

DETERMINAÇÃO DE CORREÇÕES VIBRACIONAIS PARA PROPRIEDADES ELÉTRICAS ATRAVÉS DO MÉTODO DE SOMA SOBRE ESTADOS: UM ESTUDO DA CONVERGÊNCIA DA SOMA.

de Sousa, Thiago Rodrigues^a; Castro, Marcos Antônio^b.

Palavras-chave: Polarizabilidade, hiperpolarizabilidade e correção vibracional.

1. INTRODUÇÃO

O cálculo de propriedades elétricas, tais como polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, é um tema atual em Física Atômica e Molecular e um aspecto presente na determinação dessas propriedades que passou a ter uma atenção especial nos últimos anos é a inclusão das correções provenientes do movimento vibracional. Neste trabalho serão executados cálculos de correções vibracionais para propriedades elétricas dependentes da frequência para a molécula de ácido fluorídrico (HF) através do método de soma sobre estados. Será apresentado um estudo detalhado da convergência das somas sobre estados presentes nas fórmulas para calcular as correções vibracionais para a polarizabilidade e as hiperpolarizabilidades.

2. METODOLOGIA

As fórmulas em termos de soma sobre estados para calcular correções vibracionais para propriedades elétricas foram deduzidas por Bishop [1] e as fórmulas específicas para moléculas diatômicas foram obtidas em um artigo recente publicado pelo nosso grupo de pesquisa [2]. A fórmula da contribuição pv para a componente α_{zz} da polarizabilidade pode ser expressa como

$$\alpha_{zz}^{pv}(-\omega; \omega) = \sum_v |\langle 0 | \mu_z | v \rangle|^2 \left(\frac{1}{\epsilon_{v0} - \omega} + \frac{1}{\epsilon_{v0} + \omega} \right) \quad (1)$$

onde $|0\rangle$ representa o estado fundamental vibracional e $|v\rangle$ representa os estados excitados; ϵ_0 e ϵ_v são as energias vibracionais e $\epsilon_{v0} = (\epsilon_v - \epsilon_0)$ representa a diferença de energia entre os estados $|0\rangle$ e $|v\rangle$. Seguindo a notação usual, ω é a frequência óptica do campo eletromagnético, expresso em unidades de energia, onde o fator \hbar é omitido. As fórmulas para a hiperpolarizabilidade são expressas no relatório final. Pode-se observar na equação acima que os denominadores vão crescendo à medida que se considera níveis de energia mais altos. Por outro lado, há uma tendência de diminuição dos numeradores, de forma que é esperado que somente alguns níveis de energia sejam necessários para se obter bons resultados para a correção vibracional.

As funções de onda vibracionais do sistema molecular estudado neste trabalho, bem como suas respectivas energias, foram determinadas com grande precisão utilizando-se um método numérico chamado Numerov-Cooley [3]¹. Inicialmente obtivemos a curva de energia potencial calculando-a para dez diferentes pontos, sendo os pontos separados por uma distância de 0.1 Å. Depois calculamos as energias vibracionais, Tabela 1, as contribuições eletrônicas², Tabelas 2-3, as funções de onda vibracionais e as curvas para as propriedades eletrônicas em função da separação internuclear. Finalmente, foram calculadas as contribuições de cada estado para as correções vibracionais puras da polarizabilidade e das hiperpolarizabilidades³, Tabelas 4-5.

¹O método Numerov-Cooley está descrito no relatório final.

²As Tabelas das contribuições eletrônicas para todas as componentes da hiperpolarizabilidade estão descritas no relatório final.

³As Tabelas das contribuições vibracionais da hiperpolarizabilidade estão descritas no relatório final.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Considerando-se os quatro estados excitados, a contribuição vibracional pura para a polarizabilidade corresponde a 4.4%, 4.7%, 5.8%, 10% e 42% da contribuição total (eletrônica mais pv) para as frequências 0, 0.005, 0.010, 0.015 e 0.019 a.u., respectivamente, indicando que a contribuição pv para a polarizabilidade do HF não é desprezível nesta faixa de frequências. Se for considerado somente o primeiro estado excitado, os erros cometidos para as frequências 0, 0.005, 0.010, 0.015 e 0.019 a.u. são, respectivamente, 0.00094, 0.00095, 0.0010, 0.0011, 0.0012 a.u.

A contribuição vibracionais de todos estados excitados em relação aos valores totais das componentes da hiperpolarizabilidade (eletrônica mais pv), correspondentes às frequências 0, 0.005, 0.010, 0.015, e 0.019 a.u. são: para $\beta_{xxx}(-\omega; \omega, 0)$ 12% para todas as frequências; para $\beta_{zxx}(-\omega; \omega, 0)$ 12%, 13%, 15%, 24% e 68% respectivamente; para $\beta_{zzz}(-\omega; \omega, 0)$ 50%, 51%, 56%, 68% e 96% respectivamente. Estes resultados mostram que a contribuição vibracional é muito importante nesta faixa de frequências.

Para a componente $\beta_{xxx}(-\omega; \omega, 0)$, se considerarmos apenas a contribuição do primeiro estado excitado, obtemos um erro de 0.0012 a.u., ou 99,6% do valor total da contribuição pv (considerando-se todos os estados). Se considerarmos os dois primeiros estados excitados obtemos um erro de 0.000020 a.u., ou 99,996% do valor total da contribuição pv. Em ambos os casos os erros não dependem da frequência. Para a componente $\beta_{zzz}(-\omega; \omega, 0)$ se considerarmos somente a contribuição do primeiro estado excitado, para as frequências 0, 0.005, 0.010, 0.015, e 0.019 a.u. obtemos os erros, respectivos, de: 0.22, 0.24, 0.30, 0.54 e 3.6 a.u., ou 102.3%, 102.3%, 102.4%, 102.5% e 101.5%, do valor total da contribuição pv. Se considerarmos a contribuição dos dois primeiros estados excitados para as frequências 0, 0.005, 0.010, 0.015, e 0.019 a.u. obtemos os erros, respectivos, de: 0.0037, 0.0039, 0.0046, 0.0069 e 0.034 a.u., ou 100.04%, 100.04%, 100.04%, 100.03% e 100.01%, do valor total da contribuição pv.

Tabela 1. Energias vibracionais para os cinco primeiros estados do HF (em unidade atômica)

v	Autovalores
0	0.01012291960
1	0.02976382365
2	0.04867447822
3	0.06688115545
4	0.08440940221

Tabela 2. Contribuição eletrônica para a polarizabilidade do HF (em unidade atômica)

ω	$\alpha_{xx}^{el}(\omega; \omega)$	$\alpha_{zz}^{el}(\omega; \omega)$
0.000	3.22443	5.12668
0.005	3.22454	5.12687
0.010	3.22486	5.12745
0.015	3.22540	5.12840
0.019	3.22600	5.12944

Tabela 3. Contribuição eletrônica para a hiperpolarizabilidade relativa ao efeito dc-P do HF (em unidade atômica)

ω	$\beta_{xxz}^{el}(-\omega; \omega, 0)$	$\beta_{zxx}^{el}(-\omega; \omega, 0)$	$\beta_{zzz}^{el}(-\omega; \omega, 0)$
0.000	2.48545	2.48545	9.75645
0.005	2.48575	2.48616	9.75765
0.010	2.48665	2.48830	9.76123
0.015	2.48815	2.49186	9.76722
0.019	2.48978	2.49574	9.77373

Tabela 4. Contribuição vibracional pura de cada estado vibracional excitado para a componente α_{zz} da polarizabilidade do HF (em unidade atômica)

v	$\omega = 0.000$	$\omega = 0.005$	$\omega = 0.010$	$\omega = 0.015$	$\omega = 0.019$
1	0.23712162	0.25355348	0.32009943	0.56898695	3.69363362
2	0.00092256	0.00093835	0.00098911	0.00108714	0.00121854
3	0.00001368	0.00001378	0.00001411	0.00001470	0.00001540
4	0.00000035	0.00000035	0.00000036	0.00000036	0.00000037
Soma	0.23805821	0.25450596	0.32110302	0.57008916	3.69486794

Tabela 5. Contribuição vibracional pura de cada estado vibracional excitado para a hiperpolarizabilidade $\beta_{xxz}(-\omega; \omega, 0)$ do HF (em unidade atômica)

v	$\omega = 0.000$	$\omega = 0.005$	$\omega = 0.010$	$\omega = 0.015$	$\omega = 0.019$
1	0.33626299	0.33626299	0.33626299	0.33626299	0.33626299
2	0.00118312	0.00118312	0.00118312	0.00118312	0.00118312
3	0.00001903	0.00001903	0.00001903	0.00001903	0.00001903
4	0.00000078	0.00000078	0.00000078	0.00000078	0.00000078
Soma	0.33746592	0.33746592	0.33746592	0.33746592	0.33746592

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, observa-se que as contribuições convergem rapidamente, independente da frequência, mesmo próximas da ressonância. Para a componente α_{zz} da polarizabilidade, e para a componente $\beta_{xxz}(-\omega; \omega, 0)$ ⁴ da hiperpolarizabilidade, a primeira contribuição é muito significativa para todas as frequências e não há necessidade de continuar a soma para níveis superiores ao primeiro estado excitado.

⁴A análise detalha da contribuição vibracional para todas as componentes da hiperpolarizabilidade está no relatório final.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Bishop, D M. Nuclear motion and electric hyperpolarizability. *Journal of Chemical Physics*, v. 86, p. 5613, 1987.
- [2] Pessoa, R; Castro M A; Amaral, O A V; Fonseca, T L. Vibrational contributions to the dynamic electric properties of the NaF molecule. *Chemical Physics*, v 86, p 5613, 1987.
- [3] Andrade, O P; Aragão, A; Amaral, O A V; Fonseca, T L; Castro, M A. Vibrational contributions to the static polarizability of the NaF and NaCl molecules. *Chemical Physics Letters*, v 392, p 270, 2004.

^aBolsista de iniciação científica. Instituto de Física – Grupo de Física Atômica e Molecular, thiagors@fisica.grad.ufg.br

^bOrientador/Instituto de Física/UFG, Falta o e-mail do professor