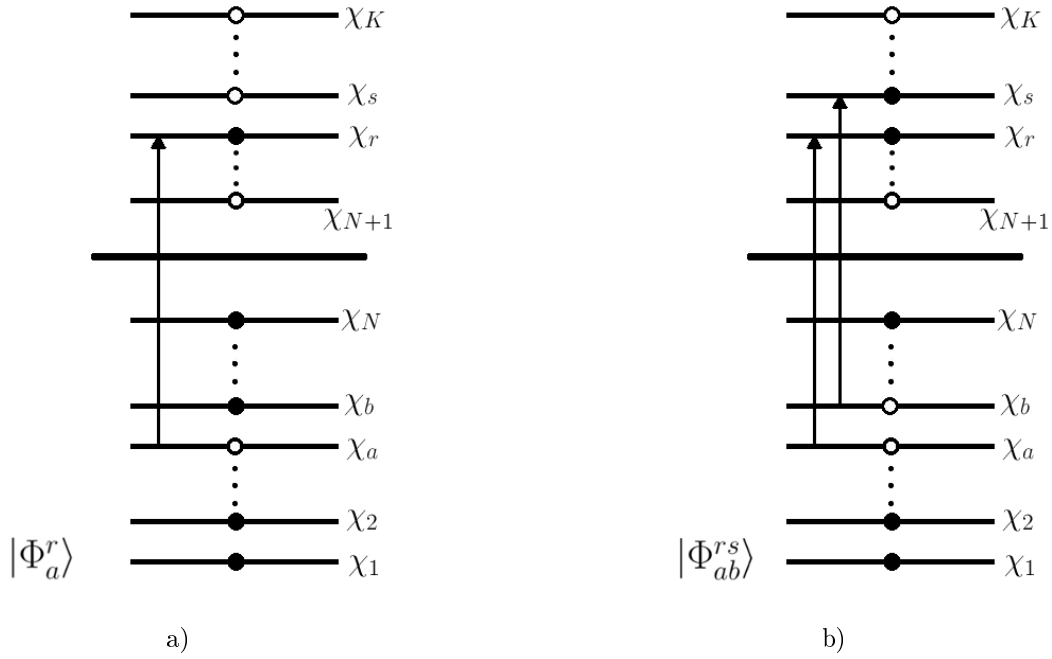


Figure 2.1: a) Determinante com excitação simples e b) Determinante com excitações duplas

vamos escrever a expressão (2.83) da seguinte forma

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \mathcal{E} + \sum_{\substack{a \\ r}} c_a^r \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_a^r \rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle + \dots \quad (2.84)$$

A seguir vamos considerar cada termo da equação (2.84) separadamente:

- para excitações simples:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_a^r \rangle = 0 \quad (2.85)$$

pelo teorema de Brillouin [31]

- para excitações duplas:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab || rs \rangle \quad (2.86)$$

pelas regras de Condon-Slater [31]

- para excitações triplas, quádruplas, etc:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_{abc}^{rst} \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_{abc\dots}^{rst\dots} \rangle = 0 \quad (2.87)$$

também pelas regras de Condon-Slater. Portanto

$$E = \mathcal{E} + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle ab || rs \rangle. \quad (2.88)$$

Partindo do pressuposto de que os spin-orbitais já foram obtidos utilizando o método de Hartree-Fock, temos condições de resolver as integrais de dois elétrons que aparecem na expressão da energia total (2.88). Para a obtenção da energia total, devemos apenas calcular os coeficientes das excitações duplas c_{ab}^{rs} . Entretanto, os coeficientes c_{ab}^{rs} só são obtidos de forma exata em um cálculo CI completo, ou seja, todas as configurações possíveis devem ser incluídas na função de onda (2.82), e não apenas as excitações duplas [31, 35]. Na prática, até para pequenas moléculas o CI completo se torna impraticável computacionalmente devido ao número de determinantes que podem ser construídos, como pode ser visto pela equação (2.81).

Para contornar esse tipo de problema, podemos truncar a expansão da equação (2.82), por exemplo, considerando apenas excitações simples e duplas (CISD) ou apenas excitações duplas (CID) [31]. Note que independente do truncamento realizado, a energia total será sempre dada pela equação (2.88).

2.4 Teoria de perturbação de Møller-Plesset

A teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP) baseia-se na teoria de Rayleigh-Schrödinger [35], na qual consideramos o Hamiltoniano eletrônico total como sendo a soma de um Hamiltoniano não perturbado \mathcal{H}_0 e uma perturbação \mathcal{V} . No método MP, o Hamiltoniano não perturbado \mathcal{H}_0 é a soma de operadores de Fock, ou seja

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_0 &= \sum_a \mathcal{F}(\mathbf{w}_a) \\ &= \sum_a \left\{ h(\mathbf{w}_a) + \sum_b \left[\mathcal{J}_b(\mathbf{w}_a) - \mathcal{K}_b(\mathbf{w}_a) \right] \right\}.\end{aligned}\tag{2.89}$$

A perturbação será

$$\begin{aligned}\mathcal{V} &= \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \\ &= \sum_a \left\{ \sum_{b>a} \frac{1}{r_{ab}} - \sum_c \left[\mathcal{J}_c(\mathbf{w}_a) - \mathcal{K}_c(\mathbf{w}_a) \right] \right\}.\end{aligned}\tag{2.90}$$

Da equação (2.49), podemos concluir que $|\Phi_0\rangle$ é autofunção de H_0 , cujo autovalor $E_0^{(0)}$ será a soma das energias orbitais ϵ_a , ou seja,

$$E_0^{(0)} = \sum_a \epsilon_a.\tag{2.91}$$

De acordo com a teoria de Rayleigh-Schrödinger, a correção de primeira ordem para a energia $E_0^{(1)}$ será

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | (\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) | \Phi_0 \rangle.\tag{2.92}$$

Utilizando as regras de Condon-Slater [31] para o operador de uma partícula da perturbação \mathcal{V}

$$\mathcal{O}_1 = \sum_a \left\{ \sum_c \left[\mathcal{J}_c(\mathbf{w}_a) - \mathcal{K}_c(\mathbf{w}_a) \right] \right\} \quad (2.93)$$

e para o operador de duas partículas da perturbação \mathcal{V}

$$\mathcal{O}_2 = \sum_a \sum_{b>a} \frac{1}{r_{ab}} \quad (2.94)$$

temos

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \quad (2.95)$$

e

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle. \quad (2.96)$$

Portanto, a correção de primeira ordem para a energia será

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle. \quad (2.97)$$

Assim, a energia do estado fundamental E_0 corrigida até a primeira ordem é

$$E_0 = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle, \quad (2.98)$$

que é idêntica à energia obtida via método de Hartree-Fock (2.55). Portanto, a energia de Hartree-Fock é correta até a primeira ordem em teoria de perturbação. A energia de correlação será considerada a partir da correção de segunda ordem, ou seja,

$$E_{corr} = E_0^{(2)} + E_0^{(3)} + \dots \quad (2.99)$$

A expressão que fornece a correção para a energia em segunda ordem é

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} = & \sum_{\substack{a \\ r}} \frac{|\langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_a^r \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_0^{(1)}} + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_0^{(2)}} \\ & + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} \frac{|\langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_{abc}^{rst} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_0^{(3)}} + \dots \end{aligned} \quad (2.100)$$

Note que é necessário o cálculo de elementos de matriz envolvendo o estado Hartree-Fock com determinantes excitados. Considerando cada termo da equação (2.100) separadamente, temos:

- para excitações simples:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_a^r \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_a^r \rangle - \langle \Phi_0 | \mathcal{H}_0 | \Phi_a^r \rangle \quad (2.101)$$

O primeiro termo é nulo devido ao teorema de Brillouin e o segundo termo resulta em

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{H}_0 | \Phi_a^r \rangle = \sum_j \epsilon_j \langle \Phi_0 | \Phi_a^r \rangle = 0 \quad (2.102)$$

pois os determinantes são ortonormais

- para excitações duplas:

$$|\langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2 = |\langle ab || rs \rangle|^2 \quad (2.103)$$

pelas regras de Condon-Slater [31]

- para excitações triplas, quádruplas, etc:

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_{abc}^{rst} \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{V} | \Phi_{abc\dots}^{rst\dots} \rangle = 0 \quad (2.104)$$

também pelas regras de Condon-Slater. Portanto,

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}. \quad (2.105)$$

Até aqui, obtemos a energia de correlação utilizando teoria de perturbação até a segunda ordem, construindo o método chamado teoria de perturbação de Møller-Plesset até segunda ordem, ou simplesmente método MP2. Atualmente, é muito comum o uso do método MP2 para sistemas relativamente grandes, devido a simplicidade da equação (2.105). Além disso, é possível calcular a energia de correlação utilizando teoria de perturbação até ordens mais altas [35] (MP3, MP4, etc). Apesar de não ser tão viável computacionalmente, o método Coupled Cluster que será apresentado na próxima seção demonstra obter resultados melhores quando comparados com teoria de perturbação de ordens mais altas.

2.5 Coupled Cluster

O método de Coupled Cluster (CC) [32] é um dos mais eficazes para a obtenção da energia de correlação eletrônica. Neste método, um sistema de muitos elétrons é tratado subdividindo-o em aglomerados com poucos elétrons, denominados clusters. São calculadas então as interações de elétrons dentro de cada cluster e depois as interações entre diferentes clusters.

Matematicamente, a função de onda de CC é escrita como

$$|\Phi\rangle = e^T |\Phi_0\rangle, \quad (2.106)$$

onde $|\Phi_0\rangle$ é a função de onda Hartree-Fock e T é o operador de cluster, definido como

$$T = T_1 + T_2 + \cdots + T_p + \cdots \quad (2.107)$$

onde

$$T_1 = \sum_{ar} t_a^r a_r^\dagger a_a, \quad (2.108)$$

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{abrs} t_{ab}^{rs} a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a \quad (2.109)$$

e

$$T_p = \frac{1}{(p!)^2} \sum_{ab \cdots rs \cdots} t_{ab}^{rs} a_r^\dagger a_s^\dagger \cdots a_b a_a. \quad (2.110)$$

Nessa notação, o operador de aniquilação a_a remove uma coluna (orbital) e uma linha (elétron) do determinante de referência. O operador de criação a_r^\dagger cria uma coluna e uma linha. Podemos, por exemplo, construir o determinante com excitação simples da seguinte maneira

$$|\Phi_a^r\rangle = a_r^\dagger a_a |\Phi_0\rangle \quad (2.111)$$

e o determinante com excitações duplas

$$|\Phi_{ab}^{rs}\rangle = a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a |\Phi_0\rangle \quad (2.112)$$

Os coeficientes t que aparecem nas equações (2.108), (2.109) e (2.110) são números reais denominados amplitudes de cluster. O operador T_1 é o operador que gera as configurações com substituições simples, T_2 é o operador que gera as configurações com substituições duplas e assim por diante.

Realizando a expansão da exponencial da equação (2.106) temos

$$e^{T_1+T_2+\cdots+T_p} = 1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2!} T_1^2 + T_3 + \frac{1}{3!} T_1^3 + T_1 T_2 + \cdots. \quad (2.113)$$

Os termos T_1, T_2, T_3, \cdots são denominados termos conexos e os termos $T_1^2, T_1 T_2, \cdots$ são denominados desconexos.

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

$$\mathcal{H} e^T |\Phi_0\rangle = E e^T |\Phi_0\rangle. \quad (2.114)$$

Multiplicando essa equação por e^{-T} à esquerda temos

$$e^{-T} \mathcal{H} e^T |\Phi_0\rangle = E |\Phi_0\rangle. \quad (2.115)$$

Se p for igual ao número de spin-orbitais ocupados, a função de onda $|\Phi\rangle$ conterá todas as substituições possíveis. Dessa forma a otimização das amplitudes de clusters levará a uma solução exata, desde que o conjunto de funções base seja completo. Como essa consideração não é viável do ponto de vista computacional, deveremos realizar um truncamento em T , levando em consideração apenas alguns operadores de cluster.

Uma das maneiras de se truncar T é considerar as substituições simples e duplas ($T = T_1 + T_2$). Do teorema de Brillouin [31], somente as substituições duplas interagem diretamente com o determinante de Hartree-Fock. Portanto, a maior contribuição das substituições simples para a energia se dá através do termo desconexo T_1^2 . Essa aproximação é conhecida como CCSD. Pode-se calcular a energia nesta aproximação projetando a equação (2.115) no estado $|\Phi_0\rangle$ [32]:

$$E_{CCSD} = \langle \Phi_0 | e^{-T_2} \mathcal{H} e^{T_2} | \Phi_0 \rangle = \mathcal{E} + \frac{1}{4} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \langle ab || rs \rangle t_{ab}^{rs} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \langle ab || rs \rangle t_a^r t_b^s. \quad (2.116)$$

Essa expressão para a energia não é restrita apenas ao método CCSD. Operadores de cluster que geram excitações de mais alta ordem, por exemplo T_3 e T_4 , não contribuem diretamente para a energia, pois como já foi visto anteriormente,

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_{abc}^{rst} \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_{abc\dots}^{rst\dots} \rangle = 0 \quad (2.117)$$

pelas regras de Condon-Slater [31]. Entretanto, operadores de ordem mais alta contribuem de forma indireta para a energia, através das equações utilizadas para determinar as amplitudes de cluster t_a^r e t_{ab}^{rs} , as quais são necessárias para o cálculo da energia.

As amplitudes de cluster t_a^r e t_{ab}^{rs} para o método CCSD são obtidas projetando a equação (2.115) nos estados $|\Phi_a^r\rangle$ e $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$. Como os determinantes excitados são ortonormais entre si, podemos escrever

$$\langle \Phi_a^r | e^{-T} \mathcal{H} e^T | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (2.118)$$

chamado de equação de amplitude T_1 , e

$$\langle \Phi_{ab}^{rs} | e^{-T} \mathcal{H} e^T | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (2.119)$$

chamado de equação de amplitude T_2 .

Na referência [32], os autores mostram com bastante clareza como é o processo de construção das equações algébricas que resultam nas amplitudes de cluster, utilizando ferramentas de segunda quantização. Como é um processo bastante extenso e tedioso,

vamos nos conter em apenas mostrar o resultado final para as amplitudes T_1 :

$$\begin{aligned}
& f_{ra} + \sum_s f_{rs} t_a^s - \sum_b f_{ba} t_b^r + \sum_b \langle br || sa \rangle t_b^a + \sum_b f_{bs} t_{ab}^{rs} + \frac{1}{2} \sum_{st} \langle br || st \rangle t_{ba}^{st} \\
& - \frac{1}{2} \sum_{bc} \langle bc || sa \rangle t_{bc}^{sr} - \sum_b h_{bs} t_b^s t_c^r - \sum_{bc} \langle bc || sa \rangle t_b^s t_c^r - \sum_{st} \langle br || st \rangle t_b^s t_a^t \\
& - \sum_{bc} \langle bc || st \rangle t_b^s t_a^t t_c^r + \sum_{bc} \langle bc || st \rangle t_b^s t_{ac}^{tr} - \frac{1}{2} \sum_{bc} \langle bc || st \rangle t_{ba}^{st} t_c^r - \frac{1}{2} \sum_{bc} \langle bc || st \rangle t_{bc}^{sr} t_a^t = 0.
\end{aligned} \tag{2.120}$$

O resultado final para as amplitudes T_2 é uma expressão algébrica muito grande, e não é necessário escrevê-la nessa dissertação.

A maior dificuldade do método de Coupled Cluster se encontra em obter a solução das equações para as amplitudes de cluster, já que cada amplitude depende das demais. Dessa forma, essas equações devem ser resolvidas autoconsistentemente, sendo o método de Newton-Raphson multidimensional o mais utilizado.

Note que, como foi dito anteriormente, incluir apenas T_1 e T_2 no operador de cluster não indica que apenas substituições simples e duplas são incluídas na função de onda. Também são incluídos termos desconexos de substituições de terceira, quarta, \dots ordem. Entretanto, não há contribuições de termos decorrentes de substituições triplas conexas. Essas contribuições podem ser de fundamental importância, dependendo do problema a ser tratado. A inclusão das simples, duplas e triplas resulta no chamado CCSDT [37]. É importante ressaltar que a inclusão desses novos termos ao operador de cluster implica em um grande aumento no custo computacional. Uma forma mais viável para a inclusão das substituições triplas conexas foi proposta por Gauss e Cremer [38]. Nessa nova forma, as substituições triplas conexas são incluídas em CCSD de uma forma perturbativa, resultando na aproximação denominada CCSD(T). Outro meio de incluir as substituições triplas conexas é incluir apenas alguns termos das equações de cluster da aproximação CCSDT com o objetivo de reduzir o tempo computacional. O método é chamado CC3 [39]. Um método semelhante, chamado CC2 [40], exclui alguns termos das equações de cluster da aproximação CCSD. Os detalhamentos dos métodos CCSD(T), CC2, CC3 e CCSDT fogem do escopo desse trabalho e podem ser encontrados nas referências citadas.

2.6 Teoria de Resposta

A teoria de resposta vem sendo utilizada para obter valores precisos de propriedades atômicas e moleculares, denominadas funções resposta. No caso independente do tempo, as funções respostas são calculadas pela diferenciação da energia total. Na teoria dependente do tempo, devemos introduzir uma quantidade chamada de quase-energia e

utilizaremos um artifício matemático para estabelecer uma conexão entre as teorias dependente e independente do tempo. Dessa forma, as funções resposta são obtidas a partir das derivadas da quase-energia.

Na aproximação desenvolvida por Christiansen et al [33], a dedução das funções resposta é realizada de modo a ser válida tanto para uma teoria exata quanto para uma teoria aproximada. Entretanto, praticamente todas as teorias usadas em química quântica são aproximativas, ou seja, as energias e funções de onda são obtidas em termos de parâmetros que são otimizados de maneira a reproduzir propriedades específicas do sistema. Por exemplo, no método coupled cluster, a quase-energia e a função de onda vão depender das amplitudes de cluster que são obtidas resolvendo as equações de coupled cluster, como foi visto na seção 2.5 deste mesmo capítulo. Portanto, devemos combinar a teoria de resposta com um Lagrangeano quase-energia, onde as funções resposta são definidas como derivadas parciais desse Lagrangeano.

Nessa dissertação, não temo o objetivo de apresentar de forma detalhada o formalismo da teoria de resposta. O que fazemos é contextualizar sua aplicação neste trabalho, sempre recorrendo a referências quando necessário. Sendo assim, começamos considerando um sistema molecular cujo Hamiltoniano total \mathcal{H} é descrito como a soma de um Hamiltoniano independente do tempo \mathcal{H}^0 e uma perturbação geral dependente do tempo \mathcal{V}^t :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{V}^t. \quad (2.121)$$

A evolução temporal da função de onda é determinada de acordo com a equação de Schrödinger dependente do tempo.

$$\mathcal{H}|\Phi(t)\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}|\Phi(t)\rangle \quad (2.122)$$

Vamos considerar que a perturbação \mathcal{V}^t possa ser escrita como uma soma de perturbações harmônicas

$$\mathcal{V}^t = \sum_{k=-n}^n \sum_{\alpha} e^{-i\omega_k t} \varepsilon_{\alpha}(\omega_k) \mu_{\alpha}, \quad (2.123)$$

onde $\varepsilon_{\alpha}(\omega_k)$ é a intensidade da componente α do campo elétrico aplicado, ω_k é a frequência do campo e μ_{α} é a componente α do momento de dipolo. Note que para $k = 0$, o termo $\sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}(\omega_0) \mu_{\alpha}$ representa a interação do sistema com um campo elétrico estático. Os restantes $2n$ termos, aos pares, representam a interação com n campos monocromáticos.

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

$$\mu_{\alpha}^{\dagger} = \mu_{\alpha}, \quad (2.124)$$

$$\omega_{-k} = \omega_k \quad (2.125)$$

e

$$\varepsilon_{\alpha}^*(\omega_k) = \varepsilon_{\alpha}(\omega_{-k}). \quad (2.126)$$

Essas relações nos permitem escrever a perturbação de uma forma mais adequada para a descrição de perturbações mais comumente encontrada em física atômica e molecular [33]

$$\mathcal{V}_t - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \left\{ \varepsilon_{\alpha}(0) + 2 \sum_{k=1}^n \varepsilon_{\alpha}(\omega_k) \cos(\omega_k t + \phi) \right\}. \quad (2.127)$$

É conveniente parametrizar a função de onda da seguinte forma [33]

$$|\Phi(t)\rangle = e^{-iF(t)}|\tilde{\Phi}\rangle, \quad (2.128)$$

onde $|\tilde{\Phi}\rangle$ também é função do tempo. Utilizando essa parametrização na equação (2.122), obtemos

$$\left(\mathcal{H} - i \frac{\partial}{\partial t} - \dot{F}(t) \right) |\tilde{\Phi}\rangle = 0. \quad (2.129)$$

Multiplicando a equação anterior por $\langle \tilde{\Phi} |$ nós obtemos a seguinte expressão para $Q(t) \equiv \dot{F}(t)$, chamada de quase energia

$$Q(t) = \left\langle \tilde{\Phi} \left| \left(\mathcal{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \right| \tilde{\Phi} \right\rangle. \quad (2.130)$$

Note que, no limite independente do tempo, a quase-energia se reduz à energia E_0 de fato. Além disso, uma vez determinada a função de onda $|\tilde{\Phi}\rangle$, a quase-energia é obtida.

Projetando a equação (2.129) em uma variação de primeira ordem da função de onda total $|\Phi(t)\rangle$

$$\left\langle \delta\Phi(t) \left| \left(\mathcal{H} - i \frac{\partial}{\partial t} - Q \right) \right| \tilde{\Phi} \right\rangle = 0. \quad (2.131)$$

e, de acordo com a equação (2.128), escrevendo a variação de $|\Phi(t)\rangle$ da seguinte forma

$$|\delta\Phi(t)\rangle = e^{-iF(t)}|\delta\tilde{\Phi}\rangle - i\delta F(t)e^{-iF(t)}|\tilde{\Phi}\rangle, \quad (2.132)$$

obtemos o princípio variacional de Frenkel dependente do tempo

$$\left\langle \delta\tilde{\Phi} \left| \left(\mathcal{H} - i \frac{\partial}{\partial t} - Q \right) \right| \tilde{\Phi} \right\rangle = 0. \quad (2.133)$$

O uso do princípio variacional de Frenkel é necessário a fim de se determinar a melhor solução aproximada para a equação de Schrödinger dependente do tempo, empregando uma função tentativa suficientemente flexível

Ainda podemos expressar a equação (2.133) da seguinte forma [33]

$$\delta \left\langle \tilde{\Phi} \left| \left(\mathcal{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \right| \tilde{\Phi} \right\rangle + i \frac{\partial}{\partial t} \langle \tilde{\Phi} | \delta \tilde{\Phi} \rangle = 0, \quad (2.134)$$

ou

$$\delta Q(t) + i \frac{\partial}{\partial t} \langle \tilde{\Phi} | \delta \tilde{\Phi} \rangle = 0. \quad (2.135)$$

Note que no limite independente do tempo, a equação (2.134) corresponde ao critério variacional usual. A partir do princípio variacional de Frenkel, podemos definir o teorema de Hellmann-Feynman dependente do tempo

$$\frac{dQ}{d\varepsilon} = \left\langle \tilde{\Phi} \left| \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \varepsilon} \right| \tilde{\Phi} \right\rangle - i \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \tilde{\Phi} \left| \frac{d\tilde{\Phi}}{d\varepsilon} \right\rangle. \quad (2.136)$$

Da definição da perturbação na equação (2.123), temos que a derivada do Hamiltoniano \mathcal{H} em relação a um dos parâmetros ε será

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \varepsilon_\alpha(\omega_k)} = \mu_\alpha e^{-i\omega_k t}. \quad (2.137)$$

Para qualquer função de onda que obedeça o princípio variacional de Frenkel, nós temos

$$\langle \tilde{\Phi} | \mu_\alpha | \tilde{\Phi} \rangle e^{-i\omega_k t} = \frac{dQ}{d\varepsilon_\alpha(\omega_k)} + i \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \tilde{\Phi} \left| \frac{d\tilde{\Phi}}{d\varepsilon_\alpha(\omega_k)} \right\rangle. \quad (2.138)$$

Na equação (2.135), podemos perceber que a diferença entre as teorias dependente e independente do tempo é o termo que contém a derivada parcial no tempo. Esse termo mostra que a quase-energia dependente do tempo não desempenha o mesmo papel da energia. Apesar disso, vamos mostrar a seguir que é possível estabelecer uma conexão entre as teorias dependente e independente do tempo.

Vamos admitir que a perturbação (2.123) contém um conjunto finito de frequências e um mínimo múltiplo comum de períodos T pode ser determinado de tal forma que o Hamiltoniano seja periódico no tempo, ou seja,

$$\mathcal{V}^t(t+T) = \mathcal{V}^t(t). \quad (2.139)$$

Esse critério implica que as frequências da equação (2.123) são múltiplos de uma frequência fundamental:

$$\omega_i = n_i \omega \quad (2.140)$$

onde

$$\omega = \frac{2\pi}{T}. \quad (2.141)$$

Introduzindo a média no tempo de uma função $f(t)$:

$$\{f(t)\}_T = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{-T/2} f(t) dt, \quad (2.142)$$

nós obtemos das equações (2.135) e (2.138)

$$\delta\{Q(t)\}_T = 0 \quad (2.143)$$

e

$$\frac{d\{Q(t)\}_T}{d\varepsilon_\alpha(\omega_k)} = \{\langle \tilde{\Phi} | \mu_\alpha | \tilde{\Phi} \rangle e^{-i\omega_k t}\}_T. \quad (2.144)$$

Note que fizemos

$$\left\{ \frac{\partial Z(t)}{\partial t} \right\}_T = 0, \quad (2.145)$$

onde $Z(t)$ é uma função periódica. A função (2.143) é a média no tempo da condição variacional que determina a evolução temporal de $|\tilde{\Phi}\rangle$, e a equação (2.144) pode ser utilizada para relacionar a determinação das funções resposta com a média no tempo da quase-energia.

As (hiper)polarizabilidades podem ser determinadas pela expansão do valor médio do momento de dipolo em ordens da intensidade do campo. Assim, considerando uma expansão até terceira ordem, temos

$$\begin{aligned} \langle \mu_\alpha \rangle(t) &= \langle \Phi(t) | \mu_\alpha | \Phi(t) \rangle = \langle \tilde{\Phi} | \mu_\alpha | \tilde{\Phi} \rangle \\ &= \langle \mu_\alpha \rangle_0 + \sum_k e^{-i\omega_k t} \sum_\beta \langle \alpha_{\alpha\beta} \rangle_{\omega_k} \varepsilon_\beta(\omega_k) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{kl} e^{-i(\omega_k + \omega_l)t} \langle \beta_{\alpha\beta\gamma} \rangle_{\omega_k \omega_l} \varepsilon_\beta(\omega_k) \varepsilon_\gamma(\omega_l) \\ &\quad + \frac{1}{6} \sum_{klm} e^{-i(\omega_k + \omega_l + \omega_m)t} \langle \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle_{\omega_k \omega_l \omega_m} \varepsilon_\beta(\omega_k) \varepsilon_\gamma(\omega_l) \varepsilon_\delta(\omega_m), \end{aligned} \quad (2.146)$$

onde $\langle \mu_\alpha \rangle_0$ é a componente α do momento de dipolo permanente, $\langle \alpha_{\alpha\beta} \rangle_{\omega_k}$ é a componente $\alpha\beta$ da polarizabilidade linear, $\langle \beta_{\alpha\beta\gamma} \rangle_{\omega_k \omega_l}$ é a componente $\alpha\beta\gamma$ da primeira hiperpolarizabilidade e $\langle \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle_{\omega_k \omega_l \omega_m}$ é a componente $\alpha\beta\gamma\delta$ da segunda hiperpolarizabilidade. Inserindo essa expansão na equação (2.144), resulta em

$$\begin{aligned} \frac{d\{Q(t)\}_T}{d\varepsilon_\alpha(\omega)} &= \langle \mu_\alpha \rangle_0 + \sum_k \sum_\beta \langle \alpha_{\alpha\beta} \rangle_{\omega_k} \varepsilon_\beta(\omega_k) \delta(\omega + \omega_k) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle \beta_{\alpha\beta\gamma} \rangle_{\omega_k \omega_l} \varepsilon_\beta(\omega_k) \varepsilon_\gamma(\omega_l) \delta(\omega + \omega_k + \omega_l) \\ &\quad + \frac{1}{6} \sum_{klm} \langle \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle_{\omega_k \omega_l \omega_m} \varepsilon_\beta(\omega_k) \varepsilon_\gamma(\omega_l) \varepsilon_\delta(\omega_m) \delta(\omega + \omega_k + \omega_l + \omega_m) \end{aligned} \quad (2.147)$$

onde $\delta(\omega) = 1$ se $\omega = 0$, ou $\delta = 0$ em caso contrário. Essas restrições surgem devido à média temporal $\{Q(t)\}_T$. Por exemplo, no segundo termo da última equação, apareceria o termo $e^{-i(\omega+\omega_k+\omega_l)t}$, cuja média no tempo é zero, a menos que o expoente seja nulo. No caso geral, as funções resposta podem ser identificadas como as derivadas da quase-energia em relação às amplitudes de campo

$$\langle \mu_\alpha \rangle = \frac{d\{Q(t)\}_T}{d\varepsilon_\alpha(0)}, \quad (2.148)$$

$$\langle \alpha_{\alpha\beta} \rangle_{\omega_k} = \frac{d^2\{Q(t)\}_T}{d\varepsilon_\alpha(\omega_\sigma)d\varepsilon_\beta(\omega_k)}, \quad \omega_\sigma = -\omega_k \quad (2.149)$$

$$\langle \beta_{\alpha\beta\gamma} \rangle_{\omega_k\omega_l} = \frac{d^3\{Q(t)\}_T}{d\varepsilon_\alpha(\omega_\sigma)d\varepsilon_\beta(\omega_k)d\varepsilon_\gamma(\omega_l)}, \quad \omega_\sigma = -(\omega_k + \omega_l) \quad (2.150)$$

e

$$\langle \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle_{\omega_k\omega_l\omega_m} = \frac{d^4\{Q(t)\}_T}{d\varepsilon_\alpha(\omega_\sigma)d\varepsilon_\beta(\omega_k)d\varepsilon_\gamma(\omega_l)d\varepsilon_\delta(\omega_m)}, \quad \omega_\sigma = -(\omega_k + \omega_l + \omega_m) \quad (2.151)$$

As expressões acima permitem calcular as propriedades de interesse conhecendo $\{Q(t)\}_T$ como função de ε , o que seria possível se tivéssemos uma teoria exata. Contudo, como foi dito anteriormente, as energias e funções de onda são expressas em termos de parâmetros a serem otimizados. Podemos introduzir o Lagrangeano quase-energia dependente do tempo

$$\mathcal{L}(\lambda, \dot{\lambda}, \bar{\lambda}) = Q(\lambda, \dot{\lambda}) + \bar{\lambda}e(\lambda, \dot{\lambda}), \quad (2.152)$$

onde $\bar{\lambda}$ representa os multiplicadores de Lagrange dependentes do tempo e consideramos que a quase-energia $Q(\lambda, \dot{\lambda})$ é função do parâmetro λ e de suas derivadas em relação ao tempo. Na teoria coupled cluster, λ representa as amplitudes de cluster e $e(\lambda, \dot{\lambda}) = 0$ são as equações para as amplitudes de cluster (por exemplo, a equação 2.120). De acordo com esse formalismo, as (hiper)polarizabilidades são obtidas como derivadas da média no tempo do Lagrangeano quase-energia, ao invés da quase-energia simplesmente. O leitor que estiver interessado, pode encontrar na referência [33] como são obtidos os Lagrangeanos utilizando as funções de onda Hartree-Fock, que é equivalente ao método SCF para calcular propriedades estáticas, além da função de onda obtida via método coupled cluster.

No capítulo anterior, fizemos uma discussão totalmente voltada para a parte eletrônica da equação de Schrödinger e, como consequência disso, mostramos como é possível calcular as contribuições eletrônicas das propriedades elétricas. Nos programas como o GAUSSIAN [21] e o DALTON [22], apenas as contribuições eletrônicas dessas propriedades são calculadas, não levando em consideração a contribuição do movimento nuclear da molécula. Neste capítulo, mostraremos a dedução das expressões para a parte vibracional das propriedades de interesse deste trabalho. Essas contribuições vibracionais podem ser levadas em consideração junto às contribuições eletrônicas, levando a um resultado total mais preciso para a propriedade.

O capítulo foi organizado da seguinte maneira: primeiramente obtemos as expressões gerais para calcular as correções vibracionais das propriedades. Em seguida, apresentamos uma metodologia perturbativa desenvolvida por Bishop e Kirtman [17–19]. Depois apresentamos um procedimento variacional desenvolvido por nós para calcular essas correções, que é mais satisfatório que o perturbativo para tratar sistemas com alto grau de anarmonicidade [20].

3.1 Equações para as correções vibracionais

A equação de Schrödinger pode ser separada em duas equações, sendo que uma delas descreve o comportamento dos elétrons e a outra o comportamento dos núcleos. No capítulo 2, apresentamos diversos métodos para obter as soluções da parte eletrônica da equação de Schrödinger (2.27). A parte vibracional da equação de Schrödinger é escrita da seguinte forma

$$[T_n + V(Q)] |\nu\rangle = \epsilon_\nu |\nu\rangle, \quad (3.1)$$

onde T_n representa a energia cinética dos núcleos e ϵ_ν é a energia correspondente ao estado vibracional $|\nu\rangle$. O termo $V(Q)$ é a energia obtida ao resolver a equação (2.27), e serve como energia potencial no caso nuclear. Essa energia pode ser escrita em termos das coordenadas Q dos núcleos.

No caso de um campo elétrico \mathbf{F} estático e uniforme aplicado ao sistema molecular, deve-se adicionar a V um termo V' que descreve a interação com o campo, dado por

$$V' = - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^{el}(Q) F_{\alpha} - \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta}^{el}(Q) F_{\alpha} F_{\beta} - \frac{1}{3!} \sum_{\alpha\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma}^{el}(Q) F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} - \frac{1}{4!} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{el}(Q) F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} + \dots, \quad (3.2)$$

onde $\mu_{\alpha}^{el}(Q)$, $\alpha_{\alpha\beta}^{el}(Q)$ e $\beta_{\alpha\beta\gamma}^{el}(Q)$ correspondem aos valores eletrônicos das propriedades e são funções das coordenadas nucleares. No contexto de resolver a equação de Schrödinger vibracional, podemos admitir que $V'(Q)$ seja um Hamiltoniano de perturbação que descreve a interação da molécula com o campo elétrico, onde devemos conhecer os valores das propriedades em todas as configurações nucleares, e a energia de interação pode ser obtida utilizando teoria de perturbação [35]:

$$E = E^{(1)} + E^{(2)} + \dots. \quad (3.3)$$

Para o estado vibracional fundamental, denotado aqui por $|0\rangle$, $E^{(1)}$ é dado por

$$E^{(1)} = \langle 0|V'|0\rangle \quad (3.4)$$

Substituindo a equação (3.2) na 3.4, obtemos

$$E^{(1)} = - \sum_{\alpha} \langle 0|\mu_{\alpha}^{el}|0\rangle F_{\alpha} - \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} \langle 0|\alpha_{\alpha\beta}^{el}|0\rangle F_{\alpha} F_{\beta} - \frac{1}{3!} \sum_{\alpha\beta\gamma} \langle 0|\beta_{\alpha\beta\gamma}^{el}|0\rangle F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} - \frac{1}{4!} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle 0|\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{el}|0\rangle F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} + \dots. \quad (3.5)$$

Para o termo de segunda ordem para a energia, nós obtemos

$$E^{(2)} = - \sum_{\nu \neq 0} \frac{1}{\epsilon_{\nu}} \left\{ \sum_{\alpha\beta} (\mu_{\alpha}^{el})_{0\nu} (\mu_{\beta}^{el})_{0\nu} F_{\alpha} F_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma} (\mu_{\beta}^{el})_{0\nu} (\alpha_{\beta\gamma}^{el})_{0\nu} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} - \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \left[\frac{1}{6} (\mu_{\beta}^{el})_{0\nu} (\beta_{\beta\gamma\delta}^{el})_{0\nu} + \frac{1}{4} (\alpha_{\alpha\beta}^{el})_{0\nu} (\alpha_{\gamma\delta}^{el})_{0\nu} \right] F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} - \dots \right\}, \quad (3.6)$$

onde os termos entre parênteses são elementos de matriz, por exemplo, $(\mu_{\alpha}^{el})_{0\nu} = \langle 0|\mu_{\alpha}^{el}|\nu\rangle$ e ϵ_{ν} indica a diferença de energia entre os estados $|\nu\rangle$ e $|0\rangle$. Substituindo as equações (3.5)

e (3.6) na equação (3.3) obtemos

$$\begin{aligned}
E = & - \sum_{\alpha} \langle 0 | \mu_{\alpha}^{el} | 0 \rangle F_{\alpha} - \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} \langle 0 | \alpha_{\alpha\beta}^{el} | 0 \rangle F_{\alpha} F_{\beta} - \frac{1}{3!} \sum_{\alpha\beta\gamma} \langle 0 | \beta_{\alpha\beta\gamma}^{el} | 0 \rangle F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} \\
& - \frac{1}{4!} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle 0 | \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{el} | 0 \rangle F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} - \dots \\
& - \sum_{\nu \neq 0} \frac{1}{\epsilon_{\nu}} \left\{ \sum_{\alpha\beta} (\mu_{\alpha}^{el})_{0\nu} (\mu_{\beta}^{el})_{0\nu} F_{\alpha} F_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma} (\mu_{\beta}^{el})_{0\nu} (\alpha_{\beta\gamma}^{el})_{0\nu} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} \right. \\
& \left. - \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \left[\frac{1}{6} (\mu_{\beta}^{el})_{0\nu} (\beta_{\beta\gamma\delta}^{el})_{0\nu} + \frac{1}{4} (\alpha_{\alpha\beta}^{el})_{0\nu} (\alpha_{\gamma\delta}^{el})_{0\nu} \right] F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} - \dots \right\}
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Na última equação, chegamos à seguinte expressão para os valores totais (eletrônicos + vibracionais) das propriedades:

$$\mu_{\alpha} = \langle 0 | \mu_{\alpha}^{el} | 0 \rangle, \tag{3.8}$$

$$\alpha_{\alpha\beta} = \langle 0 | \alpha_{\alpha\beta}^{el} | 0 \rangle + \sum P \sum_{\nu \neq 0} \frac{1}{\epsilon_{\nu}} (\mu_{\alpha}^{el})_{0\nu} (\mu_{\beta}^{el})_{0\nu}, \tag{3.9}$$

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \langle 0 | \beta_{\alpha\beta\gamma}^{el} | 0 \rangle + \sum P \sum_{\nu \neq 0} \frac{1}{\epsilon_{\nu}} (\mu_{\alpha}^{el})_{0\nu} (\alpha_{\beta\gamma}^{el})_{0\nu} \tag{3.10}$$

e

$$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} = \langle 0 | \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{el} | 0 \rangle + \sum P \sum_{\nu \neq 0} \frac{1}{\epsilon_{\nu}} \left[\frac{1}{3} (\mu_{\beta}^{el})_{0\nu} (\beta_{\beta\gamma\delta}^{el})_{0\nu} + \frac{1}{4} (\alpha_{\alpha\beta}^{el})_{0\nu} (\alpha_{\gamma\delta}^{el})_{0\nu} \right], \tag{3.11}$$

onde o somatório $\sum P$ indica a permutação dos índices α, β, γ e δ .

De acordo com a convenção adotada na literatura [27, 28], o valor total de uma propriedade p é

$$p^{tot} = p^{el}(R_{eq}) + p^{zpv} + p^{pv}, \tag{3.12}$$

onde R_{eq} indica que a contribuição eletrônica da propriedade deve ser calculada na geometria de equilíbrio, p^{zpv} indica a correção da média vibracional de ponto zero e p^{pv} indica a correção vibracional pura. A correção zpv é associada à correção de primeira ordem em teoria de perturbação:

$$p^{zpv} = \langle 0 | p^{el} | 0 \rangle - p^{el}(R_{eq}). \tag{3.13}$$

Os termos para a correção pv são aqueles que envolvem somatórios nos estados vibracionais excitados nas equações (3.8) até (3.11). Assim, os primeiros termos pv são:

$$\alpha_{\alpha\beta}^{pv} = \sum P \sum_{\nu \neq 0} \frac{1}{\epsilon_{\nu}} (\mu_{\alpha}^{el})_{0\nu} (\mu_{\beta}^{el})_{0\nu}, \tag{3.14}$$

$$\beta_{\alpha\beta\gamma}^{pv} = \sum P \sum_{\nu \neq 0} \frac{1}{\epsilon_\nu} (\mu_\alpha)_{0\nu} (\alpha_{\beta\gamma})_{0\nu} \quad (3.15)$$

e

$$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{pv} = \sum P \sum_{\nu \neq 0} \frac{1}{\epsilon_\nu} \left[\frac{1}{3} (\mu_\beta)_{0\nu} (\beta_{\beta\gamma\delta})_{0\nu} + \frac{1}{4} (\alpha_{\alpha\beta})_{0\nu} (\alpha_{\gamma\delta})_{0\nu} \right] \quad (3.16)$$

Deduzimos estas expressões considerando teoria de perturbação até segunda ordem. Entretanto, podemos obter termos adicionais levando em conta correções de ordens superiores. Na referência [41], Bishop obteve expressões para os valores totais (eletrônicos + vibracionais) das propriedades estáticas utilizando teoria de perturbação até a quarta ordem.

Note que na dedução dessas equações, admitimos um campo elétrico estático. Entretanto, estamos interessados em propriedades elétricas dinâmicas, de modo que precisamos de equações que levam em consideração a frequência do campo aplicado. Essas equações foram deduzidas por Bishop [28] baseado na formulação de soma sobre estados de Orr e Ward [42]:

$$\alpha_{\alpha\beta}^{pv}(\omega; \omega) = 2 \sum P_{-\sigma,1} \sum_{\nu \neq 0} \epsilon_\nu \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | \nu \rangle \langle \nu | \mu_\beta | 0 \rangle}{\epsilon_\nu^2 - \omega^2}; \quad (3.17)$$

$$\beta^{pv}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = [\mu\alpha] + [\mu^3] \quad (3.18)$$

em que

$$[\mu\alpha]_{\alpha\beta\gamma} = \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{\nu \neq 0} \epsilon_\nu \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | \nu \rangle \langle \nu | \alpha_{\beta\gamma} | 0 \rangle}{\epsilon_\nu^2 - \omega_\sigma^2}, \quad (3.19)$$

e

$$[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma} = \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{\nu, u \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | \nu \rangle \langle \nu | \bar{\mu}_\gamma | u \rangle \langle u | \mu_\beta | 0 \rangle}{(\epsilon_\nu - \omega_\sigma)(\epsilon_u - \omega_1)}; \quad (3.20)$$

$$\gamma^{pv}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = [\alpha^2] + [\mu\beta] + [\mu^2\alpha] + [\mu^4] \quad (3.21)$$

em que

$$[\alpha^2]_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{4} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{\nu \neq 0} \epsilon_\nu \frac{\langle 0 | \alpha_{\alpha\beta} | \nu \rangle \langle \nu | \alpha_{\gamma\delta} | 0 \rangle}{\epsilon_\nu^2 - (\omega_2 + \omega_3)^2}, \quad (3.22)$$

$$[\mu\beta]_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{3} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{\nu \neq 0} \epsilon_\nu \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | \nu \rangle \langle \nu | \beta_{\beta\gamma\delta} | 0 \rangle}{\epsilon_\nu^2 - \omega_\sigma^2}, \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} [\mu^2\alpha]_{\alpha\beta\gamma\delta} &= \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{\nu, u \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | \nu \rangle \langle \nu | \bar{\mu}_\delta | u \rangle \langle u | \alpha_{\gamma\beta} | 0 \rangle}{(\epsilon_\nu - \omega_\sigma)(\epsilon_u - \omega_1 - \omega_2)} \\ &+ \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{\nu, u \neq 0} \frac{\langle 0 | \alpha_{\alpha\delta} | \nu \rangle \langle \nu | \bar{\mu}_\gamma | u \rangle \langle u | \mu_\beta | 0 \rangle}{(\epsilon_\nu - \omega_1 - \omega_2)(\epsilon_u - \omega_1)} \\ &+ \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{\nu, u \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | \nu \rangle \langle \nu | \bar{\alpha}_{\gamma\delta} | u \rangle \langle u | \mu_\beta | 0 \rangle}{(\epsilon_\nu - \omega_\sigma)(\epsilon_u - \omega_1)} \end{aligned} \quad (3.24)$$

e

$$\begin{aligned}
[\mu^4]_{\alpha\beta\gamma\delta} = & \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{\nu,u \neq 0} \frac{\langle 0|\mu_\alpha|\nu\rangle \langle \nu|\bar{\mu}_\delta|u\rangle \langle u|\bar{\mu}_\gamma|w\rangle \langle w|\mu_\beta|0\rangle}{(\epsilon_\nu - \omega_\sigma)(\epsilon_u - \omega_1 - \omega_2)(\epsilon_w - \omega_1)} \\
& - \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{\nu,u,w \neq 0} \frac{\langle 0|\mu_\alpha|u\rangle \langle u|\mu_\delta|0\rangle \langle 0|\mu_\gamma|\nu\rangle \langle \nu|\mu_\beta|0\rangle}{(\epsilon_u - \omega_\sigma)(\epsilon_\nu - \omega_1)(\epsilon_\nu - \omega_2)}.
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Nestas equações, $|\nu\rangle$ indica um estado excitado, ϵ_ν indica a diferença entre as energias dos estados $|\nu\rangle$ e $|0\rangle$, e $\langle \nu|\bar{\mu}_\gamma|u\rangle = \langle \nu|\mu_\gamma|u\rangle - \langle 0|\mu_\gamma|0\rangle\delta_{uv}$. $\sum P_{-\sigma,1,2}$ indica a inclusão de todos os termos obtidos por permutação dos pares $(-\omega_\sigma, \alpha)$, (ω_1, β) e (ω_2, γ) .

Como mostrado nas equações (3.17) até (3.25), é necessária a obtenção das energias e funções de onda vibracionais do estado fundamental e de alguns estados excitados da molécula para calcular as correções vibracionais de α , β e γ . No caso de moléculas diatômicas, podemos obter essas energias e funções de onda utilizando o método de Numerov-Cooley [43], como pode ser visto nas referências [44–46]. Para moléculas maiores, normalmente é utilizado um método perturbativo desenvolvido por Bishop e Kirtman [17–19]. Além disso, estamos propondo uma metodologia alternativa ao método perturbativo baseada no método variacional. Nas seções a seguir vamos descrever brevemente as duas metodologias.

3.2 Método perturbativo de Bishop e Kirtman

A metodologia desenvolvida por Bishop e Kirtman [17–19] consiste em expandir as propriedades elétricas de interesse e a energia potencial V em termos das coordenadas normais:

$$p = p^{eq} + \sum_a \frac{\partial p}{\partial Q_a} Q_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b} Q_a Q_b + \dots, \tag{3.26}$$

$$V = V^{eq} + \frac{1}{2} \sum_a \omega_a^2 Q_a^2 + \frac{1}{6} \sum_{a,b,c} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} Q_a Q_b Q_c + \dots, \tag{3.27}$$

onde p pode ser μ , α , β ou γ e Q_a e ω_a são, respectivamente, a coordenada normal e a frequência correspondente ao modo a . Os termos de ordem dois ou superior na expansão da propriedade (3.26) referem-se à ordem da anarmonicidade elétrica, ou seja, o termo quadrático representa a primeira ordem para a anarmonicidade elétrica, o termo cúbico representaria a segunda ordem, e assim por diante. Na expansão da energia potencial (3.27), o termo cúbico representa a primeira ordem para a anarmonicidade mecânica, o termo com derivada de ordem quatro representaria a segunda ordem, e assim sucessivamente.

Quando apenas a anarmonicidade elétrica é incluída, os elementos de matriz que aparecem nas equações (3.17) até (3.25) são calculados utilizando a expansão (3.26) e admitindo que os estados vibracionais $|\nu\rangle$ possam ser escritos como produto de funções de um modo

normal, os quais são as soluções exatas incluindo apenas o termo harmônico da energia potencial. Para incluirmos as anarmonicidades mecânicas, devemos calcular os elementos de matriz utilizando a função de onda vibracional corrigida em primeira ordem por teoria de perturbação

$$|\nu\rangle = |\nu^{(0)}\rangle - \sum_{\nu \neq 0} \frac{\langle \nu^{(0)} | H' | 0^{(0)} \rangle}{\epsilon_\nu} |\nu^{(0)}\rangle, \quad (3.28)$$

onde H' é o Hamiltoniano de perturbação e contém os termos anarmônicos da equação (3.27). No desenvolvimento da teoria, é necessário calcular elementos de matriz do tipo $\langle u^{(0)} | Q_a | \nu \rangle$, $\langle u^{(0)} | Q_a Q_b | \nu \rangle$, $\langle u^{(0)} | Q_a Q_b Q_c | \nu \rangle$, \dots , os quais podem ser facilmente obtidos utilizando as já conhecidas fórmulas para calcular elementos de matriz envolvendo funções de osciladores harmônicos simples [29, 47]. As expressões para as contribuições vibracionais foram obtidas por Bishop e Kirtman [17–19] e denotadas por $[p]^{m,n}$, onde m e n indicam as ordens das anarmonicidades elétrica e mecânica, respectivamente. Incluindo termos até a primeira ordem geral (elétrica + mecânica) de perturbação, a correção zpv para β (com expressões idênticas para α e γ) passa a ser dada por:

$$\beta^{zpv} = [\beta]^{1,0} + [\beta]^{0,1} \quad (3.29)$$

onde

$$[\beta]^{1,0} = \frac{1}{4} \sum_a \frac{1}{\omega_a} \frac{\partial^2 \beta_{\alpha\beta\gamma}}{\partial Q_a^2} \quad (3.30)$$

e

$$[\beta]^{0,1} = -\frac{1}{4} \sum_{a,b} \frac{1}{\omega_a \omega_b^2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^2 \partial Q_b} \frac{\partial \beta_{\alpha\beta\gamma}}{\partial Q_a}. \quad (3.31)$$

A correção pv para α é dada pelo termo $[\mu^2]^{0,0}$:

$$[\mu^2]^{0,0} = \sum P_{-\sigma,1} \sum_a \frac{1}{\omega_a^2 - \omega^2} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial Q_a}. \quad (3.32)$$

Para β , a correção pv passa a ser dada pelos termos

$$\beta^{pv}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = [\mu\alpha]^{0,0} + [\mu^3]^{1,0} + [\mu^3]^{0,1} \quad (3.33)$$

onde

$$[\mu\alpha]^{0,0} = \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_a \frac{1}{\omega_a^2 - \omega_\sigma^2} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial \alpha_{\beta\gamma}}{\partial Q_a}, \quad (3.34)$$

$$[\mu^3]^{1,0} = \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{a,b} \frac{1}{(\omega_a^2 - \omega_\sigma^2)(\omega_b^2 - \omega_\sigma^2)} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial Q_a \partial Q_b} \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_b}, \quad (3.35)$$

e

$$[\mu^3]^{0,1} = -\frac{1}{6} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{a,b,c} \frac{1}{(\omega_a^2 - \omega_\sigma^2)(\omega_b^2 - \omega_1^2)(\omega_c^2 - \omega_2^2)} \times \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial Q_b} \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_c}. \quad (3.36)$$

Para γ , a correção pv passa a ser dada pelos termos

$$\gamma^{pv}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = [\alpha^2]^{0,0} + [\mu\beta]^{0,0} + [\mu^2\alpha]^{1,0} + [\mu^2\alpha]^{0,1} \quad (3.37)$$

onde

$$[\alpha^2]^{0,0} = \frac{1}{8} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_a \frac{1}{\omega_a^2 - (\omega_2 + \omega_3)^2} \frac{\partial \alpha_{\alpha\beta}}{\partial Q_a} \frac{\partial \alpha_{\gamma\delta}}{\partial Q_a}, \quad (3.38)$$

$$[\mu\beta]^{0,0} = \frac{1}{6} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_a \frac{1}{\omega_a^2 - \omega_\sigma^2} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial \beta_{\beta\gamma\delta}}{\partial Q_a}, \quad (3.39)$$

$$[\mu^2\alpha]^{1,0} = \frac{1}{4} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{ab} \frac{1}{(\omega_a^2 - \omega_\sigma^2)(\omega_b^2 - \omega_3^2)} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \alpha_{\beta\gamma}}{\partial Q_a \partial Q_b} \frac{\partial \mu_\delta}{\partial Q_b} + 2 \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{ab} \frac{1}{(\omega_a^2 - \omega_\sigma^2)[\omega_b^2 - (\omega_2 + \omega_3)^2]} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial Q_a \partial Q_b} \frac{\partial \alpha_{\gamma\delta}}{\partial Q_b}, \quad (3.40)$$

e

$$[\mu^2\alpha]^{0,1} = -\frac{1}{4} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{abc} \frac{1}{(\omega_a^2 - \omega_\sigma^2)(\omega_b^2 - \omega_1^2)[\omega_c^2 - (\omega_2 + \omega_3)^2]} \times \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial Q_b} \frac{\partial \alpha_{\gamma\delta}}{\partial Q_c}. \quad (3.41)$$

Com o intuito de calcular derivadas de primeira e segunda ordens das propriedades elétricas nós fazemos a expansão de p até a segunda ordem em termos das coordenadas normais e calculamos as derivadas como

$$\frac{\partial p}{\partial Q_a} = \frac{p(R_{eq} + Q_a) - p(R_{eq} - Q_a)}{2Q_a}, \quad (3.42)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial Q_a^2} = \frac{p(R_{eq} + Q_a) - p(R_{eq} - Q_a) - 2p(R_{eq})}{Q_a^2} \quad (3.43)$$

e

$$\frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b} = \frac{p(R_{eq} + Q_a + Q_b) - p(R_{eq} + Q_a) - p(R_{eq} + Q_b) + p(R_{eq})}{Q_a Q_b}, \quad (3.44)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b^2} = & [V(R_{eq} + Q_a + Q_b) - V(R_{eq} - Q_a - Q_b) \\ & + V(R_{eq} + Q_a - Q_b) - V(R_{eq} - Q_a + Q_b) \\ & + 2V(R_{eq} - Q_a) - 2V(R_{eq} + Q_a)] / Q_a Q_b^2 \end{aligned} \quad (3.45)$$

e

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} = & [V(R_{eq} + Q_a + Q_b + Q_c) - V(R_{eq} + Q_a + Q_b) \\
& - V(R_{eq} + Q_a + Q_c) - V(R_{eq} + Q_b + Q_c) \\
& + V(R_{eq} + Q_a) + V(R_{eq} + Q_b) \\
& + V(R_{eq} + Q_c)] / Q_a Q_b Q_c.
\end{aligned} \tag{3.46}$$

3.3 Procedimento variacional

Com base no método variacional apresentado na seção 2.1, elaboramos um procedimento para obter as correções vibracionais para as propriedades elétricas de moléculas. O Hamiltoniano vibracional é escrito como a soma de uma parte não perturbada H_0 e uma parte perturbativa H'

$$H = H_0 + H'. \tag{3.47}$$

A parte não perturbada H_0 contém a energia cinética dos núcleos e a parte harmônica da expansão da energia potencial definida na equação (3.27). A perturbação H' contém a parte anarmônica da energia potencial da equação (3.27). Para o desenvolvimento do procedimento variacional, fazemos a expansão da energia potencial considerando até a primeira ordem de anarmonicidade, ou seja,

$$H' = \frac{1}{6} \sum_{a,b,c} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} Q_a Q_b Q_c, \tag{3.48}$$

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.

Como foi mostrado no capítulo 2.1, devemos definir um conjunto de funções base para descrever a função tentativa que descreve o estado vibracional, e então calcular a matriz representativa do Hamiltoniano nessa base. Considerando a equação de Schrödinger (1.25) com a parte não perturbativa do Hamiltoniano, nós temos como solução um conjunto de funções de n coordenadas que são escritas como produto de funções de um oscilador harmônico simples. Esses conjuntos são completos e podem ser utilizados para expandir o estado vibracional perturbado

$$|\nu\rangle = \sum_r c_r^\nu |r\rangle, \tag{3.49}$$

onde c_r^ν são os coeficientes da expansão que serão calculados via método variacional e $|r\rangle$ representa o estado vibracional não perturbado, denotado aqui como

$$|r\rangle = |a_{ar}, b_{br}, \dots, n_{nr}\rangle. \tag{3.50}$$

(antes denotado como $|u^{(0)}\rangle$). O número ar indica o grau de excitação do modo a no es-

tado não perturbado $|r\rangle$, e assim por diante. Por exemplo, um denotado por $|1_0, 2_1, 3_0 \dots\rangle$ indica que o modo 1 está no estado fundamental, o modo 2 no primeiro estado excitado, o modo 3 no estado fundamental \dots . O número total de estados considerados depende do número de modos normais de vibração e de quantos níveis de energia para cada modo normal estamos levando em consideração. Considerando um problema de n modos normais e levando em consideração até 3 níveis de energia para cada modo normal, nós temos o seguinte número de estados

$$n_{esta} = 1 + 3n + \frac{3n(n-1)}{2} + \frac{n(n-1)(n-2)}{6}. \quad (3.51)$$

Levar em conta até 3 níveis de energia para cada modo normal implica que estamos incluindo todos os estados não perturbados que contribuem no método PT até primeira ordem geral (elétrica + mecânica) de perturbação [17].

A fim de encontrar os coeficientes que aparecem na equação (3.49), devemos construir a matriz representativa do Hamiltoniano H na base $\{|r\rangle\}$ e depois diagonalizá-la. Os elementos de matriz para a parte não perturbada H_0 são

$$\langle r|H_0|s\rangle = \sum_a \omega_a \left(ar + \frac{1}{2} \right) \delta_{rs}, \quad (3.52)$$

onde o somatório é feito sobre os modos de vibração e ω_a representa a frequência de vibração do respectivo modo normal. Note que essa matriz é diagonal, já que a base é constituída pelos autovetores do Hamiltoniano não perturbado H_0 .

Para o Hamiltoniano perturbativo H' , os elementos de matriz são escritos como

$$\langle r|H'|s\rangle = \frac{1}{6} \sum_{a,b,c} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} \langle r|Q_a Q_b Q_c|s\rangle. \quad (3.53)$$

Neste caso podemos analisar três situações distintas:

- $a = b = c$

$$\langle r|H'|s\rangle = \frac{1}{6} \sum_a \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^3} \langle a_{ar}|Q_a^3|a_{as}\rangle \prod_{i \neq a} \delta_{ir, is}. \quad (3.54)$$

- $a \neq b = c$

$$\langle r|H'|s\rangle = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b^2} \langle a_{ar}|Q_a|a_{as}\rangle \langle b_{br}|Q_b^2|b_{bs}\rangle \prod_{i \neq a,b} \delta_{ir, is}. \quad (3.55)$$

- $a \neq b \neq c$

$$\langle r|H'|s\rangle = \frac{1}{6} \sum_{a,b,c} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} \langle a_{ar}|Q_a|a_{as}\rangle \langle b_{br}|Q_b|b_{bs}\rangle \langle c_{cr}|Q_c|c_{cs}\rangle \prod_{i \neq a,b,c} \delta_{ir, is}. \quad (3.56)$$

Aqui a notação $\langle a_{ar}|Q_a|a_{as}\rangle$ indica elemento de matriz entre estados de um único oscilador harmônico e $|a_{ar}\rangle$ indica o estado em que o oscilador é excitado ar vezes. Note que para construirmos a matriz do Hamiltoniano, precisamos calcular as derivadas terças da energia em relação aos modos normais e calcular elementos de matriz do tipo que aparecem nas equações (3.54), (3.55) e (3.56), que podem ser facilmente calculados utilizando os resultados das referências [29, 47].

Pela equação (2.25), basta diagonalizarmos a matriz representativa do Hamiltoniano total H , obtendo assim a matriz diagonal \mathbf{E} , cujos elementos são as energias vibracionais, e a matriz que faz a diagonalização \mathbf{C} , cujas colunas fornecem os coeficientes de expansão dos estados vibracionais. Essas duas matrizes são utilizadas para calcular a polarizabilidade e a primeira e segunda hiperpolarizabilidades vibracionais utilizando as equações (3.17) até (3.25), que requerem o cálculo de elementos de matriz do tipo

$$\langle \nu|p|u\rangle = \sum_{k,l} c_{\nu k} c_{ul} \langle r|p|s\rangle, \quad (3.57)$$

onde

$$\langle r|p|s\rangle = p^{eq} + \sum_a \frac{\partial p}{\partial Q_a} \langle r|Q_a|s\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b} \langle r|Q_a Q_b|s\rangle. \quad (3.58)$$

Note que também consideramos termos até a primeira ordem para a anarmonicidade elétrica, o que facilita a comparação dessa metodologia baseada no método variacional com o método perturbativo apresentado na seção 3.2, onde consideramos termos até primeira ordem geral (elétrica + mecânica) de perturbação. As derivadas das propriedades e da energia potencial são calculadas da mesma maneira que foi mostrado nas equações (3.42), (3.43), (3.44), (3.45) e (3.46).

Neste capítulo, apresentamos os resultados obtidos para as propriedades elétricas definidas no capítulo 1 para a molécula do sal de lítio de piridazina $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$. Na primeira seção apresentamos as contribuições eletrônicas para as propriedades elétricas, onde utilizamos as teorias expostas no capítulo 2. Em seguida, apresentamos uma segunda seção contendo as contribuições vibracionais para as propriedades, onde utilizamos os dois métodos apresentados no capítulo 3.

4.1 Contribuições eletrônicas

Inicialmente foi feito um estudo visando obter o conjunto de funções base mais adequado para calcular as propriedades elétricas do sal de lítio de piridazina $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$. Todos os cálculos foram realizados na geometria otimizada através do programa GAUSSIAN 09 no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ (Ver Figura 4.1 e tabela 4.1). Na Tabela 4.2 apresentamos os resultados obtidos para o momento de dipolo, polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidades utilizando os conjuntos de funções base aug-cc-pVDZ, d-aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ no nível MP2 através do programa GAUSSIAN 09 [21]. Na Tabela 4.3 apresentamos os resultados obtidos para a segunda hiperpolarizabilidade no nível CCSD através do programa DALTON [22]. Optamos por utilizar o DALTON para o cálculo da segunda hiperpolarizabilidade no nível CCSD (já que esse programa não faz o mesmo cálculo no nível MP2) porque o GAUSSIAN não calcula essa propriedade analiticamente.

Na Figura 4.1 encontra-se a orientação da molécula na geometria de equilíbrio otimizada e a direção do momento de dipolo, e na Tabela 4.1 apresentamos as distâncias e os ângulos entre os átomos mais pesados. Nas Tabelas 4.2 e 4.3, podemos ver que os resultados obtidos para os três conjuntos de funções base são semelhantes para μ e α , mas nem tanto para β e γ . O valor encontrado para $\bar{\beta}$ com a base aug-cc-pVDZ é em torno de

3% maior que o correspondente valor calculado com a base d-aug-cc-pVDZ e 6% maior que o correspondente valor calculado com a base aug-cc-pVTZ. Diferenças percentuais de mesma ordem são encontradas quando comparamos os resultados obtidos para cada componente de β . O valor encontrado para $\bar{\gamma}$ com a base aug-cc-pVDZ é em torno de 2% menor que o correspondente valor calculado com a base d-aug-cc-pVDZ e 19% maior que o correspondente valor calculado com a base aug-cc-pVTZ. Comparando as componentes de γ calculadas com as bases aug-cc-pVDZ e d-aug-cc-pVDZ, encontramos diferenças percentuais menores que 3% para as componentes γ_{xxxx} , γ_{xyxy} e γ_{xxzz} , e entre 5 e 9% para as componentes γ_{yyyy} , γ_{yyzz} e γ_{zzzz} . Entre as bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ, encontramos diferenças percentuais entre 4 e 10% para as componentes γ_{yyyy} , γ_{yyzz} e γ_{zzzz} , e entre 15 e 20% para as componentes γ_{xxxx} , γ_{xyxy} e γ_{xxzz} .

De acordo com as Tabelas 4.2 e 4.3, concluímos que podemos encontrar resultados confiáveis utilizando a base aug-cc-pVDZ, apesar de ainda não estarem totalmente convergidos para β e γ . Além disso, para o cálculo das correções vibracionais é preciso obter os valores das contribuições eletrônicas das propriedades elétricas em diversas geometrias, sendo inviável para conjuntos de funções base muito extensos devido à grande demanda computacional necessária. Assim, adotamos o conjunto aug-cc-pVDZ para a sequência deste trabalho. Os resultados obtidos aqui para α e β estão de acordo com os valores obtidos por Ma *et al.* [5] no mesmo nível (MP2) utilizando os conjuntos de funções base 6-311++G(d,p) para os átomos C, N e H e 6-311++G(3df,3pd) para o Li. Não há valores reportados para a segunda hiperpolarizabilidade do sal de lítio de piridazina Li–H₃C₄N₂.

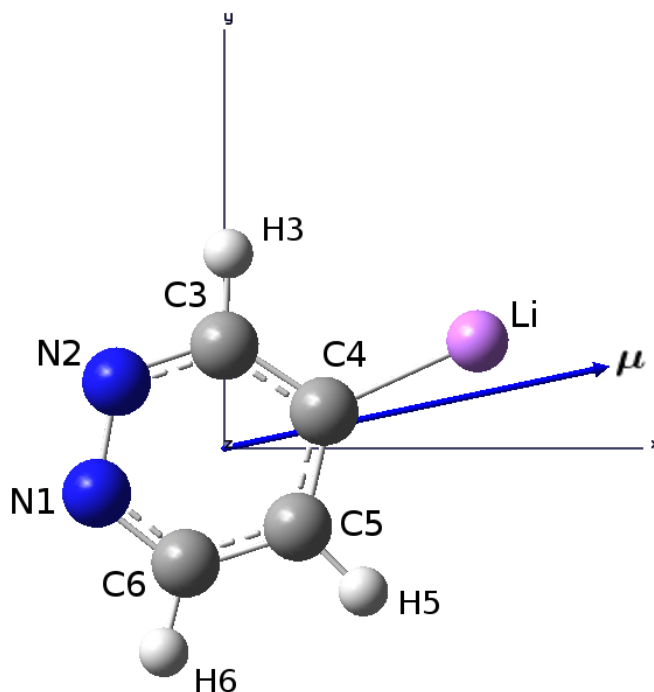


Figure 4.1: Representação esquemática do sal de lítio de piridazina Li–H₃C₄N₂ otimizada no nível MP2 com a base aug-cc-pVDZ.

Table 4.1: Valores para os comprimentos de ligação e ângulos do sal de lítio de piridazina $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$

| Distâncias (Å) | | Ângulos (°) | |
|----------------|-------|-------------|-------|
| N1-N2 | 1,351 | N1-N2-C3 | 118,7 |
| N2-C3 | 1,359 | N2-C3-C4 | 128,1 |
| C3-C4 | 1,426 | C3-C4-C5 | 110,5 |
| C4-C5 | 1,417 | C4-C5-C6 | 120,7 |
| C5-C6 | 1,408 | C5-C6-N1 | 123,9 |
| C6-N1 | 1,352 | C6-N1-N2 | 118,1 |
| C4-Li | 2,015 | | |

Table 4.2: Contribuições eletrônicas para a polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidades estáticas do sal de lítio de piridazina $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ calculadas no nível MP2 com os conjuntos de funções base aug-cc-pVDZ, d-aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ (em u.a.)

| | aug-cc-pVDZ | d-aug-cc-pVDZ | aug-cc-pVTZ |
|---------------------------|-------------|---------------|-------------|
| Número de funções base | 188 | 263 | 391 |
| μ_x | 4,229 | 4,224 | 4,239 |
| μ_y | 0,886 | 0,885 | 0,892 |
| $\bar{\mu}$ | 4,321 | 4,316 | 4,332 |
| α_{xx} | 87,89 | 88,11 | 87,41 |
| α_{xy} | 4,27 | 4,35 | 4,22 |
| α_{yy} | 84,21 | 84,48 | 84,09 |
| α_{zz} | 49,56 | 49,84 | 49,22 |
| $\bar{\alpha}$ | 73,89 | 74,15 | 73,57 |
| β_{xxx} | 853 | 832 | 801 |
| β_{xxy} | 233 | 233 | 222 |
| β_{xyy} | 189 | 185 | 179 |
| β_{yyy} | 219 | 209 | 202 |
| β_{xzz} | 281 | 270 | 263 |
| β_{yzz} | 105 | 102 | 99 |
| $\bar{\beta}$ | 845 | 823 | 795 |

Table 4.3: Contribuições eletrônicas para a segunda hiperpolarizabilidade estática do sal de lítio de piridazina $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ calculadas no nível CCSD com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ, d-aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ (em 10^4 u.a.)

| | aug-cc-pVDZ | d-aug-cc-pVDZ | aug-cc-pVTZ |
|---------------------------|-------------|---------------|-------------|
| Número de funções base | 188 | 263 | 391 |
| γ_{xxxx} | 17,580 | 17,612 | 14,010 |
| γ_{xyyy} | 3,378 | 3,471 | 2,807 |
| γ_{xxzz} | 3,002 | 3,035 | 2,557 |
| γ_{yyyy} | 4,327 | 4,557 | 3,875 |
| γ_{yyzz} | 1,247 | 1,308 | 1,139 |
| γ_{zzzz} | 2,548 | 2,784 | 2,437 |
| $\bar{\gamma}$ | 7,942 | 8,116 | 6,666 |

Depois de definido o conjunto de funções base, calculamos as contribuições eletrônicas dinâmicas para a polarizabilidade, primeira hiperpolarizabilidade associada aos processos dc-P e SHG e segunda hiperpolarizabilidade associada aos processos dc-SHG, THG, IDRI e dc-K. Esses cálculos foram realizados no nível CCSD através da teoria de respostas *coupled-cluster* linear, quadrática e cúbica [48, 49] para as frequências 0, 0,0239, 0,0428, 0,0656, 0,0720 e 0,0886 hartree para α e β , e 0,0239 e 0,0428 hartree para γ . Essas são frequências comuns de lasers. Os resultados obtidos para α e β estão mostrados na Tabela 4.4 e para γ na Tabela 4.5.

Comparando os resultados estáticos da Tabela 4.4 com os valores da Tabela 4.2, notamos que os valores obtidos no nível CCSD para $\bar{\alpha}$ e $\bar{\beta}$ são, respectivamente, 1% e 16% maiores que os correspondentes valores obtidos no nível MP2. Nós também fizemos um cálculo para $\bar{\beta}$ utilizando o método DFT com o funcional B3LYP utilizando o mesmo conjunto de funções base e obtivemos um valor 65% maior que o resultado obtido no nível CCSD. O melhor desempenho de MP2, tomando CCSD como referência, nos levou a escolher esse método para calcular as correções vibracionais, apesar de ser mais caro computacionalmente do que B3LYP. Comparando o valor estático de $\bar{\beta}$ com o obtido para a frequência $\omega = 0,0239$ hartree, notamos que a dispersão da frequência é de 18% para o efeito SHG e de 7% para o efeito dc-P. É interessante ressaltar que esses resultados são duas vezes maiores que os obtidos por Ma *et al.* [5] via CPHF, evidenciando a importância da inclusão simultânea dos efeitos de correlação eletrônica e da dependência com a frequência.

Para $\omega = 0,0656$ hartree notamos um valor muito grande para $\bar{\beta}$ associado ao processo SHG, porque o valor 2ω está muito próximo da primeira frequência de transição eletrônica da molécula, que é igual a 0,1314 hartree, calculada no nível CCSD utilizando o conjunto

de funções base aug-cc-pVDZ via teoria de resposta *coupled-cluster* [50] implementado no programa DALTON [22].

Na referência [51], Bishop e De Kee mostram que as componentes diagonais de uma propriedade p qualquer pode ser expandida da seguinte forma

$$p_{\alpha\alpha\alpha\dots}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \dots) = p_{\alpha\alpha\alpha\dots}(0) + AW_2 + BW_2^2 + B'W_4 + \dots, \quad (4.1)$$

onde A , B e B' são constantes independentes da frequência, $W_2 = \omega_\sigma^2 + \omega_1^2 + \omega_2^2 + \dots$ e $W_4 = \omega_\sigma^4 + \omega_1^4 + \omega_2^4 + \dots$. Para $p = \beta$ e considerando baixas frequências, apenas os primeiros termos da expansão precisam ser considerados. Assim, é fácil ver que as dispersões das frequências para SHG e dc-P são dadas por $6A\omega^2$ e $2A\omega^2$, respectivamente. Portanto, a razão entre as dispersões considerando a expansão é igual a 3 (admitindo dispersões similares para as componentes não diagonais), o que é próximo ao valor obtido considerando os resultados da Tabela 4.4. Para $\omega = 0,0428$ hartree, a razão entre as dispersões dos processos SHG e dc-P é maior que quatro devido aos termos de ordem maior da equação (4.1), que devem ser levados em consideração para essa frequência. Para $p = \gamma$, uma análise semelhante àquela feita para β mostra que para $\omega = 0,0239$ hartree já é necessário incluir termos de ordem maior da equação (4.1).

Table 4.4: Contribuições eletrônicas para a polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade dinâmicas do sal de lítio de piridazina Li–H₃C₄N₂ calculadas no nível CCSD com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ (em u.a.)

| ω | $\bar{\alpha}$ | $\bar{\beta}$ | |
|----------|----------------|---------------|-------------------|
| | | dc-P | SHG |
| 0 | 74,56 | 981 | 981 |
| 0,0239 | 75,02 | 1054 | 1160 |
| 0,0428 | 76,09 | 1200 | 1842 |
| 0,0656 | 78,49 | 1606 | $3,5 \times 10^6$ |
| 0,0720 | 79,47 | 1809 | |
| 0,0886 | 83,03 | 2783 | |

Table 4.5: Contribuições eletrônicas para a segunda hiperpolarizabilidade dinâmica do sal de lítio de piridazina Li–H₃C₄N₂ calculadas no nível CCSD com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ (em 10^4 u.a.)

| ω | $\bar{\gamma}$ | | | |
|----------|----------------|--------|--------|---------|
| | IDRI | dc-K | dc-SHG | THG |
| 0 | 7,942 | 7,942 | 7,942 | 7,942 |
| 0,0239 | 9,154 | 8,504 | 9,861 | 12,678 |
| 0,0428 | 13,656 | 10,019 | 18,811 | 279,386 |

Na Figura 4.2 apresentamos o gráfico da segunda hiperpolarizabilidade γ versus frequência ω considerando os processos THG, IDRI e dc-K. As curvas apresentadas que passam pelos pontos são apenas guias para os olhos. É possível perceber o rápido crescimento de γ para os processos THG e IDRI, enquanto que o crescimento para dc-K acontece mais lentamente.

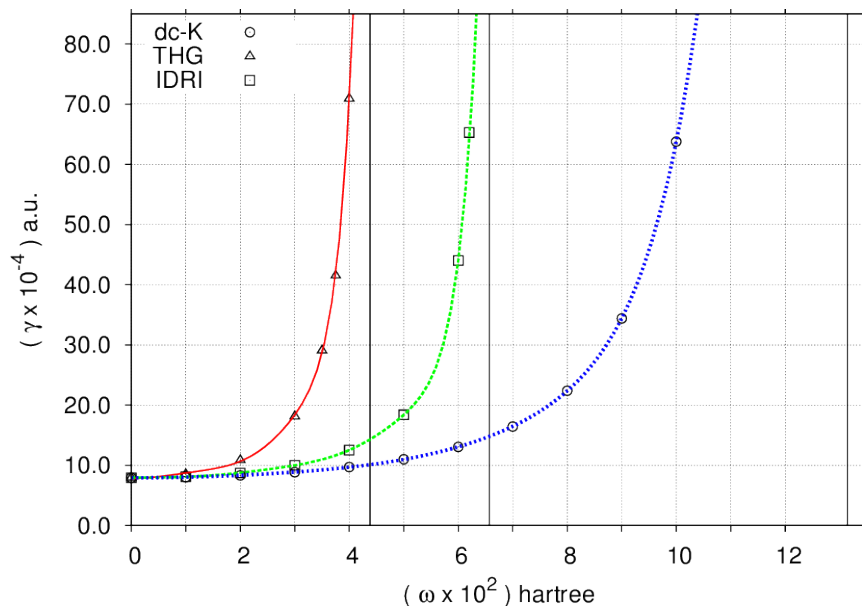


Figure 4.2: Segundas hiperpolarizabilidades dinâmicas do sal de lítio de piridazina $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ calculadas no nível CCSD com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ

Na referência [41], Bishop escreve de forma geral as expressões para o cálculo das contribuições eletrônicas de uma propriedade, onde, para γ , nós temos:

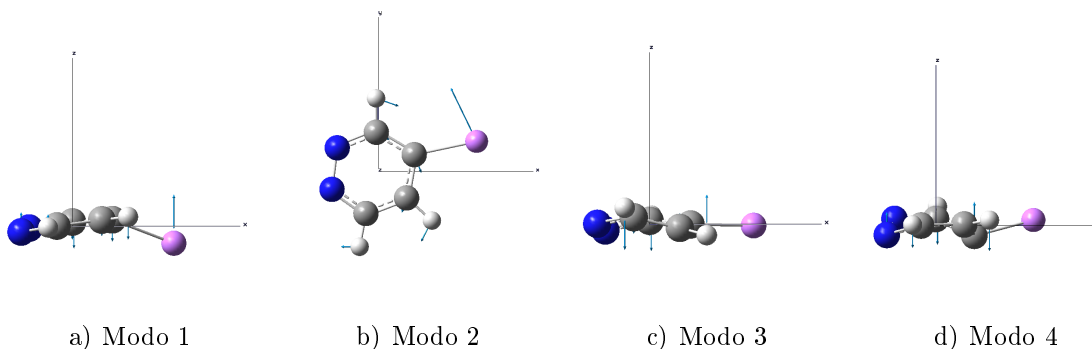
$$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \sum P \left\{ \sum_{I,J,K} \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | I \rangle \langle I | \bar{\mu}_\beta | J \rangle \langle J | \bar{\mu}_\gamma | K \rangle \langle K | \mu_\delta | 0 \rangle}{(\omega_I - \omega_\sigma)(\omega_J - \omega_2 - \omega_3)(\omega_K - \omega_3)} - \sum_{I,J} \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | I \rangle \langle I | \mu_\beta | 0 \rangle \langle 0 | \mu_\gamma | J \rangle \langle J | \mu_\delta | 0 \rangle}{(\omega_I - \omega_\sigma)(\omega_J + \omega_2)(\omega_J + \omega_3)} \right\} \quad (4.2)$$

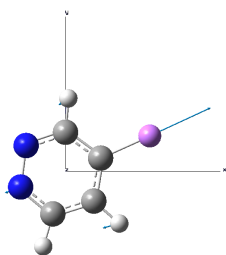
onde I , J e K representam estados eletrônicos excitados, e ω_I , ω_J e ω_K correspondem às frequências de transição eletrônicas da molécula, que são as diferenças de energia em relação ao estado fundamental $|0\rangle$. Analisando o processo THG, é fácil perceber que quando $\omega \rightarrow \omega_I/3$ temos $\omega_\sigma \rightarrow \omega_I$ (em THG, $\omega_\sigma = 3\omega$, $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$), fazendo com que haja uma singularidade quando a frequência for igual a um terço da primeira frequência de transição, indicada com uma traço vertical na Figura 4.2. Para o processo dc-K isso acontece quando $\omega \rightarrow \omega_I$ (em dc-K, $\omega_\sigma = \omega_1 = \omega$ e $\omega_2 = \omega_3 = 0$), também indicada no gráfico quando ω_I é igual a primeira frequência de transição eletrônica. Analisando o processo IDRI, podemos concluir que há uma singularidade quando $\omega \rightarrow \omega_I$ (em IDRI, $\omega_\sigma = \omega$, $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ e $\omega_3 = -\omega$). Entretanto, é possível perceber que o termo $(\omega_J - \omega_1 - \omega_2) \rightarrow$

0 quando $\omega \rightarrow \omega_J/2$, fazendo surgir uma singularidade para o processo IDRI quando a frequência for igual à metade da primeira frequência de transição. Uma vez que a primeira frequência de transição é igual a 0,1314 hartree, $\bar{\gamma}$ diverge em $\omega = 0,0438$, 0,0657 e 0,1314 hartree para os processos THG, IDRI e dc-K, respectivamente.

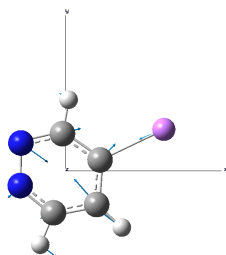
4.2 Correções vibracionais

O ponto de partida para calcular as correções vibracionais consiste em obter as frequências vibracionais harmônicas do $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$. Nós realizamos os cálculos para as frequências utilizando o programa GAUSSIAN 09 [21], com a geometria otimizada, no nível MP2 e com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ. Além disso, obtivemos as coordenadas normais do sistema na forma de um vetor generalizado Q_{GAUSSIAN} que contém os componentes cartesianos dos deslocamentos de todos os núcleos. A seguir, apresentamos figuras contendo a representação esquemática dos modos normais de vibração do sal de lítio de piridazina feita no programa GAUSSVIEW [52]. Os resultados obtidos para as frequências e a descrição dos modos normais estão presentes na Tabela 4.6, onde a descrição também foi feita no GAUSSVIEW. É interessante comparar os resultados encontrados aqui com aqueles obtidos para a piridazina, onde os dois modos de frequências mais baixas estão associados a torções no anel [53, 54]. Para esses modos foram obtidas frequências de 361 e 371 cm^{-1} no nível MP2 com o conjunto de funções base 6-31G(d) [53] e 370,3 e 373,7 cm^{-1} usando o funcional B3LYP com o conjunto de funções base 6-311++G(d,p) [54]. As frequências dos modos correspondentes calculadas aqui para o sal de lítio de piridazina (modos 3 e 4) não são significativamente diferentes (333 e 386 cm^{-1}). Entretanto, essas não são as frequências mais baixas do sistema. Existem duas frequências menores associados aos modos de abano e balanço da ligação C4-Li (modos 1 e 2) os quais, como veremos posteriormente, são muito importantes para o cálculo das correções vibracionais.

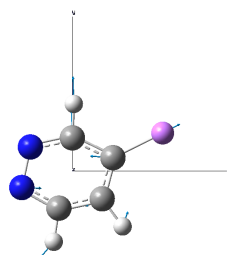




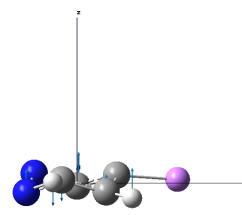
e) Modo 5



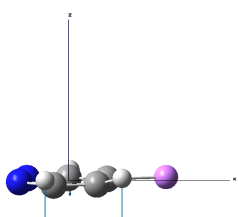
f) Modo 6



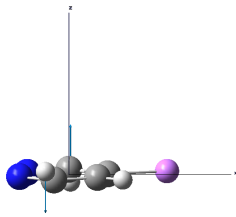
g) Modo 7



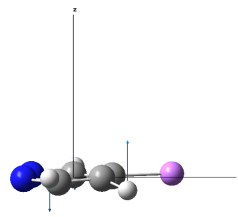
h) Modo 8



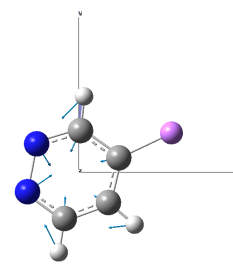
i) Modo 9



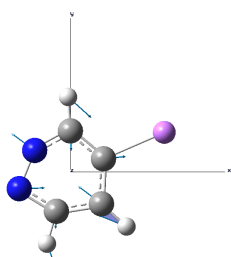
j) Modo 10



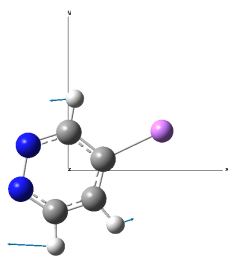
k) Modo 11



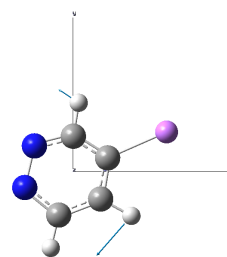
l) Modo 12



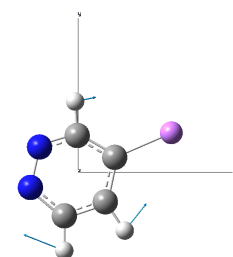
m) Modo 13



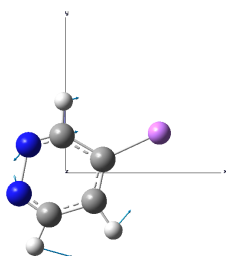
n) Modo 14



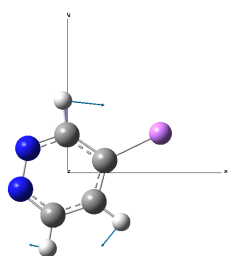
o) Modo 15



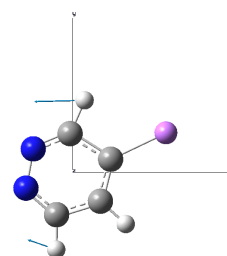
p) Modo 16



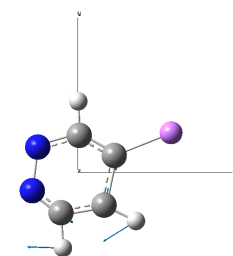
q) Modo 17



r) Modo 18



s) Modo 19



t) Modo 20

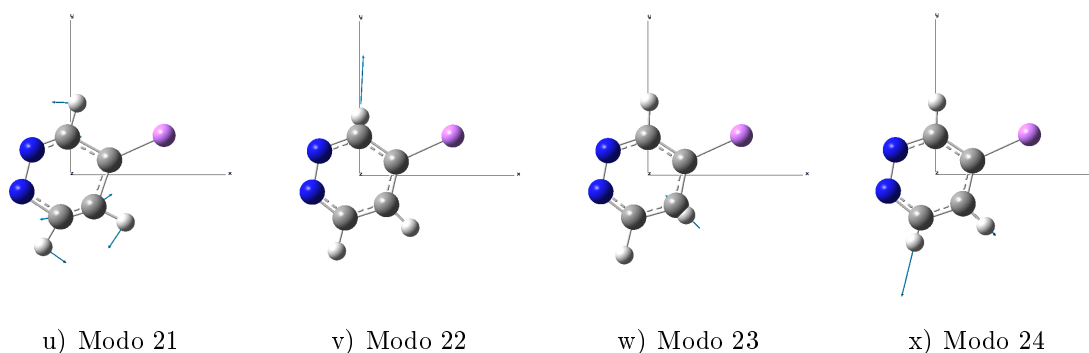


Figure 4.3: Representação esquemática dos modos vibracionais obtidos para o sal de lítio de piridazina $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$

Table 4.6: Frequências de vibração do sal de lítio de piridazina $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ calculadas no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ (em cm^{-1})

| | Modos | Frequência |
|----|--|------------|
| 1 | Abano C_4Li | 128 |
| 2 | Balanço C_4Li | 139 |
| 3 | Torção do anel | 333 |
| 4 | Torção do anel | 386 |
| 5 | Estiramento C_4Li | 467 |
| 6 | Estiramento C_4Li + Deformação do anel | 652 |
| 7 | Estiramento C_4Li + Deformação do anel | 691 |
| 8 | Torção do anel | 756 |
| 9 | Abano $\text{C}_{3(5)[6]}\text{H}_{3(5)[6]}$ | 821 |
| 10 | Abano $\text{C}_{3(6)}\text{H}_{3(6)}$ | 952 |
| 11 | Abano $\text{C}_{3(5)[6]}\text{H}_{3(5)[6]}$ | 972 |
| 12 | Pulsção do anel + Estiramento C_4Li | 986 |
| 13 | Deformação do anel + Estiramento C_4Li | 1061 |
| 14 | Estiramento N_1N_2 + Estiramento C_4C_5 + Balanço $\text{C}_{3(5)[6]}\text{H}_{3(5)[6]}$ | 1094 |
| 15 | Estiramento C_3C_4 + Balanço $\text{C}_{3(5)}\text{H}_{3(5)}$ | 1108 |
| 16 | Balanço $\text{C}_{3(5)[6]}\text{H}_{3(5)[6]}$ | 1285 |
| 17 | Estiramento N_1N_2 + Estiramento $\text{N}_{1(2)}\text{C}_{6(3)}$ + Balanço $\text{C}_{5(6)}\text{H}_{5(6)}$ | 1308 |
| 18 | Balanço $\text{C}_{3(5)[6]}\text{H}_{3(5)[6]}$ | 1326 |
| 19 | Balanço $\text{C}_{3(6)}\text{H}_{3(6)}$ | 1401 |
| 20 | Estiramento N_1C_6 + Estiramento C_4C_5 + Balanço $\text{C}_{5(6)}\text{H}_{5(6)}$ | 1507 |
| 21 | Estiramento N_2C_3 + Estiramento C_5C_6 + Balanço $\text{C}_{3(5)[6]}\text{H}_{3(5)[6]}$ | 1565 |
| 22 | Estiramento C_3H_3 | 3146 |
| 23 | Estiramento C_5H_5 | 3152 |
| 24 | Estiramento C_6H_6 | 3194 |

Para calcular as derivadas das propriedades e da energia potencial utilizamos as equações (3.42), (3.43), (3.44), (3.45) e (3.46) utilizando o vetor $Q_{GAUSSIAN}$ obtido anteriormente. Feito isso, calculamos as correções $zpva$ para α e β via método de perturbação teórica (PT) utilizando as equações (3.30) e (3.31). Fizemos também os cálculos da correção $zpva$ estática para a polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade utilizando a metodologia variacional (VAR) apresentada na seção 3.3. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.7, onde separamos os resultados obtidos via método VAR em dois termos: o termo ∂Q_a que advém da parte da expansão da propriedade (3.26) que contém as primeiras derivadas em relação aos modos normais e o termo ∂Q_a^2 que contém as segundas derivadas diagonais. Não incluímos resultados para as segundas derivadas não diagonais porque se mostraram irrelevantes em relação aos outros termos. Dos resultados obtidos concluímos que as aproximações PT e VAR levam ao mesmo resultado para a correção $zpva$ de $\bar{\alpha}$, que representa cerca de 2% da correspondente contribuição eletrônica. Para $\bar{\beta}$, a correção $zpva$ se mostrou um pouco menor que 6% da correspondente contribuição eletrônica quando calculada utilizando o método VAR e um pouco maior que 6% via método PT. Como os valores estáticos para a correção $zpva$ de α e β se mostraram irrelevantes em relação aos respectivos valores eletrônicos, nós optamos por não calcular as correções dinâmicas para essas propriedades. Nós também não calculamos a correção $zpva$ para γ , pois como pode ser visto nas equações (3.13), (3.30) e (3.31), teríamos que obter as derivadas de γ em relação aos modos normais, o que demandaria bastante tempo computacional para obter uma correção que é esperada não ser relevante.

Table 4.7: Correções $zpva$ estáticas para a polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade do sal de lítio de piridazina $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ calculadas no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ (em u.a.)

| | PT | | | VAR | | |
|----------|--------------|--------------|-------|----------------|------------------|-------|
| | $[\]^{0,1}$ | $[\]^{1,0}$ | Total | ∂Q_a | ∂Q_a^2 | Total |
| α | 0,46 | 1,35 | 1,81 | 0,42 | 1,37 | 1,79 |
| β | -1,05 | 56,97 | 55,92 | -9,38 | 56,63 | 47,25 |

Na Tabela 4.8 apresentamos os resultados para a correção pv de α calculados via método PT utilizando a equação (3.32) e via método VAR. Os valores obtidos para essa correção no limite estático via PT e VAR são da mesma ordem de grandeza que o valor eletrônico de α sendo, respectivamente, 90 e 70 % de α^{el} . Além disso, como foi antecipado pela equação (3.32), o valor da correção pv de $\bar{\alpha}$ cai rapidamente para zero à medida que a frequência aumenta. As correções pv para β associadas aos processos SHG e dc-P estão apresentados na Tabela 4.9. Como todos os valores já haviam praticamente convergido para $\omega = 0.0239$ hartree, não citamos valores obtidos para frequências maiores, exceto no limite $\omega \rightarrow \infty$. Com o objetivo de estudar o comportamento de $\bar{\beta}$ para baixas frequências,

Table 4.8: Correções pv dinâmicas para a polarizabilidade do sal de lítio de piridazina $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ calculadas no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ (em u.a.)

| | $\omega =$ | 0 | 0.0001 | 0.0010 | 0.0100 | 0.1000 | ∞ |
|-----|------------|------|--------|--------|--------|--------|----------|
| PT | | 64,9 | 66,6 | -25,6 | -0,5 | -0,2 | 0 |
| VAR | | 54,4 | 55,3 | -48,8 | -0,5 | -0,2 | 0 |

Table 4.9: Correções pv dinâmicas para a primeira hiperpolarizabilidade do sal de lítio de piridazina $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ calculadas no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ (em u.a.)

| | | PT | | | VAR | |
|----------|----------|---------------------|-----------------|--------------------|---------------|-----------|
| | | $[\mu\alpha]^{0,0}$ | $[\mu^3]^{1,0}$ | $[\mu^3]^{0,1}$ | $[\mu\alpha]$ | $[\mu^3]$ |
| Estático | 0 | -749 | -2825 | $2,3 \times 10^6$ | -576 | -2178 |
| dc-P | 0,0001 | -769 | -2824 | $2,4 \times 10^6$ | -587 | -2234 |
| | 0,0010 | 376 | 705 | $-1,4 \times 10^6$ | 665 | 361 |
| | 0,0100 | -259 | 18 | 684 | -203 | -3 |
| | 0,0239 | -251 | 1 | 8 | -194 | 2 |
| | ∞ | -249 | 0 | 0 | -192 | 0 |
| SHG | 0,0001 | -813 | -3144 | $2,6 \times 10^6$ | -610 | -2354 |
| | 0,0010 | 1560 | -168 | $3,8 \times 10^5$ | 1498 | -514 |
| | 0,0100 | -11 | 0 | -1 | -12 | 0 |
| | 0,0239 | -2 | 0 | 0 | -2 | 0 |
| | ∞ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

também incluímos resultados para $\omega = 0,0001, 0,0010$ e $0,0100$ hartree. Da mesma forma que acontece para o termo $[\mu^2]^{0,0}$ da correção pv para α , o termo $[\mu\alpha]^{0,0}$ obtido via PT e VAR é da mesma ordem de grandeza que o valor eletrônico de β sendo, respectivamente, 80 e 60 % de β^{el} . Observamos que a redução desse valor quando calculado via método VAR acontece principalmente por causa do aumento nas diferenças entre as energias vibracionais quando comparadas com os valores das frequências harmônicas da Tabela 4.6. Por exemplo, as cinco primeiras energias não perturbadas (ou seja, considerando $H = H_0$) em relação ao estado fundamental são 0,00058, 0,00063, 0,00116, 0,00121 e 0,00126 hartree. Quando a perturbação H' é incluída e o Hamiltoniano é diagonalizado, a energia do estado fundamental diminui de $-0,00061$ hartree, enquanto que as cinco primeiras energias relativas ao estado fundamental aumentam para 0,00071, 0,00076, 0,00132, 0,00137 e 0,00142 hartree.

Como pode ser visto na equação (3.19), os valores dinâmicos para o termo $[\mu\alpha]$ relativos ao processo SHG desaparecem quando $\omega \rightarrow \infty$, enquanto que o valor associado ao processo dc-P converge para 1/3 do valor estático. Analisando a equação (3.19), vemos que isso acontece porque, quando $\omega = 0$, existem seis termos que levam a resultados iguais oriundos

das permutações entre os índices α , β e γ . Para $\omega \rightarrow \infty$ apenas os termos que possuem ω_2 no denominador são não nulos, pois $\omega_2 = 0$ para o processo dc-K. Isso reduz o valor do termo $[\mu\alpha]$ para 1/3 do correspondente valor estático. Analisando a contribuição individual de cada modo, percebemos que os modos 1, 2 e 5 são os mais importantes para o termo $[\mu\alpha]$. No caso do processo SHG, o modo 5 possui uma contribuição dominante para $\omega = 0,0010$ hartree devido à proximidade entre 2ω e a frequência vibracional desse modo (0,00213 hartree). Como essa contribuição é positiva, encontramos um valor positivo para o termo $[\mu\alpha]$ nessa frequência. Os resultados obtidos para o termo $[\mu^3]$ mostram que ele é desprezível na faixa de frequência do visível e infravermelho próximo, mas é relevante na faixa das frequências vibracionais. Note que os valores obtidos para esse termo via método PT resultam de duas contribuições, enquanto que usando o método VAR essas duas contribuições são contabilizadas juntas. Além disso, no método PT, o termo $[\mu^3]^{1,0}$ contém a aproximação de modos normais independentes, enquanto que no termo $[\mu^3]^{0,1}$ aparecem as modificações nas energias vibracionais e funções de onda advindas da inclusão do termo anarmônico na energia potencial [17]. O resultado para o termo $[\mu^3]$ da Tabela 4.9 é muito grande quando calculado via método PT, principalmente por causa da contribuição anarmônica do termo $[\mu^3]^{0,1}$. Esse resultado é esperado, considerando que o método perturbativo não é adequado para tratar as anarmonicidades intrínsecas ao sistema estudado aqui. Considerando o resultado variacional, podemos ver que no limite estático o termo $[\mu^3]$ é maior que o dobro da contribuição eletrônica, enquanto que para $\omega = 0,0010$ hartree ele representa em torno de 40% (60%) do valor associado ao processo dc-P (SHG).

Na Tabela 4.10 apresentamos os resultados para a correção *pv* estática de γ , via métodos PT e VAR. Neste momento devemos fazer um esclarecimento. Inicialmente calculamos as correções vibracionais para α e β no nível MP2 utilizando o programa GAUSSIAN 09 [21] para calcular as contribuições eletrônicas. Estes resultados foram publicados na referência [20]. Depois optamos por obter resultados também para γ . Ocorre que o programa GAUSSIAN não calcula γ analiticamente. Por isso utilizamos o programa DALTON [22] para calcular as contribuições eletrônicas para γ no nível CCSD (já que este programa não faz o mesmo cálculo no nível MP2). Para calcular as correções vibracionais puras para γ , só precisamos das derivadas de μ , α e β , como pode ser visto nas equações (3.22) até (3.25), que já haviam sido calculadas via GAUSSIAN no nível MP2. Por isso as correções vibracionais para γ foram calculadas no nível MP2. O valor médio do termo $[\alpha^2]$ obtido via PT e VAR contribui para a correção vibracional de γ com, respectivamente 15% e 13% de γ^{el} . Para $[\mu\beta]$, nós temos que a componente γ_{zzzz} é a maior, sendo 21% de γ^{el} quando calculado via PT e 14% via VAR. Entretanto, a média do termo $[\mu\beta]$ representa apenas 3% de γ^{el} para o método PT, enquanto que via VAR esse termo é nulo. Note que três componentes de γ têm sinal positivo e três têm sinal negativo, o que leva a um certo cancelamento quando se calcula o valor médio de γ . O termo $[\mu^2\alpha]$

Table 4.10: Correção pv estática para a segunda hiperpolarizabilidade do sal de lítio de piri-dazina $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ calculadas no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ (em 10^4 u.a.)

| | PT | | | VAR | | |
|-----------------|--------------------|--------------------|-----------------------|--------------|--------------|-----------------|
| | $[\alpha^2]^{0,0}$ | $[\mu\beta]^{0,0}$ | $[\mu^2\alpha]^{1,0}$ | $[\alpha^2]$ | $[\mu\beta]$ | $[\mu^2\alpha]$ |
| γ_{xxxx} | 1,645 | -1,341 | 27,282 | 1,528 | -0,328 | 14,176 |
| γ_{xxyy} | 0,339 | 0,972 | -1,723 | 0,346 | 0,802 | -0,767 |
| γ_{yyyy} | 0,829 | -1,034 | 16,955 | 0,843 | -0,634 | 6,039 |
| γ_{xxzz} | 1,028 | -1,457 | 16,515 | 0,747 | -0,987 | 8,376 |
| γ_{yyzz} | 0,317 | 0,171 | 5,652 | 0,245 | 0,112 | 2,852 |
| γ_{zzzz} | 0,144 | 1,637 | 16,442 | 0,138 | 1,106 | 7,652 |
| $\bar{\gamma}$ | 1,197 | -0,273 | 20,313 | 1,037 | 0,000 | 9,757 |

obtido via método VAR é 23% maior que γ^{el} . Analisando a média dos termos que possuem anarmonicidades obtidos via método PT, nós obtemos $[\mu^2\alpha]^{1,0}$ aproximadamente três vezes maior que γ^{el} , enquanto que obtemos $[\mu^2\alpha]^{0,1} = -8,580349 \times 10^{10}$ u.a.. Os resultados para $[\mu^2\alpha]^{0,1}$ não foram apresentados na Tabela 4.10 pois as componentes desse termo são muito grandes e claramente não são consistentes com a realidade física do problema.

Na Tabela 4.11, apresentamos os resultados pv para $\bar{\gamma}$ associado aos processos THG, dc-SHG, IDRI e dc-K. Também incluímos resultados para $\omega = 0,0001, 0,0010$ e $0,0100$ hartree para estudar o comportamento de $\bar{\gamma}$ para baixas frequências. Como todos os valores já haviam praticamente convergido para $\omega = 0.0239$ hartree, não citamos valores obtidos para frequências maiores, exceto no limite $\omega \rightarrow \infty$. Analisando o termo $[\alpha^2]$, notou-se que todos os resultados obtidos via VAR são menores que os resultados PT. Da mesma forma que acontece com o termo $[\mu\alpha]$ da Tabela 4.9, essa diminuição acontece principalmente por causa do aumento nas diferenças entre as energias vibracionais obtidas via método VAR quando comparadas com os valores das frequências harmônicas da Tabela 4.6. Os resultados utilizando os métodos PT e VAR para o termo $[\mu\beta]$ são em geral pequenos, exceto para a frequência $0,0010$ hartree. Essa particularidade para a frequência $0,0010$ hartree acontece porque algumas frequências de transição vibracionais são ligeiramente similares a $\omega, 2\omega$ e 3ω , com $\omega = 0,0010$, onde obtivemos para os processos THG, dc-SHG, IDRI e dc-K, 19, 34, 23 e 10 % de γ^{el} via PT, respectivamente, e 55, 34, 71 e 35 % via VAR, respectivamente. Semelhante ao termo $[\mu^3]$ da Tabela 4.9, os resultados para o termo $[\mu^2\alpha]$ obtido via método VAR mostram que ele é desprezível na faixa de frequências do visível e infravermelho próximo, mas é relevante na faixa das frequências vibracionais. Da mesma forma que justificamos a maior relevância do termo $[\mu\beta]$ para a frequência $0,0010$ hartree, podemos fazer para o termo $[\mu^2\alpha]$, exceto para o processo dc-SHG, pois na equação (3.24) é possível perceber que no denominador existe um termo idêntico ao do termo $[\mu\beta]$, evidenciado na equação (3.23). No caso do processo dc-SHG, esse aumento

Table 4.11: Correções pv dinâmicas para a segunda hiperpolarizabilidade do sal de lítio de piridazina $\text{Li}-\text{H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ calculadas no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ (em 10^4 u.a.)

| | | PT | | VAR | | |
|--------|----------|--------------------|--------------------|--------------|--------------|-----------------|
| | | $[\alpha^2]^{0,0}$ | $[\mu\beta]^{0,0}$ | $[\alpha^2]$ | $[\mu\beta]$ | $[\mu^2\alpha]$ |
| THG | 0,0001 | 1,263 | -0,388 | 1,058 | -0,029 | 10,551 |
| | 0,0010 | 2,450 | -1,501 | 1,582 | 4,379 | 22,161 |
| | 0,0100 | -0,086 | -0,038 | -0,095 | 0,213 | 0,575 |
| | 0,0239 | -0,010 | -0,013 | -0,012 | -0,013 | 0,001 |
| | ∞ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| dc-SHG | 0,0001 | 1,229 | -0,323 | 1,047 | -0,014 | 10,134 |
| | 0,0010 | 1,209 | 2,740 | 0,306 | 2,705 | 5,062 |
| | 0,0100 | -0,029 | -0,099 | -0,224 | 0,137 | 1,017 |
| | 0,0239 | -0,036 | -0,078 | -0,049 | -0,009 | -0,122 |
| | ∞ | 0,000 | -0,068 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| IDRI | 0,0001 | 1,219 | -0,304 | 1,044 | -0,009 | 10,004 |
| | 0,0010 | 1,615 | 1,847 | 1,219 | 5,613 | 110,980 |
| | 0,0100 | 0,769 | -0,048 | 0,660 | 0,287 | 18,918 |
| | 0,0239 | 0,795 | -0,017 | 0,688 | -0,017 | -0,453 |
| | ∞ | 0,798 | 0,000 | 0,692 | 0,000 | 0,000 |
| dc-K | 0,0001 | 1,205 | -0,288 | 1,040 | -0,004 | 9,880 |
| | 0,0010 | 0,915 | 0,787 | 0,368 | 2,807 | -34,832 |
| | 0,0100 | 0,424 | -0,160 | 0,123 | 0,144 | 5,789 |
| | 0,0239 | 0,399 | -0,145 | 0,309 | -0,008 | 0,384 |
| | ∞ | 0,432 | -0,136 | 0,359 | 0,000 | 0,703 |

pode ser percebido nas componentes do termo $[\mu^2\alpha]$ para $\omega = 0,0010$ hartree. Entretanto, existe um cancelamento de termos quando se calcula o valor médio de γ .

Pelos resultados da Tabela 4.11, note que para o processo THG, todos os termos vão a zero quando $\omega \rightarrow \infty$ pois, para esse processo, $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ e $\omega_\sigma = 3\omega$. Portanto, como pode ser visto nas equações (3.22), (3.23) e (3.24), todos os termos possíveis se anulam. Para o processo dc-SHG todos os termos se anulam quando $\omega \rightarrow \infty$ exceto o termo $[\mu\beta]$ calculado via PT, convergindo para $-0,068$ u.a., $1/4$ do correspondente valor estático. Considerando $\omega = 0$ na equação (3.23), existem 24 combinações possíveis dos índices α , β , γ e δ , onde a contribuição de cada termo é a mesma. Para $\omega \rightarrow \infty$, os únicos termos não nulos são os 6 que ocorrem quando aparece ω_3 no denominador da equação (3.23), pois $\omega_3 = 0$ no processo dc-SHG, reduzindo o valor do termo $[\mu\beta]$ para $1/4$ do correspondente valor estático. Pelo mesmo motivo apresentado para o processo dc-SHG, o termo $[\mu\beta]$ não se anula quando $\omega \rightarrow \infty$ para o processo dc-K, convergindo para $-0,136$ u.a., metade do correspondente valor estático. Como $\omega_2 = \omega_3 = 0$ para

dc-K, então quando $\omega \rightarrow \infty$, restam 12 termos não nulos na equação (3.23), levando ao valor encontrado na Tabela 4.11. O termo $[\mu/\beta]$ para os processos dc-SHG e dc-K se anulam para $\omega \rightarrow \infty$ quando calculados via VAR porque os correspondentes valores estáticos já são nulos. Para o processo IDRI, o único termo que não vai a zero é o $[\alpha^2]$, convergindo para 0,798 u.a. quando calculado via PT e 0,692 via VAR, sendo ambos 2/3 dos correspondentes valores estáticos. Considerando $\omega = 0$ na equação (3.22), existem 24 combinações possíveis dos índices α , β , γ e δ , onde a contribuição de cada termo é a mesma. Para $\omega \rightarrow \infty$, os únicos termos não nulos são os 16 que ocorrem quando aparece $(\omega_2 + \omega_3)$ ou $(\omega_1 + \omega_3)$ no denominador da equação (3.22), pois $\omega_3 = -\omega$ e $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ no processo IDRI, reduzindo o valor do termo $[\alpha^2]$ para 2/3 do correspondente valor estático. Outros termos que não se anulam para o processo dc-K quando $\omega \rightarrow \infty$ são os termos $[\alpha^2]$, convergindo para 0,432 u.a. quando calculado via PT (36% do correspondente valor estático) e 0,359 via VAR (35% do correspondente valor estático) e $[\mu^2\alpha]$, convergindo para 0,703 quando calculado via VAR (7% do correspondente valor estático). Na Tabela 4.11, não apresentamos os resultados obtidos para os termos $[\mu^2\alpha]^{0,1}$ e $[\mu^2\alpha]^{1,0}$, pois esses termos são muito grandes (da ordem de 10^7 e 10^{10} u.a., respectivamente), principalmente para as frequências mais baixas, e claramente não são consistentes com a realidade física do problema. Esse resultado é o esperado, considerando que o método perturbativo não é adequado para tratar as anarmonicidades intrínsecas ao sistema estudado aqui.

Neste trabalho, apresentamos as contribuições vibracionais para a polarizabilidade, primeira hiperpolarizabilidade associada aos processos óticos não lineares dc-P e SHG e segunda hiperpolarizabilidade associada aos processos THG, IDRI, dc-K e dc-SHG do sal de lítio de piridazina $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$. Os cálculos foram realizados no nível MP2 com o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ por meio do método perturbativo de Bishop e Kirtman e do método variacional proposto aqui. Os resultados obtidos mostram que no limite estático, as contribuições pv possuem a mesma ordem de grandeza das contribuições eletrônicas para a polarizabilidade e primeira e segunda hiperpolarizabilidades. As correções $zpva$ são menos relevantes, contribuindo com 2% e 6% das correspondentes contribuições eletrônicas de α e β .

As diferenças observadas entre os resultados obtidos utilizando as duas aproximações mostram, como era esperado, que o método perturbativo não é adequado para tratar as anarmonicidades do sistema estudado aqui. Em especial, os valores obtidos para os termos $[\mu^3]^{0,1}$ e $[\mu^2\alpha]^{0,1}$ são claramente não físicos. Até para os termos que não apresentam anarmonicidade mecânica: $[\mu\alpha]$, $[\alpha^2]$ e $[\mu\beta]$, notamos uma mudança significativa quando calculados via método VAR. Isso mostra a importância do esquema variacional proposto aqui, que contorna o problema de tratar sistemas anarmônicos e permite a obtenção de resultados vibracionais mais precisos.

Para a obtenção desses resultados, nós truncamos a expansão nos termos de terceira ordem porque o cálculo das derivadas de quarta ordem ou de ordens superiores seriam caros computacionalmente. Apesar dessa aproximação, o qual claramente limita a precisão dos resultados, a metodologia variacional utilizada aqui nos permitiu obter resultados válidos para as correções vibracionais de α , β e γ do $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ e é uma aproximação alternativa para tratar sistemas anarmônicos. A precisão dos resultados obtidos via método VAR pode ser aprimorada se melhorarmos a descrição da superfície de potencial e, possivelmente, expandir o espaço das funções vibracionais. Como as anarmonicidades são importantes, esperamos que os termos além dos de terceira ordem na expansão da energia

potencial não sejam desprezíveis.

Ressaltamos que os resultados apresentados aqui para a polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade do sal de lítio de piridazina $\text{Li-H}_3\text{C}_4\text{N}_2$ já foram publicados por nós [20], enquanto que resultados dinâmicos eletrônicos e vibracionais para a segunda hiperpolarizabilidade serão publicados posteriormente, além de resultados eletrônicos para a segunda hiperpolarizabilidade do sal de lítio electride. Nessa dissertação, optamos por não apresentar os resultados iniciais obtidos para o sal de lítio electride. Entretanto, podemos adiantar o valor da segunda hiperpolarizabilidade estática, que é da ordem de $1,1 \times 10^9$ u.a.. Além disso, o programa desenvolvido neste trabalho pode ser amplamente utilizado para outros sistemas, permitindo a obtenção de valores mais precisos para as (hiper)polarizabilidades de moléculas que nunca foram estudadas com o ponto de vista vibracional, principalmente as que apresentam um alto grau de anarmonicidade.

- [1] Papadopoulos, M. G., Raptis, G., Demetrouplos, I. N. e Nasiou, S. M. *Theoretical Chemistry Accounts* **99** (1998) 124.
- [2] Theologitis, M., Screttas, G. C., Raptis, S. G. e Papadopoulos, M. G. *Journal of Quantum Chemistry* **72** (1999) 177.
- [3] Raptis, S. G., Papadopoulos, M. G. e Sadlej, A. J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2** (2000) 3393.
- [4] Garcia-Borràs, M., Solà, M., Luis, J. M. e Kirtman, B. *Journal of Chemical Theory and Computation* **8** (2012) 2688.
- [5] Ma, F., Li, Z.-R., Xu, H.-L., Li, Z.-J., Li, Z.-S., Aoki, Y. e Gu, F. L. *The Journal of Physical Chemistry A* **112** (2008) 11462.
- [6] Pulay, P. *Journal of Chemical Physics* **78** (1983) 5043.
- [7] Dykstra, C. E. e Jasien, P. G. *Chemical Physics Letters* **109** (1984) 388.
- [8] Kirtman, B., Champagne, B. e Andre, J. M. *Journal of Chemical Physics* **104** (1996) 4125.
- [9] Champagne, B., Luis, J. M., Duran, M., Andres, J. L. e Kirtman, B. *Journal of Chemical Physics* **112** (2000) 1011.
- [10] Eckart, U., Ingamells, V. E., Papadopoulos, M. G. e Sadlej, A. J. *Journal of Chemical Physics* **114** (2001) 735.
- [11] Reis, H., Papadopoulos, M. G. e Avramopoulos, A. *Journal of Physical Chemistry A* **107** (2003) 3907.

- [12] Loboda, O., Zalesny, R., Avramopoulos, A., Luis, J. M., Kirtman, B., Tagmatarchis, H., Nana Reis e Papadopoulos, M. G. *Journal of Physical Chemistry A* **113** (2009) 1159.
- [13] Luis, J. M., Reis, H., Papadopoulos, M. e Kirtman, B. *Journal of Chemical Physics* **131** (2009) 034116.
- [14] Dutra, A. S., Castro, M. A., Fonseca, T. L., Fileti, E. E. e Canuto, S. *Journal of Chemical Physics* **132** (2010) 034307.
- [15] Naves, E. S., Castro, M. A. e Fonseca, T. L. *Journal of Chemical Physics* **134** (2011) 054315.
- [16] Naves, E. S., Castro, M. A. e Fonseca, T. L. *Journal of Chemical Physics* **136** (2012) 014303.
- [17] Bishop, D. M. *Journal of Chemical Physics* **95** (1991) 2646.
- [18] Bishop, D. M. *Journal of Chemical Physics* **97** (1992) 5255.
- [19] Bishop, D. M. *Journal of Chemical Physics* **108** (1998) 10013.
- [20] Silveira, O., Castro, M. A. e Fonseca, T. L. *Journal of Chemical Physics* **138** (2013) 074312.
- [21] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E. et al. *Gaussian 09 Revision A.1*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [22] DALTON. *A molecular electronic structure program, Release 2.0 (2005), see <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>*.
- [23] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics, 3rd Ed.* Wiley India Pvt. (2007).
- [24] Rice, J. E., Amos, R. D., Colwell, S. M., Handy, N. C. e Sanz, J. *Journal of Chemical Physics* **93** (1990) 8828.
- [25] Rice, J. E. e Handy, N. C. *Journal of Chemical Physics* **94** (1991) 4959.
- [26] Prasad, P. N. e Williams, D. J. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. Wiley, New York (1991).
- [27] Bishop, D. M. *Advances in Quantum Chemistry* **25** (1994) 1.
- [28] Bishop, D. M. *Advances in Chemical Physics* **104** (1998) 1.
- [29] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. e Laloë, F. *Quantum mechanics*. Wiley (1977).

- [30] Vianna, J. D. M., Fazzio, A. e Canuto, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* (2004).
- [31] Szabo, A. e Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications (1996).
- [32] Crawford, T. D. e Schaefer, H. F. *An Introduction to Coupled Cluster Theory for Computational Chemists*, chapter 2, pages 33–136. John Wiley & Sons, Inc. (2007).
- [33] Christiansen, O., Jørgensen, P. e Hättig, C. *International Journal of Quantum Chemistry* **68** (1998) 1.
- [34] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **34** (1929) 1293.
- [35] Morgon, N. H. e Coutinho, K. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Livraria da Física, São Paulo (2007).
- [36] Pople, J. A. e Nesbet, R. K. *Journal of Chemical Physics* **22** (1954), 571.
- [37] Noga, J. e Barlett, R. J. *Journal of Chemical Physics* **86** (1987) 7041.
- [38] Gauss, J. e Cremer, C. *Physics Letters* **150** (1988) 280.
- [39] KOCK, H., CHRISTIANSEN, O., JORGENSEN, P., MERAS, A. M. S. e HELGAKER, T. *Journal of Chemical Physics* **106** (1997) 1808.
- [40] Christiansen, O., Kock, H. e Jorgensen, P. *Chemical Physics Letters* **243** (1995) 409.
- [41] Bishop, D. M. *Journal of Chemical Physics* **86** (1987) 5613.
- [42] Orr, B. J. e Ward, J. F. *Molecular Physics* **20** (1971) 513.
- [43] Levine, I. *Quantum chemistry*. Prentice Hall (1991).
- [44] Pessoa, R., Castro, M. A., Amaral, O. A. V. e Fonseca, T. L. *Chemical Physics Letters* **392** (2004) 270.
- [45] Pessoa, R., Castro, M. A., Amaral, O. A. V. e Fonseca, T. L. *Chemical Physics Letters* **412** (2005) 16.
- [46] Andrade, O. P., Aragão, A., Amaral, O. A. V., Fonseca, T. L. e Castro, M. A. *Chemical Physics Letters* **392** (2004) 270.
- [47] Wilson, E. B., Decius, J. C. e Cross, P. C. *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. Dover (1995).
- [48] Christiansen, O., Halkier, A., Koch, H., Jorgensen, P. e Helgaker, T. *Journal of Chemical Physics* **108** (1998) 2801.

-
- [49] Hättig, C., Christiansen, O., Koch, H. e Jørgensen, P. *Chemical Physics Letters* **169** (1997) 428.
- [50] Christiansen, O., Koch, H., Halkier, A., Jørgensen, P., Helgaker, T. e Sánchez de Merás, A. *The Journal of Chemical Physics* **105** (1996) 6921.
- [51] Bishop, D. M. e De Kee, D. W. *Journal of Chemical Physics* **104** (1996) 9876.
- [52] Dennington, R. I. I., Keith, T. e Millan, J. *GAUSSVIEW version 5.0.8. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS 2009.*
- [53] Billes, F., Mikoshi, H. e Holly, S. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **423** (1998) 225.
- [54] Silva, E. F., Siqueira, L. J. A. e Alves, W. A. a. *Vibrational Spectroscopy* **55** (2011) 273.