

# CORREÇÕES VIBRACIONAIS PARA AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DINÂMICAS DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

NAVES, Emílio Santiago<sup>1</sup>; CASTRO, Marcos Antônio de<sup>1</sup>; AMARAL, Orlando Valle do<sup>1</sup>;  
FONSECA, Tértius Lima da<sup>1</sup>; MUKHERJEE, Prasanta Khumar<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física/Universidade Federal de Goiás, Brasil;

<sup>2</sup> Department of Spectroscopy/University of Calcutta, India

## 1 Introdução

A polarizabilidade e a hiperpolarizabilidade dinâmicas são propriedades importantes para a descrição de fenômenos óticos lineares e não lineares [1]. Além disso, limitações experimentais aumentam ainda mais a necessidade de obtenção de resultados teóricos precisos. Quando uma molécula é submetida à ação de um campo elétrico externo sua configuração eletrônica é alterada e, conseqüentemente, o movimento vibracional dos núcleos é perturbado. Isto dá origem a contribuições para as propriedades elétricas calculadas, chamadas correções vibracionais. Tem sido mostrado [2] que estas contribuições podem ser altamente significativas. Neste trabalho são calculadas as contribuições vibracionais para a polarizabilidade, a primeira e a segunda hiperpolarizabilidades dinâmicas do peróxido de hidrogênio.

## 2 Metodologia

Os cálculos das contribuições eletrônicas para as propriedades dinâmicas foram realizados através do método Hartree-Fock perturbado acoplado (CPHF) [3] utilizando o programa Gamess-06. O conjunto de funções base empregado foi o mesmo utilizado anteriormente por Maroulis [4] no cálculo das propriedades estáticas. Para moléculas poliatômicas, as correções vibracionais são usualmente calculadas por meio de uma formulação perturbativa, chamada aproximação de perturbação teórica, desenvolvida por Bishop [5]. A correção que origina deste método é dividida em duas partes: vibracional pura (pv) e média vibracional de ponto zero (zpva). A idéia central do método é expandir a energia e as propriedades elétricas (momento de dipolo, polarizabilidade e hiperpolarizabilidades) em termos dos modos normais de vibração. Neste caso as correções podem ser expressas em termos das derivadas da energia e das propriedades elétricas em relação às coordenadas normais. Apesar de dar bons resultados na maioria dos casos, a aproximação de perturbação teórica não é aplicável a sistemas com uma rotação interna, como o  $H_2O_2$  que apresenta um movimento de torção em torno da ligação  $O-O$ . Neste caso há um grau de liberdade associado ao movimento interno que não pode ser tratado como um modo normal de vibração no sentido convencional. Neste trabalho as energias e funções de onda associadas à rotação interna são tratadas numericamente, enquanto os outros modos normais são tratados de maneira convencional. As fórmulas para calcular as correções pv utilizando o novo formalismo são apresentadas a seguir.

A polarizabilidade é dada por

$$\alpha_{\alpha\beta} = [\mu^2]_{\alpha\beta} (a) + [\mu^2]_{\alpha\beta} (b)$$

onde

$$[\mu^2]_{\alpha\beta} (a) = 2 \sum_{i \neq 0} (\epsilon_i - \epsilon_0) \frac{\langle \varphi_0 | \mu_{\alpha}^0 | \varphi_i \rangle \langle \varphi_0 | \mu_{\beta}^0 | \varphi_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_0)^2 - \omega^2}$$
$$[\mu^2]_{\alpha\beta} (b) = \sum_i \sum_a \frac{(\epsilon_i - \epsilon_0 + \omega_a)}{\omega_a} \frac{\langle \varphi_0 | \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_a} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_0 | \frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial Q_a} | \varphi_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_0 + \omega_a)^2 - \omega^2}$$

A primeira hiperpolarizabilidade pode ser escrita como

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = [\mu\alpha]_{\alpha\beta\gamma} + [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}$$

com os termos  $[\mu\alpha]_{\alpha\beta\gamma}$  e  $[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}$  dados por

$$[\mu\alpha]_{\alpha\beta\gamma} = [\mu\alpha]_{\alpha\beta\gamma}(\text{a}) + [\mu\alpha]_{\alpha\beta\gamma}(\text{b})$$

e

$$[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma} = [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}(\text{a}) + [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}(\text{b}) + [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}(\text{c}) + [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}(\text{d})$$

onde

$$\begin{aligned} [\mu\alpha]_{\alpha\beta\gamma}(\text{a}) &= 2 \sum_{i \neq 0} (\epsilon_i - \epsilon_0) \frac{\langle \varphi_0 | \mu_\alpha^0 | \varphi_i \rangle \langle \varphi_0 | \alpha_{\beta\gamma}^0 | \varphi_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_0)^2 - \omega_\sigma^2} \\ &+ 2 \sum_{i \neq 0} (\epsilon_i - \epsilon_0) \frac{\langle \varphi_0 | \mu_\beta^0 | \varphi_i \rangle \langle \varphi_0 | \alpha_{\alpha\gamma}^0 | \varphi_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_0)^2 - \omega_1^2} \\ &+ 2 \sum_{i \neq 0} (\epsilon_i - \epsilon_0) \frac{\langle \varphi_0 | \mu_\gamma^0 | \varphi_i \rangle \langle \varphi_0 | \alpha_{\alpha\beta}^0 | \varphi_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_0)^2 - \omega_2^2} \\ [\mu\alpha]_{\alpha\beta\gamma}(\text{b}) &= \sum_i \sum_a \frac{(\epsilon_i - \epsilon_0 + \omega_a)}{\omega_a} \frac{\langle \varphi_0 | \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_0 | \frac{\partial \alpha_{\beta\gamma}}{\partial Q_a} | \varphi_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_0 + \omega_a)^2 - \omega_\sigma^2} \\ &+ \sum_i \sum_a \frac{(\epsilon_i - \epsilon_0 + \omega_a)}{\omega_a} \frac{\langle \varphi_0 | \frac{\partial \mu_\beta}{\partial Q_a} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_0 | \frac{\partial \alpha_{\alpha\gamma}}{\partial Q_a} | \varphi_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_0 + \omega_a)^2 - \omega_1^2} \\ &+ \sum_i \sum_a \frac{(\epsilon_i - \epsilon_0 + \omega_a)}{\omega_a} \frac{\langle \varphi_0 | \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_a} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_0 | \frac{\partial \alpha_{\alpha\beta}}{\partial Q_a} | \varphi_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_0 + \omega_a)^2 - \omega_2^2} \\ [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}(\text{a}) &= \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \mu_\alpha^0 | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \bar{\mu}_\gamma^0 | \varphi_j \rangle \langle \varphi_0 | \mu_\beta^0 | \varphi_j \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_0 - \omega_\sigma) (\epsilon_j - \epsilon_0 - \omega_1)} \\ [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}(\text{b}) &= \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_i \sum_j \sum_a \frac{\langle \varphi_0 | \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \bar{\mu}_\gamma^0 | \varphi_j \rangle \langle \varphi_0 | \frac{\partial \mu_\beta}{\partial Q_a} | \varphi_j \rangle}{\omega_a (\epsilon_i - \epsilon_0 + \omega_a - \omega_\sigma) (\epsilon_j - \epsilon_0 + \omega_a - \omega_1)} \\ [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}(\text{c}) &= \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{i \neq 0} \sum_j \sum_a \frac{\langle \varphi_0 | \mu_\alpha^0 | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_a} | \varphi_j \rangle \langle \varphi_0 | \frac{\partial \mu_\beta}{\partial Q_a} | \varphi_j \rangle}{\omega_a (\epsilon_i - \epsilon_0 - \omega_\sigma) (\epsilon_j - \epsilon_0 + \omega_a - \omega_1)} \\ [\mu^3]_{\alpha\beta\gamma}(\text{d}) &= \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{i \neq 0} \sum_j \sum_a \frac{\langle \varphi_0 | \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_a} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_0 | \mu_\beta^0 | \varphi_i \rangle}{\omega_a (\epsilon_i - \epsilon_0 + \omega_a - \omega_\sigma) (\epsilon_j - \epsilon_0 - \omega_1)} \\ \langle \varphi_i | \bar{\mu}_\gamma^0 | \varphi_i \rangle &= \langle \varphi_i | \mu_\gamma^0 | \varphi_i \rangle - \langle \varphi_0 | \mu_\gamma^0 | \varphi_0 \rangle \\ \langle \varphi_i | \bar{\mu}_\gamma^0 | \varphi_j \rangle &= \langle \varphi_i | \mu_\gamma^0 | \varphi_j \rangle \quad i \neq j \end{aligned}$$

E finalmente temos as expressões para a segunda hiperpolarizabilidade

$$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} = [\alpha^2]_{\alpha\beta\gamma\delta} + [\alpha\beta]_{\alpha\beta\gamma\delta} + [\mu^2\alpha]_{\alpha\beta\gamma\delta} + [\mu^4]_{\alpha\beta\gamma\delta}$$

onde

$$\begin{aligned} [\alpha^2]_{\alpha\beta\gamma\delta} &= \frac{1}{4} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{n\tau \neq 01} (\epsilon_{n\tau} - \epsilon_{01}) \frac{\langle M_{01} | \alpha_{\alpha\beta}^0 | M_{n\tau} \rangle \langle M_{n\tau} | \alpha_{\gamma\delta}^0 | M_{01} \rangle}{(\epsilon_{n\tau} - \epsilon_{01})^2 (\epsilon_2 + \epsilon_3)^2} \\ [\alpha\beta]_{\alpha\beta\gamma\delta} &= \frac{1}{3} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{n\tau \neq 01} (\epsilon_{n\tau} - \epsilon_{01}) \frac{\langle M_{01} | \mu_\alpha | M_{n\tau} \rangle \langle M_{n\tau} | \beta_{\beta\gamma\delta}^0 | M_{01} \rangle}{(\epsilon_{n\tau} - \epsilon_{01})^2 - \omega_\sigma^2} \\ [\mu^2\alpha]_{\alpha\beta\gamma\delta} &= \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{n\tau, m\rho \neq 01} \frac{\langle M_{01} | \mu_\alpha | M_{n\tau} \rangle \langle M_{n\tau} | \bar{\mu}_\delta | M_{m\rho} \rangle \langle M_{m\rho} | \alpha_{\beta\gamma} | M_{01} \rangle}{(\epsilon_{n\tau} - \epsilon_{01} - \omega_\sigma) (\epsilon_{m\rho} - \epsilon_{01} - \omega_1 - \omega_2)} \\ &+ \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{n\tau, m\rho \neq 01} \frac{\langle M_{01} | \alpha_{\alpha\delta} | M_{n\tau} \rangle \langle M_{n\tau} | \bar{\mu}_\gamma | M_{m\rho} \rangle \langle M_{m\rho} | \mu_\beta | M_{01} \rangle}{(\epsilon_{n\tau} - \epsilon_{01} - \omega_1 - \omega_2) (\epsilon_{m\rho} - \epsilon_{01} - \omega_1)} \\ &+ \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{n\tau, m\rho \neq 01} \frac{\langle M_{01} | \mu_\alpha | M_{n\tau} \rangle \langle M_{n\tau} | \bar{\alpha}_{\gamma\delta} | M_{m\rho} \rangle \langle M_{m\rho} | \mu_\beta | M_{01} \rangle}{(\epsilon_{n\tau} - \epsilon_{01} - \omega_\sigma) (\epsilon_{m\rho} - \epsilon_{01} - \omega_1)} \\ [\mu^4]_{\alpha\beta\gamma\delta} &= \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{n\tau, m\rho, l\sigma \neq 01} \frac{\langle M_{01} | \mu_\alpha | M_{n\tau} \rangle \langle M_{n\tau} | \bar{\mu}_\delta | M_{m\rho} \rangle \langle M_{m\rho} | \bar{\mu}_\gamma | M_{l\sigma} \rangle \langle M_{l\sigma} | \mu_\beta | M_{01} \rangle}{(\epsilon_{n\tau} - \epsilon_{01} - \omega_\sigma) (\epsilon_{m\rho} - \epsilon_{01} - \omega_1 - \omega_2) (\epsilon_{l\sigma} - \epsilon_{01} - \omega_1)} \\ &- \sum P_{-\sigma,1,2,3} \sum_{n\tau, m\rho \neq 01} \frac{\langle M_{01} | \mu_\alpha | M_{m\rho} \rangle \langle M_{m\rho} | \mu_\delta | M_{01} \rangle \langle M_{01} | \mu_\gamma | M_{n\tau} \rangle \langle M_{n\tau} | \mu_\beta | M_{01} \rangle}{(\epsilon_{m\rho} - \epsilon_{01} - \omega_\sigma) (\epsilon_{n\tau} - \epsilon_{01} - \omega_1) (\epsilon_{n\tau} - \epsilon_{01} - \omega_2)} \end{aligned}$$

### 3 Resultados

Os resultados para a polarizabilidade e segunda hiperpolarizabilidade são apresentados a seguir. Os cálculos para a primeira hiperpolarizabilidade mostraram que ela é nula para este sistema.

$\bar{\alpha}(\omega; \omega)$			
$\omega$	el	zpva	pv
0.00	$1.34 \times 10^1$	$1.80 \times 10^{-1}$	$5.75 \times 10^3$
0.01	$1.34 \times 10^1$	$1.80 \times 10^{-1}$	$-6.77 \times 10^{-1}$
0.05	$1.35 \times 10^1$	$1.85 \times 10^{-1}$	$-3.60 \times 10^{-2}$
0.10	$1.38 \times 10^1$	$2.00 \times 10^{-1}$	$9.00 \times 10^{-3}$

$\bar{\gamma}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$			
$\omega$	el	zpva	pv
0.00	$9.80 \times 10^2$	$3.68 \times 10^1$	$-6.95 \times 10^{12}$
0.01	$9.88 \times 10^2$	$3.74 \times 10^1$	$-5.19 \times 10^5$
0.05	$1.22 \times 10^3$	$6.03 \times 10^1$	$-4.10 \times 10^3$
0.10	$3.52 \times 10^3$	$1.82 \times 10^5$	$-5.12 \times 10^2$

$\bar{\gamma}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$			
$\omega$	el	zpva	pv
0.00	$9.80 \times 10^2$	$3.68 \times 10^1$	$-6.95 \times 10^{12}$
0.01	$9.84 \times 10^2$	$3.71 \times 10^1$	$3.14 \times 10^7$
0.05	$1.09 \times 10^3$	$4.65 \times 10^1$	$1.21 \times 10^6$
0.10	$1.59 \times 10^3$	$1.20 \times 10^2$	$2.54 \times 10^5$

$\bar{\gamma}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$			
$\omega$	el	zpva	pv
0.00	$9.80 \times 10^2$	$3.68 \times 10^1$	$-6.95 \times 10^{12}$
0.01	$9.82 \times 10^2$	$3.70 \times 10^1$	$1.14 \times 10^6$
0.05	$1.05 \times 10^3$	$4.29 \times 10^1$	$6.27 \times 10^5$
0.10	$1.33 \times 10^3$	$7.58 \times 10^1$	$6.24 \times 10^5$

  

$\bar{\gamma}(0; \omega, -\omega, 0)$			
$\omega$	el	zpva	pv
0.00	$9.80 \times 10^2$	$3.68 \times 10^1$	$-6.95 \times 10^{12}$
0.01	$9.81 \times 10^2$	$3.69 \times 10^1$	$1.13 \times 10^8$
0.05	$1.01 \times 10^3$	$3.97 \times 10^1$	$7.01 \times 10^6$
0.10	$1.13 \times 10^3$	$5.05 \times 10^1$	$3.76 \times 10^6$

Podemos ver que em geral as correções zpva aumentam com o aumento da frequência especialmente em relação ao efeito de geração de terceiro harmônico. Por outro lado as correções pv diminuem com o aumento da frequência e um fato muito interessante é que elas são bem maiores do que os valores eletrônicos.

## 4 Conclusão

Este trabalho realça a importância do movimento nuclear através das correções vibracionais. Estas correções são grandes no limite estático e pequenas para frequências mais altas. As contribuições mais importantes vêm do modo de rotação interna. Posteriormente serão incluídos efeitos de correlação eletrônica através do método CCSD(T), quando observaremos a influência desses efeitos.

## 5 Referências

- [1]P.N. Prasad, D.J. Williams, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers, Wiley, New York, 1991.
- [2]O.P. Andrade, A. Aragão, O.A.V Amaral, T.L. Fonseca and M.A. Castro, Chem. Phys. Lett. 392 (2004) 270.
- [3]J. Olsen and P. Jørgensen, J. Chem. Phys. 82 (1985) 3235.
- [4]G. Maroulis, J. Chem. Phys. 96 (1992) 6048.
- [5] D.M. Bishop and B. Kirtman, J. Chem. Phys. 95 (1991) 2646.