

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

Cálculos de (hiper)polarizabilidades dinâmicas das moléculas de ozônio, dióxido de enxofre, óxido nitroso e dióxido de carbono incluindo correções vibracionais e efeitos de correlação eletrônica

Emílio Santiago Naves

Goiânia - 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

Cálculos de (hiper)polarizabilidades dinâmicas das moléculas de ozônio, dióxido de enxofre, óxido nitroso e dióxido de carbono incluindo correções vibracionais e efeitos de correlação eletrônica

Emílio Santiago Naves

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

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

Goiânia - 2013

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

Naves, Emílio Santiago.
N323c Cálculos de (hiper)polarizabilidades dinâmicas das moléculas de ozônio, dióxido de enxofre, óxido nitroso e dióxido de carbono incluindo correções vibracionais e efeitos de correlação eletrônica [manuscrito] / Emílio Santiago Naves. - 2013.

107 f. : figs, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antônio de Castro.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Goiás,
Instituto de Física, 2013.

Bibliografia.

1. Óptica. 2. (Hiper)polarizabilidade molecular –
Correções vibracionais. I. Título.

CDU: 535

“Este (Jesus) é a imagem do Deus invisível, o primogênito de toda a criação; pois, nele, foram criadas todas as coisas, nos céus e sobre a terra, as visíveis e as invisíveis, sejam tronos, sejam soberanias, quer principados, quer potestades. Tudo foi criado por meio dele e para ele. Ele é antes de todas as coisas. Nele, tudo subsiste.”

Colossenses 1, 15–17.

Agradecimentos

- A Deus, responsável por tornar possível cada etapa desse trabalho, fazendo prevalecer a Sua vontade soberana.
- Ao meu nobre orientador, Prof. Dr. Marcos Antônio de Castro, pela dedicação em me orientar no trabalho.
- À minha esposa, Alessandra Cristina, o Amor da minha vida, por estar ao meu lado.
- Aos meus pais, José Naves e Domícia Santiago, e a minha irmã Sara Santiago, pelo apoio, incentivo e consolo.
- Aos meus amigos Clodoaldo Valverde e Heibbe Christian, pelo companheirismo, apoio e incentivo.
- Ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Goiás, pela oportunidade confiada.
- À FAPEG, pelo suporte financeiro.

Conteúdo

Resumo	ii
Abstract	iii
Introdução	1
1 (Hiper)polarizabilidades moleculares	3
1.1 Definições	3
1.2 Método de campo finito	9
1.3 Teoria de resposta	16
2 Correções vibracionais	29
2.1 A aproximação de Born-Oppenheimer	30
2.2 Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger	32
2.3 Fórmulas para as correções vibracionais	36
2.4 Aproximação de perturbação teórica	39
2.5 Cálculo das derivadas	51
2.6 Procedimento variacional	56
3 Resultados	61
3.1 Contribuições eletrônicas para o ozônio	61
3.2 Correções vibracionais para o ozônio	69
3.3 Contribuições eletrônicas para o dióxido de enxofre	73
3.4 Correções vibracionais para o dióxido de enxofre	78
3.5 Comparação entre os resultados dos métodos PT e variacional para as correções vibracionais do O ₃ , SO ₂ , N ₂ O e CO ₂	82
4 Conclusões	92
Bibliografia	95

Resumo

Neste trabalho são apresentados resultados para as (hiper)polarizabilidades dinâmicas das moléculas de ozônio, dióxido de enxofre, óxido nitroso e dióxido de carbono, com inclusão de correções vibracionais. As contribuições eletrônicas das propriedades de interesse foram computadas analiticamente através da teoria de resposta no nível *coupled cluster* com substituições simples e duplas. O ozônio e o dióxido de enxofre foram estudados separadamente. Para ambos os sistemas, as contribuições das substituições triplas conexas também foram estimadas através do esquema de correção multiplicativa. As correções vibracionais foram calculadas por meio do método de perturbação teórica (PT). A correção da média vibracional de ponto zero, calculada apenas para o ozônio e o dióxido de enxofre, revelou-se pequena. Os resultados também mostram que a correção vibracional pura é relevante para os seguintes processos ópticos não lineares: efeito dc-Pockels, índice de refração dependente da intensidade e efeito dc-Kerr. Para a molécula de ozônio o efeito de geração de segundo harmônico dc também teve uma correção vibracional pura significativa. Em adição, a correção vibracional pura foi calculada segundo uma metodologia variacional proposta pelo nosso grupo de pesquisa (VAR) para os quatro sistemas, e os resultados foram comparados com os respectivos resultados PT. Uma comparação entre os resultados PT e VAR mostra que o ozônio é o sistema mais sensível ao método, ao passo que o dióxido de enxofre e o dióxido de carbono são os mais bem comportados.

Abstract

This work presents results for the dynamic (hyper)polarizabilities of ozone, sulfur dioxide, nitrous oxide and carbon dioxide molecules, with inclusion of vibrational corrections. The electronic contributions for the properties of interest were computed analytically at the single and double coupled cluster level through response theory. Ozone and sulfur dioxide were studied separately. For both systems, contributions of connected triple excitations were also estimated by the multiplicative correction scheme. The vibrational corrections were calculated by the perturbation theoretical method (PT). The zero-point vibrational average correction, calculated only for ozone and sulfur dioxide, proved to be small. Results also show that the pure vibrational correction is relevant for the following nonlinear optical processes: dc-Pockels effect, intensity dependent refractive index, and dc-Kerr effect. For the ozone molecule the dc-second harmonic generation effect also had a significant pure vibrational correction. In addition, pure vibrational correction was calculated according to a variational methodology proposed by our research group (VAR) for the four systems, and the results were compared with the corresponding PT results. A comparison between PT and VAR results shows that ozone is the system most sensitive to the method, while sulfur dioxide and carbon dioxide are the most well behaved.

Introdução

Nas últimas décadas, o interesse em propriedades moleculares relacionadas a processos ópticos não lineares tem aumentado enormemente, em vista do fato de que materiais que exibem um comportamento óptico não linear podem ser empregados em aplicações de vários campos da tecnologia avançada [1–3]. Entre esses campos destaca-se a eletrônica molecular, a qual considera-se que teve início quando Aviram e Ratner sugeriram que uma única molécula orgânica poderia ser empregada como um retificador molecular, ou seja, o seu princípio de funcionamento é análogo ao de uma válvula [4–6]. O progresso da fotônica (área de pesquisa relacionada com o processamento e armazenamento de dados utilizando feixes de luz) requer o desenvolvimento de novos materiais que tenham como característica uma forte não linearidade óptica [7, 8]. Assim, essas propriedades têm atraído muita atenção, tanto de pesquisadores teóricos quanto de experimentais. Por outro lado, uma vez que sua determinação experimental é geralmente difícil, predições teóricas cuja precisão pode ser considerada confiável, auxiliam na calibração das medidas experimentais, às vezes até sugerindo o desenvolvimento de novas configurações experimentais [9].

Nesse sentido, o nosso objetivo neste trabalho foi realizar cálculos de propriedades ligadas a fenômenos de óptica não linear para as moléculas de O_3 , SO_2 , N_2O e CO_2 . Em nível molecular, essas propriedades são governadas pela primeira e pela segunda (hiper)polarizabilidades. Os cálculos dos valores eletrônicos das (hiper)polarizabilidades foram efetuados com base na teoria de resposta *coupled cluster* [9–13], um método que reconhecidamente fornece resultados *ab initio* de alta precisão. Entretanto, há alguns anos, tem sido mostrado que o movimento vibracional dos núcleos pode ser responsável por uma parcela importante do valor total das propriedades elétricas para alguns sistemas [14–21]. Neste trabalho, incluímos o efeito da vibração nuclear como forma de correção para

as (hiper)polarizabilidades, chamada correção vibracional.

Essa tese é composta de três capítulos, sendo os dois primeiros dedicados à teoria, e o último aos resultados. No primeiro capítulo apresentamos o roteiro que leva à definição das (hiper)polarizabilidades. O método de campo finito também é abordado porque foi usado para o cálculo de propriedades elétricas em um nível superior [CCSD(T)] para o O_3 . Posteriormente, um resumo da teoria de resposta é exposto no final do capítulo 1. O segundo capítulo é dedicado aos métodos usados para o cálculo das correções vibracionais. Por conveniência, discorreremos inicialmente sobre a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger, e depois apresentamos as expressões vibracionais deduzidas com base no formalismo de soma sobre estados. Na sequência, apresentamos a aproximação de perturbação teórica (PT), uma maneira de se calcular correções vibracionais para sistemas poliatômicos. Queremos destacar que nessa tese um procedimento variacional (VAR) foi desenvolvido de modo a se ter uma opção adicional para a realização dos cálculos de (hiper)polarizabilidades, viabilizando a comparação dos resultados fornecidos pelas duas metodologias, PT e VAR. A metodologia VAR é então exposta na parte final do capítulo 2. Finalmente, no terceiro e último capítulo, os resultados obtidos para as (hiper)polarizabilidades dos quatro sistemas citados anteriormente são mostrados em tabelas e comentados ao longo do texto. Tanto para o O_3 quanto para o SO_2 , duas seções são usadas para apresentar separadamente a contribuição eletrônica e a correção vibracional. Na última parte do capítulo 3, abordamos os quatro sistemas juntamente, comparando os desempenhos de cada uma das metodologias usadas nessa tese para o cálculo das correções vibracionais.

Capítulo 1

(Hiper)polarizabilidades moleculares

Os objetos de estudo desta tese são propriedades elétricas de moléculas, em especial, polarizabilidades e hiperpolarizabilidades. Começamos então este capítulo, apresentando essas propriedades na primeira seção. Na segunda seção, descrevemos o método de campo finito, usual no cálculo de (hiper)polarizabilidades estáticas. Finalmente, na terceira seção, expomos a ideia geral sobre teoria de resposta, uma ferramenta que permite calcular propriedades dinâmicas em alto nível de correlação, de forma analítica.

1.1 Definições

A energia de interação de um sistema de cargas com um campo elétrico externo pode ser escrita como uma expansão em termos de coeficientes tensoriais chamados momentos de multipolo e polarizabilidades. Nesta seção, apresentamos as definições dessas propriedades elétricas. Mais detalhes podem ser encontrados nas referências [22, 23].

A energia de interação de uma distribuição de cargas $\rho(\mathbf{r})$ com um campo elétrico externo pode ser escrita como [24, 25]

$$E = \int \rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{v}, \quad (1.1)$$

onde $d\mathbf{v}$ é o elemento de volume e $\phi(\mathbf{r})$ é o potencial associado ao campo elétrico, que pode ser

expandido em série de Taylor na 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 de r , representados por letras gregas, indicam as coordenadas cartesianas x , y e z . Os índices de ϕ indicam derivadas do potencial em relação às coordenadas. Assim

$$\phi_{\alpha} = \left. \frac{\partial \phi}{\partial r_{\alpha}} \right|_0, \quad \phi_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \right|_0, \quad \dots \quad (1.3)$$

Podemos escrever as componentes do campo elétrico e as suas derivadas como

$$F_{\alpha} = - \left. \frac{\partial \phi}{\partial r_{\alpha}} \right|_0, \quad F_{\alpha\beta} = - \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \right|_0, \quad \dots, \quad (1.4)$$

onde $F_{\alpha\beta}$ indica a derivada da componente α do campo em relação à coordenada r_{β} e assim por diante. Dessa forma, a Eq. 1.2 passa a ser escrita como

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(0) - \sum_{\alpha} r_{\alpha} F_{\alpha} - \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} r_{\alpha} r_{\beta} F_{\alpha\beta} - \frac{1}{3!} \sum_{\alpha\beta\gamma} r_{\alpha} r_{\beta} r_{\gamma} F_{\alpha\beta\gamma} - \dots \quad (1.5)$$

Substituindo esta expansão na Eq. 1.1, temos

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

onde

$$q = \int \rho(\mathbf{r}) dv, \quad (1.7)$$

$$\mu_{\alpha}^T = \int r_{\alpha} \rho(\mathbf{r}) dv, \quad (1.8)$$

$$Q_{\alpha\beta}^T = \int r_{\alpha} r_{\beta} \rho(\mathbf{r}) dv, \quad (1.9)$$

$$R_{\alpha\beta\gamma}^T = \int r_{\alpha} r_{\beta} r_{\gamma} \rho(\mathbf{r}) dv. \quad (1.10)$$

Nestas equações, q é a carga total do sistema, enquanto μ_{α}^T simboliza a componente α do vetor momento de dipolo total. Os tensores Q^T e R^T estão associados aos momentos de quadrupolo e octopolo totais.

Uma vez que o campo aplicado é gerado por uma distribuição externa de cargas, a equação de Laplace deve ser satisfeita, isto é, devemos ter

$$\sum_{\alpha} F_{\alpha\alpha} = 0. \quad (1.11)$$

Derivando esta expressão em relação a uma das componentes de \mathbf{r} , por exemplo r_β , obtemos

$$\sum_{\alpha} F_{\beta\alpha\alpha} = 0 \quad (1.12)$$

e assim por diante. Usando as duas últimas equações, podemos escrever a Eq. 1.6 na forma

$$\begin{aligned} E &= q\phi(0) - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^T F_{\alpha} - \frac{1}{2!} \left(\sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}^T F_{\alpha\beta} + a \sum_{\alpha} F_{\alpha\alpha} \right) \\ &\quad - \frac{1}{3!} \left(\sum_{\alpha\beta\gamma} R_{\alpha\beta\gamma}^T F_{\alpha\beta\gamma} + a_{\alpha} \sum_{\beta} F_{\alpha\beta\beta} \right) - \dots \\ &= q\phi(0) - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^T F_{\alpha} - \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} (Q_{\alpha\beta}^T + a\delta_{\alpha\beta}) F_{\alpha\beta} \\ &\quad - \frac{1}{3!} \sum_{\alpha\beta\gamma} (R_{\alpha\beta\gamma}^T + a_{\alpha}\delta_{\beta\gamma}) F_{\alpha\beta\gamma} - \dots, \end{aligned} \quad (1.13)$$

onde a e a_{α} são coeficientes arbitrários escolhidos de forma a impor relações de vínculo entre as componentes dos tensores Q^T e R^T . Pode-se reduzir o número de componentes tensoriais escrevendo a energia de interação como

$$E = q\phi(0) - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^T F_{\alpha} - \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta} \Theta_{\alpha\beta}^T F_{\alpha\beta} - \frac{1}{15} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Omega_{\alpha\beta\gamma}^T F_{\alpha\beta\gamma} + \dots, \quad (1.14)$$

e impondo as seguintes relações de vínculo:

$$\sum_{\alpha} \Theta_{\alpha\alpha} = 0, \quad (1.15)$$

$$\sum_{\beta} \Omega_{\alpha\beta\beta} = 0. \quad (1.16)$$

Comparando os coeficientes de F_{xy} nas Eqs. 1.13 e 1.14, obtemos

$$\Theta_{xy}^T = \frac{3}{2} Q_{xy}^T. \quad (1.17)$$

Podemos obter expressões análogas para Θ_{xz}^T e Θ_{yz}^T . Comparando os coeficientes de F_{xx} , F_{yy} e F_{zz} , chegamos a

$$\Theta_{xx}^T = \frac{3}{2} (Q_{xx}^T + a), \quad (1.18)$$

$$\Theta_{yy}^T = \frac{3}{2} (Q_{yy}^T + a), \quad (1.19)$$

$$\Theta_{zz}^T = \frac{3}{2} (Q_{zz}^T + a). \quad (1.20)$$

Somando-se estas três equações e usando a condição de traço nulo da Eq. 1.15, encontramos a seguinte expressão para a

$$a = -\frac{1}{3}(Q_{xx}^T + Q_{yy}^T + Q_{zz}^T). \quad (1.21)$$

Substituindo esta expressão na Eq. 1.18, ficamos com

$$\Theta_{xx}^T = \frac{1}{2}(2Q_{xx}^T - Q_{yy}^T - Q_{zz}^T). \quad (1.22)$$

Podemos obter expressões análogas para Θ_{yy}^T e Θ_{zz}^T . A partir da Eq. 1.9 é possível escrever as componentes do tensor Θ^T na forma geral [22]

$$\Theta_{\alpha\beta}^T = \frac{1}{2} \int (3r_\alpha r_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) \rho(\mathbf{r}) dv. \quad (1.23)$$

Um procedimento semelhante leva à seguinte expressão para $\Omega_{\alpha\beta\gamma}^T$ [22]

$$\Omega_{\alpha\beta\gamma}^T = \frac{1}{2} \int [5r_\alpha r_\beta r_\gamma - r^2(\delta_{\alpha\beta} r_\gamma + \delta_{\alpha\gamma} r_\beta + \delta_{\beta\gamma} r_\alpha)] \rho(\mathbf{r}) dv. \quad (1.24)$$

Os coeficientes tensoriais definidos nas Eqs. 1.8, 1.23 e 1.24 dependem do campo elétrico, pois são funções da densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$, que por sua vez depende do campo elétrico aplicado. Assim, é mais conveniente expressar a energia de interação em termos de coeficientes que dependam somente da distribuição de cargas do sistema. Estes novos coeficientes são chamados momentos de multipolo permanentes e polarizabilidades. Para introduzi-los, vamos então escrever a energia de interação como uma expansão em série de Taylor do campo elétrico externo e de suas derivadas,

$$\begin{aligned} E = & \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial E}{\partial F_{\alpha}} \right)_0 F_{\alpha} + \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{d_{\alpha\beta}} \left(\frac{\partial E}{\partial F_{\alpha\beta}} \right)_0 F_{\alpha\beta} + \dots \\ & + \frac{1}{2!} \left[\sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_{\alpha} \partial F_{\beta}} \right)_0 F_{\alpha} F_{\beta} + \dots \right] \\ & + \frac{1}{3!} \left[\sum_{\alpha\beta\gamma} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_{\alpha} \partial F_{\beta} \partial F_{\gamma}} \right)_0 F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} + \dots \right], \end{aligned} \quad (1.25)$$

onde a notação $(\)_0$ indica que as derivadas são calculadas para o campo elétrico e todas as suas derivadas iguais a zero, ou seja, $F_{\alpha} = F_{\alpha\beta} = F_{\alpha\beta\gamma} = \dots = 0$. Os fatores $d_{\alpha\beta}$, $d_{\alpha\beta\gamma}$, ... são iguais aos números de permutações distintas dos índices α , β , ..., ou seja, $d_{xx} = 1$, $d_{xy} = 2$, $d_{xyz} = 6$, etc. A

equação anterior é normalmente escrita como

$$E = -\sum_{\alpha} \mu_{\alpha} F_{\alpha} - \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta} \Theta_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \dots - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta} F_{\alpha} F_{\beta} - \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} - \dots, \quad (1.26)$$

onde μ é o momento de dipolo permanente, Θ o momento de quadrupolo permanente, α é a polarizabilidade de dipolo e β a primeira hiperpolarizabilidade de dipolo. As relações entre estes tensores podem ser obtidas comparando as Eqs. 1.25 e 1.26, e são dadas pelas expressões:

$$\mu_{\alpha} = -\left(\frac{\partial E}{\partial F_{\alpha}}\right)_0, \quad (1.27)$$

$$\alpha_{\alpha\beta} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_{\alpha} \partial F_{\beta}}\right)_0, \quad (1.28)$$

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = -\left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_{\alpha} \partial F_{\beta} \partial F_{\gamma}}\right)_0, \quad (1.29)$$

$$\Theta_{\alpha\beta} = -\frac{3}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial F_{\alpha\beta}}\right)_0, \quad \alpha \neq \beta. \quad (1.30)$$

A relação para $\Theta_{\alpha\alpha}$ é obtida de maneira similar à apresentada para a obtenção da Eq. 1.22. É possível mostrar [22] que

$$\Theta_{xx} = -2 \left(\frac{\partial E}{\partial F_{xx}}\right)_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial F_{yy}}\right)_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial F_{zz}}\right)_0, \quad (1.31)$$

com expressões similares para Θ_{yy} e Θ_{zz} .

Da Eq. 1.14 vemos que

$$\mu_{\alpha}^T = -\frac{\partial E}{\partial F_{\alpha}}. \quad (1.32)$$

Note que, neste caso, ao contrário do que ocorre na Eq. 1.27, não fazemos $F_{\alpha} = F_{\alpha\beta} = F_{\alpha\beta\gamma} = \dots = 0$. Substituindo a Eq. 1.26 na Eq. 1.32, obtemos uma expansão para μ^T cujos coeficientes são o momento de dipolo permanente e as polarizabilidades:

$$\mu_{\alpha}^T = \mu_{\alpha} + \sum_{\beta} \alpha_{\alpha\beta} F_{\beta} + \frac{1}{2!} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_{\beta} F_{\gamma} + \dots \quad (1.33)$$

Observe que as propriedades que aparecem na equação anterior são estáticas. Este trabalho trata também de propriedades dinâmicas, o que significa que o campo elétrico aplicado possui uma dependência temporal. Para campos do tipo

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_0 + \mathbf{F}_{\omega} \cos(\omega t), \quad (1.34)$$

pode-se mostrar que [26, 27]

$$\begin{aligned}
\mu_\alpha^T = & \mu_\alpha + \sum_\beta \alpha_{\alpha\beta}(0;0)F_{0\beta} + \sum_\beta \alpha_{\alpha\beta}(-\omega;\omega)F_{\omega\beta} \cos(\omega t) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma}(0;0,0)F_{0\beta}F_{0\gamma} + \frac{1}{4} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma}(0;\omega,-\omega)F_{\omega\beta}F_{\omega\gamma} \\
& + \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma}(-\omega;\omega,0)F_{0\beta}F_{\omega\gamma} \cos(\omega t) \\
& + \frac{1}{4} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma}(-2\omega;\omega,\omega)F_{\omega\beta}F_{\omega\gamma} \cos(2\omega t) + \dots, \tag{1.35}
\end{aligned}$$

onde ω é a frequência do campo, os índices $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ representam as coordenadas cartesianas x, y e z , e μ_α é o momento de dipolo permanente (na ausência do campo elétrico).

Os coeficientes α e β que aparecem na expressão anterior são propriedades elétricas chamadas de polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade dinâmicas. A primeira hiperpolarizabilidade está relacionada com os seguintes fenômenos ópticos não lineares [28–32]:

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

Pode-se ir além disso incluindo termos associados com a segunda hiperpolarizabilidade. Neste trabalho consideramos os seguintes processos [28–32]:

- $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$: 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).

Podemos escrever as hiperpolarizabilidades dinâmicas em função da frequência usando a notação mais geral $\beta(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2)$ e $\gamma(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$. Nesta notação, ω_1, ω_2 e ω_3 são as frequências dos

campos de entrada e ω_σ é a frequência do campo de saída ($\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2$ para β ou $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ para γ) [28–32]. As propriedades elétricas listadas acima são melhor expressas em termos de suas quantidades mensuráveis, que são médias das suas respectivas componentes tensoriais. Sendo assim, a polarizabilidade média é dada por

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \alpha_{\alpha\alpha}. \quad (1.36)$$

A expressão para primeira hiperpolarizabilidade é

$$\bar{\beta} = \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha} \beta_{\alpha}}{|\bar{\mu}|}, \quad (1.37)$$

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

$$\beta_{\alpha} = \frac{1}{5} \sum_{\beta} (\beta_{\alpha\beta\beta} + \beta_{\beta\alpha\beta} + \beta_{\beta\beta\alpha}) \quad (1.38)$$

para SHG e dc-P, e

$$\beta_{\alpha} = \frac{3}{10} \sum_{\beta} (3\beta_{\beta\alpha\beta} - \beta_{\beta\beta\alpha}) \quad (1.39)$$

para o efeito Kerr [31, 32]. Por fim, para a segunda hiperpolarizabilidade temos

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{15} \sum_{\alpha\beta} (\gamma_{\alpha\alpha\beta\beta} + \gamma_{\alpha\beta\alpha\beta} + \gamma_{\alpha\beta\beta\alpha}) \quad (1.40)$$

para THG, dc-SHG e IDRI, e

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{10} \sum_{\alpha\beta} (3\gamma_{\alpha\beta\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\beta\beta\alpha}) \quad (1.41)$$

para dc-K [31, 32].

1.2 Método de campo finito

Pode-se calcular as (hiper)polarizabilidades de maneira analítica usando teoria de resposta, apresentada na seção 1.3. Não obstante, em certas situações de interesse, como quando se usa o método CCSD(T) (*coupled cluster* com substituições simples e duplas onde os efeitos das substituições triplas são incluídos de maneira perturbativa), a teoria de resposta não pode ser aplicada, pelo menos na prática. Nesses casos, uma alternativa viável é usar o método de campo finito que fornece valores

confiáveis para essas propriedades mesmo sendo um método numérico. Deve-se ressaltar que, ainda assim, ele não possibilita o cálculo de (hiper)polarizabilidades dinâmicas.

A essência do método de campo finito é escrever a energia de interação da molécula com um campo elétrico externo como uma expansão nas componentes do campo e calcular as propriedades elétricas como derivadas numéricas da energia em relação a ele [33, 34]. Escrevemos então

$$E = -\sum_{\alpha} \mu_{\alpha} F_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta} F_{\alpha} F_{\beta} - \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} - \frac{1}{24} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} - \frac{1}{120} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon} \delta_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} F_{\varepsilon} - \frac{1}{720} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\zeta} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\zeta} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} F_{\varepsilon} F_{\zeta} - \dots, \quad (1.42)$$

onde os índices de letras gregas somam sobre x , y e z . A Eq. 1.42 é a expansão usual da energia de interação da molécula com um campo elétrico estático e uniforme [22, 23]. Os termos nessa equação têm os seguintes significados:

μ → momento de dipolo permanente;

α → polarizabilidade;

β → primeira hiperpolarizabilidade;

γ → segunda hiperpolarizabilidade;

δ → terceira hiperpolarizabilidade;

ε → quarta hiperpolarizabilidade.

Convém dizer que os tensores δ e ε não são calculados, mas têm o papel de absorver as imprecisões numéricas.

A fim de ilustrar o método, vamos primeiramente obter as expressões para calcular as componentes diagonais de α , β e γ . Considerando então a expansão até sexta ordem, aplicamos, por exemplo, três valores de campo elétrico em ambos os sentidos do eixo z , a saber: $\pm F$, $\pm aF$ e $\pm bF$. Portanto, obtemos seis equações, que nos permitem eliminar os coeficientes além da quarta ordem e calcular as componentes μ_z , α_{zz} , β_{zzz} e γ_{zzzz} . O mesmo procedimento é empregado para calcular as componentes diagonais ao longo dos eixos x e y . As seis equações obtidas são

$$E(0,0,F) = -\mu_z F - \frac{1}{2} \alpha_{zz} F^2 - \frac{1}{6} \beta_{zzz} F^3 - \frac{1}{24} \gamma_{zzzz} F^4$$

$$-\frac{1}{120}\delta_{zzzz}F^5 - \frac{1}{720}\varepsilon_{zzzzz}F^6, \quad (1.43)$$

$$\begin{aligned} E(0,0,-F) &= \mu_z F - \frac{1}{2}\alpha_{zz}F^2 + \frac{1}{6}\beta_{zzz}F^3 - \frac{1}{24}\gamma_{zzzz}F^4 \\ &+ \frac{1}{120}\delta_{zzzz}F^5 - \frac{1}{720}\varepsilon_{zzzzz}F^6, \end{aligned} \quad (1.44)$$

$$\begin{aligned} E(0,0,aF) &= -\mu_z aF - \frac{1}{2}\alpha_{zz}a^2F^2 - \frac{1}{6}\beta_{zzz}a^3F^3 - \frac{1}{24}\gamma_{zzzz}a^4F^4 \\ &- \frac{1}{120}\delta_{zzzz}a^5F^5 - \frac{1}{720}\varepsilon_{zzzzz}a^6F^6, \end{aligned} \quad (1.45)$$

$$\begin{aligned} E(0,0,-aF) &= \mu_z aF - \frac{1}{2}\alpha_{zz}a^2F^2 + \frac{1}{6}\beta_{zzz}a^3F^3 - \frac{1}{24}\gamma_{zzzz}a^4F^4 \\ &+ \frac{1}{120}\delta_{zzzz}a^5F^5 - \frac{1}{720}\varepsilon_{zzzzz}a^6F^6, \end{aligned} \quad (1.46)$$

$$\begin{aligned} E(0,0,bF) &= -\mu_z bF - \frac{1}{2}\alpha_{zz}b^2F^2 - \frac{1}{6}\beta_{zzz}b^3F^3 - \frac{1}{24}\gamma_{zzzz}b^4F^4 \\ &- \frac{1}{120}\delta_{zzzz}b^5F^5 - \frac{1}{720}\varepsilon_{zzzzz}b^6F^6, \end{aligned} \quad (1.47)$$

$$\begin{aligned} E(0,0,-bF) &= \mu_z bF - \frac{1}{2}\alpha_{zz}b^2F^2 + \frac{1}{6}\beta_{zzz}b^3F^3 - \frac{1}{24}\gamma_{zzzz}b^4F^4 \\ &+ \frac{1}{120}\delta_{zzzz}b^5F^5 - \frac{1}{720}\varepsilon_{zzzzz}b^6F^6. \end{aligned} \quad (1.48)$$

A partir dessas equações chegamos a outras três, dadas por

$$E_+ = -\alpha_{zz}F^2 - \frac{1}{12}\gamma_{zzzz}F^4 - \frac{1}{360}\varepsilon_{zzzzz}F^6, \quad (1.49)$$

$$E_{a+} = -a^2\alpha_{zz}F^2 - \frac{a^4}{12}\gamma_{zzzz}F^4 - \frac{a^6}{360}\varepsilon_{zzzzz}F^6 \quad (1.50)$$

e

$$E_{b+} = -b^2\alpha_{zz}F^2 - \frac{b^4}{12}\gamma_{zzzz}F^4 - \frac{b^6}{360}\varepsilon_{zzzzz}F^6, \quad (1.51)$$

onde

$$E_+ = E(0,0,F) + E(0,0,-F), \quad (1.52)$$

$$E_{a+} = E(0,0,aF) + E(0,0,-aF), \quad (1.53)$$

$$E_{b+} = E(0,0,bF) + E(0,0,-bF). \quad (1.54)$$

O sistema formado pelas Eqs. 1.49–1.51 pode ser resolvido para α_{zz} e γ_{zzzz} pela regra de Cramer.

Assim, para α_{zz} ,

$$\alpha_{zz} = - \frac{\begin{vmatrix} E_+ & F^4/12 & F^6/360 \\ E_{a+} & a^4 F^4/12 & a^6 F^6/360 \\ E_{b+} & b^4 F^4/12 & b^6 F^6/360 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} F^2 & F^4/12 & F^6/360 \\ a^2 F^2 & a^4 F^4/12 & a^6 F^6/360 \\ b^2 F^2 & b^4 F^4/12 & b^6 F^6/360 \end{vmatrix}}, \quad (1.55)$$

ou seja,

$$F^2 \alpha_{zz} = - \frac{(E_+)a^4 b^6 + (E_{b+})a^6 + (E_{a+})b^4 - (E_{b+})a^4 - (E_+)a^6 b^4 - (E_{a+})b^6}{a^4 b^6 + a^6 b^2 + a^2 b^4 - a^4 b^2 - a^6 b^4 - a^2 b^6}. \quad (1.56)$$

Na Eq. 1.56, há uma imprecisão nos valores da energia pois ela contém um número de casas decimais limitado pelo programa que a calcula. Isso, conseqüentemente, gera um erro em α_{zz} . Muitas vezes não temos controle sobre a imprecisão na energia, mas podemos diminuir o erro em α_{zz} maximizando o denominador desta equação a partir da variação dos parâmetros a e b (mantendo F fixo). Fazendo isso, obtemos, portanto, $a = 0,53$ e $b = 0,85$. Estes valores otimizados de campo são válidos também para o cálculo de γ_{zzzz} , em cuja expressão aparece o mesmo denominador.

Para obter os valores otimizados de a e b para β_{zzz} , fazemos

$$E_- = E(0,0,F) - E(0,0,-F), \quad (1.57)$$

$$E_{a-} = E(0,0,aF) - E(0,0,-aF), \quad (1.58)$$

$$E_{b-} = E(0,0,bF) - E(0,0,-bF), \quad (1.59)$$

e chegamos a

$$E_- = -2\mu_z F - \frac{1}{3}\beta_{zzz} F^3 - \frac{1}{60}\delta_{zzzzz} F^5, \quad (1.60)$$

$$E_{a-} = -2a\mu_z F - \frac{a^3}{3}\beta_{zzz} F^3 - \frac{a^5}{60}\delta_{zzzzz} F^5 \quad (1.61)$$

e

$$E_{b-} = -2b\mu_z F - \frac{b^3}{3}\beta_{zzz} F^3 - \frac{b^5}{60}\delta_{zzzzz} F^5. \quad (1.62)$$

Pela regra de Cramer, obtemos

$$\frac{F^3}{3}\beta_{zzz} = -\frac{(E_{a-})b^5 + (E_-)a^5b + (E_{b-})a - (E_{a-})b - (E_{b-})a^5 - (E_-)ab^5}{a^3b^5 + a^5b + ab^3 - a^3b - a^5b^3 - ab^5}. \quad (1.63)$$

Os valores que fornecem o maior denominador são $a = 0,39$ e $b = 0,80$. Para estes valores, o denominador é igual a 0,04646. Entretanto, para $a = 0,53$ e $b = 0,85$, o denominador é igual a 0,03970. Essa diferença entre os denominadores acarreta um aumento na imprecisão no cálculo de β por um fator da ordem de 20%, o que não justifica o uso de valores diferentes de a e de b para calcular β e γ . Isso aumentaria significativamente o custo computacional, além do que β não é tão sensível à variação nos valores de campo elétrico como γ é. Portanto, adotamos $a = 0,53$ e $b = 0,85$ para o cálculo das componentes diagonais de μ , α , β e γ .

Passemos agora para o cálculo das componentes não diagonais das propriedades elétricas. Vamos calcular, como exemplo, a componente γ_{xxy} , e depois β_{xxy} . As outras componentes não diagonais são calculadas por meio de procedimentos similares. Assim, considerando termos até sexta ordem na expansão da energia, Eq. 1.42, podemos escrever

$$\begin{aligned} E(F, F, 0) = & -F(\mu_x + \mu_y) - \frac{F^2}{2}(\alpha_{xx} + 2\alpha_{xy} + \alpha_{yy}) \\ & - \frac{F^3}{6}(\beta_{xxx} + 3\beta_{xxy} + 3\beta_{xyy} + \beta_{yyy}) \\ & - \frac{F^4}{24}(\gamma_{xxx} + 4\gamma_{xxy} + 6\gamma_{xyy} + 4\gamma_{yyy} + \gamma_{yyy}) \\ & - \frac{F^5}{120}(\delta_{xxxx} + 5\delta_{xxxxy} + 10\delta_{xxxyy} + 10\delta_{xxyyy} + 5\delta_{xyyyy} + \delta_{yyyyy}) \\ & - \frac{F^6}{720}(\epsilon_{xxxxx} + 6\epsilon_{xxxxy} + 15\epsilon_{xxxyy} + 18\epsilon_{xxyyy} \\ & + 15\epsilon_{xyyyy} + 6\epsilon_{yyyyy} + \epsilon_{yyyyy}). \end{aligned} \quad (1.64)$$

Em nossos cálculos, a energia de interação foi calculada considerando quatro combinações de sinal para as componentes do campo [$E(F, F, 0)$, $E(-F, F, 0)$, $E(F, -F, 0)$ e $E(-F, -F, 0)$], o que nos fornece quatro expressões para a energia. Essas expressões podem ser combinadas com aquelas obtidas para um campo aplicado ao longo de um dos eixos cartesianos (só possui uma componente), para se obter

$$E_+ = [E(F, F, 0) - E(F, 0, 0) - E(0, F, 0)]$$

$$\begin{aligned}
& + [E(-F, F, 0) - E(-F, 0, 0) - E(0, F, 0)] \\
& + [E(F, -F, 0) - E(F, 0, 0) - E(0, -F, 0)] \\
& + [E(-F, -F, 0) - E(-F, 0, 0) - E(0, -F, 0)].
\end{aligned} \tag{1.65}$$

O mesmo procedimento usando aF no lugar de F nos dá

$$\begin{aligned}
E_{a+} & = [E(aF, aF, 0) - E(aF, 0, 0) - E(0, aF, 0)] \\
& + [E(-aF, aF, 0) - E(-aF, 0, 0) - E(0, aF, 0)] \\
& + [E(aF, -aF, 0) - E(aF, 0, 0) - E(0, -aF, 0)] \\
& + [E(-aF, -aF, 0) - E(-aF, 0, 0) - E(0, -aF, 0)].
\end{aligned} \tag{1.66}$$

Em termos das propriedades elétricas, as Eqs. 1.65 e 1.66 ficam

$$E_+ = -\gamma_{xxyy}F^4 - \frac{F^6}{12}(\epsilon_{xxxxyy} - \epsilon_{xxyyyy}) \tag{1.67}$$

e

$$E_{a+} = -\gamma_{xxyy}a^4F^4 - \frac{a^6F^6}{12}(\epsilon_{xxxxyy} - \epsilon_{xxyyyy}). \tag{1.68}$$

A resolução desse sistema pela regra de Cramer fornece

$$F^4\gamma_{xxyy} = -\frac{(E_+)a^6 - (E_{a+})}{a^6 - a^4}. \tag{1.69}$$

Da Eq. 1.69, obtemos o maior denominador para $a = 0,82$. Entretanto, queremos que aF e F sejam os módulos dos campos aplicados, e não as componentes dele, que deveriam ser, então, $\frac{aF}{\sqrt{2}} = 0,58F$ e $\frac{F}{\sqrt{2}} = 0,71F$. Uma vez que a razão entre esses valores de campo é próxima da razão entre $0,53F$ e $0,65F$, optamos por usar os dois últimos valores, aproveitando os cálculos de energia feitos para as componentes diagonais com o parâmetro $a = 0,53$.

Vejamos como fica o cálculo de β_{xxy} . De maneira análoga à que foi feita anteriormente, obtemos

$$E_- = -2F^3\beta_{xxy} - \frac{F^5}{6}(\delta_{xxxxy} - 2\delta_{xxyyy}) \tag{1.70}$$

e

$$E_{a-} = -2a^3F^3\beta_{xxy} - \frac{a^5F^5}{6}(\delta_{xyyyy} - 2\delta_{xxxxy}), \tag{1.71}$$

onde

$$\begin{aligned}
E_- &= [E(F, F, 0) - E(F, 0, 0) - E(0, F, 0)] \\
&+ [E(-F, F, 0) - E(-F, 0, 0) - E(0, F, 0)] \\
&- [E(F, -F, 0) - E(F, 0, 0) - E(0, -F, 0)] \\
&- [E(-F, -F, 0) - E(-F, 0, 0) - E(0, -F, 0)], \tag{1.72}
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
E_{a-} &= [E(aF, aF, 0) - E(aF, 0, 0) - E(0, aF, 0)] \\
&+ [E(-aF, aF, 0) - E(-aF, 0, 0) - E(0, aF, 0)] \\
&- [E(aF, -aF, 0) - E(aF, 0, 0) - E(0, -aF, 0)] \\
&- [E(-aF, -aF, 0) - E(-aF, 0, 0) - E(0, -aF, 0)]. \tag{1.73}
\end{aligned}$$

Novamente, pela regra de Cramer,

$$\frac{F^3}{3}\beta_{xy} = -\frac{(E_-)a^5 - (E_{a-})}{a^5 - a^3}. \tag{1.74}$$

O maior denominador é obtido para $a = 0,77$. Então deveríamos usar os valores $\frac{aF}{\sqrt{2}} = 0,54F$ e $\frac{F}{\sqrt{2}} = 0,71F$. Mais uma vez, para diminuir o custo computacional, aproveitando cálculos feitos anteriormente com $a = 0,53$, adotamos os campos $0,53F$ e $0,65F$. Note que a razão agora é $0,81$, que é próxima de $0,77$.

Desenvolvemos então um programa para o cálculo das propriedades em questão, que contém as Eqs. 1.56, 1.63, 1.69 e 1.74, além de outras equações semelhantes, necessárias para o cálculo das várias componentes das (hiper)polarizabilidades. Esse programa tem como dados de entrada as energias calculadas para vários valores de campo. Quando se aplica apenas uma componente de campo, para calcular as componentes diagonais de μ , α , β e γ , os valores usados são $0,53F$, $0,85F$ e $1,00F$. Quando usamos duas componentes de campo para obter as componentes não diagonais das propriedades elétricas, os valores adotados são $0,53F$ e $0,65F$.

Para escolher o valor de campo F , são testados vários campos e os resultados obtidos para as propriedades elétricas são registrados. Escolhemos um valor de campo que fica numa faixa de valores

para os quais as propriedades elétricas praticamente não variam.

1.3 Teoria de resposta

A teoria de resposta tem se tornado uma ferramenta teórica valiosa para cálculos precisos de propriedades atômicas e moleculares, que são denominadas funções resposta [9–13]. No limite independente do tempo, as funções resposta são obtidas pela diferenciação da energia total. Já na teoria dependente do tempo, apesar de não haver uma energia bem definida, pode-se considerar uma perturbação que seja decomposta em componentes de Fourier para que seja introduzida uma quantidade chamada quase-energia, a fim de que as funções resposta sejam obtidas a partir das suas derivadas. A quase-energia se reduz à energia usual no limite independente do tempo. Na aproximação desenvolvida por Christiansen et al. [10], a dedução das funções resposta é realizada de modo a ser válida tanto para uma teoria exata quanto para uma teoria aproximada (basicamente todas as teorias usadas em química quântica são aproximadas), e, além disso, aplicável para modelos variacionais e não variacionais. Para alcançar esse objetivo, a teoria de perturbação variacional para componentes de Fourier foi combinada com um Lagrangiano quase-energia. Assim, as funções resposta são definidas como derivadas parciais desse Lagrangiano com respeito aos multiplicadores de Lagrange e às intensidades da perturbação. Esse procedimento é geral, no sentido de que é independente do método usado para se obter a função de onda. Usando essa aproximação, a dedução das funções resposta para qualquer teoria, como *self-consistent field* (SCF), *coupled cluster* (CC), Møller-Plesset (MP2), etc, se torna uma simples questão de diferenciação depois que o Lagrangiano quase-energia tiver sido definido. Os casos dependente e independente do tempo são tratados de maneira similar, e, para uma perturbação estática, o caso dependente do tempo fornece os resultados obtidos no limite independente do tempo.

Ressaltamos que esta seção está longe de apresentar o formalismo de teoria de resposta de forma detalhada. O que tentamos fazer aqui é contextualizar sua aplicação neste trabalho, sempre recorrendo a referências quando necessário. Sendo assim, começamos considerando um sistema molecular cujo

Hamiltoniano total, H , é descrito como a soma de um Hamiltoniano independente do tempo, H_0 , e uma perturbação geral dependente do tempo, V^t :

$$H = H_0 + V^t. \quad (1.75)$$

A evolução da função de onda eletrônica em relação ao tempo para tal sistema é determinada pela equação de Schrödinger dependente do tempo (considerando $\hbar = 1$):

$$H|\Psi\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle, \quad (1.76)$$

onde $|\Psi\rangle = |\Psi(t)\rangle$. Vamos considerar que V^t possa ser escrita como uma soma de perturbações harmônicas

$$V^t = \sum_{k=-n}^n \sum_{\alpha} e^{-i\omega_k t} \varepsilon_{\alpha}(\omega_k) O_{\alpha}. \quad (1.77)$$

Nessa equação, O_{α} é a componente α de um operador que não é restrito a uma propriedade específica. Para o cálculo das (hiper)polarizabilidades, $O_{\alpha} = \mu_{\alpha}$, uma das componentes do momento de dipolo total. Além disso, $\varepsilon_{\alpha}(\omega_k)$ é a intensidade da componente α do campo elétrico aplicado e ω_k é a frequência do campo. Quando $k = 0$, o termo correspondente na Eq. 1.77, $\sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}(\omega_0) O_{\alpha}$, representa a interação do sistema com um campo elétrico estático. Os restantes $2k$ termos, aos pares, representam a interação com k campos monocromáticos.

Considerando que V^t seja Hermitiano e $O_{\alpha} = \mu_{\alpha}$, temos

$$\mu_{\alpha}^{\dagger} = \mu_{\alpha}, \quad (1.78)$$

$$\omega_{-k} = -\omega_k \quad (1.79)$$

e

$$\varepsilon_{\alpha}^*(\omega_k) = \varepsilon_{\alpha}(\omega_{-k}). \quad (1.80)$$

Essas relações nos permitem escrever a perturbação na forma

$$V^t = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \left\{ \varepsilon_{\alpha}(0) + 2 \sum_{k=1}^n \varepsilon_{\alpha}(\omega_k) [\cos(\omega_k t) + \phi] \right\}, \quad (1.81)$$

onde a soma sobre k fica, assim, restrita a valores positivos. A forma da perturbação na equação anterior é mais adequada para a descrição de perturbações mais comumente encontradas em física molecular [10, 35].

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

$$|\Psi\rangle = e^{-iF(t)}|\tilde{\Psi}\rangle, \quad (1.82)$$

onde $|\Psi\rangle$ e $|\tilde{\Psi}\rangle$ dependem do tempo. Introduzindo essa equação na Eq. 1.76, obtemos

$$e^{-iF(t)}\left(H - i\frac{\partial}{\partial t} - \dot{F}(t)\right)|\tilde{\Psi}\rangle = 0, \quad (1.83)$$

ou, simplesmente,

$$\left(H - i\frac{\partial}{\partial t} - \dot{F}(t)\right)|\tilde{\Psi}\rangle = 0. \quad (1.84)$$

Multiplicando a Eq. 1.84 à esquerda por $\langle\tilde{\Psi}|$, encontramos para $\dot{F}(t)$ a seguinte expressão:

$$\dot{F}(t) = \left\langle\tilde{\Psi}\left|H - i\frac{\partial}{\partial t}\right|\tilde{\Psi}\right\rangle. \quad (1.85)$$

Uma vez que, no limite independente do tempo, $\dot{F}(t)$ se reduz a E_0 , essa quantidade é chamada de quase-energia dependente do tempo, $Q(t)$:

$$Q(t) = \dot{F}(t) = \left\langle\tilde{\Psi}\left|H - i\frac{\partial}{\partial t}\right|\tilde{\Psi}\right\rangle. \quad (1.86)$$

Assim, reescrevemos a Eq. 1.84 como

$$\left(H - i\frac{\partial}{\partial t} - Q\right)|\tilde{\Psi}\rangle = 0. \quad (1.87)$$

Uma vez determinada a função de onda $|\tilde{\Psi}\rangle$, a quase-energia será obtida e, conseqüentemente, as propriedades elétricas também [10].

Multiplicando a Eq. 1.87 à esquerda por uma variação na função de onda, $\langle\delta\Psi|$, obtemos

$$\left\langle\delta\Psi\left|H - i\frac{\partial}{\partial t} - Q\right|\tilde{\Psi}\right\rangle = 0. \quad (1.88)$$

De acordo com a Eq. 1.82, podemos separar a variação $\langle\delta\Psi|$ em duas partes:

$$|\delta\Psi\rangle = e^{-iF}|\delta\tilde{\Psi}\rangle - i\delta F e^{iF}|\tilde{\Psi}\rangle. \quad (1.89)$$

Uma vez que $|\delta\tilde{\Psi}\rangle$ e δF são variações independentes, inserindo a equação anterior na Eq. 1.88, obtemos o princípio variacional de Frenkel dependente do tempo:

$$\left\langle \delta\tilde{\Psi} \left| \left(H - i\frac{\partial}{\partial t} - Q \right) \right| \tilde{\Psi} \right\rangle = 0. \quad (1.90)$$

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 [35, 36]. A Eq. 1.90 pode ainda ser expressa na forma [10, 36]

$$\delta \left\langle \tilde{\Psi} \left| \left(H - i\frac{\partial}{\partial t} \right) \right| \tilde{\Psi} \right\rangle + i\frac{\partial}{\partial t} \langle \tilde{\Psi} | \delta\tilde{\Psi} \rangle = 0, \quad (1.91)$$

ou, então,

$$\delta Q(t) + i\frac{\partial}{\partial t} \langle \tilde{\Psi} | \delta\tilde{\Psi} \rangle = 0. \quad (1.92)$$

No limite independente do tempo a Eq. 1.91 se torna

$$\delta \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle = 0, \quad (1.93)$$

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

$$\frac{dE}{d\varepsilon} = \frac{d \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle}{d\varepsilon} = \left\langle \tilde{\Psi} \left| \frac{\partial H}{\partial \varepsilon} \right| \tilde{\Psi} \right\rangle, \quad (1.94)$$

que é uma consequência do princípio variacional na Eq. 1.93. Por sua vez, o teorema Hellmann-Feynman dependente do tempo pode ser obtido a partir do princípio variacional de Frenkel:

$$\frac{dQ}{d\varepsilon} = \frac{d}{d\varepsilon} \left\langle \tilde{\Psi} \left| \left(H - i\frac{\partial}{\partial t} \right) \right| \tilde{\Psi} \right\rangle = \left\langle \tilde{\Psi} \left| \frac{\partial H}{\partial \varepsilon} \right| \tilde{\Psi} \right\rangle - i\frac{\partial}{\partial t} \left\langle \tilde{\Psi} \left| \frac{d\tilde{\Psi}}{d\varepsilon} \right\rangle. \quad (1.95)$$

De acordo com a Eq. 1.77, com $O_\alpha = \mu_\alpha$, encontramos

$$\frac{\partial H}{\partial \varepsilon_\alpha(\omega)} = \mu_\alpha e^{-i\omega t}, \quad (1.96)$$

onde ω é a frequência para a correspondente componente de Fourier. Para qualquer função de onda que satisfaça o princípio variacional de Frenkel, temos, portanto,

$$\langle \tilde{\Psi} | \mu_\alpha | \tilde{\Psi} \rangle e^{-i\omega t} = \frac{dQ(t)}{d\varepsilon_\alpha(\omega)} + i\frac{\partial}{\partial t} \left\langle \tilde{\Psi} \left| \frac{d\tilde{\Psi}}{d\varepsilon_\alpha(\omega)} \right\rangle. \quad (1.97)$$

A diferença fundamental entre a teoria dependente do tempo e a teoria independente do tempo é vista comparando-se as Eqs. 1.92 e 1.95 com as Eqs. 1.93 e 1.94. Nas equações dependentes do tempo, a quase-energia Q substitui a energia propriamente dita no limite estático. Entretanto, as Eqs. 1.92 e 1.97 contêm, em adição, um termo extra consistindo da derivada $i\frac{\partial}{\partial t}$ de um produto escalar. Esse termo extra mostra que a quase-energia dependente do tempo não desempenha o mesmo papel que a energia. Apesar disso, é possível estabelecer uma conexão muito próxima entre as teorias dependente do tempo e independente do tempo considerando uma aproximação que consiste em se fazer uma média, em relação ao tempo, da derivada de uma função periódica, de modo que o último termo das Eqs. 1.92 e 1.97 se anule. Vamos então introduzir a média no tempo de uma função $f(t)$,

$$\{f(t)\}_T = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) dt, \quad (1.98)$$

de modo que as médias no tempo das Eqs. 1.92 e 1.97 se tornam

$$\delta\{Q(t)\}_T = 0, \quad (1.99)$$

e

$$\frac{d\{Q(t)\}_T}{d\varepsilon_\alpha(\omega)} = \{\langle \tilde{\Psi} | \mu_\alpha | \tilde{\Psi} \rangle e^{-i\omega t}\}_T. \quad (1.100)$$

Nas duas últimas equações, usamos o fato de que a média no tempo da derivada temporal de uma função periódica é zero. A Eq. 1.99 é a média no tempo da condição variacional que determina a evolução temporal de $|\tilde{\Psi}\rangle$, e a Eq. 1.100 pode ser usada 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

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

$$+ \frac{1}{6} \sum_{klm} e^{-i(\omega_k + \omega_l + \omega_m)t} \sum_{\beta\gamma\delta} \langle \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle_{\omega_k\omega_l\omega_m} \epsilon_\beta(\omega_k) \epsilon_\gamma(\omega_l) \epsilon_\delta(\omega_m), \quad (1.101)$$

em que $\langle \mu_\alpha \rangle_0$ 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 Eq. 1.100, resulta em

$$\begin{aligned} \frac{d\{Q(t)\}_T}{d\epsilon_\alpha(\omega)} &= \langle \mu_\alpha \rangle + \sum_k \sum_\beta \langle \alpha_{\alpha\beta} \rangle_{\omega_k} \epsilon_\beta(\omega_k) \delta(\omega + \omega_k) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{kl} \sum_{\beta\gamma} \langle \beta_{\alpha\beta\gamma} \rangle_{\omega_k\omega_l} \epsilon_\beta(\omega_k) \epsilon_\gamma(\omega_l) \delta(\omega + \omega_k + \omega_l) \\ &+ \frac{1}{6} \sum_{klm} \sum_{\beta\gamma\delta} \langle \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle_{\omega_k\omega_l\omega_m} \epsilon_\beta(\omega_k) \epsilon_\gamma(\omega_l) \epsilon_\delta(\omega_m) \delta(\omega + \omega_k + \omega_l + \omega_m), \end{aligned} \quad (1.102)$$

onde $\delta(\omega) = 1$, se $\omega = 0$, ou $\delta(\omega) = 0$, em caso contrário. Essas restrições surgem por causa da média temporal de $\{Q(t)\}_T$. Por exemplo, no segundo termo da última equação, deveríamos ter três frequências: ω , ω_k e ω_l . Apareceria o termo $e^{-i(\omega + \omega_k + \omega_l)t}$ cuja média no tempo seria zero se o expoente não fosse nulo — por isso surge a restrição do δ . No caso geral, as funções resposta podem ser identificadas como as derivadas da quase-energia em relação às amplitudes de campo:

$$\langle \mu_\alpha \rangle = \frac{d\{Q\}_T}{d\epsilon_\alpha(0)}, \quad (1.103)$$

$$\langle \alpha_{\alpha\beta} \rangle_{\omega_k} = \frac{d^2\{Q\}_T}{d\epsilon_\alpha(\omega_\sigma) d\epsilon_\beta(\omega_k)}, \quad \omega_\sigma = -\omega_k, \quad (1.104)$$

$$\langle \beta_{\alpha\beta\gamma} \rangle_{\omega_k\omega_l} = \frac{d^3\{Q\}_T}{d\epsilon_\alpha(\omega_\sigma) d\epsilon_\beta(\omega_k) d\epsilon_\gamma(\omega_l)}, \quad \omega_\sigma = -(\omega_k + \omega_l), \quad (1.105)$$

e

$$\langle \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle_{\omega_k\omega_l\omega_m} = \frac{d^4\{Q\}_T}{d\epsilon_\alpha(\omega_\sigma) d\epsilon_\beta(\omega_k) d\epsilon_\gamma(\omega_l) d\epsilon_\delta(\omega_m)}, \quad \omega_\sigma = -(\omega_k + \omega_l + \omega_m). \quad (1.106)$$

As expressões acima permitem calcular as propriedades de interesse conhecendo $\{Q\}_T$ como função de ϵ , o que seria possível se tivéssemos uma teoria exata. Contudo, nas teorias comumente usadas em química quântica, as energias e as funções de onda são, em geral, expressas em termos de parâmetros que são otimizados de maneira a reproduzir propriedades específicas dos sistemas. Por

exemplo, no método *coupled cluster*, a quase-energia e a função de onda dependem das amplitudes de *cluster* que são obtidas resolvendo as equações de *coupled cluster*. Nestes casos, a teoria de resposta deve ser generalizada para incluir estes parâmetros variáveis, o que é feito usando a ideia de multiplicadores de Lagrange. Portanto, vamos agora deduzir expressões para as propriedades elétricas considerando um modelo que dependa explicitamente de certos parâmetros, mas onde essa dependência explícita não seja especificada. Essa formulação é válida para funções resposta em geral. Denotamos os parâmetros citados anteriormente por λ e consideramos que a quase-energia, $Q(\lambda, \dot{\lambda})$, e as equações dependentes do tempo, $e(\lambda, \dot{\lambda}) = 0$, são funções destes parâmetros e de suas derivadas em relação ao tempo. Por exemplo, na aproximação *coupled cluster*, λ representa as amplitudes de *cluster*, e $e(\lambda, \dot{\lambda}) = 0$ são as equações de *coupled cluster* que representam os vínculos aos quais a quase-energia está sujeita. Introduzimos então o Lagrangiano dependente do tempo

$$L(\lambda, \dot{\lambda}, \bar{\lambda}) = Q(\lambda, \dot{\lambda}) + \bar{\lambda}e(\lambda, \dot{\lambda}), \quad (1.107)$$

onde $\bar{\lambda}$ representa os multiplicadores de Lagrange dependentes do tempo. De acordo com esse formalismo, as (hiper)polarizabilidades são obtidas como derivadas da média no tempo do Lagrangiano quase-energia, ao invés da quase-energia simplesmente. Os parâmetros e os multiplicadores são expandidos em ordens da perturbação periódica,

$$\lambda(t) = \lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(t) + \lambda^{(2)}(t) + \dots, \quad (1.108)$$

$$\bar{\lambda}(t) = \bar{\lambda}^{(0)} + \bar{\lambda}^{(1)}(t) + \bar{\lambda}^{(2)}(t) + \dots, \quad (1.109)$$

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

$$\lambda^{(1)}(t) = \sum_k e^{-i\omega_k t} \sum_\alpha \varepsilon_\alpha(\omega_k) \lambda_\alpha(\omega_k), \quad (1.110)$$

$$\lambda^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \sum_{kl} e^{-i(\omega_k + \omega_l)t} \sum_{\alpha\beta} \varepsilon_\alpha(\omega_k) \varepsilon_\beta(\omega_l) \lambda_{\alpha\beta}(\omega_k, \omega_l), \quad (1.111)$$

e assim por diante. Expressões similares são introduzidas para os multiplicadores $\bar{\lambda}^{(n)}(t)$. Os termos $\lambda_\alpha(\omega_k)$, $\lambda_{\alpha\beta}(\omega_k, \omega_l)$, etc são chamados parâmetros de resposta e não dependem das amplitudes de campo.

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

$$L(t) = L^{(0)} + L^{(1)}(t) + L^{(2)}(t) + \dots, \quad (1.112)$$

e as médias no tempo do Lagrangiano quase-energia até quarta ordem são dadas por

$$\{L^{(0)}\}_T = L^{(0)}(0), \quad (1.113)$$

$$\{L^{(1)}\}_T = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}(0) L_{\alpha}(0), \quad (1.114)$$

$$\{L^{(2)}\}_T = \frac{1}{2} \sum_k \sum_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha}(-\omega_k) \varepsilon_{\beta}(\omega_k) L_{\alpha\beta}(-\omega_k, \omega_k), \quad (1.115)$$

$$\begin{aligned} \{L^{(3)}\}_T &= \frac{1}{6} \sum_{kl} \sum_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha}(\omega_{\sigma}) \varepsilon_{\beta}(\omega_k) \varepsilon_{\gamma}(\omega_l) \\ &\times L_{\alpha\beta\gamma}(\omega_{\sigma}, \omega_k, \omega_l), \quad \omega_{\sigma} = -(\omega_k + \omega_l), \end{aligned} \quad (1.116)$$

e

$$\begin{aligned} \{L^{(4)}\}_T &= \frac{1}{24} \sum_{klm} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \varepsilon_{\alpha}(\omega_{\sigma}) \varepsilon_{\beta}(\omega_k) \varepsilon_{\gamma}(\omega_l) \varepsilon_{\delta}(\omega_m) \\ &\times L_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega_{\sigma}, \omega_k, \omega_l, \omega_m), \quad \omega_{\sigma} = -(\omega_k + \omega_l + \omega_m). \end{aligned} \quad (1.117)$$

Como antes, as relações entre as frequências exibidas nas equações anteriores provêm da média temporal do Lagrangiano quase-energia. Para entender isso, veja, por exemplo, o caso de $L^{(2)}$. Em princípio, deveríamos ter duas frequências, ω_{σ} e ω_k , e apareceria o termo $e^{-i(\omega_{\sigma} + \omega_k)t}$ cuja média só não é zero se o expoente for nulo. Daí temos a restrição $\omega_{\sigma} = -\omega_k$. As relações das Eqs. 1.116 e 1.117 seguem de maneira similar.

Da mesma forma que fizemos nas Eqs. 1.103–1.106, as quantidades físicas de interesse são obtidas agora como derivadas da média no tempo do Lagrangiano em relação às amplitudes de campo, aos parâmetros λ e aos multiplicadores $\bar{\lambda}$. O momento de dipolo, por exemplo, é a derivada primeira de $\{L^{(1)}\}_T$ em relação a ε (note que as derivadas primeiras dos outros termos da expansão de $\{L\}_T$ se tornam nulas após fazer o campo igual a zero). A partir da Eq. 1.114, podemos escrever

$$L_{\alpha}(\omega_0) = \frac{d\{L^{(1)}\}_T}{d\varepsilon_{\alpha}(\omega_0)}$$

$$= \frac{\partial \{L^{(1)}\}_T}{\partial \varepsilon_\alpha(\omega_0)} + \lambda_\alpha(\omega_0) \frac{\partial \{L^{(1)}\}_T}{\partial \lambda^{(1)}(\omega_0)} + \bar{\lambda}_\alpha(\omega_0) \frac{\partial \{L^{(1)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(\omega_0)}. \quad (1.118)$$

Agora, devemos aplicar os critérios variacionais com o objetivo de determinar os parâmetros e os multiplicadores, além de simplificar a expressão para $L_\alpha(\omega_0)$ (Eq. 1.118). Por uma questão de notação, vamos chamar L_α de μ_α apenas depois dessa simplificação. Após as expansões em componentes de Fourier do Lagrangiano quase-energia, os critérios variacionais dizem respeito às variações desses componentes ($L^{(0)}$, L_α , $L_{\alpha\beta}$, etc.) em relação aos parâmetros e multiplicadores independentes do campo (λ_α , $\lambda_{\alpha\beta}$, etc., e $\bar{\lambda}_\alpha$, $\bar{\lambda}_{\alpha\beta}$, etc.). Para determinar L_α os critérios são aplicados em uma equação análoga à Eq. 1.107, que leva em conta os termos que se referem à primeira ordem de perturbação, isto é,

$$L^{(1)}(\lambda^{(1)}, \dot{\lambda}^{(1)}, \bar{\lambda}^{(1)}) = Q(\lambda^{(1)}, \dot{\lambda}^{(1)}) + \bar{\lambda}^{(1)} e(\lambda^{(1)}, \dot{\lambda}^{(1)}). \quad (1.119)$$

Assim, aplicando os critérios variacionais na equação anterior, obtemos

$$\frac{\partial \{L^{(1)}\}_T}{\partial \lambda^{(1)}(\omega_0)} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial \{L^{(1)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(\omega_0)} = 0. \quad (1.120)$$

Desse modo, podemos reescrever a Eq. 1.118 como

$$\langle \mu_\alpha \rangle = \frac{\partial \{L^{(1)}\}_T}{\partial \varepsilon_\alpha(\omega_0)}. \quad (1.121)$$

Em analogia ao que foi feito para o momento de dipolo, a polarizabilidade linear é escrita como a derivada segunda de $\{L^{(2)}\}_T$ em relação às amplitudes de campo, aos parâmetros e aos multiplicadores. Admitindo que $\{L^{(2)}\}_T$ seja função explícita das componentes de campo e também dos parâmetros e multiplicadores até segunda ordem, que por sua vez dependem do campo, podemos escrever $L_{\alpha\beta}(\omega_0, \omega_k)$ como

$$\begin{aligned} L_{\alpha\beta}(\omega_0, \omega_k) &= \frac{d^2 \{L^{(2)}\}_T}{d\varepsilon_\alpha(\omega_0) d\varepsilon_\beta(\omega_k)} \\ &= P[\alpha(\omega_0)\beta(\omega_k)] \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \varepsilon_\alpha(\omega_0) \partial \varepsilon_\beta(\omega_k)} + \lambda_\beta(\omega_k) \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \varepsilon_\alpha(\omega_0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_k)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \lambda_\alpha(\omega_0) \lambda_\beta(\omega_k) \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda^{(1)}(\omega_0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_k)} + \bar{\lambda}_\alpha(\omega_0) \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(\omega_0) \partial \varepsilon_\beta(\omega_k)} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \bar{\lambda}_\alpha(\omega_0)\lambda_\beta(\omega_k)\frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial\bar{\lambda}^{(1)}(\omega_0)\partial\lambda^{(1)}(\omega_k)} + \frac{1}{2}\bar{\lambda}_{\alpha\beta}(\omega_0, \omega_k)\frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial\bar{\lambda}^{(2)}(\omega_0, \omega_k)} \\
& + \frac{1}{2}\lambda_{\alpha\beta}(\omega_0, \omega_k)\frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial\lambda^{(2)}(\omega_0, \omega_k)} \Big\}, \tag{1.122}
\end{aligned}$$

onde $P[\alpha(\omega_0)\beta(\omega_k)]$ é um operador que inclui todas as permutações dos índices α e β com as respectivas frequências:

$$P[\alpha(\omega_0)\beta(\omega_k)]f_{\alpha\beta}(\omega_0, \omega_k) = f_{\alpha\beta}(\omega_0, \omega_k) + f_{\beta\alpha}(\omega_k, \omega_0). \tag{1.123}$$

Os critérios variacionais agora são aplicados na seguinte equação:

$$L^{(2)}(\lambda^{(2)}, \dot{\lambda}^{(2)}, \bar{\lambda}^{(2)}) = Q(\lambda^{(2)}, \dot{\lambda}^{(2)}) + \bar{\lambda}^{(2)}e(\lambda^{(2)}, \dot{\lambda}^{(2)}), \tag{1.124}$$

Isso nos leva aos resultados que se seguem:

$$\frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial\lambda^{(2)}(\omega_0, \omega_k)} = 0, \tag{1.125}$$

$$\frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial\bar{\lambda}^{(2)}(\omega_0, \omega_k)} = 0, \tag{1.126}$$

$$\frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial\lambda^{(1)}(\omega_0)\partial\varepsilon_\beta(\omega_k)} + \lambda_\beta(\omega_k)\frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial\lambda^{(1)}(\omega_0)\partial\lambda^{(1)}(\omega_k)} + \bar{\lambda}_\beta(\omega_k)\frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial\lambda^{(1)}(\omega_0)\partial\bar{\lambda}^{(1)}(\omega_k)} = 0 \tag{1.127}$$

e

$$\frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial\bar{\lambda}^{(1)}(\omega_0)\partial\varepsilon_\beta(\omega_k)} + \lambda_\beta(\omega_k)\frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial\bar{\lambda}^{(1)}(\omega_0)\partial\lambda^{(1)}(\omega_k)} = 0. \tag{1.128}$$

Substituindo essas equações na Eq. 1.122 e denotando $L_{\alpha\beta}$ como $\alpha_{\alpha\beta}$, obtemos

$$\begin{aligned}
\langle\alpha_{\alpha\beta}\rangle & = P[\alpha(\omega_0), \beta(\omega_k)] \left\{ \lambda_\beta(\omega_k)\frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial\varepsilon_\alpha(\omega_0)\partial\lambda^{(1)}(\omega_k)} \right. \\
& \left. + \frac{1}{2}\lambda_\alpha(\omega_0)\lambda_\beta(\omega_k)\frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial\lambda^{(1)}(\omega_0)\partial\lambda^{(1)}(\omega_k)} \right\}. \tag{1.129}
\end{aligned}$$

As funções resposta de terceira e quarta ordens podem ser obtidas de maneira similar, e vamos nos limitar a escrevê-las aqui [10]:

$$\begin{aligned}
\langle\beta_{\alpha\beta\gamma}\rangle & = P[\alpha(\omega_0), \beta(\omega_k), \gamma(\omega_l)] \left\{ \left[\frac{1}{2}\frac{\partial^3\{L^{(3)}\}_T}{\partial\varepsilon_\alpha(\omega_0)\partial\lambda^{(1)}(\omega_k)\partial\lambda^{(1)}(\omega_l)} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{6}\lambda_\alpha(\omega_0)\frac{\partial^3\{L^{(3)}\}_T}{\partial\lambda^{(1)}(\omega_0)\partial\lambda^{(1)}(\omega_k)\partial\lambda^{(1)}(\omega_l)} \right] \lambda_\beta(\omega_k)\lambda_\gamma(\omega_l) \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[\frac{\partial^3 \{L^{(3)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(\omega_0) \partial \varepsilon_\beta(\omega_k) \partial \lambda^{(1)}(\omega_l)} \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} \lambda_\beta(\omega_k) \frac{\partial^3 \{L^{(3)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(\omega_0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_k) \partial \lambda^{(1)}(\omega_l)} \right] \bar{\lambda}_\alpha(\omega_0) \lambda_\gamma(\omega_l) \Big\} \quad (1.130)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
\langle \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle & = P[\alpha(\omega_0), \beta(\omega_k), \gamma(\omega_l), \delta(\omega_m)] \\
& \times \left\{ \frac{1}{8} \lambda_{\alpha\beta}(\omega_0, \omega_k) \lambda_{\gamma\delta}(\omega_l, \omega_m) \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda^{(1)}(\omega_0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_l + \omega_m)} \right. \\
& + \frac{1}{2} \lambda_\beta(\omega_k) \lambda_{\gamma\delta}(\omega_l, \omega_m) \frac{\partial^3 \{L^{(3)}\}_T}{\partial \varepsilon_\alpha(\omega_0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_k) \partial \lambda^{(1)}(\omega_l)} \\
& + \frac{1}{4} \lambda_\alpha(\omega_0) \lambda_\beta(\omega_k) \lambda_{\gamma\delta}(\omega_l, \omega_m) \frac{\partial^3 \{L^{(3)}\}_T}{\partial \lambda^{(1)}(\omega_0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_k) \partial \lambda^{(1)}(\omega_l + \omega_m)} \\
& + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^3 \{L^{(3)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(\omega_0) \partial \varepsilon_\beta(\omega_k) \partial \lambda^{(1)}(\omega_l)} \right. \\
& \left. + \lambda_\beta(\omega_k) \frac{\partial^3 \{L^{(3)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(\omega_0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_k) \partial \lambda^{(1)}(\omega_l + \omega_m)} \right] \bar{\lambda}_\alpha(\omega_0) \lambda_{\gamma\delta}(\omega_l, \omega_m) \\
& + \left[\frac{1}{6} \frac{\partial^4 \{L^{(4)}\}_T}{\partial \varepsilon_\alpha(\omega_0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_k) \partial \lambda^{(1)}(\omega_l) \partial \lambda^{(1)}(\omega_m)} \right. \\
& \left. + \frac{1}{24} \frac{\partial^4 \{L^{(4)}\}_T}{\partial \lambda^{(1)}(\omega_0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_k) \partial \lambda^{(1)}(\omega_l) \partial \lambda^{(1)}(\omega_m)} \lambda_\alpha(\omega_0) \right] \lambda_\beta(\omega_k) \lambda_\gamma(\omega_l) \lambda_\delta(\omega_m) \\
& + \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^4 \{L^{(4)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(\omega_0) \partial \varepsilon_\beta(\omega_k) \partial \lambda^{(1)}(\omega_l) \partial \lambda^{(1)}(\omega_m)} \right. \\
& \left. + \frac{1}{6} \frac{\partial^4 \{L^{(4)}\}_T}{\partial \bar{\lambda}^{(1)}(\omega_0) \partial \lambda^{(1)}(\omega_k) \partial \lambda^{(1)}(\omega_l) \partial \lambda^{(1)}(\omega_m)} \lambda_\beta(\omega_k) \right] \\
& \times \bar{\lambda}_\alpha(\omega_0) \lambda_\gamma(\omega_l) \lambda_\delta(\omega_m) \Big\}. \quad (1.131)
\end{aligned}$$

Como foi dito anteriormente, de acordo com a metodologia exposta aqui, a obtenção das funções resposta para qualquer teoria se torna uma simples questão de diferenciação depois que o Lagrangiano quase-energia for definido.

Para finalizar esta seção, vamos mostrar o caminho para se construir o Lagrangiano no caso de uma função de onda do método *coupled cluster* (CC), que é um dos mais amplamente usados para tratamento de correlação eletrônica. Este método foi usado neste trabalho para obter (hiper)polarizabilidades dinâmicas no nível CCSD (*coupled cluster* com substituições simples e duplas). Começamos

por escrever o estado CC dependente do tempo:

$$|\overline{CC}(t)\rangle = e^{-iF(t)}|\widetilde{CC}(t)\rangle = e^{-iF(t)}e^{T(t)}|R\rangle, \quad (1.132)$$

onde, em geral, o estado de referência é a função de onda Hatree-Fock, ou seja, $|R\rangle = |HF\rangle$. Neste formalismo, nós consideramos a aproximação não relaxada, isto é, o estado de referência $|HF\rangle$ é fixo e independente do tempo. Na Eq. 1.132, $T(t)$ é o operador *cluster* dependente do tempo e leva em conta n substituições (simples, duplas, ..., até a n -ésima substituição). Este operador é escrito como

$$T(t) = \sum_{i=1}^n T_i(t) = \sum_{\mu} t_{\mu}(t) \tau_{\mu}, \quad (1.133)$$

onde os parâmetros $t_{\mu}(t)$ são chamados amplitudes *cluster* (que na formulação Lagrangiana descrita acima são representados pelos parâmetros λ) e τ_{μ} são os correspondentes operadores de substituição (em CCSD, τ_1 produz as substituições simples e τ_2 , as substituições duplas). Se n for o número de elétrons, a exponencial $e^{T(t)}$, na Eq. 1.132, representará o estado exato (no modelo CCSD, $n = 2$).

Para se chegar às expressões das funções resposta, consideramos que os operadores de substituição comutam e satisfazem a condição de aniquilação, isto é,

$$[\tau_{\mu}, \tau_{\nu}] = 0 \quad (1.134)$$

e

$$\langle HF | \tau_{\mu} = 0. \quad (1.135)$$

Além disso, os operadores de substituição (τ_{μ}) produzem determinantes que são ortogonais:

$$\langle \mu | \nu \rangle = \langle HF | \tau_{\mu}^{\dagger} \tau_{\nu} | HF \rangle = \delta_{\mu\nu}. \quad (1.136)$$

Introduzindo a Eq. 1.132, como ponto de partida, na equação de Shrödinger dependente do tempo, Eq. 1.76, e multiplicando por $e^{-T(t)}$, obtemos

$$e^{-iF(t)}e^{-T(t)}\left(H - i\frac{\partial}{\partial t} - \dot{F}(t)\right)|\widetilde{CC}(t)\rangle = 0. \quad (1.137)$$

Multiplicando ainda a equação anterior por $\langle HF |$, encontramos a dependência temporal de F :

$$Q(t) = \dot{F}(t) = \left\langle HF \left| \left(H - i\frac{\partial}{\partial t} \right) \right| \widetilde{CC}(t) \right\rangle = \langle HF | H | \widetilde{CC}(t) \rangle. \quad (1.138)$$

Denotamos $Q(t)$ como a quase-energia CC dependente do tempo. Multiplicando a Eq. 1.137 por $\langle \mu | = \langle HF | \tau_\mu^\dagger$, obtemos as equações para as amplitudes *cluster* dependentes do tempo

$$\left\langle \mu \left| e^{-T(t)} \left(H - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \right| \widetilde{CC}(t) \right\rangle = 0. \quad (1.139)$$

Podemos usar a quase-energia na Eq. 1.138 e os vínculos dependentes do tempo na Eq. 1.139 para escrever um Lagrangiano quase-energia CC dependente do tempo [10, 37]:

$$L = \langle HF | H e^{T(t)} | HF \rangle + \sum_\mu \tilde{t}_\mu(t) \left\langle \mu \left| e^{-T(t)} \left(H - i \frac{\partial}{\partial t} \right) e^{T(t)} \right| HF \right\rangle. \quad (1.140)$$

A partir deste ponto, o Lagrangiano quase-energia da Eq. 1.140 pode ser usado para a determinação das funções resposta usando a teoria apresentada anteriormente.

Capítulo 2

Correções vibracionais

A maioria dos métodos *ab initio* utilizados para o cálculo de propriedades elétricas implementados computacionalmente tem como ponto de partida a aproximação de Born-Oppenheimer, que permite tratar de maneira separada os movimentos eletrônico e nuclear. Esses métodos fornecem apenas o resultado eletrônico dessas propriedades. Entretanto, o efeito da vibração nuclear no cálculo de propriedades elétricas é significativo e em alguns casos até supera o eletrônico [14–21]. Apesar disto, este efeito é usualmente admitido como uma correção, denominada correção vibracional. Ela pode ser interpretada como sendo a soma de duas partes que são chamadas correção da média vibracional de ponto zero (*zero point vibrational average* — *zpva*) e correção vibracional pura (*pure vibrational* — *pv*). Assim, a contribuição vibracional total para uma propriedade elétrica pode ser escrita como

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

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

As fórmulas para se calcular as correções vibracionais para propriedades elétricas foram deduzidas por Bishop e Kirtman por meio de teoria de perturbação [38]. Posteriormente, os autores supracitados deduziram novas fórmulas para esse cálculo com base em um método chamado de Perturbação Teórica (PT) [39–41]. Estas últimas são expressões mais adequadas para tratar sistemas poliatômicos.

É conveniente, portanto, começar este capítulo falando, de maneira resumida, sobre a aproximação de Born-Oppenheimer. Logo na sequência, discutiremos sobre a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger, que é a base para se obter as fórmulas das correções vibracionais. Em seguida mostramos como se obtém as expressões iniciais dessas correções e, depois, expomos o método PT.

Por último, apresentamos o procedimento variacional como ferramenta alternativa para se calcular as correções vibracionais.

2.1 A aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger independente do tempo para uma molécula poliatômica composta por N elétrons e M núcleos é:

$$\hat{H}|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle, \quad (2.2)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano total não relativístico, $|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ é a função de onda que representa o estado do sistema, \mathbf{r} e \mathbf{R} são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. A expressão do Hamiltoniano, em unidades atômicas, é

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N, \end{aligned} \quad (2.3)$$

em que \hat{T}_N é o operador energia cinética nuclear, M_A é a massa do núcleo A , \hat{T}_e é operador energia cinética eletrônica, \hat{V}_{Ne} é o operador referente à atração elétron-núcleo, Z_A é a carga do núcleo A , \hat{V}_e é o operador energia potencial repulsiva elétron-elétron e \hat{V}_N é o operador energia potencial repulsiva núcleo-núcleo.

A hipótese básica da separação de Born-Oppenheimer é que a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena de modo que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons e, desse modo, podem ser considerados fixos. Dentro desta aproximação, o termo de energia cinética nuclear na Eq. 2.3, \hat{T}_N , é muito menor que os outros termos e, para $M_A \rightarrow \infty$, tem-se

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N = \hat{H}_T, \quad (2.4)$$

ou seja, o Hamiltoniano total \hat{H}_T é

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_N, \quad (2.5)$$

onde \hat{H}_{ele} é denominado Hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_{\text{ele}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_e. \quad (2.6)$$

Os autovalores de \hat{H}_{ele} podem ser determinados para posições nucleares (\mathbf{R}) específicas, isto é,

$$\hat{H}_{\text{ele}}|\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = E_m^{\text{ele}}|\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle, \quad (2.7)$$

onde $\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a função de estado eletrônica e E_m^{ele} é a respectiva energia eletrônica. A energia total $E_m^T(\mathbf{R})$, autovalor de \hat{H}_T para a molécula com os núcleos fixos, inclui a constante de repulsão nuclear, ou seja,

$$E_m^T(\mathbf{R}) = E_m^{\text{ele}} + \sum_A \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.8)$$

Uma vez que a função de estado eletrônica e a respectiva energia eletrônica dependem parametricamente de \mathbf{R} , podemos expandir a função de estado $|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ em termos das autofunções de \hat{H}_{ele} :

$$|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \sum_m \phi_m(\mathbf{R})|\chi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle, \quad (2.9)$$

onde $\phi_m(\mathbf{R})$ são os coeficientes da expansão e dependem explicitamente de \mathbf{R} . Com essa expressão é possível escrever a Eq. 2.2 como

$$\left(-\sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_n^T(\mathbf{R}) \right) \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_n(\mathbf{R}) + \sum_m C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \phi_m(\mathbf{R}), \quad (2.10)$$

onde

$$C_{nm} = \sum_A^M \frac{1}{M_A} \left(\int \chi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A \chi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^3r \nabla_A + \frac{1}{2} \int \chi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A^2 \chi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^3r \right). \quad (2.11)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em se admitir que todos os C_{nm} são desprezíveis, e, assim, obtém-se a equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento nuclear da molécula, isto é,

$$\hat{H}_N \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_n(\mathbf{R}), \quad (2.12)$$

com

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N + E_n^T(\mathbf{R}). \quad (2.13)$$

Portanto, a partir da resolução do problema eletrônico (Eq. 2.7) para um conjunto de pontos \mathbf{R} é possível obter $E_n^T(\mathbf{R})$, que é o potencial para o movimento nuclear e define, para todo \mathbf{R} , a hipersuperfície de energia potencial. A consideração de que todos os $C_{nm} \approx 0$ é válida desde que não exista um acoplamento significativo entre diferentes estados eletrônicos.

2.2 Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger

Consideremos o problema de autovalor

$$H|\Phi_i\rangle = (H_0 + H')|\Phi_i\rangle = E_i|\Phi_i\rangle. \quad (2.14)$$

Assim o Hamiltoniano do sistema, H , é dividido em duas partes: H' , que é chamada perturbação, e H_0 , cujas autofunções e autovalores são conhecidos

$$H_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle. \quad (2.15)$$

Por simplicidade vamos admitir que os autovalores de H_0 sejam não degenerados.

A teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger é um método pelo qual se pode obter as autofunções e os autovalores de H a partir das autofunções e dos autovalores de H_0 . Para isso vamos inicialmente introduzir um parâmetro λ , que representa o tamanho da perturbação, e, portanto, pode variar de 0 até 1. Assim, quando $\lambda = 0$ o sistema é não perturbado e quando $\lambda = 1$ o sistema é “completamente” perturbado. Em termos de λ podemos escrever

$$H = H_0 + \lambda H'. \quad (2.16)$$

A Eq. 2.14 mostra que, uma vez que H depende de λ , os autovalores e as autofunções exatas de H também dependem deste parâmetro. Desse modo, temos

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (2.17)$$

e

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.18)$$

O termo $E_i^{(n)}$ na Eq. 2.17 é chamado energia de n -ésima ordem e é expresso em termos de $E_i^{(0)}$ e dos elementos de matriz $\langle \Psi_i^{(0)} | H' | \Psi_j^{(0)} \rangle$. Admitindo que as autofunções de H_0 sejam normalizadas, vamos adotar a condição $\langle \Psi_i^{(0)} | \Phi_i \rangle = 1$, chamada normalização intermediária, a fim de simplificar a dedução. Assim, multiplicando a Eq. 2.18 por $\langle \Psi_i^{(0)} |$, tem-se

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Phi_i \rangle = \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \lambda \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle + \dots = 1. \quad (2.19)$$

Para que a Eq. 2.19 seja válida para todo λ , devemos ter

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(n)} \rangle = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.20)$$

Substituindo as Eqs. 2.17 e 2.18 na Eq. 2.14 obtém-se

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda H')(|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots) \\ = (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots)(|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Igualando os coeficientes de λ^n , encontramos

$$H_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad n = 0, \quad (2.22)$$

$$H_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle + H' |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad n = 1, \quad (2.23)$$

$$H_0 |\Psi_i^{(2)}\rangle + H' |\Psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad n = 2, \quad (2.24)$$

e assim por diante. Multiplicando as Eqs. 2.22 e 2.23 por $\langle \Psi_i^{(0)} |$ obtemos

$$E_i^{(0)} = \langle \Psi_i^{(0)} | H_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (2.25)$$

para a energia do sistema não perturbado, e

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | H_0 | \Psi_i^{(1)} \rangle + \langle \Psi_i^{(0)} | H' | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (2.26)$$

para a correção de primeira ordem para a energia, onde levamos em conta a Eq. 2.20. É possível mostrar que o primeiro termo da Eq. 2.26 é nulo ao se considerar o fato de que H_0 é Hermitiano:

$$\langle \Psi_i^{(0)} | H_0 | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle \Psi_i^{(1)} | H_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle^* = E_i^{(0)*} \langle \Psi_i^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle^* = 0. \quad (2.27)$$

Portanto, podemos reescrever a Eq. 2.26 como

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | H' | \Psi_i^{(0)} \rangle. \quad (2.28)$$

Procedemos de maneira semelhante para encontrar uma expressão para a correção de segunda ordem para a energia. Vamos inicialmente multiplicar a Eq. 2.24 por $\langle \Psi_i^{(0)} |$. Fazendo isso e levando em conta mais uma vez a Eq. 2.20, obtemos

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | H_0 | \Psi_i^{(2)} \rangle + \langle \Psi_i^{(0)} | H' | \Psi_i^{(1)} \rangle. \quad (2.29)$$

O primeiro termo da Eq. 2.29 é nulo, como foi mostrado na Eq. 2.27, com $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ no lugar de $|\Psi_i^{(2)}\rangle$.

Assim,

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | H' | \Psi_i^{(1)} \rangle. \quad (2.30)$$

A equação anterior nos mostra que precisamos conhecer a correção de primeira ordem para a função de onda, $|\Psi_i^{(1)}\rangle$, para encontrar a correção de segunda ordem para a energia. Para isso, vamos multiplicar a Eq. 2.23 por $\langle \Psi_j^{(0)} |$, obtendo

$$(E_i^{(0)} - E_j^{(0)}) \langle \Psi_j^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = -\langle \Psi_j^{(0)} | H' | \Psi_i^{(0)} \rangle, \quad (2.31)$$

onde consideramos novamente que H_0 é Hermitiano. Uma forma de se encontrar $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ consiste em expandi-la em termos do conjunto completo das autofunções de H_0 , ou seja,

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_j c_j^{(1)} |\Psi_j^{(0)}\rangle. \quad (2.32)$$

Como as autofunções de H_0 são ortonormais, multiplicando a Eq. 2.32 por $\langle \Psi_j^{(0)} |$, encontramos

$$\langle \Psi_j^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = c_j^{(1)}. \quad (2.33)$$

Podemos ver da Eq. 2.20 que $c_i^{(1)} = 0$, de modo que o termo $j = i$ no somatório da Eq. 2.32 pode ser excluído. Assim, a partir da Eq. 2.31 podemos expressar $c_j^{(1)}$ como

$$c_j^{(1)} = \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | H' | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad j \neq i, \quad (2.34)$$

de modo que a correção de primeira ordem para a função de onda, Eq. 2.32, passa a ser dada por

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | H' | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} |\Psi_j^{(0)}\rangle. \quad (2.35)$$

Substituindo a Eq. 2.35 na Eq. 2.30, temos

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | H' | \Psi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}, \quad (2.36)$$

ou ainda

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i | H' | j \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}, \quad (2.37)$$

onde $|i\rangle \equiv |\Psi_i^{(0)}\rangle$ e $|j\rangle \equiv |\Psi_j^{(0)}\rangle$. Procedendo de maneira análoga obtemos as energias de ordens superiores, em especial

$$E_i^{(3)} = \sum_{j,k \neq i} \frac{\langle i | H' | j \rangle \langle j | H' | k \rangle \langle k | H' | i \rangle}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})(E_i^{(0)} - E_k^{(0)})} - \langle i | H' | i \rangle \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i | H' | j \rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})^2} \quad (2.38)$$

e

$$E_i^{(4)} = \sum_{j,k,l \neq i} \frac{\langle i | H' | j \rangle \langle j | H' | k \rangle \langle k | H' | l \rangle \langle l | H' | i \rangle}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})(E_i^{(0)} - E_k^{(0)})(E_i^{(0)} - E_l^{(0)})} - 2 \langle i | H' | i \rangle \sum_{j,k \neq i} \frac{\langle i | H' | j \rangle \langle j | H' | k \rangle \langle k | H' | i \rangle}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})^2 (E_i^{(0)} - E_k^{(0)})} + |\langle i | H' | i \rangle|^2 \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i | H' | j \rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})^3} - \sum_{j,k \neq i} \frac{|\langle i | H' | j \rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})} \frac{|\langle i | H' | k \rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_k^{(0)})^2}. \quad (2.39)$$

Como estamos interessados apenas nas propriedades relativas ao estado fundamental, consideramos

$|i\rangle = |0\rangle$, e, portanto,

$$E^{(2)} = - \sum_{k \neq 0} \frac{H_{0k}^{\prime 2}}{\epsilon_k}, \quad (2.40)$$

$$E^{(3)} = \sum_{k,l \neq 0} \frac{H_{0k}^{\prime} \bar{H}_{kl}^{\prime} V_{l0}}{\epsilon_k \epsilon_l}, \quad (2.41)$$

$$E^{(4)} = - \sum_{k,l,m \neq 0} \frac{H_{0k}^{\prime} \bar{H}_{kl}^{\prime} \bar{H}_{lm}^{\prime} H_{m0}^{\prime}}{\epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m} + \sum_{k,l \neq 0} \frac{H_{0k}^{\prime 2} H_{0l}^{\prime 2}}{\epsilon_k \epsilon_l^2}, \quad (2.42)$$

onde $\varepsilon_k = E_k - E_0$, $H'_{0k} = \langle 0|H'|k\rangle$ e $\overline{H}'_{kl} = \langle k|H'|l\rangle - \langle 0|H'|0\rangle\delta_{kl}$.

Pode-se encontrar mais detalhes sobre o desenvolvimento da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger nas referências [42, 43].

2.3 Fórmulas para as correções vibracionais

Vamos supor inicialmente que o campo elétrico ao qual a molécula é submetida é estático e uniforme. Isto significa que, na Eq. 1.26, os termos do tipo $F_{\alpha\beta}$, $F_{\alpha\beta\gamma}$, ..., que representam derivadas do campo, são nulos. Desta forma,

$$E = -\sum_{\alpha} \mu_{\alpha} F_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta} F_{\alpha} F_{\beta} - \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} - \frac{1}{24} \sum_{\alpha\beta\gamma} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} - \dots \quad (2.43)$$

Na sequência, vamos mostrar como se pode incluir a contribuição do movimento vibracional no cálculo de propriedades elétricas.

Suponha que os valores eletrônicos das propriedades sejam conhecidos para todas as configurações nucleares de forma que, para cada configuração, a energia de interação do sistema com o campo elétrico é dada por

$$H' = -\sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^{\text{el}} F_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta}^{\text{el}} F_{\alpha} F_{\beta} - \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma}^{\text{el}} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} - \frac{1}{24} \sum_{\alpha\beta\gamma} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{el}} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} - \dots, \quad (2.44)$$

onde μ_{α}^{el} , $\alpha_{\alpha\beta}^{\text{el}}$, ... correspondem aos valores eletrônicos das propriedades e são funções das coordenadas nucleares. No contexto do movimento vibracional (onde as coordenadas internucleares são as variáveis), H' é o Hamiltoniano de interação da molécula com o campo e a energia de interação pode ser obtida através de teoria de perturbação:

$$E = E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (2.45)$$

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

$$E^{(1)} = \langle 0|H'|0\rangle. \quad (2.46)$$

Substituindo a Eq. 2.44 na equação anterior, obtemos

$$\begin{aligned} E^{(1)} = & -\sum_{\alpha} \langle 0|\mu_{\alpha}^{\text{el}}|0\rangle F_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \langle 0|\alpha_{\alpha\beta}^{\text{el}}|0\rangle F_{\alpha} F_{\beta} - \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} \langle 0|\beta_{\alpha\beta\gamma}^{\text{el}}|0\rangle F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} \\ & - \frac{1}{24} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle 0|\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{el}}|0\rangle F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} - \dots \end{aligned} \quad (2.47)$$

Substituindo agora a Eq. 2.44 na Eq. 2.40, obtemos

$$\begin{aligned} E^{(2)} = & \sum_{v \neq 0} \frac{1}{\epsilon_v} \left\{ \sum_{\alpha\beta} (\mu_{\alpha}^{\text{el}})_{0v} (\mu_{\beta}^{\text{el}})_{0v} F_{\alpha} F_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma} (\mu_{\alpha}^{\text{el}})_{0v} (\alpha_{\beta\gamma}^{\text{el}})_{0v} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} \right. \\ & \left. + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \left[\frac{1}{6} (\mu_{\alpha}^{\text{el}})_{0v} (\beta_{\beta\gamma\delta}^{\text{el}})_{0v} + \frac{1}{4} (\alpha_{\alpha\beta}^{\text{el}})_{0v} (\alpha_{\gamma\delta}^{\text{el}})_{0v} \right] F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} + \dots \right\}, \end{aligned} \quad (2.48)$$

onde os termos entre parênteses são elementos de matriz, por exemplo, $(\mu_{\alpha}^{\text{el}})_{0v} = \langle 0|\mu_{\alpha}^{\text{el}}|v\rangle$. Vamos substituir as duas últimas equações na Eq. 2.45 para obter

$$\begin{aligned} E = & -\sum_{\alpha} \langle 0|\mu_{\alpha}^{\text{el}}|0\rangle F_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \langle 0|\alpha_{\alpha\beta}^{\text{el}}|0\rangle F_{\alpha} F_{\beta} - \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} \langle 0|\beta_{\alpha\beta\gamma}^{\text{el}}|0\rangle F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} \\ & - \frac{1}{24} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle 0|\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{el}}|0\rangle F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} - \dots \\ & - \sum_{v \neq 0} \frac{1}{\epsilon_v} \left\{ \sum_{\alpha\beta} (\mu_{\alpha}^{\text{el}})_{0v} (\mu_{\beta}^{\text{el}})_{0v} F_{\alpha} F_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma} (\mu_{\alpha}^{\text{el}})_{0v} (\alpha_{\beta\gamma}^{\text{el}})_{0v} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} \right. \\ & \left. - \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \left[\frac{1}{6} (\mu_{\alpha}^{\text{el}})_{0v} (\beta_{\beta\gamma\delta}^{\text{el}})_{0v} + \frac{1}{4} (\alpha_{\alpha\beta}^{\text{el}})_{0v} (\alpha_{\gamma\delta}^{\text{el}})_{0v} \right] F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Comparando as Eqs. 2.43 e 2.49, chegamos às seguintes expressões para os valores totais (eletrônicos + vibracionais) das propriedades:

$$\mu_{\alpha} = \langle 0|\mu_{\alpha}^{\text{el}}|0\rangle, \quad (2.50)$$

$$\alpha_{\alpha\beta} = \langle 0|\alpha_{\alpha\beta}^{\text{el}}|0\rangle + \sum P \sum_{v \neq 0} \frac{1}{\epsilon_v} (\mu_{\alpha}^{\text{el}})_{0v} (\mu_{\beta}^{\text{el}})_{0v}, \quad (2.51)$$

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \langle 0|\beta_{\alpha\beta\gamma}^{\text{el}}|0\rangle + \sum P \sum_{v \neq 0} \frac{1}{\epsilon_v} (\mu_{\alpha}^{\text{el}})_{0v} (\alpha_{\beta\gamma}^{\text{el}})_{0v}, \quad (2.52)$$

$$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} = \langle 0|\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{el}}|0\rangle + \sum P \sum_{v \neq 0} \frac{1}{\epsilon_v} \left[\frac{1}{3} (\mu_{\alpha}^{\text{el}})_{0v} (\beta_{\beta\gamma\delta}^{\text{el}})_{0v} \right.$$

$$+ \frac{1}{4}(\alpha_{\alpha\beta}^{\text{el}})_{0v}(\alpha_{\gamma\delta}^{\text{el}})_{0v} \Big]. \quad (2.53)$$

Nas três últimas equações, o somatório $\sum P$ deve ser incluído para se levar em conta todas as permutações dos índices α , β , γ e δ .

De acordo com a convenção adotada na literatura [16, 31, 32], o valor total de uma propriedade p é dado por

$$p^{\text{tot}} = p^{\text{el}}(R_{\text{eq}}) + p^{\text{zpva}} + p^{\text{pv}}. \quad (2.54)$$

A correção zpva é definida por

$$p^{\text{zpva}} = \langle 0|p^{\text{el}}|0\rangle - p^{\text{el}}(R_{\text{eq}}) \quad (2.55)$$

e está associada à correção de primeira ordem em teoria de perturbação. Os termos para as correções pv são aqueles que envolvem somatórios nos estados vibracionais excitados nas Eqs. 2.51–2.53.

Assim, os primeiros termos pv para α , β e γ são:

$$\alpha_{\alpha\beta}^{\text{pv}} = \sum P \sum_{v \neq 0} \epsilon_v^{-1} (\mu_\alpha)_{0v} (\mu_\beta)_{0v}, \quad (2.56)$$

$$\beta_{\alpha\beta\gamma}^{\text{pv}} = \sum P \sum_{v \neq 0} \epsilon_v^{-1} (\mu_\alpha)_{0v} (\alpha_{\beta\gamma})_{0v}, \quad (2.57)$$

$$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{pv}} = \sum P \sum_{v \neq 0} \epsilon_v^{-1} \left[\frac{1}{3} (\mu_\alpha)_{0v} (\beta_{\alpha\beta\gamma})_{0v} + \frac{1}{4} (\alpha_{\alpha\beta})_{0v} (\alpha_{\gamma\delta})_{0v} \right]. \quad (2.58)$$

Estas expressões foram obtidas considerando-se teoria de perturbação até segunda ordem, mas pode-se obter termos adicionais levando em conta correções de ordens superiores. Na dedução dessas equações, foi admitido um campo elétrico estático. Entretanto, estamos interessados também em propriedades elétricas dinâmicas, de modo que precisamos de fórmulas que levam em consideração a frequência do campo aplicado. As fórmulas dinâmicas completas foram deduzidas por Bishop [38], baseado na formulação de soma sobre estados de Orr e Ward [44]. São elas:

$$\alpha_{\alpha\beta}(-\omega; \omega) = \sum P_{-\sigma,1} \sum_{v \neq 0} \epsilon_v \frac{\langle 0|\mu_\alpha|v\rangle \langle v|\mu_\beta|0\rangle}{\epsilon_v^2 - \omega^2}, \quad (2.59)$$

$$\beta(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = [\mu\alpha] + [\mu^3], \quad (2.60)$$

onde

$$[\mu\alpha]_{\alpha\beta\gamma} = \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{v \neq 0} \epsilon_v \frac{\langle 0|\mu_\alpha|v\rangle \langle v|\alpha_{\beta\gamma}|0\rangle}{\epsilon_v^2 - \omega_\sigma^2}, \quad (2.61)$$

$$[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma} = \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{v,u \neq 0} \frac{\langle 0|\mu_\alpha|v\rangle \langle v|\bar{\mu}_\gamma|u\rangle \langle u|\mu_\beta|0\rangle}{(\varepsilon_v - \omega_\sigma)(\varepsilon_u - \omega_1)}. \quad (2.62)$$

Nessas expressões, $\sum P_{-\sigma,1,2}$ indica a inclusão de todos os termos obtidos por permutação dos pares $(\alpha, -\omega_\sigma)$, (β, ω_1) e (γ, ω_2) , e $\langle v|\bar{\mu}_\gamma|u\rangle = \langle v|\mu_\gamma|u\rangle - \langle 0|\mu_\gamma|0\rangle \delta_{uv}$. Para γ , temos

$$\gamma(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = [\alpha^2] + [\mu\beta] + [\mu^2\alpha] + [\mu^4], \quad (2.63)$$

onde

$$[\alpha^2]_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{4} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{v \neq 0} \varepsilon_v \frac{\langle 0|\alpha_{\alpha\beta}|v\rangle \langle v|\alpha_{\gamma\delta}|0\rangle}{\varepsilon_v^2 - (\omega_2 + \omega_3)^2}, \quad (2.64)$$

$$[\mu\beta]_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{3} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{v \neq 0} \varepsilon_v \frac{\langle 0|\mu_\alpha|v\rangle \langle v|\beta_{\beta\gamma\delta}|0\rangle}{\varepsilon_v^2 - \omega_\sigma^2}, \quad (2.65)$$

$$\begin{aligned} [\mu^2\alpha] &= \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{v,u \neq 0} \frac{\langle 0|\mu_\alpha|v\rangle \langle v|\bar{\mu}_\delta|u\rangle \langle u|\alpha_{\gamma\beta}|0\rangle}{(\varepsilon_v - \omega_\sigma)(\varepsilon_u - \omega_1 - \omega_2)} \\ &+ \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{v,u \neq 0} \frac{\langle 0|\alpha_{\alpha\delta}|v\rangle \langle v|\bar{\mu}_\gamma|u\rangle \langle u|\mu_\beta|0\rangle}{(\varepsilon_v - \omega_1 - \omega_2)(\varepsilon_u - \omega_1)} \\ &+ \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{v,u \neq 0} \frac{\langle 0|\mu_\alpha|v\rangle \langle v|\bar{\alpha}_{\gamma\delta}|u\rangle \langle u|\mu_\beta|0\rangle}{(\varepsilon_v - \omega_\sigma)(\varepsilon_u - \omega_1)}, \end{aligned} \quad (2.66)$$

$$\begin{aligned} [\mu^4] &= \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{v,u,w \neq 0} \frac{\langle 0|\mu_\alpha|v\rangle \langle v|\bar{\mu}_\delta|u\rangle \langle u|\bar{\mu}_\gamma|w\rangle \langle w|\mu_\beta|0\rangle}{(\varepsilon_v - \omega_\sigma)(\varepsilon_u - \omega_1 - \omega_2)(\varepsilon_w - \omega_1)} \\ &- \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{v,u \neq 0} \frac{\langle 0|\mu_\alpha|u\rangle \langle u|\mu_\delta|0\rangle \langle 0|\mu_\gamma|v\rangle \langle v|\mu_\beta|0\rangle (\varepsilon_u - \omega_\sigma)}{(\varepsilon_v - \omega_1)(\varepsilon_v - \omega_2)}. \end{aligned} \quad (2.67)$$

2.4 Aproximação de perturbação teórica

As fórmulas obtidas na seção anterior levam em conta as energias e funções de onda dos estados vibracionais da molécula, que podem ser calculadas com relativa facilidade para sistemas diatômicos através de métodos numéricos [20, 21, 45–47]. No entanto, este cálculo torna-se inviável quando lidamos com moléculas poliatômicas, sendo necessário um método alternativo para o cálculo das correções. O método PT [39–41] possibilita obter novas fórmulas que dependem das derivadas das

propriedades elétricas e da energia eletrônica em relação às coordenadas normais. Este método consiste em admitir que as propriedades elétricas podem ser expandidas em série de Taylor em termos das coordenadas normais. Assim,

$$p = p^0 + \sum_a \frac{\partial p}{\partial Q_a} Q_a + \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b} Q_a Q_b + \dots, \quad (2.68)$$

onde p^0 é o valor da propriedade na geometria de equilíbrio e Q_a é a coordenada associada a um dos modos normais de vibração. Os termos de segunda ordem ou de ordem superior referem-se à ordem na anarmonicidade elétrica, ou seja, o termo quadrático representa a primeira ordem para a anarmonicidade elétrica, o termo cúbico a segunda ordem, e assim por diante. De maneira análoga, podemos considerar a expansão do potencial

$$V = V^0 + \frac{1}{2} \sum_a \omega_a^2 Q_a^2 + \frac{1}{6} \sum_{abc} F_{abc} Q_a Q_b Q_c + \dots, \quad (2.69)$$

sendo que o termo cúbico representa a primeira ordem para a anarmonicidade mecânica, e assim sucessivamente.

Se somente o termo harmônico no potencial for incluído, a função de onda vibracional total será o produto de funções harmônicas de uma variável (coordenadas normais). Quando as anarmonicidades mecânicas são incluídas, a função de onda pode ser corrigida por teoria de perturbação, dando origem a correções de ordens mais altas para as contribuições vibracionais calculadas. As expressões para as contribuições vibracionais, segundo o método PT, foram obtidas por Bishop e Kirtman [39–41], e denotadas por $[p]^{m,n}$, onde os índices m e n indicam as ordens das anarmonicidades elétrica e mecânica, respectivamente. De acordo com esta notação, as contribuições pv para α , β e γ , incluindo termos de até segunda ordem nas anarmonicidades elétrica e mecânica, são escritas como

$$\alpha^{\text{pv}} = [\mu^2]^{0,0} + [\mu^2]^{2,0} + [\mu^2]^{1,1} + [\mu^2]^{0,2}, \quad (2.70)$$

$$\beta^{\text{pv}} = [\mu\alpha]^{0,0} + [\mu^3]^{1,0} + [\mu^3]^{0,1} + [\mu\alpha]^{2,0} + [\mu\alpha]^{1,1} + [\mu\alpha]^{0,2}, \quad (2.71)$$

$$\begin{aligned} \gamma^{\text{pv}} = & [\alpha^2]^{0,0} + [\mu\beta]^{0,0} + [\mu^2\alpha]^{1,0} + [\mu^2\alpha]^{0,1} + [\alpha^2]^{2,0} + [\alpha^2]^{1,1} + [\alpha^2]^{0,2} \\ & + [\mu\beta]^{2,0} + [\mu\beta]^{1,1} + [\mu\beta]^{0,2} + [\mu^4]^{2,0} + [\mu^4]^{1,1} + [\mu^4]^{0,2}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Para ilustrar este método, vamos obter os termos $[\mu^2]^{0,0}$ e $[\mu^3]^{1,0}$. Assim, considerando somente o termo de primeira ordem na expansão do momento de dipolo, podemos escrever o elemento de matriz que aparece na Eq. 2.59 como

$$\langle 0|\mu_\alpha|v\rangle = \left\langle 0\left|\mu_\alpha^0 + \sum_i \frac{\partial\mu_\alpha}{\partial Q_i} Q_i\right|v\right\rangle. \quad (2.73)$$

O termo em μ_α^0 não contribui, pois $|v\rangle$ é ortogonal a $|0\rangle$. Enxergamos os elementos de matriz da Eq. 2.73 como sendo elementos de matriz de osciladores harmônicos simples, e, assim, tratamos o sistema como um conjunto de osciladores harmônicos independentes, onde cada modo normal é descrito pela coordenada de um único oscilador, e a função de onda vibracional total é, portanto, o produto de funções harmônicas de uma variável. Desse modo, o termo linear em Q só não será nulo se um dos modos for simplesmente excitado, e todos os outros estiverem no estado fundamental. Vamos denotar um estado deste tipo por $|v\rangle = |a_1\rangle$, onde a indica qual é o modo excitado e o índice 1 significa que ele é simplesmente excitado. Sendo assim,

$$\langle 0|\mu_\alpha|a_1\rangle = \frac{\partial\mu_\alpha}{\partial Q_a} \langle a_0|Q_a|a_1\rangle, \quad (2.74)$$

isto é, de todos os termos do somatório, apenas aquele para o qual $i = a$ sobrevive. Na equação anterior,

$$\langle a_0|Q_a|a_1\rangle = \int \varphi_0(Q_a) Q_a \varphi_1(Q_a) dQ_a, \quad (2.75)$$

onde φ são funções de onda do oscilador harmônico. Soluções para integrais que descrevem elementos de matriz do oscilador harmônico podem ser encontradas em livros de mecânica quântica, como nas referências [48, 49]. Nessa tese vamos usar elementos de matriz do oscilador harmônico para Q_a , Q_a^2 e Q_a^3 , todos eles são listados a seguir. O termo linear $\langle a_m|Q_a|a_n\rangle$ não será nulo apenas quando $n = m \pm 1$, ou seja,

$$\langle a_m|Q_a|a_n\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\omega_a}} \sqrt{m+1} & \text{se } n = m + 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2\omega_a}} \sqrt{m} & \text{se } n = m - 1 \\ 0 & \text{nos outros casos.} \end{cases} \quad (2.76)$$

Para o termo $\langle a_m | Q_a^2 | a_n \rangle$, os elementos não nulos ocorrem quando $n = m \pm 2$ ou $n = m$. Assim,

$$\langle a_m | Q_a^2 | a_n \rangle = \begin{cases} \frac{1}{2\omega_a}(2m+1) & \text{se } n = m \\ \frac{1}{2\omega_a}\sqrt{(m+1)(m+2)} & \text{se } n = m+2 \\ \frac{1}{2\omega_a}\sqrt{m(m-1)} & \text{se } n = m-2 \\ 0 & \text{nos outros casos.} \end{cases} \quad (2.77)$$

Finalmente, para o termo cúbico $\langle a_m | Q_a^3 | a_n \rangle$, existem quatro possibilidades de ele não se anular: $n = m \pm 1$ ou $n = m \pm 3$, de modo que

$$\langle a_m | Q_a^3 | a_n \rangle = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{8\omega_a^3}}[\sqrt{(m+1)^3} + \sqrt{m^2(m+1)} \\ \quad + \sqrt{(m+2)^2(m+1)}] & \text{se } n = m+1 \\ \frac{1}{\sqrt{8\omega_a^3}}[\sqrt{m^3} + \sqrt{m(m+1)^2} \\ \quad + \sqrt{m(m-1)^2}] & \text{se } n = m-1 \\ \frac{1}{\sqrt{8\omega_a^3}}\sqrt{(m+3)(m+2)(m+1)} & \text{se } n = m+3 \\ \frac{1}{\sqrt{8\omega_a^3}}\sqrt{(m-2)(m-1)m} & \text{se } n = m-3 \\ 0 & \text{nos outros casos.} \end{cases} \quad (2.78)$$

Portanto, para a integral da Eq. 2.75, obtemos

$$\langle a_0 | Q_a | a_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\omega_a}}. \quad (2.79)$$

Substituindo este resultado na Eq. 2.74, encontramos

$$\langle 0 | \mu_\alpha | a_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\omega_a}} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a}. \quad (2.80)$$

O somatório na Eq. 2.59 que era em ν passa a ser em a , e $\varepsilon_\nu = \omega_a$, de modo que

$$[\mu^2]_{\alpha\beta} = \sum P_{-\sigma,1} \sum_a \frac{1}{\omega_a^2 - \omega^2} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial Q_a}. \quad (2.81)$$

Este termo é denominado $[\mu^2]^{0,0}$ por Bishop e Kirtman [39–41]. Incluindo termos de ordens mais altas na expansão do momento de dipolo, pode-se obter os outros termos da correção vibracional pura para a polarizabilidade.

Para se chegar ao termo $[\mu^3]^{1,0}$ da correção vibracional pura para a primeira hiperpolarizabilidade, consideramos os três primeiros termos da expansão do momento de dipolo. Fazendo isso, estamos

levando em conta a primeira ordem da anarmonicidade elétrica. Assim, temos três elementos de matriz na Eq. 2.62:

$$\langle 0|\mu_\alpha|v\rangle = \left\langle 0\left|\mu_\alpha^0 + \sum_i \frac{\partial\mu_\alpha}{\partial Q_i}Q_i + \frac{1}{2}\sum_{ij} \frac{\partial^2\mu_\alpha}{\partial Q_i\partial Q_j}Q_iQ_j\right|v\right\rangle, \quad (2.82)$$

$$\begin{aligned} \langle v|\bar{\mu}_\gamma|u\rangle &= \left\langle v\left|\mu_\gamma^0 + \sum_i \frac{\partial\mu_\gamma}{\partial Q_i}Q_i + \frac{1}{2}\sum_{ij} \frac{\partial^2\mu_\gamma}{\partial Q_i\partial Q_j}Q_iQ_j\right|u\right\rangle \\ &- \left\langle 0\left|\mu_\gamma^0 + \sum_i \frac{\partial\mu_\gamma}{\partial Q_i}Q_i + \frac{1}{2}\sum_{ij} \frac{\partial^2\mu_\gamma}{\partial Q_i\partial Q_j}Q_iQ_j\right|0\right\rangle\delta_{uv}, \end{aligned} \quad (2.83)$$

$$\langle u|\mu_\beta|0\rangle = \left\langle u\left|\mu_\beta^0 + \sum_i \frac{\partial\mu_\beta}{\partial Q_i}Q_i + \frac{1}{2}\sum_{ij} \frac{\partial^2\mu_\beta}{\partial Q_i\partial Q_j}Q_iQ_j\right|0\right\rangle. \quad (2.84)$$

Os termos lineares e de segunda ordem nas expansões das Eqs. 2.82–2.84 não serão nulos apenas para os seguintes tipos de estados $|v\rangle$ e $|u\rangle$: $|a_1\rangle$, $|a_2\rangle$ e $|a_1b_1\rangle$, com $a \neq b$. Assim como foi definido anteriormente, o estado $|a_1b_1\rangle$ significa que os modos a e b foram excitados uma vez cada um, e o estado $|a_2\rangle$, por exemplo, significa que o modo a foi excitado duas vezes. A seguir, vamos analisar as combinações que levam a resultados não nulos.

- $|v\rangle = |a_1\rangle$, $|u\rangle = |b_1\rangle$:

Na Eq. 2.82, o termo $\langle 0|\mu_\alpha^0|v\rangle = \langle 0|\mu_\alpha^0|a_1\rangle = 0$. Para o segundo termo, há um resultado não nulo somente quando $i = a$. Dessa forma,

$$\left\langle 0\left|\sum_i \frac{\partial\mu_\alpha}{\partial Q_i}Q_i\right|a_1\right\rangle = \frac{\partial\mu_\alpha}{\partial Q_a}\langle 0|Q_a|a_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\omega_a}}\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial Q_a}. \quad (2.85)$$

O terceiro termo da mesma equação é zero, ou seja,

$$\left\langle 0\left|\frac{1}{2}\sum_{ij} \frac{\partial^2\mu_\alpha}{\partial Q_i\partial Q_j}Q_iQ_j\right|a_1\right\rangle = 0, \quad (2.86)$$

pois deveríamos ter quatro situações distintas: $i = a$ e $j \neq a$, $i \neq a$ e $j = a$, $i = a$ e $j = a$, ou, $i \neq a$ e $j \neq a$. Isso geraria quatro possibilidades de produto, respectivamente: $\langle 0|Q_a|a_1\rangle\langle 0|Q_j|0\rangle = 0$, $\langle 0|Q_i|0\rangle\langle 0|Q_a|a_1\rangle = 0$, $\langle 0|Q_a^2|a_1\rangle = 0$ ou $\langle 0|a_1\rangle\langle 0|Q_i|0\rangle\langle 0|Q_j|0\rangle = 0$. Assim, o resultado final para a Eq. 2.82 é

$$\langle 0|\mu_\alpha|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\omega_a}}\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial Q_a}. \quad (2.87)$$

Em relação à Eq. 2.83, o segundo termo entre *brackets*, $\langle 0|\mu_\gamma|0\rangle = 0$, pois, como $u \neq v$, o delta de Kronecker anula este termo. Resta, então, analisar $\langle v|\mu_\gamma|u\rangle$. O primeiro termo deste elemento de matriz é nulo, isto é, $\langle v|\mu_\gamma^0|u\rangle = \langle a_1|\mu_\gamma^0|b_1\rangle = 0$, pois $a \neq b$. Para o segundo termo, temos

$$\left\langle a_1 \left| \sum_i \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_i} Q_i \right| b_1 \right\rangle = 0, \quad (2.88)$$

porque apareceria $\langle a_1|Q_a|0\rangle\langle 0|b_1\rangle = 0$ se $i = a$, $\langle a_1|0\rangle\langle 0|Q_b|b_1\rangle = 0$ se $i = b$, ou $\langle a_1|0\rangle\langle 0|b_1\rangle = 0$ se $i \neq a$ e $i \neq b$.

Enfim, para o terceiro termo,

$$\left\langle a_1 \left| \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 \mu_\gamma}{\partial Q_i \partial Q_j} Q_i Q_j \right| b_1 \right\rangle = \frac{\partial^2 \mu_\gamma}{\partial Q_a \partial Q_b} \langle a_1|Q_a|0\rangle\langle 0|Q_b|b_1\rangle = \frac{1}{2\sqrt{\omega_a \omega_b}} \frac{\partial^2 \mu_\gamma}{\partial Q_a \partial Q_b}. \quad (2.89)$$

Na equação anterior, temos dois resultados iguais: um quando $i = a$ e $j = b$, e outro quando $i = b$ e $j = a$. Somando esses resultados, o fator $\frac{1}{2}$ do somatório desaparece. Portanto, o resultado da Eq. 2.83 é

$$\langle v|\bar{\mu}_\gamma|u\rangle = \frac{1}{2\sqrt{\omega_a \omega_b}} \frac{\partial^2 \mu_\gamma}{\partial Q_a \partial Q_b}. \quad (2.90)$$

Para o elemento de matriz da Eq. 2.84, o raciocínio é análogo ao do elemento $\langle 0|\mu_\alpha|v\rangle$ da Eq. 2.82, e temos, então,

$$\langle u|\mu_\beta|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\omega_b}} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial Q_b}. \quad (2.91)$$

Os somatórios em v e u da Eq. 2.62 passam a ser em a e b , $\varepsilon_v = \omega_a$ e $\varepsilon_u = \omega_b$. Com essas modificações, essa combinação fornece o que denominamos de primeira parte da soma total do termo $[\mu^3]^{1,0}$, denotada por $[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma,1}^{1,0}$, e dada por

$$[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma,1}^{1,0} = \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{ab} \frac{1}{4\omega_a \omega_b} \frac{1}{(\omega_a - \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_b - \omega_1)} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \mu_\gamma}{\partial Q_a \partial Q_b} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial Q_b}. \quad (2.92)$$

A fim de deixar a derivada segunda do momento de dipolo com a componente β , trocamos os índices β e γ , lembrando que essa troca está vinculada à troca das frequências ópticas. Feito isso, obtemos

$$[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma,1}^{1,0} = \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{ab} \frac{1}{4\omega_a \omega_b} \frac{1}{(\omega_a - \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_b - \omega_2)} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial Q_a \partial Q_b} \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_b}. \quad (2.93)$$

- $|v\rangle = |a_1\rangle$, $|u\rangle = |a_1\rangle$:

Combinando os estados $|v\rangle$ e $|u\rangle$ dessa forma, apenas o elemento de matriz da Eq. 2.83 é diferente do caso anterior. De fato, considerando $\langle v|\mu_\gamma|u\rangle$ primeiramente, temos

$$\begin{aligned}\langle v|\mu_\gamma|u\rangle &= \langle a_1|\mu_\gamma|a_1\rangle = \mu_\gamma^0 \langle a_1|a_1\rangle + \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_a} \langle a_1|Q_a|a_1\rangle + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_\gamma}{\partial Q_a^2} \langle a_1|Q_a^2|a_1\rangle \\ &= \mu_\gamma^0 + 0 + \frac{\partial^2 \mu_\gamma}{\partial Q_a^2} \frac{3}{4\omega_a} = \mu_\gamma^0 + \frac{\partial^2 \mu_\gamma}{\partial Q_a^2} \frac{3}{4\omega_a}.\end{aligned}\quad (2.94)$$

Agora, considerando $\langle 0|\mu_\gamma|0\rangle$, temos

$$\begin{aligned}\langle 0|\mu_\gamma|0\rangle &= \langle 0|\mu_\gamma|0\rangle = \mu_\gamma^0 \langle 0|0\rangle + \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_a} \langle 0|Q_a|0\rangle + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_\gamma}{\partial Q_a^2} \langle 0|Q_a^2|0\rangle \\ &= \mu_\gamma^0 + 0 + \frac{\partial^2 \mu_\gamma}{\partial Q_a^2} \frac{1}{4\omega_a} = \mu_\gamma^0 + \frac{\partial^2 \mu_\gamma}{\partial Q_a^2} \frac{1}{4\omega_a}.\end{aligned}\quad (2.95)$$

Portanto, o elemento de matriz $\langle v|\bar{\mu}_\gamma|u\rangle$ fica:

$$\langle v|\bar{\mu}_\gamma|u\rangle = \frac{\partial^2 \mu_\gamma}{\partial Q_a^2} \frac{1}{2\omega_a}.\quad (2.96)$$

Como os outros dois elementos de matriz (Eqs. 2.82 e 2.84) são dados por (veja as Eqs. 2.85–2.87)

$$\langle 0|\mu_\alpha|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\omega_a}} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a}\quad (2.97)$$

e

$$\langle u|\mu_\beta|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\omega_a}} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial Q_a},\quad (2.98)$$

a combinação $|v\rangle = |a_1\rangle$ e $|u\rangle = |a_1\rangle$ nos fornece o resultado

$$[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma,1'}^{1,0} = \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_a \frac{1}{4\omega_a^2} \frac{1}{(\omega_a - \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_a - \omega_2)} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial Q_a^2} \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_a}.\quad (2.99)$$

Para se chegar à equação anterior foram permutados os índices β e γ , trocando ω_1 por ω_2 . Este é um caso particular $a = b$ na Eq. 2.93, e, desse modo, podemos simplesmente eliminar a restrição $a \neq b$ nessa equação.

- $|v\rangle = |a_1\rangle$, $|u\rangle = |a_1 b_1\rangle$:

Seguindo os passos executados anteriormente, obtemos os seguintes resultados para os elementos de matriz das Eqs. 2.82–2.84:

$$\langle 0|\mu_\alpha|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\omega_a}} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a},\quad (2.100)$$

$$\langle v | \bar{\mu}_\gamma | u \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\omega_b}} \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_b} \quad (2.101)$$

e

$$\langle u | \mu_\beta | 0 \rangle = \frac{1}{2\sqrt{\omega_a \omega_b}} \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial Q_a \partial Q_b}. \quad (2.102)$$

Novamente, trocamos os índices v e u dos somatórios da Eq. 2.62 por a e b , e fazemos $\varepsilon_v = \omega_a$ e $\varepsilon_u = \omega_a + \omega_b$. A contribuição devida a essa combinação, $[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma,2}^{1,0}$, é dada por

$$[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma,2}^{1,0} = \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{ab} \frac{1}{4\omega_a \omega_b} \frac{1}{(\omega_a - \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_a + \omega_b - \omega_1)} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial Q_a \partial Q_b} \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_b}. \quad (2.103)$$

A partir de agora, não vamos mais nos prender aos detalhes das passagens que nos permitem chegar aos resultados das várias contribuições para o termo $[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}^{1,0}$. Ao invés disso, vamos apenas apresentar os respectivos resultados, tecendo comentários oportunos sempre que necessário.

- $|v\rangle = |a_1\rangle, |u\rangle = |a_2\rangle$:

Este é o caso particular $a = b$ na Eq. 2.103:

$$[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma,2'}^{1,0} = \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_a \frac{1}{4\omega_a^2} \frac{1}{(\omega_a - \omega_\sigma)} \frac{1}{(2\omega_a - \omega_1)} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial Q_a^2} \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_a}. \quad (2.104)$$

Com isso, eliminamos outra vez a restrição $a \neq b$ na equação citada.

- $|v\rangle = |a_1 b_1\rangle, |u\rangle = |a_1\rangle$:

Essa combinação nos dá

$$[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma,3}^{1,0} = \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{ab} \frac{1}{4\omega_a \omega_b} \frac{1}{(\omega_a + \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_a + \omega_b + \omega_1)} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial Q_a \partial Q_b} \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_b}. \quad (2.105)$$

- $|v\rangle = |a_2\rangle, |u\rangle = |a_1\rangle$:

Agora, temos o caso particular $a = b$ na Eq. 2.105:

$$[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma,3'}^{1,0} = \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_a \frac{1}{4\omega_a^2} \frac{1}{(\omega_a + \omega_\sigma)} \frac{1}{(2\omega_a + \omega_1)} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial Q_a^2} \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_a}. \quad (2.106)$$

As combinações envolvendo os estados $|a_1\rangle$ e $|b_2\rangle$, $|a_2\rangle$ e $|b_2\rangle$, e, $|a_1 b_1\rangle$ e $|a_1 b_1\rangle$ são nulas, pois o elemento de matriz $\langle v | \mu_\gamma | u \rangle$ (Eq. 2.83) é zero nesses casos. Por sua vez, as combinações envolvendo

os estados $|a_2\rangle$ e $|b_2\rangle$, e, $|a_2\rangle$ e $|a_1b_1\rangle$ não são consideradas porque possuem um produto de mais de uma derivada segunda do momento de dipolo. Termos como esses não fazem parte de $[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}^{1,0}$, eles apareceriam em correções de ordem superior.

Com essas considerações, esgotamos todas as possibilidades de combinações, podendo escrever o termo $[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}^{1,0}$ como

$$\begin{aligned} [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}^{1,0} &= [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma,1}^{1,0} + [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma,2}^{1,0} + [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma,3}^{1,0} \\ &= \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{ab} \frac{1}{4\omega_a\omega_b} \frac{\partial\mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2\mu_\beta}{\partial Q_a\partial Q_b} \frac{\partial\mu_\gamma}{\partial Q_b} \left[\frac{1}{(\omega_a - \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_b - \omega_2)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(\omega_a - \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_a + \omega_b - \omega_1)} + \frac{1}{(\omega_a + \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_a + \omega_b + \omega_1)} \right], \end{aligned} \quad (2.107)$$

lembrando que não existe mais a restrição $a \neq b$. A última equação pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}^{1,0} &= \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{ab} \frac{1}{4\omega_a\omega_b} \frac{\partial\mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2\mu_\beta}{\partial Q_a\partial Q_b} \frac{\partial\mu_\gamma}{\partial Q_b} \\ &\quad \times \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(\omega_a - \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_b - \omega_2)} + \frac{1}{(\omega_a + \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_b + \omega_2)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(\omega_a - \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_a + \omega_b - \omega_1)} + \frac{1}{(\omega_b + \omega_2)} \frac{1}{(\omega_a + \omega_b - \omega_1)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(\omega_a + \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_a + \omega_b + \omega_1)} + \frac{1}{(\omega_b - \omega_2)} \frac{1}{(\omega_a + \omega_b + \omega_1)} \right], \end{aligned} \quad (2.108)$$

onde usamos os seguintes recursos: o primeiro termo foi duplicado com os sinais das frequências ópticas (ω_σ e ω_2) trocados, o que não altera o seu valor. O segundo termo foi duplicado permutando-se os pares $(\alpha, -\omega_\sigma)$ e (γ, ω_2) , e depois permutando a e b . Este mesmo raciocínio foi usado para duplicar o terceiro termo. Agora, considerando que $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2$, chegamos a

$$\begin{aligned} [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}^{1,0} &= \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{ab} \frac{1}{8\omega_a\omega_b} \frac{\partial\mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2\mu_\beta}{\partial Q_a\partial Q_b} \frac{\partial\mu_\gamma}{\partial Q_b} \\ &\quad \times \left[\frac{1}{(\omega_a - \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_b - \omega_2)} + \frac{1}{(\omega_a + \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_b + \omega_2)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(\omega_a - \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_b + \omega_2)} + \frac{1}{(\omega_a + \omega_\sigma)} \frac{1}{(\omega_b - \omega_2)} \right], \end{aligned} \quad (2.109)$$

ou ainda

$$[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}^{1,0} = \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{ab} \frac{1}{(\omega_a^2 - \omega_\sigma^2)(\omega_b^2 - \omega_2^2)} \frac{\partial\mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2\mu_\beta}{\partial Q_a\partial Q_b} \frac{\partial\mu_\gamma}{\partial Q_b}. \quad (2.110)$$

Este é o termo denominado $[\mu^3]^{1,0}$ por Bishop e Kirtman [39–41]. Os outros termos citados nas Eqs. 2.70–2.72 podem ser obtidos de maneira similar e encontrados nessas mesmas referências. Apesar de não apresentar as deduções de todos eles, vamos relacionar aqueles que foram considerados neste trabalho, a saber:

$$[\mu^2]^{0,0} = \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1} \sum_a \frac{1}{\omega_a^2 - \omega_\sigma^2} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial Q_a}, \quad (2.111)$$

$$[\mu\alpha]^{0,0} = \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_a \frac{1}{\omega_a^2 - \omega_\sigma^2} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial \alpha_{\beta\gamma}}{\partial Q_a}, \quad (2.112)$$

$$[\mu^3]^{1,0} = \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{ab} \frac{1}{(\omega_a^2 - \omega_\sigma^2)(\omega_b^2 - \omega_\sigma^2)} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial Q_a \partial Q_b} \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_b}, \quad (2.113)$$

$$[\mu^3]^{0,1} = -\frac{1}{6} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{abc} \frac{1}{(\omega_a^2 - \omega_\sigma^2)(\omega_b^2 - \omega_\sigma^2)(\omega_c^2 - \omega_\sigma^2)} \times \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial Q_b} \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_c}, \quad (2.114)$$

$$[\alpha^2]^{0,0} = \frac{1}{8} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_a \frac{1}{\omega_a^2 - (\omega_2 + \omega_3)^2} \frac{\partial \alpha_{\alpha\beta}}{\partial Q_a} \frac{\partial \alpha_{\gamma\delta}}{\partial Q_a}, \quad (2.115)$$

$$[\mu\beta]^{0,0} = \frac{1}{6} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_a \frac{1}{\omega_a^2 - \omega_\sigma^2} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial \beta_{\beta\gamma\delta}}{\partial Q_a}, \quad (2.116)$$

$$[\mu^2\alpha]^{1,0} = \frac{1}{4} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{ab} \frac{1}{(\omega_a^2 - \omega_\sigma^2)(\omega_b^2 - \omega_\sigma^2)} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \alpha_{\beta\gamma}}{\partial Q_a \partial Q_b} \frac{\partial \mu_\delta}{\partial Q_b} + 2 \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{ab} \frac{1}{(\omega_a^2 - \omega_\sigma^2)[\omega_b^2 - (\omega_2 + \omega_3)^2]} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial Q_a \partial Q_b} \frac{\partial \alpha_{\gamma\delta}}{\partial Q_b} \quad (2.117)$$

e

$$[\mu^2\alpha]^{0,1} = -\frac{1}{4} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{abc} \frac{1}{(\omega_a^2 - \omega_\sigma^2)(\omega_b^2 - \omega_\sigma^2)[\omega_c^2 - (\omega_2 + \omega_3)^2]} \times \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial Q_b} \frac{\partial \alpha_{\gamma\delta}}{\partial Q_c}. \quad (2.118)$$

O procedimento seguido para se deduzir expressões para as correções pv também pode ser usado na dedução das expressões para a correção zpva. Considerando apenas os termos de primeira ordem na anarmonicidade geral (elétrica + mecânica), a correção zpva fica escrita na forma

$$p^{zpva} = [p]^{1,0} + [p]^{0,1}, \quad (2.119)$$

onde o primeiro termo corresponde à primeira ordem na anarmonicidade elétrica e ordem zero na anarmonicidade mecânica, e o segundo termo corresponde à primeira ordem na anarmonicidade mecânica e ordem zero na anarmonicidade elétrica; p representa α , β ou γ . Para a dedução destes dois termos vamos considerar a função de onda corrigida em primeira ordem por teoria de perturbação

$$\Psi_0^{(0)} + \Psi_0^{(1)} = \Psi_0^{(0)} - \sum_{v \neq 0} \frac{\langle \Psi_v^{(0)} | H' | \Psi_0^{(0)} \rangle}{\epsilon_v} \Psi_v^{(0)} \quad (2.120)$$

e a expansão do potencial

$$V = V^0 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 Q_i^2 + \frac{1}{6} \sum_{ijk} F_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \dots \quad (2.121)$$

O terceiro termo da última expressão representa a perturbação

$$H' = \frac{1}{6} \sum_{ijk} F_{ijk} Q_i Q_j Q_k. \quad (2.122)$$

Utilizando a notação $|\Psi_0^{(0)}\rangle = |0\rangle$ e $|\Psi_0^{(0)} + \Psi_0^{(1)}\rangle = |0'\rangle$, e considerando a Eq. 2.68 referente à uma propriedade elétrica qualquer p , vamos escrever o elemento de matriz $\langle 0' | p | 0' \rangle$ como

$$\begin{aligned} \langle 0' | p | 0' \rangle &= \left\langle 0 \left| p^0 + \sum_i p' Q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} p'' Q_i Q_j \right| 0 \right\rangle \\ &\quad - 2 \left\langle 0 \left| p^0 + \sum_i p' Q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} p'' Q_i Q_j \right| \sum_{v \neq 0} \frac{H'_{v0}}{\epsilon_v} v \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \sum_{v \neq 0} \frac{H'_{v0}}{\epsilon_v} v \left| p^0 + \sum_i p' Q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} p'' Q_i Q_j \right| \sum_{u \neq 0} \frac{H'_{u0}}{\epsilon_u} u \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.123)$$

Nesta expressão, $p' = \frac{\partial p}{\partial Q_i}$, $p'' = \frac{\partial^2 p}{\partial Q_i \partial Q_j}$, $H'_{v0} = \langle v | H' | 0 \rangle$, etc. Considerando o primeiro termo do lado direito da expressão anterior, vemos que o primeiro somatório não contribui e o termo quadrático em Q não será nulo apenas quando $i = j = a$. Assim este termo é dado por

$$p^0 + \frac{1}{2} \sum_a \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a^2} \langle a_0 | Q_a^2 | a_0 \rangle = p^0 + \frac{1}{4} \sum_a \frac{1}{\omega_a} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a^2}, \quad (2.124)$$

onde $\langle a_0 | Q_a^2 | a_0 \rangle = \frac{1}{2\omega_a}$.

Analisando agora o segundo termo do lado direito da Eq. 2.123, vemos que o termo em p^0 não contribui, pois $|v\rangle$ é ortogonal a $|0\rangle$, e para o termo que envolve p' , podemos escrever

$$2 \left\langle 0 \left| \sum_i p' Q_i \right| \sum_{v \neq 0} \frac{H'_{v0}}{\epsilon_v} v \right\rangle = 2 \sum_i p' \sum_{v \neq 0} \frac{\langle v | H' | 0 \rangle}{\epsilon_v} \langle 0 | Q_i | v \rangle. \quad (2.125)$$

Todos os termos do somatório são nulos exceto aquele para o qual $|v\rangle = |a_1\rangle$, de modo que $i = a$ e $\langle 0|Q_a|v\rangle = \langle a_0|Q_a|a_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\omega_a}}$. Portanto, depois de substituir a perturbação da Eq. 2.122 na última equação, encontramos

$$\begin{aligned} 2\left\langle 0\left|\sum_i p' Q_i\left|\sum_{v\neq 0}\frac{H'_{v0}}{\varepsilon_v}v\right.\right.\right\rangle &= \frac{1}{3}\sum_a p' \frac{1}{\omega_a}\left\langle a_1\left|\sum_{ijk} F_{ijk} Q_i Q_j Q_k\right|a_0\right\rangle \frac{1}{\sqrt{2\omega_a}} \\ &= \frac{1}{3}\sum_a p' \sum_{ij} F_{aij} \frac{\langle a_1|Q_a Q_i Q_j|a_0\rangle}{\sqrt{2\omega_a}\omega_a}. \end{aligned} \quad (2.126)$$

Evidentemente, uma das variáveis i, j ou k do segundo somatório deve ser igual a a , pois, do contrário, teríamos elementos de matriz do tipo $\langle m_0|Q_m|m_0\rangle = 0$, e então fizemos $k = a$. Está claro também que os modos i e j devem ser iguais a b , para que tenhamos $\langle b_0|Q_b^2|b_0\rangle = \frac{1}{2\omega_b}$, senão todos os termos seriam nulos. Com estas considerações, o somatório corre sobre os índices a e b (com $a \neq b$), e, assim, temos três possibilidades para F , a saber: F_{abb} , F_{bab} e F_{bba} , de modo que o fator $\frac{1}{3}$ desaparece. Logo, incluindo todos os termos no mesmo somatório, ficamos com

$$\begin{aligned} 2\left\langle 0\left|\sum_a p' Q_a\left|\sum_{v\neq 0}\frac{H'_{v0}}{\varepsilon_v}v\right.\right.\right\rangle &= \sum_{a\neq b} p' F_{abb} \frac{\langle a_1|Q_a|a_0\rangle\langle b_0|Q_b^2|b_0\rangle}{\sqrt{2\omega_a}\omega_a} \\ &= \frac{1}{4}\sum_{a\neq b} \frac{\partial p}{\partial Q_a} \frac{F_{abb}}{\omega_a^2\omega_b}. \end{aligned} \quad (2.127)$$

Para incluir os termos diagonais no somatório da equação anterior, notamos que, na Eq. 2.126, podemos ter $i = j = k = a$, o que nos permite reescrevê-la como

$$2\left\langle 0\left|\sum_i p' Q_i\left|\sum_{v\neq 0}\frac{H'_{v0}}{\varepsilon_v}v\right.\right.\right\rangle = \frac{1}{3}\sum_a p' F_{aaa} \frac{\langle a_1|Q_a^3|a_0\rangle}{\sqrt{2\omega_a}\omega_a} = \frac{1}{4}\sum_a \frac{\partial p}{\partial Q_a} \frac{F_{aaa}}{\omega_a^3}, \quad (2.128)$$

onde consideramos que $\langle a_0|Q_a^3|a_1\rangle = \frac{3}{\sqrt{8\omega_a^3}}$, e agora a restrição $a \neq b$ na Eq. 2.127 desaparece.

Ainda em relação ao segundo termo do lado direito da Eq. 2.123, o termo que envolve p'' não contribui, pois os possíveis estados $|v\rangle$ neste caso, que são $|a_1 b_1\rangle$ e $|a_2\rangle$, tornariam nulo o termo que contém o produto triplo de coordenadas normais proveniente da perturbação H' (Eq. 2.122), ou seja, $\langle a_0 b_0|Q_i Q_j Q_k|a_1 b_1\rangle = \langle a_0|Q_i Q_j Q_k|a_2\rangle = 0$, quaisquer que sejam i, j e k .

O terceiro termo do lado direito da Eq. 2.123 contém produtos do tipo $H'_{v_0} H'_{u_0}$, e, consequentemente, produtos do tipo $F_{abc} F_{def}$, que são de segunda ordem na anarmonicidade mecânica e não são

considerados por nós neste trabalho. Os resultados das Eqs. 2.124 e 2.127 são suficientes para encontrar os termos de primeira ordem para a contribuição zpva. De fato, substituindo estes resultados na Eq. 2.123, encontramos

$$\langle 0' | p | 0' \rangle = p^0 + \frac{1}{4} \sum_a \frac{1}{\omega_a} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a^2} - \frac{1}{4} \sum_{ab} \frac{F_{abb}}{\omega_a^2 \omega_b} \frac{\partial p}{\partial Q_a}. \quad (2.129)$$

Considerando até primeira ordem na anarmonicidade total e substituindo o resultado na Eq. 2.55, [lembrando que $p^{\text{el}}(R_{\text{eq}}) \equiv p^0$], obtemos, finalmente,

$$p^{\text{zpva}} = \frac{1}{4} \sum_a \frac{1}{\omega_a} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a^2} - \frac{1}{4} \sum_{ab} \frac{F_{abb}}{\omega_a^2 \omega_b} \frac{\partial p}{\partial Q_a}. \quad (2.130)$$

Identificamos o primeiro e o segundo termos da Eq. 2.130 como os termos que Bishop e Kirtman [39–41] denotaram por $[p]^{1,0}$ e $[p]^{0,1}$, isto é,

$$[p]^{1,0} = \frac{1}{4} \sum_a \frac{1}{\omega_a} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a^2} \quad (2.131)$$

e

$$[p]^{0,1} = -\frac{1}{4} \sum_{ab} \frac{1}{\omega_a^2 \omega_b} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b^2} \frac{\partial p}{\partial Q_a}. \quad (2.132)$$

2.5 Cálculo das derivadas

As Eqs. 2.111–2.118, 2.131 e 2.132 contêm derivadas das propriedades elétricas e da energia. Essas derivadas são calculadas numericamente através de expressões obtidas a partir de uma simples expansão em série de Taylor da quantidade de interesse. Assim, uma função de k variáveis, $f(x_1, x_2, \dots, x_k)$, pode ser escrita como

$$f(x_1, x_2, \dots, x_k) = f^0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{df}{dx_1} x_1 + \frac{df}{dx_2} x_2 + \dots + \frac{df}{dx_k} x_k \right)^n, \quad (2.133)$$

onde f^0 é o valor de f na posição de equilíbrio, ou seja, $f^0 = f(x_1^0, x_2^0, \dots, x_k^0)$. Neste trabalho, as derivadas foram calculadas considerando-se expansões até a terceira ordem, isto é, $n = 3$. Vamos

demonstrar as fórmulas utilizadas começando com a derivada primeira e a derivada segunda de uma propriedade qualquer p , em relação apenas ao modo a . Fazemos isso, expandindo p até segunda ordem em termos de kQ_a , onde Q_a é a coordenada associada ao modo a , e k é um fator de escala. A coordenada Q_a representa um vetor de $3N$ dimensões (N é o número de átomos) que contém os deslocamentos de todos os átomos do sistema no modo a . Neste trabalho, empregamos os programas GAUSSIAN 03 [50] e GAUSSIAN 09 [51] para calcular as coordenadas normais, que, por convenção, são normalizadas a 1Å . Por esse motivo, essas coordenadas são multiplicadas pelo fator de escala k de modo a proporcionar estabilidade numérica às derivadas. Assim, a expansão de p , citada anteriormente, fica, em um sentido,

$$p(kQ_a) = p^0 + \frac{\partial p}{\partial Q_a}(kQ_a) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2, \quad (2.134)$$

e, no outro sentido,

$$p(-kQ_a) = p^0 - \frac{\partial p}{\partial Q_a}(kQ_a) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2. \quad (2.135)$$

As Eqs. 2.134 e 2.135 podem ser combinadas para produzir

$$\frac{\partial p}{\partial Q_a} = \frac{p(kQ_a) - p(-kQ_a)}{2kQ_a} \quad (2.136)$$

ou

$$\frac{\partial^2 p}{\partial Q_a^2} = \frac{p(kQ_a) + p(-kQ_a) - 2p^0}{(kQ_a)^2}. \quad (2.137)$$

A expressão para a derivada segunda cruzada de uma propriedade p é deduzida considerando as seguintes expansões em termos dos modos a e b :

$$\begin{aligned} p(kQ_a, kQ_b) &= p^0 + \frac{\partial p}{\partial Q_a}(kQ_a) + \frac{\partial p}{\partial Q_b}(kQ_b) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_b^2}(kQ_b)^2 \\ &+ \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b}(kQ_a)(kQ_b), \end{aligned} \quad (2.138)$$

$$\begin{aligned} p(-kQ_a, kQ_b) &= p^0 - \frac{\partial p}{\partial Q_a}(kQ_a) + \frac{\partial p}{\partial Q_b}(kQ_b) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_b^2}(kQ_b)^2 \\ &- \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b}(kQ_a)(kQ_b), \end{aligned} \quad (2.139)$$

$$\begin{aligned}
p(kQ_a, -kQ_b) &= p^0 + \frac{\partial p}{\partial Q_a}(kQ_a) - \frac{\partial p}{\partial Q_b}(kQ_b) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_b^2}(kQ_b)^2 \\
&\quad - \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b}(kQ_a)(kQ_b), \tag{2.140}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
p(-kQ_a, -kQ_b) &= p^0 - \frac{\partial p}{\partial Q_a}(kQ_a) - \frac{\partial p}{\partial Q_b}(kQ_b) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_b^2}(kQ_b)^2 \\
&\quad + \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b}(kQ_a)(kQ_b). \tag{2.141}
\end{aligned}$$

As Eqs. 2.138–2.141 nos fornecem

$$\frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b} = \frac{p(kQ_a, kQ_b) - p(-kQ_a, kQ_b) - p(kQ_a, -kQ_b) + p(-kQ_a, -kQ_b)}{4(kQ_a)(kQ_b)}. \tag{2.142}$$

Passemos agora para as derivadas terceiras da energia potencial, V . Vamos deduzir primeiramente a expressão para a derivada que depende apenas da coordenada Q_a . Precisamos de quatro expansões para isso:

$$V(kQ_a) = V^0 + \frac{\partial V}{\partial Q_a}(kQ_a) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^3}(kQ_a)^3, \tag{2.143}$$

$$V(-kQ_a) = V^0 - \frac{\partial V}{\partial Q_a}(kQ_a) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2 - \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^3}(kQ_a)^3, \tag{2.144}$$

$$V(2kQ_a) = V^0 + 2 \frac{\partial V}{\partial Q_a}(kQ_a) + 2 \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2 + \frac{4}{3} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^3}(kQ_a)^3, \tag{2.145}$$

$$V(-2kQ_a) = V^0 - 2 \frac{\partial V}{\partial Q_a}(kQ_a) + 2 \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2 - \frac{4}{3} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^3}(kQ_a)^3. \tag{2.146}$$

Podemos arranjar as Eqs. 2.143–2.146 para obter

$$\frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^3} = \frac{V(2kQ_a) - V(-2kQ_a) - 2V(kQ_a) + 2V(-kQ_a)}{2kQ_a^3}. \tag{2.147}$$

Agora vamos ver como fica a expressão para a derivada da energia potencial em relação a duas coordenadas, Q_a e Q_b . Para isso, fazemos mais quatro expansões de V :

$$\begin{aligned}
V(kQ_a, kQ_b) &= V^0 + \frac{\partial V}{\partial Q_a}(kQ_a) + \frac{\partial V}{\partial Q_b}(kQ_b) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_b^2}(kQ_b)^2 \\
&\quad + \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a \partial Q_b}(kQ_a)(kQ_b) + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^3}(kQ_a)^3 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_b^3}(kQ_b)^3 \\
&\quad + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^2 \partial Q_b}(kQ_a)^2(kQ_b) + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b^2}(kQ_a)(kQ_b)^2, \tag{2.148}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V(kQ_a, -kQ_b) &= V^0 + \frac{\partial V}{\partial Q_a}(kQ_a) - \frac{\partial V}{\partial Q_b}(kQ_b) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_b^2}(kQ_b)^2 \\
&\quad - \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a \partial Q_b}(kQ_a)(kQ_b) + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^3}(kQ_a)^3 - \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_b^3}(kQ_b)^3 \\
&\quad - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^2 \partial Q_b}(kQ_a)^2(kQ_b) + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b^2}(kQ_a)(kQ_b)^2,
\end{aligned} \tag{2.149}$$

$$\begin{aligned}
V(-kQ_a, kQ_b) &= V^0 - \frac{\partial V}{\partial Q_a}(kQ_a) + \frac{\partial V}{\partial Q_b}(kQ_b) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_b^2}(kQ_b)^2 \\
&\quad - \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a \partial Q_b}(kQ_a)(kQ_b) - \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^3}(kQ_a)^3 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_b^3}(kQ_b)^3 \\
&\quad + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^2 \partial Q_b}(kQ_a)^2(kQ_b) - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b^2}(kQ_a)(kQ_b)^2,
\end{aligned} \tag{2.150}$$

$$\begin{aligned}
V(-kQ_a, -kQ_b) &= V^0 - \frac{\partial V}{\partial Q_a}(kQ_a) - \frac{\partial V}{\partial Q_b}(kQ_b) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_b^2}(kQ_b)^2 \\
&\quad + \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a \partial Q_b}(kQ_a)(kQ_b) - \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^3}(kQ_a)^3 - \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_b^3}(kQ_b)^3 \\
&\quad - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^2 \partial Q_b}(kQ_a)^2(kQ_b) - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b^2}(kQ_a)(kQ_b)^2.
\end{aligned} \tag{2.151}$$

As Eqs. 2.143, 2.144, 2.148–2.151 podem ser combinadas de modo a resultar

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^2 \partial Q_b} &= [V(kQ_a, kQ_b) - V(-kQ_a, -kQ_b) - V(kQ_a, -kQ_b) + V(-kQ_a, kQ_b) \\
&\quad - 2V(kQ_b) + 2V(-kQ_b)] \frac{1}{2(kQ_a)^2 kQ_b}.
\end{aligned} \tag{2.152}$$

Finalmente, vamos deduzir a expressão para a derivada terceira da energia em relação a três modos diferentes: a , b e c . Consideremos então as seguintes expansões para a energia potencial V :

$$V(kQ_b) = V^0 + \frac{\partial V}{\partial Q_b}(kQ_b) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_b^2}(kQ_b)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_b^3}(kQ_b)^3, \tag{2.153}$$

$$V(kQ_c) = V^0 + \frac{\partial V}{\partial Q_c}(kQ_c) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_c^2}(kQ_c)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_c^3}(kQ_c)^3, \tag{2.154}$$

$$\begin{aligned}
V(kQ_a, kQ_c) &= V^0 + \frac{\partial V}{\partial Q_a}(kQ_a) + \frac{\partial V}{\partial Q_c}(kQ_c) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a^2}(kQ_a)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_c^2}(kQ_c)^2 \\
&\quad + \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a \partial Q_c}(kQ_a)(kQ_c) + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^3}(kQ_a)^3 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_c^3}(kQ_c)^3
\end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^2 \partial Q_c} (kQ_a)^2 (kQ_c) + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_c^2} (kQ_a) (kQ_c)^2, \quad (2.155)$$

$$\begin{aligned} V(kQ_b, kQ_c) &= V^0 + \frac{\partial V}{\partial Q_b} (kQ_b) + \frac{\partial V}{\partial Q_c} (kQ_c) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_b^2} (kQ_b)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_c^2} (kQ_c)^2 \\ &+ \frac{\partial^2 V}{\partial Q_b \partial Q_c} (kQ_b) (kQ_c) + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_b^3} (kQ_b)^3 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_c^3} (kQ_c)^3 \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_b^2 \partial Q_c} (kQ_b)^2 (kQ_c) + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_b \partial Q_c^2} (kQ_b) (kQ_c)^2, \end{aligned} \quad (2.156)$$

$$\begin{aligned} V(kQ_a, kQ_b, kQ_c) &= V^0 + \frac{\partial V}{\partial Q_a} (kQ_a) + \frac{\partial V}{\partial Q_b} (kQ_b) + \frac{\partial V}{\partial Q_c} (kQ_c) \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a^2} (kQ_a)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_b^2} (kQ_b)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_c^2} (kQ_c)^2 \\ &+ \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a \partial Q_b} (kQ_a) (kQ_b) + \frac{\partial^2 V}{\partial Q_a \partial Q_c} (kQ_a) (kQ_c) + \frac{\partial^2 V}{\partial Q_b \partial Q_c} (kQ_b) (kQ_c) \\ &+ \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^3} (kQ_a)^3 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_b^3} (kQ_b)^3 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_c^3} (kQ_c)^3 \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^2 \partial Q_b} (kQ_a)^2 (kQ_b) + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^2 \partial Q_c} (kQ_a)^2 (kQ_c) \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b^2} (kQ_a) (kQ_b)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_c^2} (kQ_a) (kQ_c)^2 \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_b^2 \partial Q_c} (kQ_b)^2 (kQ_c) + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_b \partial Q_c^2} (kQ_b) (kQ_c)^2 \\ &+ \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} (kQ_a) (kQ_b) (kQ_c). \end{aligned} \quad (2.157)$$

As Eqs. 2.143, 2.148, 2.153–2.157 nos fornecem

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} &= [V(kQ_a, kQ_b, kQ_c) - V(kQ_a, kQ_b) - V(kQ_a, kQ_c) - V(kQ_b, kQ_c) \\ &+ V(kQ_a) + V(kQ_b) + V(kQ_c) - V^0] \frac{1}{(kQ_a)(kQ_b)(kQ_c)}. \end{aligned} \quad (2.158)$$

Estas foram as expressões para derivadas numéricas utilizadas em nossos cálculos para as correções vibracionais. O fator de escala k foi otimizado da mesma forma que o valor de F no método de campo finito. Consideramos alguns modos normais para teste e calculamos derivadas para vários valores de k . Escolhemos um valor de k que fica numa faixa de valores para os quais as derivadas se mantêm fixas. Em geral, k é da ordem de 0,01.

2.6 Procedimento variacional

O procedimento variacional proposto aqui é um método alternativo para o cálculo de correções vibracionais, computadas, nessa metodologia, através das expressões gerais citadas na seção 2.3: Eqs. 2.59, 2.61, 2.62 e 2.64–2.66. Os elementos de matriz e as energias vibracionais que aparecem nessas equações são calculados considerando as autofunções de um Hamiltoniano que é escrito como a soma de uma parte não perturbada H_0 e outra parte perturbativa H' , ou seja,

$$H = H_0 + H'. \quad (2.159)$$

Na última equação, H' é dado por

$$H' = \frac{1}{6} \sum_{abc} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} Q_a Q_b Q_c, \quad (2.160)$$

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.

Os estados vibracionais que aparecem nas Eqs. 2.59, 2.61, 2.62 e 2.64–2.66 são escritos como uma combinação linear dos estados vibracionais não perturbados $|r\rangle$, isto é,

$$|v\rangle = \sum_r c_r^v |r\rangle, \quad (2.161)$$

onde c_r^v são os coeficientes das funções de onda (obtidos diagonalizando-se a matriz \mathbf{H} cujos elementos são $H_{rs} = \langle r|H|s\rangle$). Para um conjunto de n osciladores harmônicos independentes, cada qual representando um modo normal de vibração, $|r\rangle = |a_{ar}, b_{br}, \dots, n_{nr}\rangle$. O número ar indica o grau de excitação do modo a no estado não perturbado $|r\rangle$, e assim por diante. Logo, se os números quânticos de todos os osciladores harmônicos se referirem ao estado fundamental, teremos:

$$|r\rangle = |a_0, b_0, \dots, n_0\rangle. \quad (2.162)$$

O número total de estados considerados depende do número de modos normais de vibração (n) do sistema e de quantos níveis de energia (i) para cada modo normal estamos levando em conta. Neste trabalho, limitamos o número total de estados impondo que $ar + br + \dots + nr \leq \text{lim}$. Quando $\text{lim} = 3$,

significa que estamos incluindo todos os estados não perturbados que contribuem no método PT até primeira ordem geral (elétrica + mecânica) de perturbação [39].

A fim de encontrar os coeficientes que aparecem na Eq. 2.161, devemos construir a matriz Hamiltoniano total H , na base de estados $|r\rangle$, e depois diagonalizá-la. Como este Hamiltoniano é composto de duas partes ($H_0 + H'$), vamos escrever primeiramente os elementos de matriz de H_0 . Estes elementos são dados por

$$\langle r|H_0|s\rangle = \sum_a \hbar\omega_a \left(ar + \frac{1}{2} \right) \delta_{rs}, \quad (2.163)$$

em que o somatório é feito sobre os modos normais de vibração, e ar representa o nível de excitação do oscilador correspondente ao modo a , no estado não perturbado $|r\rangle$. Por exemplo, $ar = 2$ significa que, no estado $|r\rangle$, o modo a é excitado duas vezes.

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

$$\langle r|H'|s\rangle = \frac{1}{6} \sum_{abc} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} \langle r|Q_a Q_b Q_c|s\rangle. \quad (2.164)$$

Neste caso, temos três situações distintas: 1) $a = b = c$; 2) $a \neq b = c$; e 3) $a \neq b \neq c \neq a$. Vamos analisar cada caso separadamente. Considerando um sistema com n modos normais de vibração, para $a = b = c$, podemos escrever

$$\langle r|H'|s\rangle = \frac{1}{6} \sum_a \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a^3} \langle a_{ar}|Q_a^3|a_{as}\rangle \prod_{i \neq a} \delta_{ir, is}. \quad (2.165)$$

Seguindo o mesmo raciocínio, quando $a \neq b = c$, temos

$$\langle r|H'|s\rangle = \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b^2} \langle a_{ar}|Q_a|a_{as}\rangle \langle b_{br}|Q_b^2|b_{bs}\rangle \prod_{i \neq a, b} \delta_{ir, is}, \quad (2.166)$$

onde o fator de multiplicação agora é $\frac{1}{2}$ pois multiplicamos a Eq. 2.166 por 3 para levar em conta as permutações abb , bab e bba . Por fim, na situação em que $a \neq b \neq c \neq a$, temos

$$\langle r|H'|s\rangle = \frac{1}{6} \sum_{abc} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} \langle a_{ar}|Q_a|a_{as}\rangle \langle b_{br}|Q_b|b_{bs}\rangle \langle c_{cr}|Q_c|c_{cs}\rangle \prod_{i \neq a, b, c} \delta_{ir, is}. \quad (2.167)$$

Os elementos de matriz que aparecem nas Eqs. 2.165–2.167 se referem a um único oscilador harmônico. As expressões para esses elementos foram escritas na seção 2.4 (Eqs. 2.76–2.78).

A natureza variacional do procedimento está na diagonalização da matriz Hamiltoniano \mathbf{H} , obtendo, assim, a matriz diagonalizada \mathbf{E} , cujos elementos diagonais são os autovalores, e a matriz que faz a diagonalização \mathbf{C} , cujas colunas fornecem os coeficientes de expansão das funções de onda. Portanto,

$$\mathbf{C}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}, \quad (2.168)$$

onde

$$\mathbf{E} = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_k \end{vmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{C} = \begin{vmatrix} c_1^1 & c_2^1 & \cdots & c_k^1 \\ c_1^2 & c_2^2 & \cdots & c_k^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_1^k & c_2^k & \cdots & c_k^k \end{vmatrix}, \quad (2.169)$$

sendo que k é o número de estados considerados do sistema.

Para calcular os elementos de matriz das expressões para as correções vibracionais para uma certa propriedade p , (Eqs. 2.59, 2.61, 2.62, 2.64–2.66), vamos expandi-la até os termos de segunda ordem, ou seja,

$$p = p^0 + \sum_a \frac{\partial p}{\partial Q_a} Q_a + \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b} Q_a Q_b. \quad (2.170)$$

Os elementos de matriz de p na base dos estados perturbados são, então, escritos como

$$\langle v|p|u \rangle = \langle v|p^0|u \rangle + \sum_a \frac{\partial p}{\partial Q_a} \langle v|Q_a|u \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b} \langle v|Q_a Q_b|u \rangle. \quad (2.171)$$

Uma vez que

$$|v \rangle = \sum_r c_r^v |r \rangle \quad (2.172)$$

e

$$|u \rangle = \sum_s c_s^u |s \rangle, \quad (2.173)$$

podemos reescrever a Eq. 2.171 como

$$\begin{aligned} \langle v|p|u \rangle &= p^0 \sum_{rs} c_r^v c_s^u \delta_{rs} + \sum_a \frac{\partial p}{\partial Q_a} \sum_{rs} c_r^v c_s^u \langle r|Q_a|s \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{\partial^2 p}{\partial Q_a \partial Q_b} \sum_{rs} c_r^v c_s^u \langle r|Q_a Q_b|s \rangle. \end{aligned} \quad (2.174)$$

Os elementos de matriz da Eq. 2.174 são dados por:

$$\langle r|Q_a|s\rangle = \langle a_{ar}|Q_a|a_{as}\rangle \prod_{i \neq a} \delta_{ir,is}, \quad (2.175)$$

$$\langle r|Q_a^2|s\rangle = \langle a_{ar}|Q_a^2|a_{as}\rangle \prod_{i \neq a} \delta_{ir,is}, \quad (2.176)$$

quando $a = b$, e

$$\langle r|Q_a Q_b|s\rangle = \langle a_{ar}|Q_a|a_{as}\rangle \langle b_{br}|Q_b|b_{bs}\rangle \prod_{i \neq a,b} \delta_{ir,is}, \quad (2.177)$$

quando $a \neq b$. Portanto, uma vez obtidas as matrizes \mathbf{E} e \mathbf{C} , é possível calcular as correções vibracionais pelas fórmulas citadas no início dessa seção.

Neste ponto, é conveniente fazer uma comparação entre o método PT e o variacional. O método perturbativo parte do princípio de que a série perturbativa é convergente. Em geral, isto ocorre quando os elementos de matriz da perturbação H' são pequenos se comparados com as diferenças de energia dos estados não perturbados em relação ao estado fundamental, como pode ser visto nas Eqs. 2.59, 2.61, 2.62, 2.64–2.66. Portanto, é esperado que o método PT não funcione bem para sistemas onde as anarmonicidades (perturbações) são grandes ou onde existem modos normais com frequências vibracionais muito baixas (diferenças de energias não perturbadas pequenas). Este problema não existe no método variacional. Se o conjunto de funções de onda vibracionais fosse completo e a perturbação exata, o método variacional daria a solução exata, independente da intensidade da perturbação e das diferenças de energia entre estados não perturbados. Como o menor conjunto de funções usado aqui, correspondente a $lim = 3$, contém todas as funções de onda que contribuem no método PT até primeira ordem geral, o método variacional fornece a solução exata dentro desse conjunto.

Toda metodologia apresentada neste capítulo relativa aos métodos PT e variacional foi implementada em um programa FORTRAN cujos dados de entrada são resultados de cálculos usando os programas GAUSSIAN 09 [51] e DALTON [52]:

- geometria de equilíbrio otimizada;
- frequências vibracionais e coordenadas normais;

-
- energia eletrônica, momento de dipolo, polarizabilidade e primeira e segunda hiperpolarizabilidades calculadas na geometria de equilíbrio e geometrias vizinhas.

A partir dessas informações, o programa desenvolvido por nós calcula as correções vibracionais que são reportadas no próximo capítulo.

Do ponto de vista do custo computacional, pode-se dizer que os métodos PT e VAR são equivalentes, pois os dados de entrada do programa que calcula as correções vibracionais são os mesmos para as duas metodologias. Entretanto, à medida que os sistemas são mais anarmônicos, o método PT se torna mais inadequado, e o procedimento variacional, mais conveniente.

Capítulo 3

Resultados

A teoria exposta até agora foi aplicada para quatro moléculas triatômicas, a saber: ozônio (O_3), dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de carbono (CO_2) e óxido nitroso (N_2O). Os resultados apresentados estão na mesma ordem em que os trabalhos foram feitos, por isso o capítulo está dividido em cinco seções, sendo duas dedicadas ao ozônio, duas ao dióxido de enxofre e uma para os quatro sistemas juntos. Tanto para o ozônio quanto para o dióxido de enxofre, a contribuição eletrônica para as (hiper)polarizabilidades são apresentadas separadamente das correções vibracionais. Sendo assim, a primeira seção expõe a contribuição eletrônica para o ozônio e a segunda, as respectivas correções vibracionais, calculadas via método PT. Do mesmo modo, a terceira seção apresenta a contribuição eletrônica para o dióxido de enxofre e a quarta seção apresenta as correções vibracionais para o mesmo sistema, calculadas novamente via método PT. As quatro moléculas são abordadas na quinta e última seção, que mostra os resultados para as correções vibracionais para estes sistemas calculadas através dos métodos PT e variacional, pois o nosso objetivo ali é comparar as duas metodologias.

3.1 Contribuições eletrônicas para o ozônio

O ozônio (O_3) é um forte agente oxidante. Devido ao fato de apenas oxigênio ser liberado após um processo de oxidação envolvendo essa molécula, seu uso é muito favorável em várias aplicações, como purificação de água e esterilização de alimentos [53, 54]. Além disso, alguns estudos têm dedicado atenção especial a esse sistema em virtude da promissora possibilidade de utilizá-lo no

processo de recuperação de águas residuais e na redução da quantidade de aterros sanitários e da quantidade de materiais orgânicos que não são biodegradáveis [55, 56].

A molécula de ozônio possui dois mínimos para o estado fundamental 1A_1 , correspondentes a uma estrutura aberta (C_{2v}), e uma fechada (D_{3h}) [57–62]. A segunda forma, também chamada de forma em anel, foi prevista teoricamente antes de ser detectada experimentalmente. Nosso estudo foi feito para a forma mais estável, C_{2v} . Apesar do pequeno número de elétrons, este não é um sistema simples de se tratar teoricamente porque a descrição do seu estado fundamental por uma função de onda baseada em um único determinante é pior em relação a outros sistemas [63–65]. Isto significa que, do ponto de vista da aproximação *coupled cluster* (CC), por exemplo, a contribuição proveniente dos determinantes substituídos gerados pelo operador *cluster* da Eq. 1.133 é maior para o ozônio, em relação às outras moléculas estudadas nesse trabalho.

Os resultados apresentados neste capítulo incluem, além dos valores eletrônicos para as (hiper)-polarizabilidades calculados no nível *coupled cluster* com substituições simples e duplas (CCSD), as respectivas correções vibracionais. Exploramos também o efeito das substituições triplas conexas, incluído através do método de campo finito no nível CCSD(T), que leva em conta substituições triplas de maneira perturbativa, e mostramos a influência do efeito de relaxação orbital.

Nosso estudo começa pela escolha do conjunto de funções base que produz resultados confiáveis para as propriedades elétricas da molécula de ozônio. A escolha desse conjunto é feita analisando-se tanto a convergência quanto a qualidade dele. Para fazer essa análise, listamos os resultados apenas para as hiperpolarizabilidades β e γ , já que elas são mais sensíveis ao conjunto de funções base que a polarizabilidade linear. Os resultados analíticos encontrados nos níveis HF (Hartree-Fock) e CCSD com os conjuntos de funções base aug-cc-pVTZ (138 funções), d-aug-cc-pVTZ (186 funções) e t-aug-cc-pVTZ (234 funções) [66, 67] estão mostrados na Tabela 3.1. Todos os cálculos foram feitos na geometria de equilíbrio experimental ($R = 1,272 \text{ \AA}$ e $\theta = 116,8^\circ$) [68]. No nosso sistema de coordenadas, a molécula está no plano xz , sendo z o eixo de simetria. Comparando os resultados obtidos com os conjuntos de funções base aug-cc-pVTZ e d-aug-cc-pVTZ no nível CCSD, vemos que o primeiro não é adequado para descrever as hiperpolarizabilidades do O_3 . Por outro lado, resulta-

dos muito similares são obtidos com os conjuntos de funções base d-aug-cc-pVTZ e t-aug-cc-pVTZ. Os valores de $\bar{\beta}$ são praticamente idênticos e os valores de $\bar{\gamma}$ diferem apenas em 1%. Observando as componentes individuais, pode-se ver que as maiores discrepâncias ocorrem para as componentes γ_{yyyy} (em torno de 4%) e γ_{zzzz} (em torno de 2%). É interessante notar que, apesar da descrição imprópria das hiperpolarizabilidades pelo método HF, as mesmas conclusões podem ser obtidas neste nível de teoria. Uma vez que um cálculo usando o conjunto de funções base d-aug-cc-pVQZ (315 funções) [67] no nível CCSD seria muito caro computacionalmente, calculamos a primeira hiperpolarizabilidade usando esse conjunto de funções base no nível HF. Os valores 44,63, $-0,20$ e $-8,69$ u.a. obtidos para as componentes β_{xxz} , β_{yyz} e β_{zzz} estão em bom acordo com os respectivos resultados obtidos com o conjunto d-aug-cc-pVTZ, reforçando a conclusão de que o último é um conjunto de funções base apropriado para se calcular as (hiper)polarizabilidades da molécula de ozônio.

Tabela 3.1: Hiperpolarizabilidades da molécula de ozônio (em unidades atômicas) calculadas analiticamente nos níveis HF e CCSD usando os conjuntos de funções base aug-cc-pVTZ, d-aug-cc-pVTZ e t-aug-cc-pVTZ. Todos os cálculos foram realizados na geometria experimental ($R = 1,272 \text{ \AA}$ e $\theta = 116,8^\circ$).

	aug-cc-pVTZ		d-aug-cc-pVTZ		t-aug-cc-pVTZ	
	HF	CCSD	HF	CCSD	HF	CCSD
β_{xxz}	40,97	14,81	44,16	9,47	44,39	9,38
β_{yyz}	$-0,12$	2,57	$-0,18$	3,54	$-0,16$	3,49
β_{zzz}	$-7,76$	12,96	$-8,64$	16,62	$-8,72$	16,75
$\bar{\beta}$	19,85	18,20	21,20	17,78	21,31	17,77
γ_{xxxx}	-3549	940	-2951	1737	-2986	1725
γ_{xxyy}	546	664	875	1016	871	1021
γ_{xxzz}	452	616	645	875	652	884
γ_{yyyy}	421	489	854	1020	877	1064
γ_{yyzz}	168	281	290	482	291	491
γ_{zzzz}	591	1218	886	1876	908	1919
$\bar{\gamma}$	-41	1154	482	1876	485	1900

Escolhido o conjunto de funções base, calculamos a geometria de equilíbrio e as frequências vibracionais no nível CCSD, através do programa GAUSSIAN 03 [50]. Os parâmetros geométricos calculados $R = 1,249 \text{ \AA}$ e $\theta = 117,7^\circ$ concordam razoavelmente com os resultados experimentais [68]. As frequências vibracionais obtidas para os modos de flexão, estiramento simétrico e estiramento assimétrico foram de 761 , 1273 e 1255 cm^{-1} , respectivamente. Estes valores são 6%, 12%

e 15% maiores que os resultados experimentais de 716, 1135 e 1089 cm^{-1} [69]. Estudos anteriores mostraram que, a fim de se chegar a valores mais próximos dos experimentais para a geometria e para as frequências vibracionais, é essencial incluir substituições triplas conexas e até mesmo as quádruplas conexas [64,70–75]. Por exemplo, a otimização de geometria no nível CCSD(T) com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ leva a $R = 1,275 \text{ \AA}$ e $\theta = 117,1^\circ$, que diferem do experimento em 0,003 Å e $0,3^\circ$, respectivamente.

Convém apresentar, neste momento, a definição de uma substituição conexa. Para isso, recorremos ao termo e^T que aparece na Eq. 1.133, dado por

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}T^k, \quad (3.1)$$

onde T é o operador *cluster*:

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_n = \sum_{i=1}^n T_i. \quad (3.2)$$

Ao atuar o operador T_i que aparece na última equação sobre o estado de referência $|HF\rangle$, geramos todos os determinantes de Slater substituídos na i -ésima ordem. Por exemplo, para T_1 e T_2 , escrevemos

$$T_1|HF\rangle = \sum_i^{\text{oc}} \sum_a^{\text{virt}} t_i^a |HF\rangle_i^a \quad (3.3)$$

e

$$T_2|HF\rangle = \sum_{i>j}^{\text{oc}} \sum_{a>b}^{\text{virt}} t_{ij}^{ab} |HF\rangle_{ij}^{ab}. \quad (3.4)$$

Inserindo a Eq. 3.2 na Eq. 3.1, obtemos

$$\begin{aligned} e^T = & 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 \right) + \left(T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3 \right) \\ & + \left(T_4 + T_3T_1 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4 \right) + \dots \end{aligned} \quad (3.5)$$

Na expressão anterior, o primeiro termo gera o estado de referência $|HF\rangle$ e o segundo, todos os estados simplesmente substituídos. O primeiro termo entre parênteses gera todos os estados duplamente substituídos, que podem ser classificados como conexas (gerados pela atuação de T_2) ou desconexas (gerados pela atuação de T_1^2). O segundo parênteses gera todos os estados triplamente substituídos (os conexas em virtude da atuação de T_3 , e os desconexas como resultado da atuação dos produtos T_2T_1

e T_1^3), e assim por diante. Resumindo, todos os estados gerados pela atuação de um único operador são chamados conexos, ao passo que aqueles gerados pela atuação de um produto de operadores são chamados desconexos. Fisicamente, a atuação do operador T_4 corresponde a quatro elétrons interagindo simultaneamente, enquanto a atuação do termo T_2^2 corresponde a dois pares não interagentes de elétrons que interagem entre si. Pode-se ver isso pela Eq. 3.4, observando que a amplitude de *cluster* t_{ij}^{ab} correlaciona dois elétrons apenas. Assim, a atuação do termo T_2^2 sobre o estado de referência produz a correlação de dois pares de elétrons, o que é diferente de atuar T_4 , vinculado a uma única amplitude de *cluster* (t_{ijkl}^{abcd}), que correlaciona quatro elétrons ao mesmo tempo.

Uma vez otimizada a geometria de equilíbrio e calculadas as frequências vibracionais, computamos analiticamente as contribuições eletrônicas estáticas e dinâmicas para as (hiper)polarizabilidades do O_3 no nível CCSD, usando a teoria de resposta *coupled cluster* [11–13] implementada no programa DALTON [52]. Como as correções vibracionais foram calculadas na geometria otimizada CCSD, usando frequências vibracionais e coordenadas normais calculadas nesse nível, esperamos que haja uma imprecisão para essas correções, por causa da imprecisão na própria geometria.

Com o propósito de estimar as contribuições das substituições triplas conexas nos cálculos das (hiper)polarizabilidades, realizamos cálculos campo finito para essas propriedades no limite estático através da aproximação CCSD(T), já que o programa DALTON não faz cálculos baseados em teoria de resposta nesse nível. Deve-se dizer que, em adição à correção perturbativa dessas substituições, nossos cálculos campo finito CCSD(T) também incluem contribuições de relaxação orbital que não estão inclusos nos cálculos analíticos CCSD. A fim de separar esses dois efeitos, realizamos três cálculos campo finito: um cálculo CCSD com orbital não relaxado (onde os campos são inclusos apenas no cálculo *coupled cluster*), um cálculo CCSD com orbital relaxado (onde os campos são inclusos no Hamiltoniano, e, portanto, desde o cálculo Hartree-Fock) e um cálculo CCSD(T) com orbital relaxado. Todos os cálculos foram realizados na geometria experimental e os resultados são mostrados na Tabela 3.2. O objetivo do cálculo campo finito CCSD com orbital não relaxado é checar a performance do procedimento numérico. O excelente acordo observado na Tabela 3.2 entre os resultados deste cálculo e aqueles obtidos pelo método analítico (teoria de resposta) indica a eficiência

do procedimento.

Comparando os resultados campo finito CCSD com orbital relaxado e não relaxado, podemos estimar os efeitos da relaxação orbital. Para as componentes da polarizabilidade linear, são observadas reduções variando de 14% a 19%, e uma redução de 15% para a polarizabilidade média. Observamos decréscimos em torno de 50% para as componentes β_{xxz} e β_{zzz} da primeira hiperpolarizabilidade e para a média isotrópica $\bar{\beta}$. Notamos também mudanças significativas para as componentes da segunda hiperpolarizabilidade. A inclusão da relaxação orbital aumenta a componente γ_{xxx} em aproximadamente 60% e para as outras componentes nota-se uma diminuição que varia cerca de 30% a 60%. A média isotrópica $\bar{\gamma}$ é reduzida em 23%.

As contribuições das substituições triplas conexas são obtidas através das comparações entre os resultados CCSD e CCSD(T) com orbital relaxado. Pode-se ver que as modificações nas componentes da polarizabilidade linear são muito pequenas. A componente β_{xxz} da primeira hiperpolarizabilidade praticamente dobra, enquanto a componente β_{zzz} aumenta em apenas 3%, levando a um crescimento de 40% no valor de $\bar{\beta}$. Em relação à segunda hiperpolarizabilidade, nota-se que a componente γ_{xxx} é multiplicada por um fator de 3, ao passo que as componentes γ_{xxy} e γ_{xxz} aumentam em torno de 15%. As outras componentes apresentam modificações irrelevantes. Juntas, essas variações aproximadamente dobram o valor de $\bar{\gamma}$.

As grandes contribuições das substituições triplas obtidas para as hiperpolarizabilidades do O_3 parecem estar relacionadas com a natureza multirreferencial desta molécula. Como a segunda configuração mais importante é uma substituição dupla da configuração principal [73], substituições simples dela que são relevantes correspondem a substituições triplas da configuração principal. Espera-se que as substituições duplas da segunda configuração, que representam, portanto, substituições quádruplas da configuração principal, sejam importantes também [74]. Confrontando os resultados analíticos CCSD e numéricos CCSD(T), vemos que os efeitos combinados de relaxação orbital e inclusão das substituições triplas conexas acarretam reduções de 13% e 37% nos valores de $\bar{\alpha}$ e $\bar{\beta}$, e um aumento de 44% no valor de $\bar{\gamma}$. Estas mesmas propriedades foram calculadas por Maroulis [76] através do esquema campo finito no nível CCSD(T), usando o conjunto de funções base [7s5p4d2f] (168

funções), desenvolvido por ele. Uma comparação entre os nossos resultados e os dele mostra que os nossos valores para $\bar{\alpha}$ e $\bar{\beta}$ são 11% e 20% menores, enquanto nosso $\bar{\gamma}$ é 3% maior.

Tabela 3.2: (Hiper)polarizabilidades da molécula de ozônio (em unidades atômicas) calculadas no nível CCSD através da teoria de resposta *coupled cluster* e nos níveis CCSD e CCSD(T) através do método de campo finito. Todos os cálculos foram feitos na geometria experimental ($R = 1,272 \text{ \AA}$ e $\theta = 116,8^\circ$) com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ. As siglas OR e ONR significam orbital relaxado e orbital não relaxado, respectivamente.

	Analítico	Campo Finito		
	CCSD ONR	CCSD ONR	CCSD OR	CCSD(T) OR
α_{xx}	33,21	33,21	28,51	29,73
α_{yy}	11,87	11,87	10,15	10,12
α_{zz}	14,22	14,22	11,56	11,50
$\bar{\alpha}$	19,77	19,77	16,74	17,12
β_{xxz}	9,47	9,47	4,38	9,22
β_{yyz}	3,54	3,54	0,68	0,88
β_{zzz}	16,62	16,61	8,32	8,59
$\bar{\beta}$	17,78	17,77	8,03	11,21
γ_{xxx}	1737	1734	2798	8756
γ_{xyy}	1016	1015	692	794
γ_{xzz}	875	874	615	721
γ_{yyy}	1020	1017	538	539
γ_{yzz}	482	482	227	224
γ_{zzz}	1876	1876	783	778
$\bar{\gamma}$	1876	1874	1437	2710

A Tabela 3.3 mostra os resultados para as contribuições eletrônicas de $\bar{\alpha}$, $\bar{\beta}$ e $\bar{\gamma}$ calculadas no limite estático e para as frequências 0,0239, 0,0428 e 0,0656 hartree, que são frequências de *laser* correntemente usadas em experimentos. É muito comum em trabalhos na literatura desta área se referir a frequências em unidades de energia, principalmente em hartree. Na verdade, o que está quotado na Tabela 3.3 é $\hbar\omega$, e não ω simplesmente. Para que o leitor possa se situar melhor, os limites da região visível, $\lambda = 700 \text{ nm}$ e $\lambda = 350 \text{ nm}$, correspondem a $\omega = 0,065$ e $\omega = 0,130$ hartree. Os resultados estáticos e dinâmicos CCSD foram obtidos analiticamente através da teoria de resposta *coupled cluster* [11–13] tanto na geometria experimental quanto na geometria otimizada, enquanto os resultados estáticos CCSD(T) foram obtidos por meio do esquema campo finito apenas na geometria experimental. Os valores dinâmicos CCSD(T) são estimados baseando-se no esquema de correção multiplicativa [77–81] a partir dos resultados dinâmicos CCSD e estáticos CCSD(T).

Cada componente de α , β ou γ (denotada por p) foi calculada como

$$p^{\text{CCSD(T)}}(\omega) = \frac{p^{\text{CCSD(T)}(0)}}{p^{\text{CCSD}(0)}} p^{\text{CCSD}}(\omega), \quad (3.6)$$

e subsequentemente usada para calcular os valores dinâmicos de $\bar{\alpha}$, $\bar{\beta}$ e $\bar{\gamma}$ listados na Tabela 3.3. Cabe ressaltar agora que os resultados relatados para $\bar{\beta}$ nas quatro primeiras seções (que tratam do ozônio

Tabela 3.3: Contribuições eletrônicas para as (hiper)polarizabilidades da molécula de ozônio (em unidades atômicas) calculadas com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ. Os valores CCSD foram obtidos analiticamente para as geometrias otimizada e experimental, enquanto que os valores CCSD(T) foram estimados na geometria experimental através do esquema de correção multiplicativa.

		ω	CCSD	CCSD	CCSD(T)	
			Geom. Ot.	Geom. Exp.	Geom. Exp.	
α		0	19,33	19,77	17,12	
		0,0239	19,40	19,85	17,19	
		0,0428	19,56	20,03	17,35	
		0,0656	19,91	20,41	17,69	
β	Estático	0	16,51	17,78	11,21	
		SHG	0,0239	17,32	18,74	11,97
			0,0428	19,92	17,27	14,15
			0,0656	24,94	28,50	20,14
	Kerr	0,0239	16,71	18,01	11,37	
		0,0428	17,17	18,54	11,74	
		0,0656	18,17	19,69	12,50	
γ	Estático	0	1857	1876	2710	
		THG	0,0239	1959	1980	2786
			0,0428	2211	2151	2788
			0,0656	2641	18626	449600
	dc-SHG	0,0239	1906	1926	2751	
		0,0428	2046	1824	2807	
		0,0656	2281	2305	2853	
	IDRI	0,0239	1889	1909	2738	
		0,0428	1970	1966	2792	
		0,0656	2138	2163	2942	
	dc-K	0,0239	1872	1892	2724	
		0,0428	1907	1927	2751	
		0,0656	1978	1996	2797	

e do dióxido de enxofre, separadamente) abrangem os processos SHG e Kerr, ao passo que, na última seção, são apresentados os valores para $\bar{\beta}$ SHG e dc-P junto com os resultados variacionais.

Comparando os resultados CCSD, vemos que, em geral, os valores obtidos para a polarizabilidade média na geometria experimental são entre 2% e 3% maiores que aqueles obtidos na geometria

otimizada. Com respeito à primeira hiperpolarizabilidade, pode-se ver que o resultado estático obtido para $\bar{\beta}$ na geometria experimental é 8% maior que o correspondente valor calculado na geometria otimizada. Observamos diferenças relativas similares também para o efeito Kerr para todas as frequências listadas na Tabela 3.3 e para o efeito SHG em $\omega = 0,0239$ hartree. Este padrão não é observado para SHG em $\omega = 0,0428$ e $\omega = 0,0656$ hartree porque, para essas frequências, 2ω é maior que as duas energias eletrônicas de excitação mais baixas (0,0839 e 0,0851 hartree), calculadas no nível CCSD na geometria experimental, através da teoria de resposta, implementada no programa DALTON [52]. Para $\omega = 0,0428$ hartree, a componente β_{xxz} tem um valor negativo quando calculado nessa geometria, o que provoca uma redução no valor de $\bar{\beta}$. Os resultados obtidos para $\bar{\gamma}$ na geometria experimental são cerca de 1% maiores que aqueles calculados na geometria otimizada para frequências menores que as frequências de ressonância. Isto exclui os valores dc-SHG e THG em $\omega = 0,0428$ e $\omega = 0,0656$ hartree. O surpreendente valor THG na geometria experimental para $\omega = 0,0656$ hartree é consequência da proximidade entre 3ω e a terceira energia eletrônica de excitação, calculada como 0,1966 hartree. Apesar das modificações causadas pela relaxação orbital e pelas substituições triplas conexas serem relevantes em geral, espera-se que os resultados dinâmicos CCSD(T) apresentados na Tabela 3.3 para frequências menores que as frequências de ressonância sejam estimativas razoáveis, pois o efeito de dispersão (dependência com a frequência) em geral é menor nestes casos.

3.2 Correções vibracionais para o ozônio

As correções vibracionais para as (hiper)polarizabilidades da molécula de ozônio calculadas no nível CCSD na geometria otimizada são apresentadas nas Tabelas 3.4–3.6. Os cálculos dessas correções foram feitos através do método PT, tanto nessa seção quanto na seção 3.4. A Tabela 3.4 lista os resultados para a polarizabilidade. A partir desses resultados vemos que a correção zpva é dominada pelo termo $[]^{1,0}$ e o seu total representa aproximadamente 8% da contribuição eletrônica. A correção pv é similar à correção zpva no limite estático mas diminui rapidamente quando a frequência aumenta.

Os resultados para $\bar{\beta}$ são apresentados na Tabela 3.5. Para a primeira hiperpolarizabilidade, o termo mais importante da correção zpva é $[\]^{0,1}$, exceto para os valores SHG em $\omega = 0,0428$ e $\omega = 0,0656$ hartree. A correção zpva total cresce um pouco mais rápido que a contribuição eletrônica e

Tabela 3.4: Correções vibracionais para a polarizabilidade da molécula de ozônio (em unidades atômicas) calculadas no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ na geometria otimizada ($R = 1,249$ Å e $\theta = 117,7^\circ$).

ω	zpva		pv
	$[\]^{1,0}$	$[\]^{0,1}$	$[\mu^2]^{0,0}$
0	1,43	0,03	1,41
0,0239	1,45	0,03	-0,08
0,0428	1,51	0,03	-0,02
0,0656	1,63	0,03	-0,01
∞			0,00

representa entre 3% e 5% dela para o efeito Kerr e para SHG em $\omega = 0,0239$ hartree. A correção pv é dominada pelo termo duplo-harmônico $[\mu\alpha]^{0,0}$, que representa aproximadamente 90% do respectivo valor eletrônico no limite estático. Este termo desaparece rapidamente à medida que ω aumenta para

Tabela 3.5: Correções vibracionais para a primeira hiperpolarizabilidade da molécula de ozônio (em unidades atômicas) calculadas no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ na geometria otimizada ($R = 1,249$ Å e $\theta = 117,7^\circ$).

	ω	zpva		pv		
		$[\]^{1,0}$	$[\]^{0,1}$	$[\mu\alpha]^{0,0}$	$[\mu^3]^{1,0}$	$[\mu^3]^{0,1}$
Estático	0	0,11	0,45	14,51	2,84	-0,83
SHG	0,0239	0,16	0,49	-0,80	0,01	0,00
	0,0428	2,89	0,85	-0,24	0,00	0,00
	0,0656	1,03	0,94	-0,10	0,00	0,00
	∞			0,00	0,00	0,00
Kerr	0,0239	0,13	0,47	16,88	-0,27	0,00
	0,0428	0,16	0,50	16,97	-0,08	0,00
	0,0656	0,27	0,57	16,99	-0,03	0,00
	∞			17,01	0,00	0,00

SHG, e converge para o valor 17,01 u.a. para o efeito Kerr, uma quantidade 17% maior que o valor estático.

A correção vibracional pura para a segunda hiperpolarizabilidade é mostrada na Tabela 3.6. A

correção zpva para esta propriedade não é listada nessa tabela porque é desprezível, exceto para frequências próximas das frequências de ressonância. Por exemplo, os valores dos termos $[\]^{1,0}$ e $[\]^{0,1}$ calculados no limite estático são -4 e 4 u.a., respectivamente, que correspondem a apenas 0,2% da contribuição eletrônica em valores absolutos. Pode-se ver da Tabela 3.6 que a correção pv total para $\bar{\gamma}$ no limite estático representa mais de 80% do respectivo valor eletrônico. Neste limite, as maiores contribuições surgem dos termos $[\mu\beta]^{0,0}$ e $[\mu^2\alpha]^{1,0}$, que são aproximadamente três vezes maiores que o termo $[\alpha^2]^{0,0}$. O termo $[\mu^2\alpha]^{0,1}$ é desprezível para todos os processos considerados e todos os termos são desprezíveis para o processo THG. Para dc-SHG, o único termo relevante é $[\mu\beta]^{0,0}$, que representa aproximadamente 8% da contribuição eletrônica para ω variando de 0,0239 a 0,0656 hartree. Este termo tende a 172 u.a. quando $\omega \rightarrow \infty$, que corresponde a exatamente 1/4 do valor estático, como pode ser visto da Eq. 2.116. Considerando uma componente qualquer do termo $[\mu\beta]^{0,0}$, nota-se que, para $\omega = 0$, há 24 combinações dos índices α , β , γ e δ , que levam a resultados iguais não nulos. Por outro lado, quando $\omega \rightarrow \infty$, apenas as permutações em que ω_3 aparece no denominador produzem resultados não nulos ($\omega_3 = 0$ no processo dc-SHG). Sendo 6 o número dessas permutações, o resultado para a soma dos termos da componente de $[\mu\beta]^{0,0}$ em questão, obtido para $\omega \rightarrow \infty$, é 1/4 do resultado obtido quando $\omega = 0$. No caso do processo IDRI, o único termo que dá uma contribuição não desprezível é $[\alpha^2]^{0,0}$. É interessante observar que este termo tem magnitude similar ao termo $[\mu\beta]^{0,0}$ do processo dc-SHG e praticamente atinge o valor convergido de 145 u.a. para $\omega = 0,0239$ hartree. Observe-se que esta quantidade representa exatamente 2/3 do valor estático, como pode ser entendido da Eq. 2.115. Para isto vamos considerar uma componente qualquer do termo $[\alpha^2]^{0,0}$. Desta equação pode-se ver que existem 24 termos iguais não nulos quando $\omega = 0$. Entretanto, para $\omega \rightarrow \infty$, apenas as permutações para as quais a soma das duas frequências no denominador ($\omega_2 + \omega_3$) é nula fornecem resultados não nulos. Isto ocorre para 16 das 24 combinações possíveis, levando a um fator de 2/3. Considerando o processo dc-K, o termo que dá a maior contribuição é $[\mu\beta]^{0,0}$, apesar dos termos $[\alpha^2]^{0,0}$ e $[\mu^2\alpha]^{1,0}$ não serem desprezíveis. Estes três termos convergem para 343, 79 e 103 u.a., respectivamente, que representam 50%, 36% e 16% dos correspondentes valores estáticos. Para esse processo, a correção pv total corresponde a aproximadamente 1/4 da

contribuição eletrônica para as frequências listadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Correção vibracional pura para a segunda hiperpolarizabilidade da molécula de ozônio (em unidades atômicas) calculada no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ na geometria otimizada ($R = 1,249 \text{ \AA}$ e $\theta = 117,7^\circ$).

	ω	$[\alpha^2]^{0,0}$	$[\mu\beta]^{0,0}$	$[\mu^2\alpha]^{1,0}$	$[\mu^2\alpha]^{0,1}$
Estático	0	217	686	650	-6
THG	0,0239	-2	-33	1	0
	0,0428	-1	-10	0	0
	0,0656	0	-4	0	0
	∞	0	0	0	0
	dc-SHG	0,0239	-5	148	-13
dc-SHG	0,0428	-2	164	-4	0
	0,0656	-1	169	-2	0
	∞	0	172	0	0
	IDRI	0,0239	144	-43	0
IDRI	0,0428	145	-13	0	0
	0,0656	145	-5	0	0
	∞	145	0	0	0
	dc-K	0,0239	75	322	78
dc-K	0,0428	77	337	95	-3
	0,0656	78	340	100	-3
	∞	79	343	103	-3

Dois resultados experimentais foram relatados para $\bar{\alpha}$ no limite de frequência zero: 18,90 u.a. [82] e 19,33 u.a. [76]. Nossa melhor estimativa para essa propriedade, dada pela soma da contribuição eletrônica calculada no nível CCSD(T) na geometria experimental e a correção zpva calculada no nível CCSD na geometria otimizada, é 18,55 u.a.. Este valor é 2% e 4% menor que os resultados experimentais mencionados. Para fazer essa comparação, não somamos a correção pv porque ela cai bruscamente a zero a partir do valor estático, ao contrário da correção zpva, que cresce suavemente à medida que a frequência aumenta (o mesmo ocorre com a contribuição eletrônica). As medidas experimentais normalmente são realizadas em frequências onde a correção pv é nula, e o resultado estático é obtido como o limite da curva $\alpha(\omega)$ quando $\omega \rightarrow 0$. Portanto, o valor experimental de α estático obtido dessa forma não contém contribuição da correção pv. Uma vez que a correção zpva foi calculada na geometria otimizada e não inclui contribuições de substituições triplas conexas, espera-se que haja uma imprecisão para esta correção. Mesmo a contribuição eletrônica poderia ser modificada por meio de um tratamento não perturbativo das substituições triplas conexas ou pela inclusão

das substituições quádruplas conexas. Entretanto, as diferenças entre a nossa estimativa teórica e os resultados experimentais são da mesma ordem que a discrepância que existe entre os dois resultados experimentais citados anteriormente. Até onde sabemos, não há resultados experimentais na literatura para as hiperpolarizabilidades.

3.3 Contribuições eletrônicas para o dióxido de enxofre

O dióxido de enxofre (SO_2) é um poluente abundante na atmosfera terrestre, produzido pela queima de combustíveis fósseis, [83–85] erupções vulcânicas [86–88] e outras fontes. Várias investigações têm indicado que o clima da Terra pode ser notavelmente afetado pelo aumento do dióxido de enxofre na atmosfera [89, 90]. Apesar disso, essa molécula é essencial para a conservação de vinhos, graças às suas propriedades antioxidante e antibactericida [91]. Verificou-se também que o SO_2 é produzido endogenamente em tecidos cardiovasculares, possuindo efeitos reguladores sobre a estrutura e a função cardiovascular, incluindo a redução da pressão arterial [92]. Por sua importância, tem sido objeto de vários estudos, tanto teóricos quanto experimentais [93–98].

Nesta seção e na próxima, reportamos os resultados para as (hiper)polarizabilidades dinâmicas da molécula de dióxido de enxofre com inclusão de correções vibracionais. As contribuições eletrônicas foram calculadas analiticamente no nível CCSD e o efeito das substituições triplas conexas foi estimado através do esquema de correção multiplicativa.

Começamos nosso estudo analisando os efeitos do conjunto de funções base. As (hiper)polarizabilidades estáticas CCSD para a molécula de dióxido de enxofre foram calculadas na geometria experimental ($R = 1,43076 \text{ \AA}$ e $\theta = 119,3^\circ$) [99] usando quatro conjuntos de funções base: d-aug-cc-pVTZ (190 funções), t-aug-cc-pVTZ (238 funções), d-aug-cc-pVQZ (319 funções) e t-aug-cc-pVQZ (394 funções) [66, 67]. Para que não haja incoerência na descrição dos resultados, é importante informar que, por ocasião dos cálculos das propriedades elétricas do ozônio, havia uma limitação técnica que nos impediu de calcular os valores eletrônicos dessas propriedades com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVQZ e outros maiores. Resolvido esse problema, tivemos a oportunidade de

fazer um estudo de conjunto de funções base para a descrição das (hiper)polarizabilidades do SO₂ de maneira mais confortável. Os resultados, que se referem a um sistema cartesiano de coordenadas onde

Tabela 3.7: Contribuições eletrônicas para as (hiper)polarizabilidades da molécula de dióxido de enxofre (em unidades atômicas) calculadas no nível CCSD com os conjuntos de funções base d-aug-cc-pVTZ, t-aug-cc-pVTZ, d-aug-cc-pVQZ e t-aug-cc-pVQZ, na geometria experimental ($R = 1,43076 \text{ \AA}$ e $\theta = 119,33^\circ$).

	d-aug-cc-pVTZ	t-aug-cc-pVTZ	d-aug-cc-pVQZ	t-aug-cc-pVQZ
α_{xx}	19,82	19,82	19,74	19,74
α_{yy}	35,18	35,18	34,83	34,83
α_{zz}	23,21	23,22	23,07	23,07
$\bar{\alpha}$	26,07	26,06	25,88	25,88
$\Delta\alpha$	13,98	13,97	13,73	13,73
β_{xxz}	8,22	8,18	8,05	8,09
β_{yyz}	19,01	18,74	18,84	18,82
β_{zzz}	31,31	31,94	31,82	31,73
$\bar{\beta}$	35,13	35,31	35,22	35,18
γ_{xxx}	2324	2375	2267	2283
γ_{xyy}	1001	1007	953	952
γ_{xxz}	1046	1058	1010	1010
γ_{yyy}	3251	3263	3080	3080
γ_{yyz}	1291	1292	1229	1228
γ_{zzz}	4299	4320	4099	4098
$\bar{\gamma}$	3310	3334	3166	3168

a molécula está no plano yz, sendo z o eixo de simetria, são mostrados na Tabela 3.7. Uma vez que o conjunto de funções base d-aug-cc-pVQZ produz resultados praticamente idênticos aos do mais extenso, t-aug-cc-pVQZ, adotamos o primeiro para o cálculo das contribuições eletrônicas para as (hiper)polarizabilidades dinâmicas. Outra comparação mostra que d-aug-cc-pVTZ reproduz com boa precisão os resultados obtidos usando t-aug-cc-pVQZ. As diferenças são menores que 1% para α , 2% para β e 6% para γ . Portanto, adotamos o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ para o cálculo das correções vibracionais, que requerem mais esforço computacional. A fim de calcular estas correções, fizemos a otimização de geometria seguida por um cálculo de frequências vibracionais no nível CCSD usando este conjunto de funções base. O programa GAUSSIAN 03 foi empregado para este propósito [50]. Os parâmetros geométricos obtidos foram $R = 1,4415 \text{ \AA}$ e $\theta = 118,4^\circ$, que diferem dos valores experimentais [99] em $0,01 \text{ \AA}$ e $0,9^\circ$, respectivamente. As frequências vibracionais obtidas para os modos de flexão, estiramento simétrico e estiramento assimétrico foram $531, 1206$ e 1399 cm^{-1} ,

respectivamente. Estes valores são apenas 13, 55 e 37 cm^{-1} maiores que os dados experimentais, a saber: 517,7, 1151,4 e 1361,8 cm^{-1} [100].

A Tabela 3.8 mostra os resultados dinâmicos das contribuições eletrônicas das (hiper)polarizabilidades para cinco frequências diferentes: 0,0239, 0,0428, 0,0656, 0,0720 e 0,0886 hartree. Estas propriedades foram calculadas usando a teoria de resposta *coupled cluster* [11–13], implementada no

Tabela 3.8: Contribuições eletrônicas para as (hiper)polarizabilidades da molécula de dióxido de enxofre (em unidades atômicas) calculadas no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVQZ na geometria experimental ($R = 1,43076 \text{ \AA}$ e $\theta = 119,33^\circ$).

ω	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\beta}$		$\bar{\gamma}$			
			SHG	Kerr	THG	dc-SHG	IDRI	dc-K
0	25,88	13,73	35,22	35,22	3166	3166	3166	3166
0,0239	25,94	13,79	36,05	35,44	3362	3262	3229	3198
0,0428	26,09	13,92	38,07	35,90	3886	3490	3377	3269
0,0656	26,38	14,18	43,47	36,83	4968	4050	3706	3417
0,0720	26,49	14,28	46,72	37,89	5508	4333	3842	3470
0,0886	26,83	14,58	43,45	39,50	9989	4509	4375	3648

programa DALTON [52]. A fim de evitar quantidade excessiva de números, mostramos apenas os invariantes $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$, $\bar{\beta}$ e $\bar{\gamma}$. Os resultados obtidos para a polarizabilidade mostram que a dispersão é maior para a anisotropia que para o valor médio, o que ocorre porque α_{yy} tem uma taxa de crescimento maior com a frequência que as outras componentes da polarizabilidade. Por exemplo, em $\omega = 0,0720$ hartree, as dispersões para α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} correspondem a 2,1%, 2,8% e 1,9%, respectivamente, o que leva a dispersões de 2,4% para $\bar{\alpha}$ e 4% para $\Delta\alpha$. Para a primeira hiperpolarizabilidade, os resultados encontrados mostram que as dispersões para SHG são entre quatro e cinco vezes maiores que as correspondentes dispersões para o efeito Kerr, exceto em $\omega = 0,0886$ hartree. Os resultados para $\bar{\gamma}$ relatados na Tabela 3.8 mostram que a dispersão é maior para THG. Para esse processo, em $\omega = 0,0886$ hartree tem-se que 3ω é bem próximo da terceira frequência de transição eletrônica, calculada como 0,2420 hartree, justificando o notável valor de $\bar{\gamma}$ obtido nessa frequência. Considerando os outros processos, nota-se que, tomando como referência o efeito dc-K, a dispersão é 2 a 2,5 vezes maior para IDRI, e 3 a 3,9 vezes maior para dc-SHG.

As (hiper)polarizabilidades dinâmicas incluindo contribuições das substituições triplas conexas

podem ser estimadas através do esquema de correção multiplicativa [77, 78], a partir dos resultados estáticos e dinâmicos CCSD e dos valores estáticos CCSD(T). A fim de examinar a validade desta aproximação para o SO₂, calculamos algumas propriedades selecionadas no nível CC2 [103] em $\omega = 0$ e $\omega = 0,0656$ hartree, e empregamos a Eq. 3.6 substituindo CCSD(T) por CCSD, e CCSD por CC2, para calcular as propriedades dinâmicas no nível CCSD. Para riqueza de informação, acres-

Tabela 3.9: Contribuições eletrônicas para as (hiper)polarizabilidades da molécula de dióxido de enxofre (em unidades atômicas) calculadas nos níveis CC2 e CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVQZ na geometria experimental ($R = 1,43076$ Å e $\theta = 119,33^\circ$). CCSD^{CM} significa valores dinâmicos estimados no nível CCSD através do esquema de correção multiplicativa usando os valores estáticos e dinâmicos no nível CC2.

	Estático		$\omega = 0,0656$ hartree		
	CC2	CCSD	CC2	CCSD	CCSD ^{CM}
α_{xx}	20,67	19,74	21,04	20,08	20,09
α_{yy}	37,90	34,83	38,89	35,64	35,74
α_{zz}	25,02	23,07	25,46	23,42	23,48
			SHG		
β_{xxz}	10,03	8,05	17,35	12,88	13,92
β_{yyz}	22,55	18,84	29,63	24,57	24,76
β_{zzz}	42,99	31,82	51,64	37,18	38,22
			dc-K		
γ_{xxx}	2925	2267	3199	2453	2479
γ_{xyy}	1329	953	1451	1025	1040
γ_{xxz}	1375	1010	1515	1099	1113
γ_{yyy}	4562	3080	4944	3284	3338
γ_{yyz}	1805	1229	1975	1324	1345
γ_{zzz}	5736	4099	6291	4445	4496
			dc-SHG		
γ_{xxx}	2925	2267	4012	3001	3109
γ_{xyy}	1329	953	1746	1201	1252
γ_{xxz}	1375	1010	1969	1386	1446
γ_{yyy}	4562	3080	5852	3746	3951
γ_{yyz}	1805	1229	2362	1550	1608
γ_{zzz}	5736	4099	7684	5294	5491

centamos que, em uma hierarquia de modelos CC, o método CC2 está entre o CCS e o CCSD (por hierarquia entenda-se que a precisão nas energias e propriedades elétricas calculadas aumenta para cada nível). Uma vez que possuímos os valores dinâmicos analíticos no nível CCSD, a precisão da aproximação pode ser verificada. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.9. Considerando as componentes da polarizabilidade, pode-se ver que as diferenças entre os valores dinâmicos CCSD e

CCSD^{CM} (o subscrito CM indica valores calculados por meio da correção multiplicativa) são menores que 0,3%, o que certifica a boa performance da aproximação para esta propriedade. Para a primeira hiperpolarizabilidade SHG, as diferenças são 8%, 0,8% e 3%, respectivamente, para β_{xxz} , β_{yyz} e β_{zzz} . Estes desvios são pequenos quando comparados com as diferenças entre os valores dinâmicos CCSD e CC2 (35%, 21% e 39%) ou as diferenças entre os valores estáticos e dinâmicos no nível CCSD (37%, 23% e 14%). Este padrão se mantém para a segunda hiperpolarizabilidade. Para dc-K, as divergências entre os valores CCSD e CCSD^{CM} variam de 1,0% a 1,7%, enquanto as diferenças entre os valores dinâmicos CCSD e CC2 estão na escala de 30% a 51%, e as diferenças entre os valores estáticos e dinâmicos no nível CCSD estão na escala de 6,2% a 8,1%. Os desvios entre CCSD e CCSD^{CM} são maiores para dc-SHG (3,6% a 5,5%), o que é uma consequência da maior dispersão para esse processo. Não obstante, esses desvios são muito menores que as diferenças entre os valores dinâmicos CCSD e CC2 (34% a 56%) ou as diferenças entre os valores estáticos e dinâmicos no nível CCSD (18% a 27%). A conclusão é que é preferível usar o esquema de correção multiplicativa para calcular

Tabela 3.10: Contribuições eletrônicas para as (hiper)polarizabilidades da molécula de dióxido de enxofre (em unidades atômicas) estimadas no nível CCSD(T), na geometria experimental ($R = 1,43076 \text{ \AA}$ e $\theta = 119,33^\circ$), através do esquema de correção multiplicativa usando valores dinâmicos CCSD obtidos com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVQZ e valores estáticos CCSD e CCSD(T) [104] obtidos com o conjunto de funções base A3.

ω	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\beta}$		$\bar{\gamma}$			
			SHG	Kerr	THG	dc-SHG	IDRI	dc-K
0	26,26	13,69	34,82	34,82	3534	3534	3534	3534
0,0239	26,33	13,75	35,63	35,03	3752	3640	3604	3568
0,0428	26,47	13,88	37,61	35,49	4336	3895	3768	3647
0,0656	26,77	14,15	42,94	36,41	5543	4518	4136	3811
0,0720	26,88	14,24	46,23	36,74	6143	4834	4287	3873
0,0886	27,23	14,54	41,77	37,72	11155	5035	4880	4070

as (hiper)polarizabilidades dinâmicas do SO₂ no nível CCSD a não incluir os efeitos de dispersão ou mesmo permanecer no nível CC2. Baseados nesta conclusão, estimamos as (hiper)polarizabilidades desta molécula no nível CCSD(T) através do esquema de correção multiplicativa usando os valores estáticos CCSD e CCSD(T) obtidos por Xenides e Maroulis [104] com o conjunto de funções base A3 (por meio do método de campo finito) e os valores dinâmicos CCSD deste trabalho obtidos com

o conjunto de funções base d-aug-cc-pVQZ. Os resultados são apresentados na Tabela 3.10. Como observado para os valores estáticos de Xenides e Maroulis [104], os valores CCSD(T) de $\bar{\alpha}$ e $\bar{\gamma}$ apresentados na Tabela 3.10 são 1,5% e 12% maiores que os correspondentes resultados CCSD da Tabela 3.8, enquanto para $\bar{\beta}$ os valores CCSD(T) são aproximadamente 1% menores que os respectivos valores CCSD.

3.4 Correções vibracionais para o dióxido de enxofre

A correção vibracional pura para as hiperpolarizabilidades dinâmicas da molécula de dióxido de enxofre calculada na geometria otimizada, no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ, é apresentada nas Tabelas 3.11 e 3.12. As correções zpva não são mostradas pelo fato de serem muito pequenas para todas as propriedades consideradas. Por exemplo, os valores estáticos dos termos $[\]^{1,0}$ e $[\]^{0,1}$ para a polarizabilidade são 0,06 e 0,12 u.a., respectivamente, levando a uma correção zpva total de 0,18 u.a.. Para $\bar{\beta}$ e $\bar{\gamma}$, os valores totais da correção zpva estática são 0,22 e 31 u.a., respectivamente. Note que estas correções representam menos de 1% dos correspondentes valores eletrônicos obtidos no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVQZ. A correção vibracional pura para a polarizabilidade também tem pequena relevância. O valor desta correção é 2,17 u.a. em $\omega = 0$ e tende para zero rapidamente quando a frequência aumenta. Por exemplo, em $\omega = 0,0239$ hartree, o valor encontrado foi de apenas $-0,10$ u.a..

Os resultados mostrados na Tabela 3.11 para o termo $[\mu\alpha]^{0,0}$ da correção pv para a primeira hiperpolarizabilidade mostram que seu valor estático é 60% maior que a correspondente contribuição eletrônica. A importância deste termo diminui rapidamente com o aumento de ω para SHG, mas não para Kerr. Para este processo, o termo $[\mu\alpha]^{0,0}$ corresponde a aproximadamente 75% da contrapartida eletrônica nas frequências listadas. Como os termos $[\mu^3]^{1,0}$ e $[\mu^3]^{0,1}$ são desprezíveis nas frequências não nulas, eles não são mostrados na Tabela 3.11. Mesmo em $\omega = 0$ seus valores são pequenos: $-3,52$ e $-3,41$ u.a., respectivamente.

Em relação à segunda hiperpolarizabilidade, observa-se que a correção pv é relevante para IDRI e

dc-K, além do limite estático. Para dc-SHG, o termo $[\mu\beta]^{0,0}$ da correção pv converge para -37 u.a., que representa em torno de 1% da contribuição eletrônica em magnitude, enquanto o termo $[\alpha^2]^{0,0}$

Tabela 3.11: Correção vibracional pura para o termo $[\mu\alpha]^{0,0}$ da primeira hiperpolarizabilidade da molécula de dióxido de enxofre (em unidades atômicas) calculada no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ na geometria otimizada ($R = 1,4415$ Å e $\theta = 118,37^\circ$).

ω	SHG	Kerr
	$[\mu\alpha]^{0,0}$	$[\mu\alpha]^{0,0}$
0	56,59	56,59
0,0239	-2,30	27,28
0,0428	-0,69	28,63
0,0656	-0,29	28,96
0,0720	0,24	29,01
0,0886	0,16	29,07
∞	0,00	29,21

converge para zero. Os resultados para THG não são mostrados porque são muito pequenos para todas as frequências não nulas listadas na Tabela 3.12. No caso do processo IDRI, o termo $[\mu\beta]^{0,0}$ é irrelevante enquanto o termo $[\alpha^2]^{0,0}$ converge para 585 u.a., que corresponde a 2/3 do seu valor estático, como foi explicado na seção 3.2. Apesar deste valor ser praticamente alcançado para $\omega = 0,0239$ hartree, a importância relativa do termo $[\alpha^2]^{0,0}$ diminui de 18% para 13% quando ω varia de 0,0239 para 0,0886 hartree porque a contribuição eletrônica aumenta nesta faixa de frequência. Para o efeito dc-K, o termo mais relevante é $[\alpha^2]^{0,0}$, que representa entre 7% e 8% da contrapartida eletrônica. Incluindo também as contribuições dos termos $[\mu\beta]^{0,0}$ e $[\mu^2\alpha]^{1,0}$, encontramos uma contribuição pv total que representa em torno de 6% da contribuição eletrônica. O termo anarmônico $[\mu^2\alpha]^{1,0}$ não é mostrado para os outros processos por ser muito pequeno, enquanto o termo $[\mu^2\alpha]^{0,1}$ se mostrou desprezível para todos os processos.

Comparando-se os valores apresentados nas Tabelas 3.11 e 3.12 e os correspondentes resultados reportados para a molécula de ozônio, observa-se alguns contrastes, pois apesar do SO_2 ser isoeletrônico ao O_3 , há importantes diferenças entre as duas moléculas. Como o enxofre é menos eletronegativo que o oxigênio, a transferência de carga do centro para os átomos das extremidades é maior no dióxido de enxofre que no ozônio, e o primeiro não tem o caráter multirreferencial apresen-

tado pelo último [105]. Vale a pena notar, por exemplo, que o termo $[\mu\beta]^{0,0}$ da correção pv para $\bar{\gamma}$ é negativo para o SO₂ e positivo para o O₃. Isto ocorre porque, no O₃, tanto $\vec{\mu}$ quanto $\vec{\beta}$ têm o mesmo

Tabela 3.12: Correção vibracional pura para a segunda hiperpolarizabilidade da molécula de dióxido de enxofre (em unidades atômicas) calculada no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ na geometria otimizada ($R = 1,4415 \text{ \AA}$ e $\theta = 118,37^\circ$).

ω	dc-SHG		IDRI		dc-K		
	$[\alpha^2]^{0,0}$	$[\mu\beta]^{0,0}$	$[\alpha^2]^{0,0}$	$[\mu\beta]^{0,0}$	$[\alpha^2]^{0,0}$	$[\mu\beta]^{0,0}$	$[\mu^2\alpha]^{1,0}$
0	878	-149	878	-149	878	-149	203
0,0239	-34	-40	582	-5	233	-77	21
0,0428	-10	-38	584	-1	255	-75	22
0,0656	-4	-37	585	-1	261	-75	23
0,0720	-4	-37	585	-1	262	-75	23
0,0886	-2	-37	585	0	263	-74	23
∞	0	-37	585	0	265	-74	23

sentido: eles apontam do ponto médio entre os átomos das extremidades para o átomo central. Por sua vez, no SO₂, $\vec{\mu}$ aponta do ponto médio entre os átomos de oxigênio para o átomo de enxofre, enquanto $\vec{\beta}$ aponta no sentido oposto.

Outro fato digno de nota é que o valor estático do termo $[\mu\alpha]^{0,0}$ da correção pv para $\bar{\beta}$ é muito maior para o SO₂. Isto acontece principalmente por duas razões. Primeiro, a magnitude do momento de dipolo cresce significativamente no SO₂ quando a ligação S–O aumenta, enquanto no O₃ o momento de dipolo diminui levemente quando a ligação O–O aumenta a partir do valor de equilíbrio. Portanto, as derivadas de μ_z em relação ao modo de estiramento simétrico têm sinais opostos nestas duas moléculas. Por outro lado, as derivadas de α_{zz} e α_{yy} em relação a este modo (que são relativamente grandes) têm o mesmo sinal que a derivada de μ_z para o SO₂ e sinal oposto para o O₃. Como consequência, grandes contribuições positivas das componentes β_{yyz} e β_{zzz} para $\bar{\beta}$ são obtidas para o dióxido de enxofre enquanto pequenas contribuições negativas são obtidas para o ozônio. A segunda razão é que as derivadas de α_{zz} em relação ao modo de flexão é aproximadamente 20 vezes maior para o SO₂ que para o O₃, o que produz uma contribuição muito grande de β_{zzz} para $\bar{\beta}$ no dióxido de enxofre.

Observa-se também que o termo $[\mu\alpha]^{0,0}$ da correção pv para o efeito Kerr diminui cerca de 50%

no caso do SO_2 e tem um leve aumento no caso do O_3 quando a frequência varia de zero a infinito. Uma explicação é dada a seguir. Para o O_3 , a contribuição dominante vem das permutações de β_{yyz} em virtude das derivadas relativamente grandes de μ_y e α_{yz} em relação ao modo de estiramento assimétrico (mea). Uma inspeção da Eq. 2.112 mostra que há 6 combinações envolvendo os índices α , β e γ . Para β_{yyz} , apenas 4 desses 6 termos não são nulos (já que $\partial\mu_z/\partial Q_{\text{mea}} = 0$) e em todos esses 4 termos, aparecerá uma frequência ω no denominador. Assim, quando $\omega \rightarrow \infty$, β_{yyz} se anula. Em relação a β_{yzy} , dos 4 termos que sobram das 6 permutações, em 2 deles aparecerá uma frequência nula no denominador. Portanto, quando $\omega \rightarrow \infty$ esses 2 termos permanecem, o que faz com que β_{yzy} se reduza para um fator de 1/2. De acordo a Eq. 1.39, em $\omega = 0$ temos 8 termos ao todo (12 do tipo $\beta_{\beta\alpha\beta}$ – 4 do tipo $\beta_{\beta\beta\alpha}$). Por outro lado, em $\omega \rightarrow \infty$ temos um total de 6 termos, todos do tipo $\beta_{\beta\alpha\beta}$. Isso resulta em uma redução para um fator de 3/4 no valor desta contribuição para $\bar{\beta}$ (de 19,38 u.a. em $\omega = 0$ para 14,53 u.a. quando $\omega \rightarrow \infty$). A segunda contribuição mais importante vem das permutações de β_{yyz} em razão das derivadas de μ_z e α_{yy} em relação ao modo de flexão (mf). Neste caso, para a componente β_{yzy} , apenas 2 termos (de um total de 6) não são nulos em $\omega = 0$, pois os 4 termos restantes incluem $\partial\mu_y/\partial Q_{\text{mf}}$, que é zero. Esses 2 termos contêm ω no denominador, e dessa forma se anulam quando $\omega \rightarrow \infty$. Consequentemente, a componente β_{yzy} também se anula. Para β_{yyz} , também restam apenas 2 termos não nulos (lembrando que $\partial\mu_y/\partial Q_{\text{mf}} = 0$), que não contêm ω no denominador, e tornam β_{yyz} independente da frequência. Conforme a Eq. 1.39, em $\omega = 0$ temos então 6 termos do tipo $\beta_{\beta\alpha\beta}$ – 2 termos do tipo $\beta_{\beta\beta\alpha}$, um total de 4 termos. Já em $\omega \rightarrow \infty$, temos apenas 2 termos negativos do tipo $\beta_{\beta\beta\alpha}$. Assim, há uma redução na magnitude desta contribuição para um fator de 1/2, além de uma mudança de sinal, quando ω aumenta de zero para infinito (de –4,74 u.a. em $\omega = 0$ para 2,37 u.a. quando $\omega \rightarrow \infty$). Estas duas contribuições juntas explicam o leve aumento do termo $[\mu\alpha]^{0,0}$ da correção pv para o efeito Kerr na molécula de ozônio. Para o dióxido de enxofre, em adição às contribuições mencionadas acima devidas aos modos de flexão e de estiramento assimétrico, há contribuições relativamente grandes das componentes β_{zzz} e β_{yyz} por causa das derivadas de μ_z , α_{zz} e α_{yy} em relação ao modo de estiramento simétrico. Pode-se ver que 2/3 das permutações da Eq. 2.112 para β_{zzz} se anulam quando ω aumenta de 0 para infinito, pois em 4

das 6 permutações possíveis, aparece ω no denominador, de modo que este termo converge para $1/3$ do seu valor estático. A contribuição desta componente para $\bar{\beta}$ decresce de 12,28 u.a. em $\omega = 0$ para 4,09 u.a. quando $\omega \rightarrow \infty$. De modo análogo ao que foi feito anteriormente para a molécula de ozônio, a componente β_{yzy} se anula quando $\omega \rightarrow \infty$, enquanto β_{yyz} é independente da frequência, de modo que a contribuição das permutações de β_{yyz} para $\bar{\beta}$ quando ω tende a infinito é $-1/2$ da correspondente contribuição estática (12,28 u.a. em $\omega = 0$ e $-6,14$ u.a. quando $\omega \rightarrow \infty$). Apesar de haver outras parcelas significantes, as contribuições do modo de estiramento simétrico tornam clara a razão para a grande redução de $\bar{\beta}$ observada na Tabela 3.11 para o efeito Kerr.

Resultados experimentais para a polarizabilidade média e para a anisotropia da molécula de dióxido de enxofre em $\omega = 0,0886$ hartree foram reportados por Murphy [106]. Os valores de 26,56 e 14,20 u.a. são 1% e 2,6% menores que os nossos correspondentes valores CCSD de 26,83 e 14,58 u.a. mostrados na Tabela 3.8. Se a correção zpva for incluída, nosso valor para $\bar{\alpha}$ aumenta para 27,01 u.a., que é 1,7% maior que o resultado experimental. Outra comparação mostra que os valores CCSD(T) de 27,23 e 14,54 u.a., obtidos para $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ através do esquema de correção multiplicativa e mostrados na Tabela 3.10, são 2,5% e 2,4% maiores que a contrapartida experimental. Duas medidas independentes para a polarizabilidade realizadas no mesmo laboratório em $\omega = 0,0720$ hartree foram também reportadas [107, 108]. Os valores considerados mais precisos para $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ nesta frequência são 26,24 e 13,75 u.a., respectivamente. Essas quantidades são 1% e 3,7% menores que nossos valores CCSD de 26,49 e 14,28 u.a. mostrados na Tabela 3.8, e 2,4% e 3,4% menores que os correspondentes valores CCSD(T) da Tabela 3.10. Ao que sabemos, há apenas um trabalho que relata medidas para a primeira e para a segunda hiperpolarizabilidades do SO_2 [108]. Apesar disso, as estimativas (baseadas no efeito dc-Kerr) não são suficientes e precisas para permitir uma comparação com os valores teóricos apresentados neste trabalho.

3.5 Comparação entre os resultados dos métodos PT e variacional para as correções vibracionais do O_3 , SO_2 , N_2O e CO_2

Inicialmente, realizamos cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais para os

quatro sistemas estudados, no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ, através do programa GAUSSIAN 09 [51]. A Tabela 3.13 mostra os comprimentos de ligação, os ângulos e as frequências vibracionais calculadas. Os valores experimentais também são mostrados para comparação [68, 69, 99, 100, 109–111]. Pode-se ver dessa tabela, que as maiores discrepâncias ocorrem sempre para o ozônio, ao passo que o sistema mais bem comportado é o CO₂. O comprimento de ligação calculado para o O₃ é 2% menor em relação ao experimental, enquanto para os outros sistemas a variação foi menor que 1%. No caso do O₃ e do SO₂, a diferença percentual para os ângulos foi menor que 1%. Considerando o ozônio e o óxido nítrico, as frequências de vibração calculadas são 5% a 6%, 3% a 12% e 6% a 15% maiores que os valores experimentais para os modos de flexão, estiramento simétrico e estiramento assimétrico, respectivamente.

Tabela 3.13: Parâmetros geométricos (em Å e graus) e frequências vibracionais (em cm⁻¹) das moléculas triatômicas O₃, SO₂, N₂O e CO₂ calculadas no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ. Valores experimentais também são apresentados para comparação. Para o N₂O, o primeiro e o segundo números se referem às ligações N–N e N–O, respectivamente.

	Comprimento de ligação		Ângulo		Flexão		Estiramento simétrico		Estiramento assimétrico	
	CCSD	Expt.	CCSD	Expt.	CCSD	Expt.	CCSD	Expt.	CCSD	Expt.
O ₃	1,249	1,272 ^a	117,7	116,8 ^a	761	716 ^b	1273	1135 ^b	1255	1089 ^b
SO ₂	1,441	1,431 ^c	118,4	119,3 ^c	531	518 ^d	1206	1151 ^d	1399	1362 ^d
CO ₂	1,160	1,160 ^e			690	673 ^f	1386	1353 ^f	2415	2393 ^f
N ₂ O	1,119	1,127 ^g			617	589 ^g	1319	1285 ^g	2351	2224 ^g
	1,186	1,186 ^g								

^a Ref. [68], ^b Ref. [69], ^c Ref. [99], ^d Ref. [100], ^e Ref. [109], ^f Ref. [110], ^g Ref. [111].

Os resultados obtidos para as contribuições vibracionais da primeira e da segunda hiperpolarizabilidades das moléculas triatômicas O₃, SO₂, N₂O e CO₂, calculados através dos métodos PT e variacional (VAR), são mostrados nas Tabelas 3.14–3.20. As propriedades eletrônicas foram calculadas analiticamente por meio da teoria de resposta *coupled cluster* [11–13] no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ, através do programa DALTON [52]. Para o ozônio e o dióxido de enxofre, os resultados PT foram previamente publicados por nós [112, 113], mas são mostrados nas Tabelas 3.14, 3.15, 3.17 e 3.18 para facilitar a comparação com os resultados variacionais. Alguns

Tabela 3.14: Correção vibracional pura para a primeira hiperpolarizabilidade da molécula de ozônio calculada no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ (em unidades atômicas). O número à direita do colchete nos resultados variacionais indica o valor máximo da soma dos números quânticos de cada modo nas funções de onda de n modos.

	el	PT			VAR			
		$[\mu\alpha]^{0,0}$	$[\mu^3]^{1,0}$	$[\mu^3]^{0,1}$	$[\mu\alpha]3$	$[\mu\alpha]6$	$[\mu^3]3$	$[\mu^3]6$
Estática								
0	16,51	14,51	2,84	-0,83	12,88	12,94	0,90	0,71
SHG								
0,0005	16,51	14,60	2,92	-0,90	12,94	13,00	0,82	0,60
0,0010	16,51	14,72	3,16	-1,19	12,92	12,94	0,42	0,08
0,0100	16,64	-6,35	0,33	0,01	-6,32	-4,85	0,16	0,18
0,0239	17,32	-0,80	0,01	0	-0,59	-0,58	0,01	0,01
0,0428	19,92	-0,24	0	0	-0,18	-0,18	0	0
0,0656	24,94	-0,10	0	0	-0,08	-0,08	0	0
∞		0	0	0	0	0	0	0
dc-P								
0,0005	16,51	14,54	2,87	-0,85	12,90	12,96	0,87	0,68
0,0010	16,51	14,62	2,94	-0,93	12,95	13,01	0,79	0,56
0,0100	16,54	-0,99	-0,73	-0,11	-1,65	-0,16	-1,16	-2,73
0,0239	16,77	4,12	-0,12	0	3,77	3,80	-0,13	-0,13
0,0428	17,38	4,62	-0,04	0	4,13	4,15	-0,04	-0,04
0,0656	18,73	4,75	-0,02	0	4,22	4,25	-0,02	-0,02
∞		4,84	0	0	4,29	4,31	0	0

resultados anteriores também foram publicados para o dióxido de carbono e para o óxido nitroso, mas em outros níveis de correlação eletrônica [114, 115]. Nesta seção, focamos na comparação entre a metodologia VAR e o método PT.

Os resultados para a primeira hiperpolarizabilidade do O_3 , do SO_2 e do N_2O são apresentados nas Tabelas 3.14–3.16 para as frequências 0, 0,0005, 0,0010, 0,0100, 0,0239, 0,0428 e 0,0656 hartree, em adição ao limite $\omega \rightarrow \infty$. Os menores valores de frequências foram incluídos por causa dos termos anarmônicos, que desempenham um papel importante nesse caso, sendo desprezíveis em frequências mais altas. As tabelas supracitadas têm duas colunas associadas ao método VAR para cada termo. O número à direita do colchete nos resultados variacionais indica o valor máximo da soma dos números quânticos de cada modo nas funções de onda de n modos, que chamamos de lim na seção 2.6. Primeiramente, escolhemos $lim = 3$, de modo que a base de funções de n osciladores con-

Tabela 3.15: Correção vibracional pura para a primeira hiperpolarizabilidade da molécula de dióxido de enxofre calculada no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ (em unidades atômicas). O número à direita do colchete nos resultados variacionais indica o valor máximo da soma dos números quânticos de cada modo nas funções de onda de n modos.

	el	PT			VAR				
		$[\mu\alpha]^{0,0}$	$[\mu^3]^{1,0}$	$[\mu^3]^{0,1}$	$[\mu\alpha]3$	$[\mu\alpha]6$	$[\mu^3]3$	$[\mu^3]6$	
Estática									
0	35,95	56,59	-3,52	-0,43	56,58	56,58	-3,87	-3,88	
SHG									
0,0005	35,95	58,33	-3,48	-0,61	58,32	58,32	-4,06	-4,06	
0,0010	35,95	68,69	-1,86	-2,58	68,66	68,67	-4,79	-4,79	
0,0100	36,10	-18,53	-0,26	-0,01	-18,58	-18,58	-0,27	-0,27	
0,0239	36,81	-2,30	0	0	-2,30	-2,30	0	0	
0,0428	38,93	-0,69	0	0	-0,69	-0,69	0	0	
0,0656	44,82	-0,29	0	0	-0,29	-0,29	0	0	
∞		0	0	0	0	0	0	0	
dc-P									
0,0005	35,95	57,14	-3,51	-0,48	57,12	57,12	-3,93	-3,93	
0,0010	35,95	58,99	-3,44	-0,70	58,97	58,97	-4,12	-4,12	
0,0100	35,99	1,85	1,23	0,07	1,79	1,79	1,39	1,39	
0,0239	36,17	16,81	0,17	0	16,81	16,81	0,17	0,17	
0,0428	36,65	18,25	0,05	0	18,25	18,25	0,05	0,05	
0,0656	37,60	18,61	0,02	0	18,60	18,60	0,02	0,02	
∞		18,86	0	0	18,86	18,86	0	0	

tenha todas as funções vibracionais inclusas no método PT até primeira ordem geral de perturbação, o que permite uma comparação mais apropriada entre as metodologias PT e VAR. Por outro lado, $lim = 6$ assegura a convergência dos resultados variacionais para todos os termos. Pode-se ver que, em relação ao termo $[\mu\alpha]^{0,0}$, os resultados VAR são praticamente idênticos aos respectivos PT para o SO₂, mas o mesmo não ocorre para o O₃ e o N₂O. Entretanto, a discrepância nesses casos é pequena, de modo que $[\mu\alpha]3$ não difere de $[\mu\alpha]^{0,0}$ em mais de 12% para as duas primeiras frequências. Considerando valores estáticos, o resultado VAR é aproximadamente 10% menor (maior) que o PT para o O₃ (N₂O). Para os três sistemas, $[\mu\alpha]3$ é praticamente convergido, e isso acontece em todas as frequências. É interessante notar que, em relação ao efeito dc-P, para todas as moléculas o valor de $[\mu\alpha]^{0,0}$ no limite $\omega \rightarrow \infty$ é exatamente 1/3 do correspondente valor estático. Para entender porque isso ocorre, consideremos uma componente qualquer do termo $[\mu\alpha]^{0,0}$. De acordo com Eq. 2.112, há

Tabela 3.16: Correção vibracional pura para a primeira hiperpolarizabilidade da molécula de óxido nítrico calculada no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ (em unidades atômicas). O número à direita do colchete nos resultados variacionais indica o valor máximo da soma dos números quânticos de cada modo nas funções de onda de n modos.

	el	PT			VAR			
		$[\mu\alpha]^{0,0}$	$[\mu^3]^{1,0}$	$[\mu^3]^{0,1}$	$[\mu\alpha]_3$	$[\mu\alpha]_6$	$[\mu^3]_3$	$[\mu^3]_6$
Estática								
0	45,12	18,52	-11,42	5,78	20,28	20,78	4,31	6,25
SHG								
0,0005	45,13	18,97	-11,40	6,04	20,79	21,32	4,86	6,90
0,0010	45,13	20,36	-10,59	6,92	22,41	23,01	7,33	9,77
0,0100	45,27	-138,72	-16,32	77,67	-208,78	-250,83	120,28	243,16
0,0239	45,97	2,26	-0,13	0,01	2,17	2,18	-0,11	-0,13
0,0428	47,92	0,54	-0,01	0	0,52	0,52	-0,01	-0,01
0,0656	52,18	0,22	0	0	0,21	0,21	0	0
∞		0	0	0	0	0	0	0
dc-P								
0,0005	45,12	18,67	-11,42	5,87	20,45	20,96	4,49	6,45
0,0010	45,13	19,12	-11,38	6,13	20,97	21,50	5,06	7,14
0,0100	45,18	-134,33	-46,99	-144,42	-203,65	-245,41	-161,03	-133,07
0,0239	45,42	8,24	1,18	-0,06	8,75	8,92	0,94	1,55
0,0428	46,09	6,66	0,34	0	7,23	7,40	0,37	0,38
0,0656	47,45	6,37	0,14	0	6,95	7,11	0,15	0,15
∞		6,17	0	0	6,76	6,93	0	0

6 permutações dos índices α , β e γ , que levam a resultados iguais em $\omega = 0$. Já para $\omega \rightarrow \infty$, apenas as combinações para as quais tem-se ω_2 no denominador produzem resultados não nulos (lembre-se de que $\omega_2 = 0$ no processo dc-P). Essas combinações são em número de duas, o que corresponde a 1/3 do total de 6 termos em $\omega = 0$, concluindo, então, nossa explicação. Em relação ao termo $[\mu^3]$, é conveniente inicialmente tecer o seguinte comentário: no método PT ele surge de duas contribuições — uma obtida dentro da aproximação de modo normal independente, $[\mu^3]^{1,0}$, e outra que compreende as modificações nas energias vibracionais e funções de onda, que surgem pela inclusão dos termos anarmônicos no potencial, $[\mu^3]^{0,1}$. Por outro lado, na metodologia variacional usada aqui, essas duas contribuições são consideradas de uma só vez. Para o SO_2 , $[\mu^3]^{1,0}$ e $[\mu^3]^{0,1}$ são negativos nas frequências mais baixas e a contribuição total desse termo tem aproximadamente a mesma magnitude do respectivo resultado VAR. Além disso, quando $lim = 3$ o valor de $[\mu^3]$ é praticamente convergido.

Este é o sistema que se mostrou mais bem comportado no que diz respeito a β . Para o O_3 e o N_2O , $[\mu^3]^{1,0}$ e $[\mu^3]^{0,1}$ têm sinais opostos e, no caso do N_2O , a soma desses termos tem sinal oposto ao de $[\mu^3]$ VAR. No limite estático, em relação ao ozônio, $[\mu^3]$ PT é 123% maior que $[\mu^3]$ VAR quando $lim = 3$, e 183% maior quando $lim = 6$. Já para o óxido nitroso, essas mesmas diferenças são, em módulo, 31% maior ($lim = 3$) e 10% menor ($lim = 6$). Ainda no limite estático, observa-se que $[\mu^3]_3$ é aproximadamente 30% maior que $[\mu^3]_6$ para o O_3 e 30% menor para o N_2O . O fato de $[\mu^3]$ exigir um conjunto de funções de n osciladores maior que $[\mu\alpha]$ é esperado, pois esse termo tem uma parte anarmônica no potencial. Uma observação importante em relação aos grandes valores de β para o óxido nitroso em $\omega = 0,0100$ hartree, é que essa frequência é próxima da frequência do modo de estiramento simétrico. De modo geral, apesar do termo $[\mu^3]$ oferecer uma contribuição pequena para a correção vibracional total, a discussão que fazemos a seu respeito se justifica pelo fato de que o foco dessa seção é estudar o desempenho dos métodos para cada termo.

A segunda hiperpolarizabilidade dos quatro sistemas é apresentada nas Tabelas 3.17–3.20. Novamente aqui, para o método variacional reportamos os resultados relativos a dois valores de lim , 3 e 6. A partir da Tabela 3.17, vemos que, para o O_3 , $[\alpha^2]_3$ é em torno de 15 vezes maior que o resultado PT correlato, em todas as frequências no processo IDRI. Para dc-K, esse fator cai para cerca de 10 nas frequências mais altas. Essa diferença notável ocorre devido à inclusão dos termos em segunda ordem na expansão de α , que não são levados em conta no formalismo PT. Como acontece em relação à primeira hiperpolarizabilidade, o SO_2 também é o sistema mais bem comportado no que se refere a γ . Um exemplo disso é o fato de que a diferença entre os resultados variacionais e os PT para esse mesmo termo, $[\alpha^2]$, não chega a 1%, desde o limite estático até $\omega \rightarrow \infty$. Mesmo para o N_2O e para o CO_2 essa diferença se mantém pequena e, em geral, não atinge 10%. Para dióxido de enxofre e o dióxido de carbono, $[\alpha^2]_3$ e $[\alpha^2]_6$ são praticamente iguais, o que significa que a convergência se dá para $lim = 3$. Além disso, do ponto de vista do método PT observa-se que, para o efeito IDRI, o valor de $[\alpha^2]^{0,0}$ quando $\omega \rightarrow \infty$ converge para exatamente 2/3 do seu valor estático. Pode-se ver isso a partir da Eq. 2.115, e a explicação é dada na seção 3.2. Para o efeito dc-K, o valor de $[\alpha^2]^{0,0}$ quando ω tende a infinito corresponde a 25% do valor estático no caso do CO_2 e do N_2O , 30% em

Tabela 3.17: Correção vibracional pura para a segunda hiperpolarizabilidade da molécula de ozônio calculada no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ (em unidades atômicas). O número à direita do colchete nos resultados variacionais indica o valor máximo da soma dos números quânticos de cada modo nas funções de onda de n modos.

	el	PT			VAR						
		$[\alpha^2]^{0,0}$	$[\mu\beta]^{0,0}$	$[\mu^2\alpha]^{1,0}$	$[\alpha^2]_3$	$[\alpha^2]_6$	$[\mu\beta]_3$	$[\mu\beta]_6$	$[\mu^2\alpha]_3$	$[\mu^2\alpha]_6$	
Estática											
0	1857	217	666	650	3295	3498	707	721	1031	1562	
IDRI											
0,0005	1857	223	670	661	3315	3521	712	727	1061	1606	
0,0010	1857	247	685	696	3392	3607	729	744	1165	1759	
0,0100	1862	141	-338	125	1789	1926	-294	-271	1726	5090	
0,0239	1889	144	-43	0	2146	2280	-42	-41	15	16	
0,0428	1970	145	-13	0	2181	2317	-12	-12	4	4	
0,0656	2138	145	-5	0	2190	2326	-5	-5	1	1	
∞		145	0	0	2196	2332	0	0	0	0	
dc-K											
0,0005	1857	220	668	655	3305	3510	709	724	1047	1585	
0,0010	1857	228	675	672	3339	3548	718	733	1096	1659	
0,0100	1859	51	164	-80	8699	10650	206	225	-28	-1984	
0,0239	1872	75	322	78	332	378	333	340	149	223	
0,0428	1907	77	337	95	736	787	347	355	157	232	
0,0656	1978	78	340	100	820	873	351	358	158	235	
∞		79	343	103	878	932	353	361	159	237	

relação ao SO_2 , e 36% em relação ao O_3 . O termo $[\mu\beta]$ praticamente não varia tendo em mente os resultados VAR e PT para o SO_2 e o CO_2 . Entretanto, $[\mu\beta]_3$ aumenta um pouco, em magnitude, com relação a $[\mu\beta]^{0,0}$ para o O_3 e o N_2O : cerca de 6% no primeiro caso e 15% em relação ao outro, nas frequências mais baixas. Essa pequena diferença não se deve ao procedimento variacional em si, mas à inclusão dos termos de segunda ordem na expansão das propriedades envolvidas neste caso: μ e β . Lembre-se de que essa foi a conclusão em relação ao termo $[\alpha^2]$. Em todos os casos, a convergência para $[\mu\beta]$ é praticamente atingida quando $lim = 3$. Considerando o efeito dc-K, no limite de $\omega \rightarrow \infty$ o resultado para $[\mu\beta]^{0,0}$ é exatamente metade do respectivo valor estático, para os quatro sistemas. É possível entender o porquê através da Eq. 2.116. Para uma componente qualquer do termo em questão, há 24 permutações dos índices α , β , γ e δ , o que leva a 24 termos iguais no limite estático. Quando a frequência tende para infinito, apenas as combinações para as quais ω_2 ou ω_3 aparecem

Tabela 3.18: Correção vibracional pura para a segunda hiperpolarizabilidade da molécula de dióxido de enxofre calculada no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ (em unidades atômicas). O número à direita do colchete nos resultados variacionais indica o valor máximo da soma dos números quânticos de cada modo nas funções de onda de n modos.

	el	PT			VAR					
		$[\alpha^2]^{0,0}$	$[\mu\beta]^{0,0}$	$[\mu^2\alpha]^{1,0}$	$[\alpha^2]_3$	$[\alpha^2]_6$	$[\mu\beta]_3$	$[\mu\beta]_6$	$[\mu^2\alpha]_3$	$[\mu^2\alpha]_6$
Estática										
0	3309	878	-149	203	883	883	-148	-148	258	258
IDRI										
0,0005	3309	894	-159	227	899	899	-159	-159	281	281
0,0010	3309	997	-197	332	1002	1002	-197	-197	370	370
0,0100	3321	563	-54	97	566	566	-54	-54	45	45
0,0239	3376	582	-5	8	585	585	-5	-5	3	3
0,0428	3531	584	-1	2	587	587	-1	-1	1	1
0,0656	3881	585	-1	1	588	588	-1	-1	0	0
∞		585	0	0	589	589	0	0	0	0
dc-K										
0,0005	3309	885	-154	214	890	890	-154	-154	273	273
0,0010	3309	909	-173	256	914	914	-173	-173	330	330
0,0100	3315	14	-101	-3	15	15	-101	-101	85	85
0,0239	3342	233	-77	21	234	234	-77	-77	28	28
0,0428	3417	255	-75	22	257	257	-75	-75	31	31
0,0656	3571	261	-75	23	262	262	-75	-75	31	31
∞		265	-74	23	266	266	-74	-74	32	32

no denominador resultam em valores não nulos, pois $\omega_2 = \omega_3 = 0$ no efeito dc-K. Isso ocorre para metade das 24 permutações totais, o que nos leva ao fator de $1/2$.

Destacamos que o termo $[\mu^2\alpha]^{0,1}$ não é listado pois só é relevante para o N_2O . Assim, apenas para este sistema omitimos o subscrito 1,0 em $[\mu^2\alpha]$ e reportamos a soma $[\mu^2\alpha]^{1,0} + [\mu^2\alpha]^{0,1}$. Para ressaltar a diferença entre $[\mu^2\alpha]^{1,0}$ e $[\mu^2\alpha]^{0,1}$, registramos que, no caso estático por exemplo, os seus respectivos valores são -83 e 185 u.a.. A exemplo do que ocorre com o termo $[\mu^3]$ na primeira hiperpolarizabilidade, o valor total de $[\mu^2\alpha]$ é proveniente de duas contribuições no método PT — uma obtida dentro da aproximação de modo normal independente, $[\mu^2\alpha]^{1,0}$, e outra que compreende as modificações nas energias vibracionais e funções de onda, que surgem pela inclusão dos termos anarmônicos no potencial, $[\mu^2\alpha]^{0,1}$. Em contrapartida, na metodologia variacional usada aqui, essas duas contribuições são consideradas de uma só vez. As Tabelas 3.17–3.20 mostram que o resultado

Tabela 3.19: Correção vibracional pura para a segunda hiperpolarizabilidade da molécula de óxido nitroso calculada no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ (em unidades atômicas). O número à direita do colchete nos resultados variacionais indica o valor máximo da soma dos números quânticos de cada modo nas funções de onda de n modos.

	el	PT			VAR						
		$[\alpha^2]^{0,0}$	$[\mu\beta]^{0,0}$	$[\mu^2\alpha]$	$[\alpha^2]_3$	$[\alpha^2]_6$	$[\mu\beta]_3$	$[\mu\beta]_6$	$[\mu^2\alpha]_3$	$[\mu^2\alpha]_6$	
Estática											
0	1787	310	-37	102	326	331	-42	-43	175	214	
IDRI											
0,0005	1787	312	-37	108	329	333	-42	-44	182	222	
0,0010	1787	321	-38	132	339	344	-44	-45	204	248	
0,0100	1793	191	230	-688	204	208	350	415	8291	12912	
0,0239	1818	204	-2	15	215	218	-2	-2	12	24	
0,0428	1890	206	0	4	217	220	0	0	5	5	
0,0656	2046	206	0	2	217	220	0	0	2	2	
∞		206	0	0	218	220	0	0	0	0	
dc-K											
0,0005	1787	311	-37	105	328	332	-42	-43	179	219	
0,0010	1787	316	-38	116	333	337	-43	-44	193	234	
0,0100	1790	276	97	1262	487	609	154	186	4773	6883	
0,0239	1803	59	-19	20	62	83	-22	-23	24	38	
0,0428	1838	75	-19	13	79	80	-21	-22	24	30	
0,0656	1909	79	-18	11	83	84	-21	-22	23	28	
∞		81	-18	10	85	87	-21	-22	21	27	

da correção para o termo $[\mu^2\alpha]_3$ é maior que o respectivo resultado PT em todos os casos onde essa correção é relevante. Exceto para o ozônio, as maiores diferenças ocorrem nas frequências mais altas no processo dc-K, mas aí a correção é pequena. Na frequência zero, $[\mu^2\alpha]_3$ é 27% maior que a respectiva correção PT para o SO₂, e 32% maior para o CO₂. As diferenças são ainda maiores ao observamos os resultados para o O₃ e o N₂O, e, no limite estático, são de 59% e 72%, respectivamente. Para esses dois sistemas, a discrepância aumenta quando se compara o termo $[\mu^2\alpha]_6$ com o correspondente valor PT. Confrontando os valores $[\mu^2\alpha]_3$ e $[\mu^2\alpha]_6$, por exemplo, observa-se que o último é maior que o primeiro em 52% para o O₃ e 22% para o N₂O. No que se refere à correção PT total, no limite de frequência infinita, γ IDRI é sempre maior que γ dc-K, exceto para o ozônio. A razão entre γ IDRI nessa frequência e γ estático é maior para o SO₂ (63%) e menor para o ozônio (9%). Para o N₂O e o CO₂ os valores dessa razão são 55% e 37%. A mesma análise com relação a dc-K mostra

Tabela 3.20: Correção vibracional pura para a segunda hiperpolarizabilidade da molécula de dióxido de carbono calculada no nível CCSD com o conjunto de funções base d-aug-cc-pVTZ (em unidades atômicas). O número à direita do colchete nos resultados variacionais indica o valor máximo da soma dos números quânticos de cada modo nas funções de onda de n modos.

	el	PT			VAR						
		$[\alpha^2]^{0,0}$	$[\mu\beta]^{0,0}$	$[\mu^2\alpha]^{1,0}$	$[\alpha^2]_3$	$[\alpha^2]_6$	$[\mu\beta]_3$	$[\mu\beta]_6$	$[\mu^2\alpha]_3$	$[\mu^2\alpha]_6$	
Estática											
0	1210	319	-18	277	337	340	-19	-19	366	388	
IDRI											
0,0005	1210	322	-18	296	339	343	-19	-19	379	402	
0,0010	1210	331	-18	363	349	353	-19	-19	423	448	
0,0100	1213	201	-104	-1045	213	215	-133	-143	6825	8597	
0,0239	1226	211	5	11	222	225	5	5	10	27	
0,0428	1264	212	1	3	224	226	1	1	4	4	
0,0656	1344	213	1	1	224	226	1	1	1	2	
∞		213	0	0	224	227	0	0	0	0	
dc-K											
0,0005	1210	321	-18	286	338	342	-19	-19	375	397	
0,0010	1210	325	-18	318	343	347	-19	-19	404	428	
0,0100	1211	-79	-61	-244	-79	-76	-76	-81	2408	3114	
0,0239	1218	62	-7	20	65	66	-7	-7	46	50	
0,0428	1236	75	-8	19	79	80	-9	-9	39	42	
0,0656	1274	78	-9	19	82	83	-9	-9	37	40	
∞		80	-9	19	84	85	-9	-9	36	39	

que a maior diferença percentual entre γ com $\omega \rightarrow \infty$ e γ estático ocorre para o O_3 — 34%. Para as outras moléculas, CO_2 , N_2O e SO_2 , essa diferença vale 16%, 19% e 23%, respectivamente.

O cálculo da correção vibracional pura para a primeira hiperpolarizabilidade do sal de lítio de piridazina, $LiH_3C_4N_2$, foi feito anteriormente [116], usando as duas metodologias empregadas no nosso trabalho, PT e VAR. A partir dos resultados reportados no referido trabalho pode-se concluir que este é um sistema mais sensível ao tipo de método usado no cálculo das correções vibracionais que as moléculas estudadas nesta tese. Isso ocorre pelo fato de que os sistemas tratados aqui não são tão anarmônicos quanto o $LiH_3C_4N_2$, ou seja, quanto maior a anarmonicidade de uma molécula maior a diferença entre os resultados para as correções vibracionais obtidos com as duas metodologias. De qualquer forma, existem diferenças significativas que justificam o uso do método VAR.

Capítulo 4

Conclusões

Os resultados obtidos nesta tese foram executados em três etapas. Nas duas etapas iniciais, o ozônio (O_3) e o dióxido de enxofre (SO_2) foram abordados separadamente. Até esse ponto, o estudo desses sistemas em separado resultou em dois trabalhos publicados [112, 113]. O objetivo nessa parte foi calcular as correções vibracionais das (hiper)polarizabilidades para o O_3 e o SO_2 através do método de perturbação teórica (PT), visando a avaliar a relevância do movimento vibracional no valor total de cada propriedade. Na terceira e última etapa do trabalho, o ozônio e o dióxido de enxofre foram estudados juntamente com mais outras duas moléculas: o óxido nitroso (N_2O) e o dióxido de carbono (CO_2). O foco passou a ser, então, comparar a eficiência do procedimento variacional (VAR) proposto por nós em relação ao método perturbativo de Bishop e Kirtman (PT).

Nos trabalhos individuais dedicados ao O_3 e ao SO_2 , em resumo, foram calculadas as (hiper)polarizabilidades dinâmicas desses dois sistemas, incluindo as respectivas correções vibracionais. Esses cálculos foram implementados analiticamente no nível CCSD, através de teoria de resposta *coupled cluster*. Em ambos os casos, os valores eletrônicos dinâmicos foram estimados no nível CCSD(T) através do esquema de correção multiplicativa. Para o dióxido de enxofre, foi feita primeiramente uma análise baseada nos resultados analíticos estáticos e dinâmicos obtidos nos níveis CC2 e CCSD. Essa análise indicou que o procedimento de escala é uma alternativa razoável para estimar as (hiper)polarizabilidades dessa molécula. Para as propriedades estáticas do ozônio, as contribuições eletrônicas também foram calculadas no nível CCSD(T) por meio do método de campo finito. Isso nos permitiu conhecer a magnitude do efeito das substituições triplas conexas para β e γ (as hiperpolari-

zabilidades se revelaram bem mais sensíveis a esse efeito do que a polarizabilidade). No caso de $\bar{\beta}$, o seu valor foi aumentado em 40%, e o valor de $\bar{\gamma}$ foi praticamente dobrado. Os resultados eletrônicos para as propriedades dinâmicas do N_2O e do CO_2 também foram calculados no nível CCSD, sobretudo por questão de completeza, já que o objetivo na última parte do trabalho foi comparar as duas metodologias: PT e VAR.

As correções vibracionais, divididas em duas partes, $p_v + z_{pva}$, foram calculadas no nível CCSD para o O_3 e o SO_2 . Em ambos os casos, a correção z_{pva} se mostrou pequena, senão desprezível para esses dois sistemas, e não foi calculada para o óxido nitroso e o dióxido de carbono, primeiro porque é provável que também seja irrelevante para essas moléculas, e segundo porque nosso alvo para esses sistemas foi a comparação de metodologias. Considerando o ozônio, a correção p_v para a polarizabilidade é desprezível, exceto no limite estático. Ainda para este sistema, a correção p_v para β é muito importante no efeito Kerr, tendo magnitude similar à contribuição eletrônica. Para γ , o processo dc-K foi aquele para o qual a correção p_v foi mais significativa, representando aproximadamente 25% da contribuição eletrônica. Com relação ao dióxido de enxofre, a correção vibracional pura tem influência considerável nos processos Kerr e IDRI, correspondendo a cerca de 75% e 15% da contribuição eletrônica, respectivamente. Note que essa correção para o efeito Kerr é grande tanto para o O_3 quanto para o SO_2 . Os resultados obtidos no nosso trabalho para a polarizabilidade são bem coerentes com os valores experimentais reportados na literatura para os dois sistemas em questão.

Em relação à terceira etapa do trabalho, em que comparamos os métodos PT e VAR, inicialmente ressaltamos que alguns valores de frequência (0,0005, 0,0010 e 0,0100 hartree) foram incluídos por causa dos termos anarmônicos, que desempenham um papel importante nesse caso, sendo desprezíveis em frequências mais altas, e, assim, a importância da metodologia variacional é nítida para essas frequências. Para a primeira hiperpolarizabilidade, a maior diferença entre os resultados VAR e PT foi encontrada para o termo $[\mu^3]$ no limite estático, mas apenas para o ozônio e o óxido nitroso. Para o O_3 , $[\mu^3]$ PT é 123% maior que $[\mu^3]_3$ e 183% maior que $[\mu^3]_6$, enquanto para o N_2O os resultados PT e VAR para esse mesmo termo têm sinais opostos. Ainda em relação à frequência zero, houve um decréscimo de $[\mu^3]_3$ quando comparado a $[\mu^3]_6$ de quase 30% para o ozônio e um aumento

de 30% para o óxido nitroso. Uma análise para a segunda hiperpolarizabilidade levou à conclusão de que $[\alpha^2]_3$ é em torno de 15 vezes maior que o resultado PT correlato em todas as frequências no processo IDRI, com relação ao O_3 . O N_2O é o único sistema para o qual a contribuição da anarmonicidade mecânica para o termo $[\mu^2\alpha]$ não é desprezível. De fato, $[\mu^2\alpha]^{0,1}$ é, em módulo, muito maior que $[\mu^2\alpha]^{1,0}$ para esse sistema nas frequências mais baixas. Analogamente ao que ocorre com a primeira hiperpolarizabilidade, as maiores diferenças entre os resultados PT e VAR são no limite estático. De modo geral, essas variações acontecem devido à inclusão dos termos em segunda ordem na expansão das propriedades elétricas, que não são levados em conta no formalismo PT até primeira ordem geral. Na maioria dos casos, o resultado variacional convergiu para $lim = 3$.

O cálculo das correções vibracionais através dos métodos PT ou VAR demanda o mesmo custo computacional, uma vez que os dados de entrada do programa que calcula essas correções são os mesmos, seguindo uma ou outra metodologia. Contudo, o procedimento variacional é cada vez mais adequado com o aumento da anarmonicidade do sistema abordado.

Bibliografia

- [1] Shen, Y. R., *Principles of Nonlinear Optics* Wiley, New York (1984).
- [2] Bloembergen, N., *Nonlinear Optics*, 4th ed. World Scientific, Singapore (1996).
- [3] Butcher, P. N., Cotter, D., *The Elements of Nonlinear Optics, Cambridge Studies in Modern Optics, reprint ed.* Cambridge University Press, Cambridge (1993).
- [4] Aviram, A., Ratner, M. A., *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
- [5] Joachim, C., Gimzewski, J. K., Aviram, A., *Nature* **408**, 541 (2000).
- [6] Parker, C. R., Wei, Z., Arroyo, C. R., Jennum, K., Li, T., Santella, M., Bovet, N., Zhao, G., Hu, W., van der Zant, H. S. J., Vanin, M., Solomon, G. C., Laursen, B. W., Nørgaard, K., Nielsen, M. B., *Adv. Mater.* **25**, 405 (2013).
- [7] Brédas, J. L., Adant, C., Beljonne, D., Meyers, F., Shuai, Z., *Synth. Met.* **55**, 3933 (1993).
- [8] Coe, B. J., *Coord. Chem. Rev.* **257**, 1438 (2013).
- [9] Helgaker, T., Coriani, S., Jørgensen, P., Kristensen, K., Olsen, J., Ruud, K., *Chem. Rev.* **112**, 543 (2012).
- [10] Christiansen, O., Jørgensen, P., Hättig, C., *Int. J. Quantum Chem.* **68**, 1 (1998).
- [11] Christiansen, O., Halkier, A., Koch, H., Jørgensen, P., Helgaker, T., *J. Chem. Phys.* **108**, 2801 (1998).
- [12] Hättig, C., Christiansen, O., Koch, H., Jørgensen, P., *Chem. Phys. Lett.* **269**, 428 (1997).

-
- [13] Hättig, C., Christiansen, O., Jørgensen, P., *Chem. Phys. Lett.* **282**, 139 (1998).
- [14] Kirtman, B., Champagne, B., André, J. M., *J. Chem. Phys.* **104**, 4125 (1996).
- [15] Champagne, B., Kirtman, B., *Chem. Phys.* **245**, 213 (1999).
- [16] Ingamells, V. E., Papadopoulos, M. G., Raptis, S. G., *Chem. Phys. Lett.* **307**, 484 (1999).
- [17] Champagne, B., Luis, J. M., Duran, M., Andrés, J. L., Kirtman, B., *J. Chem. Phys.* **112**, 1011 (2000).
- [18] Eckart, U., Ingamells, V. E., Papadopoulos, M. G., Sadlej, A. J., *J. Chem. Phys.* **114**, 735 (2001).
- [19] Avramopoulos, A., Papadopoulos, M. G., *Mol. Phys.* **100**, 821 (2002).
- [20] Pessoa, R., Castro, M. A., Amaral, O. A. V., Fonseca, T. L., *Chem. Phys.* **306**, 281 (2004).
- [21] Pessoa, R., Castro, M. A., Amaral, O. A. V., Fonseca, T. L., *Chem. Phys. Lett.* **412**, 16 (2005).
- [22] McLean, A. D., Yoshimine, M., *J. Chem. Phys.* **47**, 1927 (1967).
- [23] Buckingham, A. D., *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107 (1967).
- [24] Jackson, J. D., *Eletrodinâmica Clássica*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1983).
- [25] Reitz, J. R., Milford, F. J., Christy, R. W., *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, Campus, Rio de Janeiro (1982).
- [26] Rice, J. E., Amos, R. D., Colwell, S. M., Handy, N. C., Sanz, J., *J. Chem. Phys.* **93**, 8828 (1990).
- [27] Rice, J. E., Handy, N. C., *J. Chem. Phys.* **94**, 4959 (1991).
- [28] Prasad, P. N., Williams, D. J., *Optical Effects in Molecules and Polymers* Wiley, New York (1991).
- [29] Kanis, D. R., Ratner, M. A., Marks, T. J., *Chem. Rev.* **94**, 195 (1994).
- [30] Burland, D. M., Miller, R. D., Walsh, C. A., *Chem. Rev.* **94**, 31 (1994).

-
- [31] Bishop, D. M., *Adv. Quantum Chem.* **25**, 1 (1994).
- [32] Bishop, D. M., *Adv. Chem. Phys.* **104**, 1 (1998).
- [33] Cohen, H. D., Roothaan, C. C. J., *J. Chem. Phys.* **43**, 34 (1965).
- [34] Maroulis, G., *J. Chem. Phys.* **108**, 5432 (1998).
- [35] Sasagane, K., Aiga, F., Itoh, R., *J. Chem. Phys.* **99**, 3738 (1993).
- [36] Langhoff, P. W., Epstein, S. T., Karplus, M., *Rev. Mod. Phys.* **44**, 602 (1972).
- [37] Christiansen, O., Koch, H., Jørgensen, P., *J. Chem. Phys.* **103**, 7429 (1995).
- [38] Bishop, D. M., *J. Chem. Phys.* **86**, 5613 (1987).
- [39] Bishop, D. M., Kirtman, B., *J. Chem. Phys.* **95**, 2646 (1991).
- [40] Bishop, D. M., Kirtman, B., *J. Chem. Phys.* **97**, 5255 (1992).
- [41] Bishop, D. M., Luis, J. M., Kirtman, B., *J. Chem. Phys.* **108**, 10013 (1998).
- [42] Szabo, A., Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*, MacMillan, New York (1989).
- [43] Vianna, J. D. M., Fazzio, A., Canuto, S., *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [44] Orr, B. J., Ward, J. F., *Molec. Phys.* **20**, 513 (1971).
- [45] Andrade, O. P., Aragão, A., Amaral, O. A. V., Fonseca, T. L., Castro, M. A., *Chem. Phys. Lett.* **392**, 270 (2004).
- [46] Ingamells, V. E., Papadopoulos, M. G., Handy, N. C., Willetts, A., *J. Chem. Phys.* **109**, 1845 (1998).
- [47] Bishop, D. M., Norman, P., *J. Chem. Phys.* **111**, 3042 (1999).

-
- [48] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Laloe, F., *Quantum Mechanics*, John Wiley and Sons, New York (1977).
- [49] Schiff, L. I., *Quantum Mechanics*, Mc Graw Hill, New York (1968).
- [50] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B. *et al.*, GAUSSIAN-03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- [51] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B. *et al.*, GAUSSIAN-09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- [52] DALTON, a molecular electronic structure program, Release 2.0 (2005), see: <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.
- [53] Torlak, E., Sert, D., *International Dairy Journal* **32**, 121 (2013).
- [54] Muromachi, S., Nagashima, H. D., Herri, J.-M., Ohmura, R., *J. Chem. Thermodynamics* **64**, 193 (2013).
- [55] Zhang, F., Xi, J., Huang, J.-J., Hu, H.-Y., *Separation and Purification Technology* **114**, 126 (2013).
- [56] Abu Amr, S. S., Aziz, H. A., Adlan, M. N., *Waste Management* **33**, 1434 (2013).
- [57] Müller, T., Xantheas, S. S., Dachsel, H., Harrison, R. J., Nieplocha, J., Shepard, R., Kedziora, G. S., Lischka, H., *Chem. Phys. Lett.* **293**, 72 (1998).
- [58] Lucchese, R. R., Schaefer III, H. F., *J. Chem. Phys.* **67**, 848 (1977).
- [59] Xantheas, S. S., Atchity, G. J., Elbert, S. T., Ruedenberg, K., *J. Chem. Phys.* **94**, 8054 (1991).
- [60] Slanina, Z., Uhlik, F., *Thermochim. Acta* **196**, 459 (1992).
- [61] Plass, R., Egan, K., Collazo-Davila, C., Grozea, D., Landree, E., Marks, L. D., Gajdardziska-Josifovska, M., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4891 (1998).

-
- [62] Xenides, D., Maroulis, G., *J. Phys. B* **31**, L951 (1998).
- [63] Hay, P. J., Dunning., T. H., Goddard III, W. A., *J. Chem. Phys.* **62**, 3912 (1975).
- [64] Lee, T. J., Scuseria, G. E., *J. Chem. Phys.* **93**, 489 (1990).
- [65] Lee, T. J., *Chem. Phys. Lett.* **169**, 529 (1990).
- [66] Kendall, R. A., Dunning., T. H., Harrison, R. J., *J. Chem. Phys.* **96**, 6769 (1992).
- [67] Woon, D. E., Dunning., T. H., *J. Chem. Phys.* **100**, 2975 (1994).
- [68] Tanaka, T., Morino, Y., *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 538 (1970).
- [69] Barbe, A., Secroun, C., Jouve, P., *J. Mol. Spectrosc.* **49**, 171 (1974).
- [70] Raghavachari, K., Trucks, G. W., Pople, J. A., Replogle, E., *Chem. Phys. Lett.* **158**, 207 (1989).
- [71] Watts, D., Stanton, J. F., Bartlett, R. J., *Chem. Phys. Lett.* **178**, 471 (1991).
- [72] Borowski, P., Andersson, K., Malmqvist, P.-Å., Roos, B. O., *J. Chem. Phys.* **97**, 5568 (1992).
- [73] Leininger, M. L., Schaefer III, H. F., *J. Chem. Phys.* **107**, 9059 (1997).
- [74] Watts, J. D., Bartlett, R. J., *J. Chem. Phys.* **108**, 2511 (1998).
- [75] Kucharski, S. A., Bartlett, R. J., *J. Chem. Phys.* **110**, 8233 (1999).
- [76] Maroulis, G., *J. Chem. Phys.* **111**, 6846 (1999).
- [77] Dalskov, E. K., Jensen, H. J. A. A., Oddershede, J., *Mol. Phys.* **90**, 3 (1997).
- [78] Jacquemin, D., Champagne, B., Hättig, C., *Chem. Phys. Lett.* **319**, 327 (2000).
- [79] Jacquemin, D., Champagne, B., Perpéte, E. A., Luis, J. M., Kirtman, B., *J. Phys. Chem. A* **105**, 9748 (2001).
- [80] Fonseca, T. L., Castro, M. A., Oliveira, H. C. B., Cunha, S., *Chem. Phys. Lett.* **442**, 259 (2007).

-
- [81] Fonseca, T. L., Sabino, J. R., Castro, M. A., Georg, H. C., *J. Chem. Phys.* **133**, 144103 (2010).
- [82] Mack, K. M., Muentner, J. S., *J. Chem. Phys.* **66**, 5278 (1977).
- [83] Capaldo, K., Corbett, J. J., Kasibhatla, P., Fischbeck, P., Pandis, S. N., *Nature (London)* **400**, 743 (1999).
- [84] Bhanarkar, A. D., Rao, P. S., Gajghate, D. G., Nema, P., *Atmos. Environ.* **39**, 3851 (2005).
- [85] Wu, Y., Anthony, E. J., *Powder Technol.* **208**, 237 (2011).
- [86] Graf, H.-F., Feichter, J., Langmann, B., *J. Geophys. Res.* **102**, 10727 (1997).
- [87] Weibring, P., Swartling, J., Edner, H., Svanberg, S., Caltabiano, T., Condarelli, D., Cecchi, G., Pantani, L., *Opt. Lasers Eng.* **37**, 267 (2002).
- [88] Doutriaux-Boucher, M., Dubuisson, P., *Atmos. Res.* **92**, 69 (2009).
- [89] Wigley, T. M. L., *Nature (London)* **339**, 365 (1989).
- [90] Langner, J., Rodhe, H., Crutzen, P. J., Zimmermann, P., *Nature (London)* **359**, 712 (1992).
- [91] Saidane, D., Barbe, J.-C., Birot, M., Deleuze, H., *Food Chemistry* **141**, 612 (2013).
- [92] Jin, H., Liu, A. D., Holmberg, L., Zhao, M., Chen, S., Yang, J., Sun, Y., Chen, S., Tang, C., Du, J., *Int. J. Mol. Sci.* **14**, 10465 (2013).
- [93] Kellogg, C. B., Schaefer III, H. F., *J. Chem. Phys.* **102**, 4177 (1995).
- [94] Griffiths, I. W., Parry, D. E., Harris, F. M., *Chem. Phys.* **238**, 21 (1998).
- [95] Lu, C.-W., Wu, Y.-J., Lee, Y.-P., Zhu, R. S., Lin, M. C., *J. Phys. Chem. A* **107**, 11020 (2003).
- [96] Gupta, M., Baluja, K. L., *Phys. Rev. A* **73**, 042702 (2006).
- [97] Spielfiedel, A., Senent, M.-L., Dayou, F., Balança, C., Cressiot-Vincent, L., Faure, A., Wiesenfeld, L., Feautrier, N., *J. Chem. Phys.* **131**, 014305 (2009).

-
- [98] Tasinato, N., Charmet, A. P., Stoppa, P., Giorgianni, S., Buffa, G., *J. Chem. Phys.* **132**, 044315 (2010).
- [99] Saito, S., *J. Mol. Spectrosc.* **30**, 1 (1969).
- [100] Shelton, R. D., Nielsen, A. H., Fletcher, W. H., *J. Chem. Phys.* **21**, 2178 (1953).
- [101] Purvis, G. D., Bartlett, R. J., *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982).
- [102] Pople, J. A., Head-Gordon, M., Raghavachari, K., *J. Chem. Phys.* **87**, 5968 (1987).
- [103] Christiansen, O., Koch, H., Jørgensen, P., *Chem. Phys. Lett.* **243**, 409 (1995).
- [104] Xenides, D., Maroulis, G., *Chem. Phys. Lett.* **319**, 618 (2000).
- [105] Glezakou, V.-A., Elbert, S. T., Xantheas, S. S., Ruedenberg, K., *J. Phys. Chem. A* **114**, 8923 (2010).
- [106] Murphy, W. F., *J. Raman Spectrosc.* **11**, 339 (1981).
- [107] Lukins, P. B., Ritchie, G. L. D., *J. Phys. Chem.* **89**, 3409 (1985).
- [108] Gentle, I. R., Laver, D. R., Ritchie, G. L. D., *J. Phys. Chem.* **94**, 3434 (1990).
- [109] Graner, G., Rossetti, C., Bailly, D., *Mol. Phys.* **58**, 627 (1986).
- [110] Gershikov, A. G., Spiridonov, V. P., *J. Mol. Struct.* **96**, 141 (1982).
- [111] Suzuki, I., *J. Mol. Spectrosc.* **32**, 54 (1969).
- [112] Naves, E. S., Castro, M. A., Fonseca, T. L., *J. Phys. Chem.* **134**, 054315 (2011).
- [113] Naves, E. S., Castro, M. A., Fonseca, T. L., *J. Phys. Chem.* **136**, 014303 (2012).
- [114] Bishop, D. M., Kirtman, B., Kurtz, H. A., Rice, J. E., *J. Chem. Phys.* **98**, 8024 (1993).
- [115] Andrés, J. L., Bertrán, J., Duran, M., Martí, J., *Int. J. Quantum Chem.* **52**, 9 (1994).
- [116] Silveira, O., Castro, M. A., Fonseca, T. L., *J. Phys. Chem.* **138**, 074312 (2013).