

Determinação de correções vibracionais para propriedades elétricas dinâmicas pelo método de perturbação teórica.

DUTRA, Adriano da Silva¹; **CASTRO**, Marcos Antônio de²

Palavras-chave: Polarizabilidade, Correção Vibracional, Hiperpolarizabilidade,

1- INTRODUÇÃO

Polarizabilidades e hiperpolarizabilidades são propriedades de grande importância no estudo de uma série de fenômenos ópticos lineares e não lineares, tendo um importante valor em aplicações tecnológicas [1-2]. Para se ter uma maior precisão nos cálculos destas propriedades, deve-se levar em conta as correções vibracionais. Para moléculas diatômicas podemos calcular sem grandes dificuldades estas correções fazendo uso de métodos numéricos mas para moléculas poliatômicas esta abordagem é praticamente inviável. Um outro método é a aproximação de perturbação teórica (PT) [3] que pode ser usada, em princípio, para qualquer molécula. Neste trabalho investigamos a importância destas correções no cálculo de propriedades elétricas dependentes da frequência para a molécula de ácido clorídrico (HCl) utilizando o método numérico Numerov—Cooley (NC) [4] e a aproximação PT.

2- METODOLOGIA

De acordo com a metodologia utilizada aqui, as correções vibracionais estão divididas em contribuição da média vibracional de ponto zero (zpva) e contribuição vibracional pura (pv). A contribuição zpva é determinada pela diferença entre a média da contribuição eletrônica, calculada usando a função de onda vibracional referente ao estado fundamental, e o valor da contribuição eletrônica na posição de equilíbrio, ou seja,

$$P^{zpva} = \langle 0 | P^{el} | 0 \rangle - P^{el}(R_{eq})$$

onde $|0\rangle$ indica o estado fundamental vibracional e P a propriedade de interesse (α ou β). As fórmulas para calcular a contribuição pv para a polarizabilidade, tanto pelo método NC quanto pelo método PT, são apresentadas no relatório.

3- RESULTADOS

Inicialmente calculamos a energia e as contribuições eletrônicas das propriedades elétricas para diversas distâncias internucleares utilizando o método CPHF [5]. Em seguida otimizamos a geometria de equilíbrio e calculamos os valores eletrônicos destas propriedades nesta geometria. Para obter a curva de energia potencial, interpolamos 9 pontos através de um polinômio de grau 8. De posse desta curva calculamos, através do método NC [4], a energia e a função de onda vibracional para os primeiros cinco níveis vibracionais. Também fizemos cálculos de μ , α e β para cada um dos 9 pontos e fizemos um ajuste polinomial para escrever estas propriedades como funções da distância internuclear.

3.1.- A Contribuição Eletrônica

Os valores obtidos para as contribuições eletrônicas para α_{zz} e β_{zzz} , utilizando o método CPHF, estão listados na Tabela 1. Orientamos o eixo z partindo do Cl para o H, de forma que o momento de dipolo seja positivo. Pode-se ver que as contribuições eletrônicas apresentam crescimentos com a frequência para ambas as

propriedades. Em geral, o crescimento é menor para a polarizabilidade do que para a hiperpolarizabilidade.

Tabela 1. Contribuição eletrônica para $\alpha_{zz}(-\omega; \omega)$, $\beta_{zzz}(-\omega; \omega, 0)$ e $\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$ do HCI (em unidade atômica)

ω	$\alpha_{zz}^{el}(-\omega; \omega)$	$\beta_{zzz}^{el}(-\omega; \omega, 0)$	$\beta_{zzz}^{el}(-2\omega; \omega, \omega)$
0.00	14.6461	30.0815	30.0815
0.01	14.6499	30.1074	30.1593
0.03	14.6807	30.3157	30.7926
0.05	14.7429	30.7391	32.1222
0.07	14.8375	31.3913	34.2881
0.09	14.9661	32.2944	37.5444
0.11	15.1310	33.4802	42.3345

3.2- A Contribuição zpva

As Tabelas 2-3 mostram os valores das contribuições zpva para α_{zz} e β_{zzz} . Pode-se ver uma boa concordância entre os resultados obtidos pelos dois métodos. para $\alpha_{zz}(-\omega; \omega)$ a contribuição zpva corresponde em torno de 0,1% da contribuição eletrônica, para $\beta(-\omega; \omega, 0)$ ela corresponde de 8% a 9% e para $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ de 8% a 11%.

Tabela 2. Contribuição da média vibracional de ponto-zero para $\alpha_{zz}(\omega; \omega)$ do HCI (em unidade atômica)

ω	$\alpha_{zz}^{zpva}(-\omega; \omega)$			
	Num	PT		
		$[\alpha]^{1,0}$	$[\alpha]^{0,1}$	total
0.00	0.3730	0.0954	0.2682	0.3637
0.01	0.3734	0.0956	0.2684	0.3640
0.03	0.3762	0.0967	0.2699	0.3666
0.05	0.3818	0.0990	0.2729	0.3718
0.07	0.3905	0.1025	0.2774	0.3799
0.09	0.4026	0.1075	0.2836	0.3912
0.11	0.4184	0.1141	0.2918	0.4059

Tabela 3. Contribuição da média vibracional de ponto-zero para $\beta_{zzz}(-\omega; \omega, 0)$ e $\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$ do HCI (em unidade atômica)

ω	$\beta_{zzz}^{zpva}(-\omega; \omega, 0)$				$\beta_{zzz}^{zpva}(-2\omega; \omega, \omega)$			
	Num	PT			Num	PT		
		$[\beta]^{1,0}$	$[\beta]^{0,1}$	Total		$[\beta]^{1,0}$	$[\beta]^{0,1}$	Total
0.00	2.486	0.797	1.610	2.407	2.486	0.797	1.610	2.407
0.01	2.490	0.799	1.612	2.411	2.498	0.802	1.616	2.418
0.03	2.521	0.812	1.627	2.439	2.592	0.842	1.663	2.505
0.05	2.584	0.839	1.659	2.498	2.795	0.930	1.763	2.694
0.07	2.682	0.881	1.708	2.589	3.142	1.083	1.930	3.013
0.09	2.822	0.942	1.776	2.718	3.703	1.334	2.190	3.523
0.11	3.010	1.024	1.867	2.892	4.616	1.751	2.590	4.341

3.3-A Contribuição pv

As Tabelas 4-6 mostram as contribuições vibracionais puras para $\alpha_{zz}(-\omega;\omega)$, $\beta(-\omega;\omega,0)$ e $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$. Pode-se ver que a concordância entre os dois métodos é melhor para a contribuição pv que para a contribuição zpva. Verificamos que a contribuição pv para polarizabilidade é importante para a região de baixas frequências e se aproxima de zero com o aumento da frequência: seu valor varia, em módulo, de 10% da contribuição eletrônica para frequência zero, até 0,1% para a frequência mais alta. O mesmo ocorre para $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$. Para α_{zz} o termo $[\mu^2]^{0,0}$ sozinho contribui com mais de 90% do valor total e para β_{zzz} o termo $[\mu\alpha]^{0,0}$ é muito mais significativo que os demais.

Tabela 4. Contribuição pv para $\alpha_{zz}(\omega;\omega)$ do HCl (em unidade atômica)

ω	$\alpha_{zz}^{pv}(-\omega;\omega)$					
	Num	PT				
		$[\mu^2]^{0,0}$	$[\mu^2]^{0,2}$	$[\mu^2]^{1,1}$	$[\mu^2]^{2,0}$	total
0.00	0.1458	0.1371	0.0064	0.0034	-0.0014	0.1455
0.01	0.3030	0.2685	0.0274	0.0070	-0.0028	0.3001
0.03	-0.0412	-0.0403	-0.0045	0.0027	0.0002	-0.0423
0.05	-0.0123	-0.0122	0.0000	-0.0002	0.0001	-0.0123
0.07	-0.0060	-0.0060	0.0000	-0.0001	0.0001	-0.0060
0.09	-0.0036	-0.0036	0.0000	-0.0001	0.0000	-0.0036
0.11	-0.0024	-0.0024	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0024

Tabela 5. Contribuição pv para $\beta_{zzz}(-\omega;\omega,0)$ do HCl (em unidade atômica)

ω	$\beta_{zzz}^{pv}(-\omega;\omega,0)$							
	Num	PT						
		$[\mu\alpha]^{0,0}$	$[\mu^3]^{0,1}$	$[\mu^3]^{1,0}$	$[\mu\alpha]^{1,1}$	$[\mu\alpha]^{0,2}$	$[\mu\alpha]^{2,0}$	total
0.00	20.091	17.813	0.238	0.076	0.968	0.831	0.043	19.968
0.01	35.351	29.188	0.911	0.197	1.644	2.648	0.055	34.643
0.03	3.028	2.448	0.021	-0.013	0.823	-0.114	-0.164	3.001
0.05	5.482	4.880	0.002	-0.004	0.294	0.276	0.005	5.452
0.09	6.042	5.421	0.000	-0.002	0.306	0.277	0.010	6.012
0.07	6.260	5.630	0.000	-0.001	0.312	0.277	0.012	6.230
0.11	6.368	5.734	0.000	-0.001	0.315	0.277	0.013	6.338

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho calculamos as correções vibracionais para a polarizabilidade e a hiperpolarizabilidade dinâmicas da molécula HCl para um conjunto de frequências entre 0 e 0.11 hartree utilizando o método de Numerov-Cooley e a aproximação de perturbação teórica. Nossos resultados mostram que a contribuição zpva tem menor importância relativa e apresenta uma dependência com a frequência similar à da contribuição eletrônica. A contribuição pv é muito importante para estas propriedades elétricas dinâmicas na faixa de frequências vibracionais da molécula, mas possui valores pequenos na região do visível. Uma comparação entre os resultados obtidos pelos dois métodos mostra que a aproximação de perturbação

teórica é boa, sobretudo para a contribuição pv. Para esta contribuição os termos $[\mu^2]^{0,0}$ e $[\mu\alpha]^{0,0}$ representam boas aproximações para α_{zz} e β_{zzz} , respectivamente

Tabela 6. Contribuição pv para $\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$ do HCl (em unidade atômica)

ω	$\beta_{zzz}^{pv}(-2\omega; \omega, \omega)$							
	Num	PT						
		$[\mu\alpha]^{0,0}$	$[\mu^3]^{0,1}$	$[\mu^3]^{1,0}$	$[\mu\alpha]^{1,1}$	$[\mu\alpha]^{0,2}$	$[\mu\alpha]^{2,0}$	total
0.00	20.091	17.813	0.076	0.238	0.043	0.968	0.831	19.968
0.01	20.204	17.045	-0.007	-0.952	0.053	0.877	2.916	19.933
0.03	-3.943	-3.847	0.003	-0.001	-0.181	0.490	-0.391	-3.928
0.05	-1.226	-1.181	0.000	0.000	-0.010	-0.033	-0.001	-1.226
0.09	-0.603	-0.580	0.000	0.000	-0.004	-0.019	0.000	-0.603
0.07	-0.359	-0.345	0.000	0.000	-0.003	-0.012	0.000	-0.359
0.11	-0.239	-0.229	0.000	0.000	-0.002	-0.008	0.000	-0.239

5-REFERÊNCIAS

- [1] Bishop, D M. Molecular vibrations and nonlinear optics. Advances in Chemical Physics, v. 104, p. 1, 1998.
- [2] Kanis, D R; Ratner, M A; Marks, T J. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects. Chemical Review, v. 94, p. 195, 1994.
- [3] Bishop, D M; Luis, J M; Kirtman, B. Additional compact formulas for vibrational dynamic dipole polarizability and hyperpolarizabilities. Journal of Chemical Physics, v. 108, p. 10013, 1998.
- [4] Aragão, A H. Cálculo da energia vibracional de moléculas diatômicas pelo método das constantes espectroscópicas e pelo método Numerov. Trabalho de conclusão de curso (graduação em Física), UFG. 2003.
- [5] Rice, J E; Amos, R D; Colwell, S M; Handy, N C; Sanz J. frequency-dependent hiperpolarizabilities with application to formaldehyde and methyl-fluoride. Journal of Chemical Physics, v. 93, p. 8828,