

Polarizabilidade e hiperpolarizabilidades dinâmicas da molécula do monóxido de carbono

Orlando J. Silveira, Marcos A. Castro¹

Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, CEP 74001-970. Goiânia, Goiás, Brasil

orlandojsj@gmail.com, mcastro1@if.ufg.br

PALAVRAS-CHAVE: Monóxido de carbono; Hiperpolarizabilidades; Correções vibracionais

1 INTRODUÇÃO

Polarizabilidade e hiperpolarizabilidades são propriedades importantes na descrição de uma grande quantidade de fenômenos, desde interações intermoleculares (MAITLAND et al, 1996; BIRNBAUM, 1985) até processos óticos lineares e não lineares (PRASAD et al, 1991; KANIS et al, 1994). Tradicionalmente, estas propriedades são calculadas utilizando sofisticados métodos “ab initio”, mas sem levar em consideração os efeitos vibracionais da molécula que podem desempenhar um importante papel nestes cálculos (SANTIAGO et al, 2008; DUTRA et al, 2010). Neste trabalho fizemos cálculos para o momento de dipolo, a polarizabilidade e a primeira e segunda hiperpolarizabilidades da molécula do monóxido de carbono utilizando um conjunto de funções base cuidadosamente selecionado e estudamos a importância da inclusão dos efeitos vibracionais. Essa molécula foi escolhida por dois motivos. O fato de ser uma molécula diatômica simplifica o tratamento vibracional, uma vez que há somente um grau de liberdade interno, portanto um modo normal de vibração. Além disso, o CO possui um número relativamente pequeno de elétrons, o que permite um tratamento sofisticado do problema eletrônico.

2 METODOLOGIA

Como consequência da separação de Born-Oppenheimer, o valor calculado de uma propriedade elétrica é geralmente escrito como soma de uma contribuição eletrônica (el), onde somente o movimento dos elétrons é incluído, e um termo conhecido como correção vibracional (BISHOP, 1998). Por outro lado, a metodologia utilizada nesse trabalho divide a correção vibracional em correção da média vibracional de ponto zero (zpva) e correção vibracional pura (pv) (BISHOP, 1998). Dessa forma, o valor total (tot) da propriedade pode ser escrito como

¹ Revisado pelo orientador

$$p^{tot} = p^{el}(R_{eq}) + p^{zpva} + p^{pv}, \quad (1)$$

onde p representa a propriedade calculada, podendo ser a polarizabilidade, α , ou a primeira ou segunda hiperpolarizabilidades, β ou γ , respectivamente.

Para a contribuição eletrônica dessas propriedades foram feitos cálculos analíticos, estáticos e dinâmicos, das propriedades de interesse no nível “coupled cluster” com substituições simples e duplas (CCSD) utilizando teorias de respostas (CHRISTIANSEN, 1998; HÄTTING, 1998) implementadas no programa DALTON (DALTON, 2005). Além disso, também fizemos cálculos estáticos, através do esquema de campo finito, seguindo dois métodos diferentes que levam em conta as substituição triplas conexas: CCSD(T), onde as triplas são incluídas utilizando teoria da perturbação (RAGHAVACHARI, 1989) e CC3 onde são excluídos alguns termos das equações de “cluster” da aproximação CCSDT com o objetivo de reduzir o tempo computacional. A ideia do método de campo finito é calcular a energia eletrônica na presença de diferentes valores de campo elétrico aplicado e obter as propriedades de interesse como derivadas numéricas da energia em relação ao campo. Neste trabalho os cálculos foram executados de duas maneiras diferentes: uma em que o campo elétrico é introduzido apenas no procedimento “coupled cluster”, denominado cálculo sem relaxação orbital (ou não relaxado); outra em que o campo elétrico é introduzido na hamiltoniana desde o início, chamado de cálculo com relaxação orbital (ou relaxado). Maiores detalhes sobre a metodologia associada ao método de campo finito podem ser obtidos em um trabalho anterior publicado pelo nosso grupo de pesquisa (SANTIAGO et al, 2008).

Nos nível CCSD os valores dinâmicos das propriedades elétricas são calculados diretamente através do programa DALTON (DALTON, 2005). Por outro lado, não há, de nosso conhecimento, nenhuma implementação para calcular propriedades dinâmicas nos níveis CCSD(T) e CC3, de forma que estas propriedades são obtidas nestes níveis através de uma estimativa. Essa estimativa foi feita utilizando o esquema de correção multiplicativa. Por exemplo, o valor dinâmico da propriedade p (uma das componentes de α , β ou γ) pode ser estimado no nível CCSD(T) através da fórmula

$$p^{CCSD(T)}(\omega) = \frac{p^{CCSD(T)}(0)}{p^{CCSD}(0)} p^{CCSD}(\omega). \quad (2)$$

onde $p^{CCSD(T)}(0)$ e $p^{CCSD}(0)$ são os valores estáticos da propriedade calculados nos níveis CCSD(T) e CCSD e $p^{CCSD}(\omega)$ é o valor dinâmico da propriedade calculado no nível CCSD.

A correção zpva é definida como a diferença entre a média vibracional da propriedade nas coordenadas nucleares e o valor desta propriedade calculado na geometria de equilíbrio, ou seja,

$$p^{zpv} = \langle 0 | p^{el} | 0 \rangle - p^{el}(R_{eq}), \quad (3)$$

onde $|0\rangle$ representa o estado vibracional fundamental.

Por sua vez, a correção pv está associada à alteração na função de onda vibracional provocada pela presença do campo elétrico externo. As fórmulas para o cálculo destas propriedades foram deduzidas por Bishop (BISHOP, 1987; BISHOP, 1998) e requerem o cálculo das funções de onda e energias vibracionais para o estado vibracional fundamental e alguns estados vibracionais excitados. Essas fórmulas podem ser escritas como:

$$\alpha_{\alpha\beta}(-\omega; \omega) = 2 \sum P_{-\sigma,1} \sum_{v \neq 0} \epsilon_v \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | v \rangle \langle v | \mu_\beta | 0 \rangle}{\epsilon_v^2 - \omega^2}; \quad (4)$$

$$\beta(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = [\mu \alpha] + [\mu^3] \quad (5)$$

em que

$$[\mu \alpha]_{\alpha\beta\gamma} = \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{v \neq 0} \epsilon_v \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | v \rangle \langle v | \alpha_{\beta\gamma} | 0 \rangle}{\epsilon_v^2 - \omega_\sigma^2}, \quad (6)$$

$$[\mu^3]_{\alpha\beta\gamma} = \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{v,u \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | v \rangle \langle v | \bar{\mu}_\gamma | u \rangle \langle u | \mu_\beta | 0 \rangle}{(\epsilon_v - \omega_\sigma)(\epsilon_u - \omega_1)}; \quad (7)$$

$$\gamma(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = [\alpha^2] + [\mu \beta] + [\mu^2 \alpha] + [\mu^4] \quad (8)$$

em que

$$[\alpha^2]_{\alpha\beta\gamma\delta} = 2 \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{v \neq 0} \epsilon_v \frac{\langle 0 | \alpha_{\alpha\beta} | v \rangle \langle v | \alpha_{\gamma\delta} | 0 \rangle}{\epsilon_v^2 - (\omega_2 + \omega_3)}, \quad (9)$$

$$[\mu \beta]_{\alpha\beta\gamma\delta} = 2 \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{v \neq 0} \epsilon_v \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | v \rangle \langle v | \beta_{\beta\gamma\delta} | 0 \rangle}{\epsilon_v^2 - \omega_\sigma^2}, \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
[\mu^2 \alpha] = & \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma, 1, 2, 3} \sum_{v, u \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | v \rangle \langle v | \bar{\mu}_\delta | u \rangle \langle u | \alpha_\gamma | 0 \rangle}{(\epsilon_v - \omega_\delta)(\epsilon_u - \omega_1 - \omega_2)} \\
& + \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma, 1, 2, 3} \sum_{v, u \neq 0} \frac{\langle 0 | \alpha_{\alpha\delta} | v \rangle \langle v | \bar{\mu}_\gamma | u \rangle \langle u | \mu_\beta | 0 \rangle}{(\epsilon_v - \omega_1 - \omega_2)(\epsilon_u - \omega_1)} \\
& + \frac{1}{2} \sum P_{-\sigma, 1, 2, 3} \sum_{v, u \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | v \rangle \langle v | \bar{\alpha}_{\gamma\delta} | u \rangle \langle u | \mu_\beta | 0 \rangle}{(\epsilon_v - \omega_\delta)(\epsilon_u - \omega_1)}
\end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
[\mu^4] = & \sum P_{-\sigma, 1, 2, 3} \sum_{v, u, w \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | v \rangle \langle v | \bar{\mu}_\beta | u \rangle \langle u | \bar{\mu}_\gamma | w \rangle \langle w | \mu_\delta | 0 \rangle}{(\epsilon_v - \omega_\sigma)(\epsilon_u - \omega_2 - \omega_3)(\epsilon_w - \omega_3)} \\
& - \sum P_{-\sigma, 1, 2, 3} \sum_{v, u \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_\alpha | v \rangle \langle v | \mu_\beta | 0 \rangle \langle 0 | \mu_\gamma | u \rangle \langle u | \mu_\delta | 0 \rangle}{(\epsilon_v - \omega_\sigma)(\epsilon_u - \omega_3)(\epsilon_u + \omega_2)}.
\end{aligned} \tag{12}$$

Nestas expressões, $|v\rangle$ indica um estado excitado, ϵ_v indica a diferença de energia entre os estados $|v\rangle$ e $|0\rangle$, e $\langle v | \bar{\mu}_\gamma | u \rangle = \langle v | \mu_\gamma | u \rangle - \langle 0 | \mu_\gamma | 0 \rangle \delta_{uv}$. $\sum P_{-\sigma, 1, 2, 3}$ indica a inclusão de todos os termos obtidos por permutação dos pares $(-\omega_\sigma, \alpha)$, $(-\omega_1, \beta)$, $(-\omega_2, \gamma)$ e $(-\omega_3, \delta)$.

Além das componentes não nulas das propriedades reportadas nesse trabalho, nós também escrevemos médias isotrópicas que são as grandezas medidas experimentalmente (BISHOP, 1994). A média associada à polarizabilidade é definida como

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \alpha_{\alpha\alpha} \tag{13}$$

em que o somatório em alfa é sobre os índices cartesianos x , y e z . Para a segunda hiperpolarizabilidade são definidas duas quantidades diferentes:

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{15} \sum_{\alpha, \beta} (\gamma_{\alpha\alpha\beta\beta} + \gamma_{\alpha\beta\alpha\beta} + \gamma_{\alpha\beta\beta\alpha}) \tag{14}$$

para a geração de terceiro harmônico (THG - $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$), geração de segundo harmônico dc (dc-SHG - $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$) e índice de refração dependente da intensidade (IDRI - $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$);

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{10} \sum_{\alpha, \beta} (3\gamma_{\alpha\beta\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\beta\beta\alpha}) \tag{15}$$

para a retificação óptica dc (dc-OR - $\gamma(0; \omega, -\omega, 0)$). Também calculamos primeiras hiperpolarizabilidades associadas à geração de segundo harmônico (SHG - $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$) e efeito dc-Pockels (dc-P - $\beta(-\omega; \omega, 0)$). Para SHG a quantidade reportada é definida como

$$\bar{\beta} = \frac{1}{5} \sum_{\beta} (\beta_{z\beta\beta} + \beta_{\beta z\beta} + \beta_{\beta\beta z}). \quad (16)$$

Para dc-P,

$$\bar{\beta} = \frac{3}{10} \sum_{\beta} (3\beta_{\beta z\beta} - \beta_{\beta\beta z}). \quad (17)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, fizemos um estudo com o objetivo de testar a necessidade de se usar um conjunto de funções base mais robusto do que o conjunto t-aug-cc-pVTZ utilizado no trabalho anterior para calcular as componentes eletrônicas das propriedades ópticas da molécula do CO. Fizemos testes para todas as propriedades de interesse utilizando os conjuntos t-aug-cc-pVTZ, q-aug-cc-pVTZ, t-aug-cc-pVQZ e t-aug-cc-pV5Z (KENDALL et al, 1992; WOON et al, 1993) no nível CCSD. Apresentamos na Tabela 1 os resultados obtidos para o momento de dipolo, para a polarizabilidade e para a primeira e segunda hiperpolarizabilidades. Os resultados para o momento de dipolo foram obtidos sem levar em consideração os efeitos da relaxação orbital para todos os conjuntos de funções base e levando em conta estes efeitos para os conjuntos de funções base menores t-aug-cc-pVTZ e q-aug-cc-pVTZ. Para a polarizabilidade e as hiperpolarizabilidades somente resultados não relaxados foram obtidos. Pode-se ver que os resultados obtidos para a polarizabilidade e hiperpolarizabilidades com os conjuntos t-aug-cc-pVQZ e t-aug-cc-pV5Z são ligeiramente menores que os valores obtidos com os conjuntos menos extensos t-aug-cc-pVTZ e q-aug-cc-pVQZ. Na verdade, os resultados obtidos com todos os conjuntos são muito semelhantes, o que mostra que o conjunto menor, t-aug-cc-pVTZ, seria suficiente para se obter bons resultados para estas propriedades. No entanto, como o custo computacional dos cálculos com o conjunto q-aug-cc-pVTZ é razoavelmente pequeno, tomamos a decisão de usar este conjunto na sequência do trabalho. Por outro lado, realizar vários cálculos dinâmicos e cálculos estáticos em várias geometrias com os dois conjuntos maiores se tornaria caro computacionalmente. Para o momento de dipolo, os resultados obtidos parecem indicar uma maior dependência em relação ao conjunto de funções base. Entretanto, uma olhada na Fig. 1 mostra que esta propriedade assume valores muito

pequenos nas proximidades da distância internuclear de equilíbrio, o que faz com que as pequenas diferenças absolutas entre os resultados obtidos com conjuntos de funções base diferentes correspondam a diferenças percentuais aparentemente significativas. Uma análise mais ampla mostra que as curvas obtidas para conjuntos de funções base diferentes são muito próximas.

Tabela 1: Propriedades ópticas da molécula do CO calculadas com diferentes conjuntos de funções base no nível CCSD na geometria de equilíbrio experimental ($R = 2,132$ bohr) em unidades atômicas.

	t-aug-cc-pVTZ	q-aug-cc-pVTZ	t-aug-cc-pVQZ	t-aug-cc-pV5Z
Número de funções	156	188	260	398
μ_z *	-0,028420	0,028416	-	-
μ_z **	-0,056451	-0,056447	-0,050530	-0,048857
α_{xx}	11,880	11,880	11,839	11,823
α_{zz}	15,709	15,711	15,633	15,604
β_{xxx}	6,81	6,83	6,68	6,64
β_{zzz}	28,46	28,56	28,35	28,34
γ_{xxxx}	1299	1300	1275	1265
γ_{xyyy}	433	433	425	421
γ_{xxzz}	486	487	474	470
γ_{zzzz}	1643	1643	1612	1596

*Com relaxação

**Sem relaxação

Escolhido o conjunto de funções base, fizemos cálculos analíticos das propriedades no nível CCSD para quatro valores de frequência: $\omega=0$, 0.0239, 0.0428 e 0.0656 hartree. Para simplificar, apenas os valores das médias isotrópicas são exibidos na Tabela 2.

Tabela 2: Médias isotrópicas das propriedades ópticas da molécula do CO calculadas no nível CCSD em unidades atômicas.

ω	$\bar{\beta}$		$\bar{\gamma}$			
	dc-P	SHG	dc-OR	IDRI	dc-SHG	THG
0,0000	25,33	25,33	1382	1382	1382	1382
0,0239	25.23	25,52	1394	1405	1417	1454
0,0428	25.67	26,65	1421	1459	1501	1637
0,0656	26.56	29,10	1477	1576	1689	2124

Com o objetivo de estudar o papel desempenhado pelas substituições triplas conexas, fizemos cálculos utilizando o esquema de campo finito para as propriedades estáticas nos níveis CCSD, CCSD(T) e CC3 usando o conjunto de funções base t-aug-cc-pVTZ. Os valores obtidos estão listados na Tabela 3. Uma comparação entre os valores analíticos e obtidos via campo finito não relaxado no nível CCSD mostra que o nosso procedimento de campo finito é bastante preciso. Comparações entre os valores CCSD(T) ou CC3 com os correspondentes valores CCSD não relaxados mostram que os efeitos das substituições triplas são em geral pequenos. Por outro lado, comparações entre resultados não relaxado e relaxado, obtidos no mesmo nível, parecem indicar que os efeitos de relaxação são significativos, especialmente para γ onde a redução é da ordem de 40%.

Tabela 3: Valores estáticos obtidos analiticamente e utilizando o esquema de campo finito para as propriedades ópticas da molécula do CO em unidades atômicas.

	Análítico	Não relaxado			Relaxado		
	CCSD	CCSD	CCSD(T)	CC3	CCSD	CCSD(T)	CC3
α_{xx}	11,880	11,880	11,953	11,916	10,066	10,033	10,158
α_{zz}	15,709	15,709	15,751	15,499	13,032	12,965	13,127
$\bar{\alpha}$	13,16	13,16	13,22	13,11	11,050	11,010	11,15
β_{xxz}	6,81	6,81	7,57	7,90	7,19	7,02	7,33
β_{zzz}	28,46	28,46	28,99	29,19	21,20	18,37	21,73
$\bar{\beta}$	25,25	25,25	26,48	26,99	21,29	19,45	21,83
γ_{xxxx}	1299	1296	1377	1364	789	783	834
γ_{xxzz}	485	484	511	508	309	304	319
γ_{zzzz}	1643	1641	1739	1760	1083	1057	1120
$\bar{\gamma}$	1409	1407	1491	1486	885	873	851

Nosso próximo passo seria a estimativa de valores dinâmicos nos níveis CCSD(T) e CC3 usando o esquema de correção multiplicativa. Antes disso, porém, tomamos o cuidado de verificar a validade deste esquema. Como é possível fazer cálculos analíticos dinâmicos nos níveis CCSD e CC2, uma aproximação que exclui alguns termos nas equações de “cluster” da aproximação CCSD (CHRISTIANSEN, 1995), fizemos cálculos estáticos e dinâmicos para a segunda hiperpolarizabilidade nestes dois níveis e comparamos os valores calculados no nível CCSD para $\omega=0,0656$ hartree com os valores estimados através da relação

$$\gamma^{CCSD}(\omega) = \frac{\gamma^{CCSD}(0)}{\gamma^{CC2}(0)} \gamma^{CC2}(\omega). \quad (18)$$

Fizemos nossa análise apenas para a segunda hiperpolarizabilidade porque essa é a propriedade de interesse que mostra maior dependência com o nível do cálculo. Os resultados são mostrados na tabela 4. Os valores dinâmicos calculados diretamente e obtidos utilizando o esquema de coreção multiplicativa são bem próximos. O maior erro percentual obtido entre o valor calculado e o valor estimado foi de 0,5% para a componente γ_{zzzz} , justificando o uso desse método para o cálculo nos níveis CCSD(T) e CC3.

Tabela 4: Componentes da segunda hiperpolarizabilidade da molécula do CO calculados nos níveis CCSD e CC2 em unidades atômicas.

	CC2 estático	CC2 dinâmico	CCSD estático	CCSD multiplicativo	CCSD dinâmico
γ_{xxxx}	1375	1695	1275	1572	1566
γ_{xxzz}	526	639	473	575	573
γ_{zzzz}	1780	2174	1612	1969	1958

Em seguida fizemos as estimativas dos valores dinâmicos das médias isotópicas nos níveis CCSD(T) e CC3. Por simplicidade, fizemos estes cálculos apenas para os processos SHG e dc-SHG na frequência $\omega=0,0656$ hartree, para os quais encontramos valores experimentais para comparação (SHELTON, 1994). Os resultados são mostrados na Tabela 5 juntamente com os valores CCSD (não relaxado analítico e relaxado campo finito). É surpreendente notar que os resultados não relaxados são muito mais próximos aos resultados experimentais do que os valores relaxados. Para alfa, obtivemos um valor experimental de 13,0891 a.u. (unidade atômica), que está em razoável acordo com o valor estático CCSD de 13,313 a.u.. Vale ressaltar, entretanto, que não obtivemos o valor da frequência para a qual a medida foi realizada (PARKER, 1976) para que uma comparação mais realista possa ser feita.

Tabela 5: Médias isotrópicas da primeira e segunda hiperpolarizabilidades da molécula do monóxido de carbono calculadas (ou estimadas) para a frequência de 0.0656 hartree em unidades atômicas. $\bar{\beta}$ se refere ao processo SHG e $\bar{\gamma}$ se refere a dc-SHG.

	Experimental	Não relaxado			Relaxado		
		CCSD	CCSD(T)	CC3	CCSD	CCSD(T)	CC3
$\bar{\beta}$	30,2±3,2	29,10	30,52	31,12	24,56	22,45	25,20
$\bar{\gamma}$	1730±50	1689	1786	1781	1060	1045	1107

Obtidas as contribuições eletrônicas para as propriedades, fizemos os cálculos das correções zpva e pv no nível CCSD. A fim disso, calculamos a energia eletrônica e as contribuições

eletrônicas para as propriedades para 9 distâncias internucleares, centradas na distância de equilíbrio, separadas por 0.2 bohr. A partir da curva de energia, obtivemos as funções de onda e energias vibracionais correspondentes ao estado fundamental e aos primeiros estados excitados utilizando o método de Numerov-Cooley (LEVINE, 2000) implementado em um programa FORTRAN construído por nós.

Na Tabela 7 apresentamos a correção zpva estática. Em geral observamos que a correção zpva corresponde a menos de 1% da contribuição eletrônica, exceto para μ_z , em que ela corresponde a 8%. Como os valores estáticos para essa correção contribuíram muito pouco para o valor total da propriedade, não fizemos o cálculo dos valores dinâmicos.

Tabela 7. Contribuição zpva para o momento de dipolo, a polarizabilidade e para a primeira e segunda hiperpolarizabilidades da molécula do CO em unidades atômicas.

μ_z^{zpva}	α_{xx}^{zpva}	α_{zz}^{zpva}	$\overline{\alpha}^{zpva}$	β_{xxz}^{zpva}	β_{zzz}^{zpva}	$\overline{\beta}^{zpva}$	γ_{xxxx}^{zpva}	γ_{xxzz}^{zpva}	γ_{zzzz}^{zpva}	$\overline{\gamma}^{zpva}$
-0,0042	0,019	0,093	0,044	-0,03	-0,05	-0,07	5	2	7	6

Na Tabela 8 apresentamos a correção pv para a primeira hiperpolarizabilidade correspondente ao processo dc-P. Não apresentamos os resultados correspondentes para o processo SHG porque os valores desta correção são muito pequenos para todas as frequências não nulas quotadas. Para frequência zero, os valores SHG e dc-P são idênticos. No limite estático a maior contribuição vem do termo $[\mu \alpha]$ para a componente β_{zzz} . Nesse limite, o resultado obtido para a média isotrópica possui sinal oposto e corresponde a cerca de 50% do valor eletrônico. Os resultados obtidos para frequências não nulas mostram que $\overline{\beta}^{pv}(-\omega; \omega, 0)$ converge para o valor -4,28 a.u. (aproximadamente 17% do valor eletrônico estático).

Tabela 8. Contribuição pv para a primeira hiperpolarizabilidade associada ao efeito dc-Pockels da molécula do CO em unidades atômicas.

ω	$[\mu \alpha]$				$[\mu^3]$	$\overline{\beta}$
	β_{xxz}	β_{zxx}	β_{zxx}	β_{zzz}		
0,0000	-1,39	-1,39	-1,39	-18,64	-1,00	-13,45
0,0239	-1,39	0,30	0,30	-3,53	0,04	-2,41
0,0428	-1,39	0,08	0,08	-5,48	0,02	-3,77
0,0656	-1,39	0,03	0,0	-5,91	0,01	-4,07
∞	-1,39	0,00	0,00	-6,21	0,00	-4,28

Na Tabela 9 apresentamos a correção pv para a segunda hiperpolarizabilidade correspondente ao processo IDRI, que é o processo para o qual esta correção é mais relevante. Os valores quotados na tabela correspondem ao termo $[\alpha^2]$, uma vez que os outros termos são irrelevantes. Pode-se notar que a contribuição mais importante vem da componente γ_{zzzz} , para a qual a correção pv corresponde a 20% da eletrônica no limite estático. Considerando a média isotrópica, pode-se notar que a correção pv corresponde a 7% no limite estático e 4% para $\omega=0,0656$ hartree.

Tabela 9. Contribuição pv para a segunda hiperpolarizabilidade associada ao processo IDRI da molécula do CO em unidades atômicas.

ω	γ_{xxxx}	γ_{xxzz}	γ_{xzzz}	γ_{zzzx}	γ_{zzxz}	γ_{zxxz}	γ_{zzxx}	γ_{zzzz}	$\bar{\gamma}$
0,0000	16	24	24	24	24	24	24	323	93
0,0239	11	24	24	-1	-1	24	24	210	60
0,0428	11	24	24	0	0	24	24	214	61
0,0656	11	24	24	0	0	24	24	215	62
∞	11	24	24	0	0	24	24	216	62

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho calculamos as contribuições eletrônicas e as correções vibracionais para propriedades ópticas da molécula do monóxido de carbono. Nossos resultados mostram que as correções zpva são em geral irrelevantes. As correções pv também são muito pequenas, exceto para os processos dc-P e IDRI. Com relação aos valores eletrônicos, observamos que as contribuições das substituições triplas conexas são em geral pequenas. Cálculos realizados através do esquema de campo finito parecem indicar que os efeitos de relaxação orbital são bastante relevantes. Entretanto, uma comparação com os resultados experimentais mostra que os valores obtidos sem relaxação são muito mais próximos aos valores medidos. Este resultado aponta para o fato de que os resultados obtidos com relaxação não estão corretos. Esta observação é corroborada por uma afirmação feita em um trabalho anterior (TAYLOR, 2003) de que cálculos de campo finito realizados através do programa DALTON não são confiáveis.

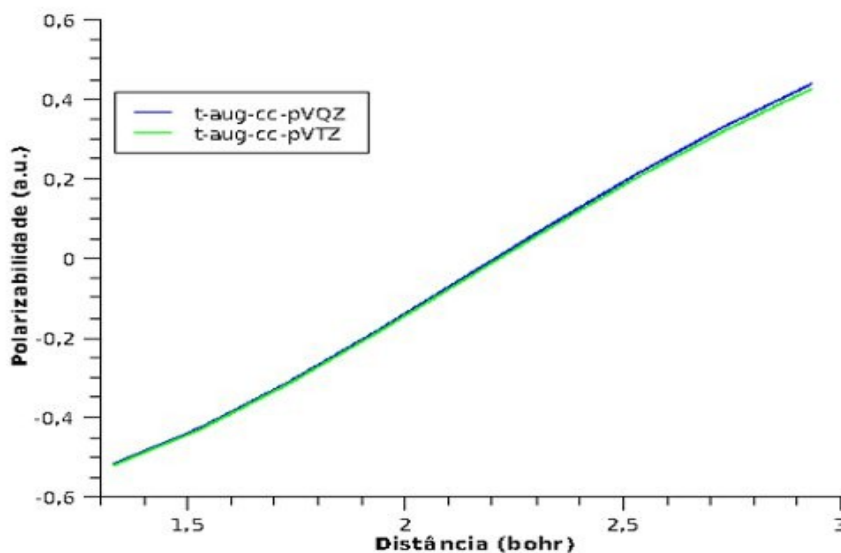


Fig. 1: Momento de dipolo da molécula do monóxido de carbono calculado com os conjuntos de funções base t-aug-cc-pVTZ e t-aug-cc-pVQZ.

REFERÊNCIAS

BARROW, G. M. **Molecular spectroscopy**. Singapore: McGraw-Hill International editions, 1962.

BIRNBAUM, G. **Phenomena Induced by Intermolecular Interactions**. New York: Plenum, 1985.

BISHOP, D. M. **Molecular vibrations and nonlinear optics**. Advances in Chemical Physics, v. 104 p. 1, 1998.

BISHOP, D. M. **Nuclear motion and electric hyperpolarizabilities**. Journal of Chemical Physics, v. 86, p. 5613, 1987.

BISHOP, D. M. **Aspects of non-linear-optical calculations**. Advances in Quantum Chemistry, v. 25, p. 1, 1994.

CHRISTIANSEN, O., HALKIER, A., KOCK, H., JØRGENSEN, P., HELGAKER, T. **The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2**. Journal of Chemical Physics, v. 269, p. 428, 1997.

CHRISTIANSEN, O., HALKIER, A., KOCK, H., JØRGENSEN, P., HELGAKER, T. **Integral-direct coupled cluster calculations of frequency-dependent polarizabilities, transition probabilities and excited-state properties** Journal of Chemical Physics, v. 269, p. 428, 1997.

DALTON. A molecular electronic structure program, release 2.0 (2005), see <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.

DUTRA, A. S., CASTRO, M. A., FONSECA, T. L., FILETI, E. E., CANUTO, S. **Hyperpolarizabilities of the methanol molecule: A CCSD calculation including vibrational corrections.** Journal of Chemical Physics, v. 132, p. 034307, 2010.

HÄTTING, C., CHRISTIANSEN, O., JØRGENSEN, P. **Frequency-dependent second hyperpolarizabilities using coupled cluster response theory.** Chemical Physics Letters, v. 108, p. 2801, 1998.

HUBER, K. P., HERZBERG, G. **Molecular Spectra and molecular structure IV.** New York: Van Nostrand-Reinhold, 1979.

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.

KENDALL, R. A., DUNNING, T. H., HARRISON, R. J. **Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions.** Journal of Chemical Physics, v. 96, p. 6796, 1992.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry.** New York: Prentice Hall, 2000.

MAITLAND, G. C., RIGBY, M., SMITH, E. B., WAKEHAM, W. A. **Intermolecular Forces: Their Origin and Determination.** Oxford: Clarendon, 1981.

MAROULIS, G. **Electric polarizability and hyperpolarizability of carbon monoxide.** Journal of Physical Chemistry, v. 100, p. 13466, 1996.

MEERTS, W. L., DE LEEUW, F. H., DYMANUS, A. **Electric and magnetic-properties of carbon-monoxide by molecular-beam electric-resonance spectroscopy.** Chemical Physics, v. 22, p. 319, 1977.

MUENTER, J. S. **Electric dipole-moment of carbon-monoxide.** Journal of Molecular Spectroscopy, v. 55, p. 490, 1975.

PARKER, G. A., PACK, R. T. **Vanderwaals interactions of carbon-monoxide.** Journal of Chemical Physics, v. 64, p. 2010, 1976.

PECUL, M. **Density functional and coupled cluster calculations of dynamic hyperpolarizabilities and their geometry derivatives.** Chemical Physics Letters, v. 404, p. 217, 2005.

PRASAD, P. N., WILLIAMS, D. J. **Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers.** New York: Wiley, 1991

PURVIS, G. D., BARTLETT, R. J. **A Full coupled-cluster singles and doubles model - the inclusion of disconnected triples.** Journal of Chemical Physics, v. 76, p. 1910, 1982.

RAGHAVACHARI, K., TRUCKS, R. W., POPLE, J. A., HEAD-GORDON, M. **A 5th-order perturbation comparison of electron correlation theories.** Chemical Physics Letters, v. 157, p. 479, 1989.

SANTIAGO, E., CASTRO, M. A., FONSECA, T. L., MUKHERJEE, P. K. **Vibrational effects on the dynamic electric properties of hydrogen peroxide.** Journal of Chemical Physics, v. 128, p. 064310, 2008.

SHELTON, D. P., RICE, J. E. **Measurements and calculations of the hyperpolarizabilities of atoms and molecules in the gas phase**

TAYLOR, B. K., NEWMAN, P. R. **Spectroscopy and electric properties of NaH and NaD: Extrapolation to the complete basis set limit.** Journal of Chemical Physics, v. 118, p. 8770, 2003.

WARD, J. F., MILLER, C. K. **Measurements of non-linear optical polarizabilities for 12 small molecules.** Physical Review A., v. 19, p. 826, 1979.

WOON, D. E., DUNNING, T. H. **Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties.** Journal of Chemical Physics, v. 100, p. 2975, 1993.