



Universitat de Girona

DESENVOLUPAMENT, IMPLEMENTACIÓ I APLICACIÓ DE NOVA METODOLOGIA PEL CÀLCUL DE LA CONTRIBUCIÓ VIBRACIONAL A LES PROPIETATS ELÈCTRIQUES: CONTRIBUCIONS DE RELAXACIÓ NUCLEAR I CURVATURA

Josep Maria LUIS LUIS

Dipòsit legal: Gi. 1890-2012

<http://hdl.handle.net/10803/96821>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

Desenvolupament, implementació i aplicació
de nova metodologia pel càlcul de la
contribució vibracional a les propietats
elèctriques: Contribucions de relaxació nuclear
i de curvatura

Memòria presentada per
Josep Maria Luis Luis
per optar al grau de
Doctor en Ciències Químiques



Universitat de Girona
Departament de Química
Institut de Química Computacional

Girona, Febrer de 1999



Institut de Química Computacional
Departament de Química
Universitat de Girona

El sotasignat, Catedràtic de Química Física de la Universitat de Girona, certifica:

Que en **Josep Maria Luis Luis**, llicenciat en Ciències Químiques ha realitzat sota la meva direcció, al Departament de Química d'aquesta Universitat, el treball titulat: **“Desenvolupament, implementació i aplicació de nova metodologia pel càlcul de la contribució vibracional a les propietats elèctriques: Contribucions de relaxació nuclear i de curvatura”**, que es troba recollit en aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Ciències Químiques.

I perquè consti a efectes legals, signo aquest certificat.

Girona, 17 de Febrer de 1999.

Prof. Miquel Duran
Institut de Química Computacional
Departament de Química
Universitat de Girona.

Dr. José Luis Andrés

Taula de continguts

1	Introducció.....	9
1.1	Model de l'oscil·lador anharmònic	13
1.2	Descripció de diversos fenòmens òptics no lineals.....	17
1.2.1	Generació del segon harmònic	17
1.2.2	Rectificació òptica.....	18
1.2.3	Efecte Pockels.....	19
1.2.4	Generació de suma i diferència de freqüències: amplificació paramètrica.	20
1.2.5	Efectes òptics no lineals de tercer ordre.....	21
1.2.6	Efectes òptics no lineals d'alt ordre.....	23
1.3	Estudi teòric d'un sistema químic.....	25
1.3.1	Càlcul de la funció d'ona.	25
1.3.2	Aproximació de Born-Oppenheimer.....	26
1.3.3	Mètode SCF Hartree-Fock.	28
1.3.4	Combinació lineal d'orbitals atòmics LCAO.....	31
1.3.5	Conjunt de funcions de base.....	33
1.3.6	Mètodes post-Hartree-Fock.....	35
1.3.6.1	Mètodes variacionals.....	36
1.3.6.2	Mètodes pertorbacionals	39
1.4	Influència d'un camp elèctric extern i uniforme en l'energia electrònica d'un sistema químic.	43
1.5	Expressions analítiques de les derivades de l'energia.....	45
1.5.1	Primeres derivades de l'energia.....	45
1.5.1.1	Primeres derivades respecte a desplaçaments nuclears.....	45
1.5.1.2	Influència d'un camp elèctric en el gradient analític de l'energia	47
1.5.1.3	Primera derivada de l'energia respecte a un camp elèctric.....	48
1.5.2	Segones derivades de l'energia.....	49
1.5.2.1	Segones derivades respecte a desplaçaments nuclears.....	50
1.5.2.2	Influència del camp elèctric en les derivades segones	53
1.5.2.3	Segona derivada de l'energia respecte al camp elèctric: polaritzabilitat electrònica.....	54

1.5.2.4 Segona derivada respecte al camp elèctric i a un desplaçament nuclear: derivades del moment dipolar	55
1.5.2.5 El teorema $2n+1$ de Wigner	56
1.6 Càlcul teòric de les propietats òptiques no lineals.....	59
1.6.1 Contribucions electròniques a les propietats elèctriques	60
1.6.1.1 Contribucions electròniques com a derivades de l'energia potencial.....	60
1.6.1.2 Teoria de Pertorbacions dependent del temps aplicada a la determinació de les contribucions electròniques.....	63
1.6.2 Càlcul teòric de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques	66
1.6.2.1 Mètodes numèrics per la resolució de l'equació de Schrödinger nuclear.....	67
1.6.2.2 Contribucions vibracionals com a derivades de l'energia	68
1.6.2.3 Mètode de Pertorbacions de Bishop i Kirtman.....	71
1.6.3 Contribucions Rotacionals a les Propietats Elèctriques.....	76
1.6.4 Mitjana isotròpica clàssica i dependència de la temperatura.....	78
1.6.5 Efecte de l'entorn.....	81
1.6.5.1 Relació entre el camp elèctric extern i el camp elèctric local	81
1.6.5.2 Propietats elèctriques del solut	82
1.6.5.3 Factors de camp local.....	84
1.6.6 Susceptibilitats	85
1.7 Mesures experimentals de les propietats òptiques no lineals.....	87
1.7.1 L'efecte Kerr.....	88
1.7.2 Generació del segon harmònic induïda per un camp elèctric estàtic.	89
1.7.3 Dispersió de llum polaritzada Hiper-Rayleigh.....	90
1.7.4 Altres tècniques experimentals	91
1.8 Principals objectius del present treball	93
2 Discussió general dels resultats.....	97
2.1 Avaluació analítica de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques de les molècules diatòmiques.....	101
2.1.1 Desenvolupament metodològic.....	102
2.1.2 Estudi sistemàtic de l'efecte de la base i la correlació en les propietats elèctriques del CO: Importància de les contribucions de relaxació nuclear i de curvatura.....	105

2.2	Avaluació analítica de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques de les molècules poliatòmiques.	107
2.2.1	Desenvolupament metodològic.....	107
2.2.2	Avaluació analítica de les contribucions de relaxació nuclear i de curvatura de l'aigua i la piridina.....	109
2.3	Influència de la correlació electrònica en les contribucions de relaxació nuclear i curvatura a les propietats elèctriques estàtiques de les molècules poliatòmiques	113
2.4	Hiperpolaritzabilitats vibracionals dinàmiques dins l'aproximació de la freqüència òptica infinita	115
2.4.1	Hiperpolaritzabilitats de relaxació nuclear dins la aproximació de la freqüència òptica infinita	116
2.4.2	Hiperpolaritzabilitats de curvatura dins la aproximació de la freqüència òptica infinita	120
3	Publicacions.....	123
3.1	Systematic study of the static electrical properties of the CO molecule: Influence of the basis set size and correlation Energy.....	125
3.2	A Systematic and feasible method for computing nuclear contributions to electrical properties of polyatomic molecules.....	139
3.3	Nuclear relaxation and vibrational contribution to the static electrical properties of polyatomic molecules: beyond the Hartree-Fock approximation	153
3.4	Nuclear relaxation contribution to static and dynamic (infinite frequency approximation) nonlinear optical properties by means fo electrical property expansions: Application to HF, CH ₄ , CF ₄ , and SF ₆	169
3.5	Simple finite field method for calculation of static and dynamic vibrational hyperpolarizabilities: Curvature contributions.....	179
3.6	Additional compact formulas for vibrational dynamic dipole polarizabilities and hyperpolarizabilities	187
3.7	Finite field treatment of vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities: On the role of the Eckart conditions, their implementation, and their use in characterizing key vibrations.....	195
3.8	Effect of Anharmonicity on the Vibrational Second Hyperpolarizability of Conjugated Oligomers.....	227

3.9	Theoretical Study of the Second-Order Vibrational Stark Effect	253
4	Conclusions generals.....	271
5	Apèndixs.....	275
5.1	Conjunt de programes AEEP.....	277
5.2	Conjunt de programes Eckart.....	287
5.3	Subrutines comunes.....	293
6	Bibliografia	345

1 Introducció

L'òptica no lineal, al contrari de l'òptica lineal, no forma part de la nostra experiència diària. Per a intensitats de llum relativament baixes, tal com normalment passa a la natura, les propietats òptiques dels materials són quasi totalment independents de la intensitat de la llum. Aquestes són les propietats òptiques de la matèria que nosaltres estem acostumats a observar. Malgrat això, quan la intensitat de la llum és prou gran, les propietats òptiques comencen a dependre de la intensitat del camp elèctric. La primera evidència de que la interacció entre la radiació electromagnètica i la matèria podia ser no lineal va ser descoberta per John Kerr en el 1875, quan va observar que l'índex de refracció d'un material sota un camp elèctric estàtic depenia quadràticament de la intensitat del camp elèctric aplicat¹.

Un requisit previ perquè els fenòmens òptics no lineals siguin observables és que la intensitat del camp elèctric incident sigui del mateix ordre o superior a 10^5 V/m. Per tant si el camp incident és un camp òptic l'observació dels fenòmens òptics no lineals requereix una radiació d'intensitat igual a 2.5×10^7 W/m². L'única font lluminosa capaç de proporcionar una radiació de tan alta intensitat és el làser. Poc després de la invenció del làser, en l'any 1961, Franken *et al.* van observar per primera vegada la generació del segon harmònic (SHG)². En l'experiment de Franken *et al.*, quan un raig de llum amb longitud d'ona igual a 6942 Å procedent d'un làser de robí es propagava a través d'un cristall de quars, s'observava una radiació ultraviolada amb $\lambda = 3471$ Å. En la generació del segon harmònic, la intensitat de la llum de freqüència doble generada depèn quadràticament de la intensitat de la radiació incident. Aquest experiment va marcar l'inici del desenvolupament del camp de l'òptica no lineal.

La invenció a principi dels anys 70 dels làser de longitud d'ona modulable combinats amb efectes òptics no lineals com la generació del segon harmònic (SHG) va fer possible la

disponibilitat de radiació de freqüència modulada en un ampli rang espectral. Aquesta llum de freqüència modulable ha estat usada en diverses tècniques espectroscòpiques que permeten conèixer les propietats electròniques i vibracionals de les molècules i els cristalls. Algunes d'aquestes tècniques estan basades en processos òptics no lineals com la dispersió Raman anti-Stokes coherent (CARS), la dispersió Raman Stokes coherent (CSRS) i la combinació de 4 ones.

Els materials utilitzats en els primers experiments basats en l'òptica no lineal van ser compostos inorgànics, com el cristall de quars utilitzat per Franken. Diversos materials inorgànics, com per exemple el LiNbO_3 , s'estan utilitzant actualment en diferents aplicacions comercials de l'òptica no lineal. També els materials semiconductors poden tenir propietats òptiques no lineals altes. No obstant, aquests materials presenten els inconvenients de tenir llargs temps de resposta i absorbir en la zona del visible. A més a més els semiconductors tenen alts costos de fabricació. Per aquestes raons, recentment s'han centrat els esforços en els materials orgànics, els quals presenten els avantatges de resistir radiacions d'intensitats molt altes i presentar elevades propietats òptiques no lineals en un ampli rang de freqüències. A més a més la síntesi d'aquests materials orgànics sol ser molt fàcil i barata.

A mitjans dels anys 70, l'arribada de la fibra òptica al món de les telecomunicacions va causar una explosió en la intensitat de la recerca en l'òptica no lineal, que ha donat com a fruit importants avenços en el camp de les comunicacions, emmagatzematge, recuperació i impressió d'informació. En l'actualitat molts dels esforços en la recerca d'aquest camp tenen com a objectiu aconseguir augmentar la capacitat del processament de dades, utilitzant interaccions optoelectròniques ultraràpides. En el camp de l'òptica no lineal i en l'exploració de les propietats de nous materials (com ara *fibres guies d'ones i polímers orgànics*) hi ha la clau de moltes d'aquestes futures tecnologies. Per altra banda, s'han descobert nous efectes (com ara *la biestabilitat òptica*) que poden aprofitar les propietats òptiques no lineals per al processament de senyals. En resum, el camp de l'òptica no lineal s'ha estès molt i té aplicacions a moltes branques de la ciència i de l'enginyeria.

1.1 Model de l'oscil·lador anharmònic

En aquest capítol s'utilitza el model completament clàssic de l'oscil·lador anharmònic per entendre d'una manera ràpida i senzilla el origen de les propietats òptiques associades a la polarització lineal i no lineal provocada per un camp òptic en un material. També s'utilitza aquest model per deduir les expressions matemàtiques associades a les susceptibilitats lineals (i. e. de primer ordre) i no lineals (i. e. de segon i tercer ordre). En el capítol següent s'utilitzaran aquestes expressions per analitzar i descriure els diferents fenòmens òptics no lineals. Posteriorment, en el capítol 1.6, es descriurà com poden ser descrites aquestes susceptibilitats utilitzant un model semi-clàssic, el qual ens permet un càlcul suficientment acurat.

Els materials es poden considerar com un conjunt de partícules carregades: electrons i nuclis. Quan s'aplica un camp elèctric sobre un material, els nuclis tenen tendència a moure's en la direcció del camp, mentre que els electrons es mouen en sentit contrari. En els conductors, alguns dels electrons es poden moure lliurement a través del material de manera que, quan s'aplica un camp elèctric al conductor, es forma un flux de corrent elèctric. Per altra banda, en els materials dielèctrics totes les càrregues estan enllaçades entre si, encara que els enllaços tenen una certa elasticitat. Per tant, quan apliquem un camp elèctric a sobre un material dielèctric, els nuclis i els electrons es desplacen lleugerament de la seva posició original, donant com a resultat un conjunt de moments dipolars induïts. En aquest cas, el desplaçament de les càrregues no és constant, sinó que depèn de la intensitat del camp elèctric.

Una ona de llum consta d'un camp elèctric i un camp magnètic perpendiculars entre ells i que varien de manera sinusoidal a freqüències entre 10^{13} i 10^{17} Hz. El camp elèctric d'una ona electromagnètica en un medi dielèctric provoca moviment oscil·latori de les càrregues, formant dipols oscil·lants. L'efecte que produeix el camp magnètic de les ones de llum sobre les partícules és molt més petit i es pot negligir.

Per simplificar el problema en aquest model es tindran en compte només els moviments dels electrons, i es considerarà que els nuclis mantenen sempre una posició fixa. Posteriorment, i utilitzant el model semiclàssic, en l'apartat 1.6.2 es descriurà l'efecte dels moviments dels nuclis en les propietats elèctriques. El model de Lorentz tracta els electrons dins de l'àtom com a oscil·ladors harmònics i és conegut per donar una bona descripció de les propietats òptiques lineals per gasos atòmics i sòlids no metàl·lics. En aquesta secció es considera que la resposta

d'un electró d'un àtom al camp elèctric d'una ona de llum és igual a la d'una partícula en un pou anharmònic. El model presentat en aquest capítol es basa en el model descrit per Owyong en el 1971³. Aquesta aproximació assigna a cada àtom una única freqüència de ressonància. Per tant, aquest model no permet descriure correctament els fenòmens òptics basats en l'òptica no lineal ressonant en la qual intervenen estats excitats reals. Tot i així, el model de l'oscil·lador anharmònic es una bona eina per analitzar els processos òptics no lineals no ressonants on només intervenen estats excitats virtuals llunyans dels estats excitats reals.

En el model de l'oscil·lador anharmònic, el desplaçament d'un electró de la seva posició mitjana (x) provocat per una ona de llum ve donat per:

$$m \left[\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + a x^2 + b x^3 \right] = -eE(t) \quad (1)$$

on:

$$E(t) = \sum_j^n \left[E(\omega_j) e^{-i\omega_j t} + E(-\omega_j) e^{i\omega_j t} \right] \quad (2)$$

Per raons de simplicitat en les equacions (1) i (2) el camp elèctric s'ha introduït com un escalar. En l'equació (1), $-e$ és la carrega de l'electró, $-2\Gamma(dx/dt)$ és la força d'amortiment i $-m\omega_0^2 x - ma x^2 - mb x^3$ és la força recuperadora, on ω_0 és la freqüència de ressonància i a i b són els paràmetres que caracteritzen la resposta no lineal. Aquesta força recuperadora és la corresponent a un electró en un pou de potencial amb la forma següent:

$$U = - \int F_{recuperadora} dx = \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 + \frac{1}{3} m a x^3 + \frac{1}{4} m b x^4 \quad (3)$$

En els materials centrosimètrics a és igual a zero ja que $U(x)$ ha de ser igual a $U(-x)$.

No es coneix cap solució general per l'equació (1). Tot i així, per camps suficientment petits, on el terme lineal $\omega_0^2 x$ és molt més gran que els termes no lineals $a x^2 + b x^3$, l'equació (1) es pot solucionar utilitzant la teoria perturbacional. El primer pas consisteix en reemplaçar en l'equació (1) $E(t)$ per $\lambda E(t)$, on λ és un paràmetre que pot tenir valors entre zero i u, i al que se li dóna el valor d'u al final del càlcul. Aplicant aquest canvi a l'equació (1) obtenim:

$$m \left[\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + a x^2 + b x^3 \right] = -e \lambda E(t) \quad (4)$$

La solució a aquesta nova equació es pot donar com a sèrie de potències en λ :

$$x = \lambda x^{(1)} + \lambda^2 x^{(2)} + \lambda^3 x^{(3)} + \dots \quad (5)$$

Perquè (5) sigui una solució de (4), és necessari que l'equació es compleixi separatament pels termes proporcionals a λ , λ^2 , λ^3 , etc.; és a dir, que es compleixin les següents equacions:

$$m \left[\frac{d^2 x^{(1)}}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx^{(1)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(1)} \right] = -e E(t) \quad (6)$$

$$m \left[\frac{d^2 x^{(2)}}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx^{(2)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(2)} + a (x^{(1)})^2 \right] = 0 \quad (7)$$

$$m \left[\frac{d^2 x^{(3)}}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx^{(3)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(3)} + a x^{(1)} x^{(2)} + b (x^{(1)})^3 \right] = 0 \quad (8)$$

L'equació (6), la qual és idèntica a l'equació de Lorentz que governa l'òptica lineal, té la ben coneguda següent solució general:

$$x^{(1)}(t) = \sum_j^n \left[-\frac{e E(\omega_j)}{m D(\omega_j)} e^{-i\omega_j t} - \frac{e E(-\omega_j)}{m D(-\omega_j)} e^{i\omega_j t} \right] \quad (9)$$

on s'ha introduït el denominador complex:

$$D(\omega_j) = \omega_0^2 - \omega_j^2 - 2i\omega_j \Gamma \quad (10)$$

Amb l'objectiu d'obtenir $x^{(2)}(t)$ s'eleva al quadrat l'expressió de $x^{(1)}(t)$ donada per l'equació (9) i es substitueix a l'equació (7). El quadrat de $x^{(1)}(t)$ conté les freqüències $\pm(\omega_j \pm \omega_k)$ per tot j i k entre 1 i n . Per exemple, per la freqüència $(\omega_j + \omega_k)$ s'ha de resoldre l'equació:

$$m \left[\frac{d^2 x^{(2)}}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx^{(2)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(2)} \right] = -\frac{ae^2 E(\omega_j)E(\omega_k)}{m^2 D(\omega_j)D(\omega_k)} e^{-i\omega_j t} e^{-i\omega_k t} \quad (11)$$

La solució d'aquesta equació es:

$$x^{(2)}(t) = -\frac{ae^2}{m^2} \frac{E(\omega_j)E(\omega_k)}{L(\omega_j + \omega_k)D(\omega_j)D(\omega_k)} e^{-i\omega_j t} e^{-i\omega_k t} \quad (12)$$

Seguint exactament el mateix procediment, es pot trobar la solució per les altres freqüències possibles de $x^{(2)}(t)$ i, a partir de l'equació (8), les solucions per $x^{(3)}(t)$.

La polarització induïda en un material sota un camp elèctric ve donada per l'expressió:

$$P(t) = Nex(t) \quad (13)$$

on N és el número de dipols elèctrics per unitat de volum. Substituint en l'anterior equació l'expressió de $x(t)$ donada per l'equació (5) obtenim:

$$P(t) = P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots \quad (14)$$

on $P^{(1)}(t)$ ens dóna la resposta lineal al camp elèctric, mentre $P^{(2)}(t)$ i $P^{(3)}(t)$ corresponen a la polarització no lineal. Les susceptibilitats de diferent ordre es defineixen a partir de les relacions:

$$P^{(1)}(\omega_1) = \chi^{(1)}(\omega_\sigma; \omega_1)E(\omega_1) \quad (15)$$

$$P^{(2)}(\omega_\sigma) = n! \chi^{(2)}(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2)E(\omega_1)E(\omega_2) \quad (16)$$

$$P^{(3)}(\omega_\sigma) = n! \chi^{(3)}(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)E(\omega_1)E(\omega_2)E(\omega_3) \quad (17)$$

on ω_σ ve donat per la suma canviada de signe de les freqüències situades a l'esquerra del punt i coma, i n és el nombre d'aquestes freqüències que són diferents. Per acabar, utilitzant les equacions (15)-(17), (13) i les expressions per $x(t)$ que s'obtenen a partir de les equacions (6)-(8) es troben les expressions per les susceptibilitats de diferent ordre i associades a diferents freqüències. Per exemple, la susceptibilitat associada la freqüència $\omega_1 + \omega_2$ ve donada per:

$$\chi^{(2)}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2) = \frac{Nae^3}{m^2 D(\omega_j + \omega_k)D(\omega_j)D(\omega_k)} \quad (18)$$

1.2 Descripció de diversos fenòmens òptics no lineals

En aquest capítol es descriuen breument diversos fenòmens òptics no lineals amb l'objectiu de donar una visió general de la gran diversitat d'aquests fenòmens, així com de la seva importància estratègica en els camps científics i tecnològics. En el seu anàlisi s'utilitzen les fórmules per les susceptibilitats deduïdes utilitzant el model clàssic de l'oscil·lador anharmònic descrit en el capítol anterior.

Les susceptibilitats de segon i tercer ordre ($\chi^{(2)}$ i $\chi^{(3)}$) estan relacionades amb fenòmens en els quals es produeixen sumes o restes de freqüències. Les freqüències iguals a zero corresponen al cas particular en què el camp elèctric que interacciona amb la matèria és estàtic. Com ja s'ha mencionat anteriorment, els processos òptics no lineals descrits per les susceptibilitats de segon ordre no tenen lloc en els materials que presenten simetria centrosimètrica. En aquests materials només tenen lloc els fenòmens òptics que depenen de les susceptibilitats de tercer ordre.

1.2.1 Generació del segon harmònic

La generació del segon harmònic (SHG) es produeix quan llum d'alta intensitat amb una sola freqüència incideix en el medi. La polarització de segon ordre provocada per aquest tipus de radiació monocromàtica ve donada per:

$$P^{(2)}(2\omega_1) = \chi^{(2)}(-2\omega_1; \omega_1, \omega_1)(E(\omega_1))^2 \quad (19)$$

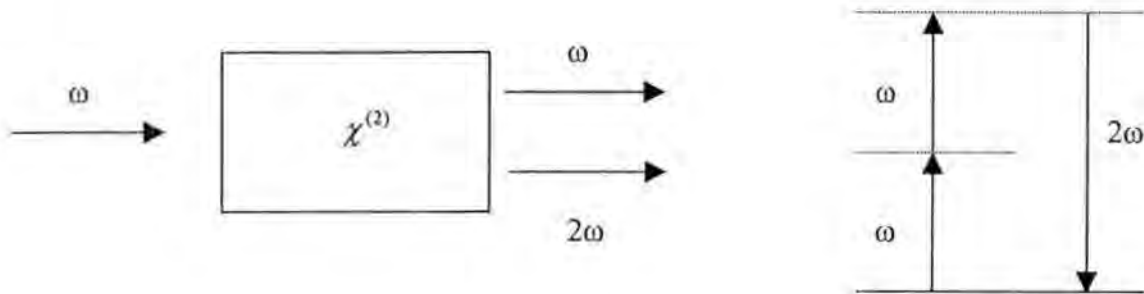
on aplicant el model de l'oscil·lador anharmònic:

$$\chi^{(2)}(2\omega_1; \omega_1, \omega_1) = \frac{Nae^3}{m^2 D(2\omega_1)(D(\omega_1))^2} \quad (20)$$

En la fórmula de la susceptibilitat, la freqüència situada a l'esquerra del punt i coma, la qual com ja s'ha mencionat anteriorment correspon a la suma canviada de signe de les freqüències situades a la dreta del punt i coma (i. e. freqüències dels camp incidents), ens indica

la freqüència del camp òptic generat en el procés òptic no lineal. Per tant, en aquest cas, la freqüència generada és just el doble de la freqüència del camp incident. La generació del segon harmònic es utilitza rutinàriament per convertir radiació làser infraroja en radiació visible.

Figura 1: Geometria de la interacció i descripció dels nivells energètics de la generació del segon harmònic.



El fenomen de la generació del segon harmònic també pot ser visualitzat com un procés d'intercanvi de fotons. Segons l'esquema mostrat a la Figura 1, dos fotons de freqüència ω_1 són destruïts mentre es genera un fotó de freqüència $2\omega_1$. La línia contínua de la Figura 1 representa l'estat fonamental, en canvi les línies discontinües representen estats virtuals, els quals no són estats excitats de la molècula sinó que es poden interpretar com a combinacions d'estats excitats de la molècula i un o més fotons de la radiació. Aquest tipus d'interaccions on intervenen estats virtuals en lloc d'estats excitats reals s'anomenen no ressonants, i són instantànies.

1.2.2 Rectificació òptica

Un segon efecte òptic no lineal que es produeix quan un material és irradiat amb llum monocromàtica d'alta intensitat és la rectificació òptica. En aquest fenomen, un camp òptic genera un camp elèctric estàtic (i. e. $\omega = 0$) en el material. La rectificació òptica, observada per primer cop per M. Bass et al.⁴, va ser un dels primers efectes òptics no lineals descoberts. Aquest fenomen no lineal permet generar un condensador en un material, el potencial del qual depèn del quadrat de la intensitat de la radiació incident. La polarització associada a aquest en la rectificació òptica ve donada per:

$$P^{(2)}(0) = 2\chi^{(2)}(0; \omega_1, -\omega_1)E(\omega_1)E(-\omega_1) \quad (21)$$

on

$$\chi^{(2)}(0; \omega_1, -\omega_1) = \frac{Nae^3}{m^2 D(0)D(\omega_1)D(-\omega_1)} \quad (22)$$

El número dos que hi ha davant de la susceptibilitat és degut a que $\chi^{(2)}(0; \omega_1, -\omega_1)$ és igual a $\chi^{(2)}(0; -\omega_1, \omega_1)$ i ambdues contribueixen a $P^{(2)}(0)$. La susceptibilitat corresponent a la rectificació òptica va ser mesurada experimentalment per Bass et al.⁴ determinant la intensitat del camp elèctric estàtic generat en un cristall irradiat amb llum làser.

1.2.3 Efecte Pockels.

Quan la radiació incident té dues o més freqüències diferents, es produeixen molts altres efectes. El cas més senzill es dona quan una de les freqüències és igual a zero, és a dir quan el medi rep ones de llum de freqüència ω i alhora està sotmès a un camp elèctric estàtic extern. En aquest cas la polarització de segon ordre ve donada per:

$$P^{(2)}(\omega_1) = 2\chi^{(2)}(-\omega_1; \omega_1, 0)E(\omega_1)E(0) \quad (23)$$

on

$$\chi^{(2)}(-\omega_1; \omega_1, 0) = \frac{Nae^3}{m^2 D(\omega_1)D(\omega_1)D(0)} \quad (24)$$

En l'efecte Pockels la polarització depèn linealment de la intensitat del camp elèctric estàtic, per això aquest efecte també és conegut com efecte lineal electroòptic. Tot i així, de fet l'efecte Pockels és clarament un efecte òptic no lineal perquè com es pot veure en l'equació (23) la polarització depèn del producte de la intensitat del camp elèctric estàtic i de la intensitat de la radiació incident. L'efecte Pockels és un dels pocs efectes òptics no lineals que no requereixen llum d'intensitat molt elevada per ésser observats. És per aquesta raó que l'efecte Pockels va poder ser descobert en l'any 1893, precedint en quasi 70 anys a la invenció del làser.

1.2.4 Generació de suma i diferència de freqüències: amplificació paramètrica.

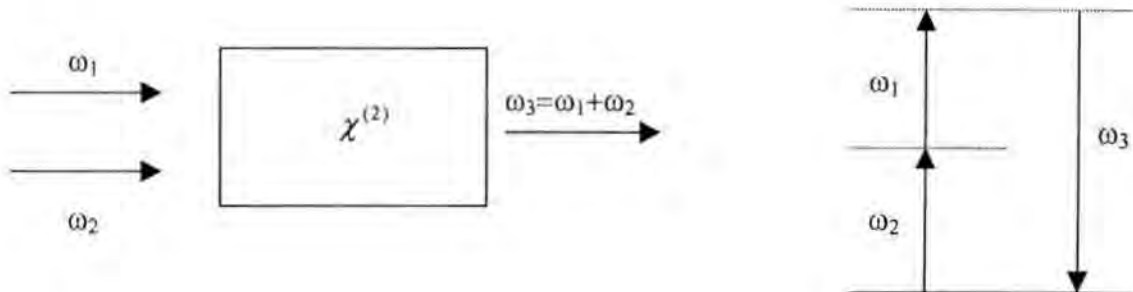
En molts aspectes la generació de suma de freqüències és similar a la generació del segon harmònic amb l'única diferència que, en la generació de suma de freqüències, la radiació incident té dues freqüències diferents. La polarització associada a aquest fenomen ve donada per:

$$P^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = 2\chi^{(2)}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2)E(\omega_1)E(\omega_2) \quad (25)$$

on

$$\chi^{(2)}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2) = \frac{Nae^3}{m^2 D(\omega_1 + \omega_2)D(\omega_1)D(\omega_2)} \quad (26)$$

Figura 2: Geometria de la interacció i descripció dels nivells energètics de la suma de freqüències.



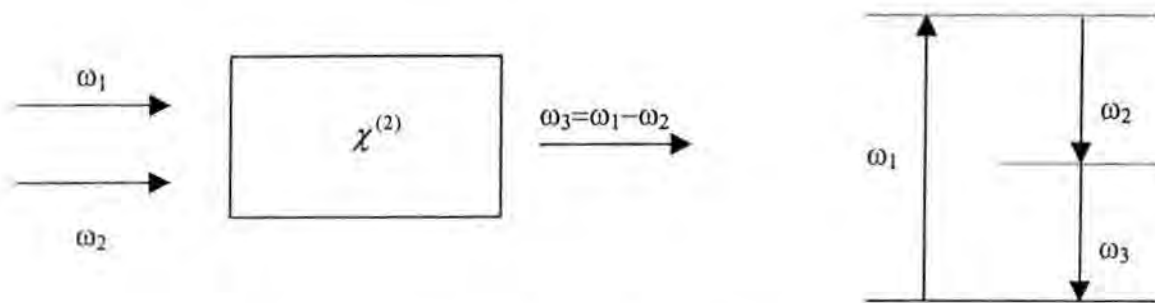
Aquest fenomen s'utilitza habitualment per produir llum làser ultraviolada de freqüència modulable a partir de dues radiacions de llum làser visible. La polarització associada a la generació de diferència de freqüències ve donada per:

$$P^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) = 2\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2)E(\omega_1)E(-\omega_2) \quad (27)$$

on

$$\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2) = \frac{Nae^3}{m^2 D(\omega_1 - \omega_2) D(\omega_1) D(-\omega_2)} \quad (28)$$

Figura 3: Geometria de la interacció i descripció dels nivells energètics de la diferència de freqüències.



Aquest fenomen pot semblar molt similar a la generació de suma de freqüències, però com es pot veure observant les Figures 2 i 3 els dos fenòmens provoquen efectes òptics ben diferents. En la generació de diferència de freqüències (Figura 3) per cada fotó de freqüència incident ω_1 que interacciona amb la matèria, es genera un fotó de la radiació incident menys energètica amb freqüència ω_2 . Per tant, la radiació incident de més baixa energia és amplificada pel fenomen de la generació de la diferència de freqüències. Per aquesta raó aquest fenomen també es coneix com a ampliació paramètrica.

1.2.5 Efectes òptics no lineals de tercer ordre

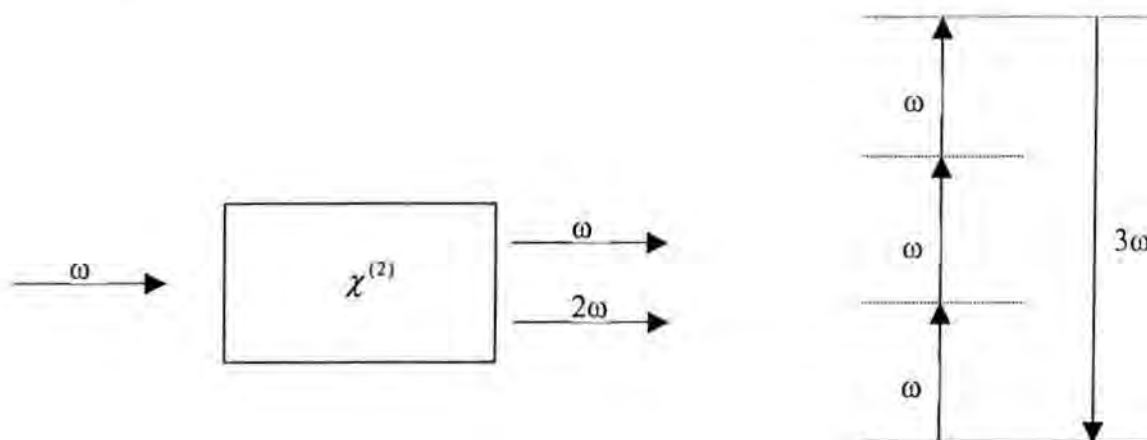
Hi ha extensa varietat d'efectes òptics no lineals relacionats amb les susceptibilitats de tercer ordre. Altre cop, el cas més senzill es presenta quan ones electromagnètiques es propaguen a través d'un medi sotmès a un camp elèctric estàtic. En aquest cas, $\chi^{(3)}$ ens dóna la dependència de l'índex de refracció respecte al quadrat de la intensitat del camp elèctric estàtic. Aquest efecte electroòptic quadràtic es coneix com efecte Kerr. Un altre dels efectes electroòptics relacionats amb la $\chi^{(3)}$ és la generació del segon harmònic induïda per un camp elèctric estàtic (ESHG).

Taula I: Llistat de processos òptics no lineals de tercer ordre i la seva corresponent susceptibilitat.

Procés òptic no lineal	Susceptibilitat
Efecte Kerr (efecte electroòptic quadràtic)	$\chi^{(3)}(-\omega_1; \omega_1, 0, 0)$
Generació del segon harmònic induïda per un camp elèctric estàtic	$\chi^{(3)}(-2\omega_1; \omega_1, \omega_1, 0)$
Generació del tercer harmònic	$\chi^{(3)}(-3\omega_1; \omega_1, \omega_1, \omega_1)$
Combinació general de quatre ones	$\chi^{(3)}(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$
Generació de suma i diferència de freqüències de tercer ordre	$\chi^{(3)}(\omega_\sigma; \pm\omega_1, \omega_2, \omega_2)$
Dispersió Raman d'anti-Stokes coherents	
Efecte Kerr òptic (birefringència òpticament induïda)	$\chi^{(3)}(-\omega_2; \omega_1, -\omega_1, \omega_2)$
Dispersió Raman estimulada	
Dispersió Brillouin estimulada	
Índex de refracció dependent de la intensitat	$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$
Efecte Kerr òptic (birefringència autoinduída)	
Modulació d'autoenfocament, d'autofase i de creuament de fase	
Combinació de quatre ones degenerades	$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$
Absorció/emissió/ionització de dos fotons	

En aquest fenomen òptic no lineal la intensitat de les ones de llum de freqüència 2ω irradiada per la mostra és proporcional a la intensitat del camp elèctric estàtic. Altres efectes òptics no lineals molt coneguts relacionats amb la $\chi^{(3)}$ són la dependència de l'índex de refracció d'un dielèctric respecte al cub de la intensitat de la radiació incident, utilitzat en els interruptors òptics i en els aparells de processament de senyals, i la generació del tercer harmònic (veure Figura 4).

Figura 4: Geometria de la interacció i descripció dels nivells energètics de la generació del tercer harmònic.



A la Taula I es mostra una extensa llista de fenòmens i tècniques espectroscòpiques amb la susceptibilitat de tercer ordre corresponent. En aquesta taula, no només hi ha processos òptics no ressonants, en els quals no intervenen estats excitats reals i estan raonablement ben descrits pel model clàssic de l'oscil·lador anharmònic, sinó que també es mostren processos òptics ressonants com la dispersió Raman d'anti-Stokes coherents.

1.2.6 Efectes òptics no lineals d'alt ordre

Els efectes òptics no lineals no només poden ser de segon o tercer ordre; si el camp òptic i/o elèctric estàtic és prou gran es poden observar efectes òptics no lineals d'ordres més elevats. Així per exemple, la dispersió estimulada hiper-Raman és una tècnica espectroscòpica basada en un fenomen òptic no lineal de cinquè ordre. En la taula II es mostren els fenòmens òptics no lineals d'alt ordre que es poden observar.

Taula II: Llistat de processos òptics no lineals d'alt ordre i la seva corresponent susceptibilitat.

Procés òptic no lineal	Susceptibilitat
Generació del cinquè harmònic	$\chi^{(5)}(-5\omega_1; \omega_1, \omega_1, \omega_1, \omega_1, \omega_1)$
Dispersió hiper-Raman estimulada	$\chi^{(5)}(-\omega_2; \omega_1, \omega_1, -\omega_1, -\omega_1, \omega_2)$
Generació de l'enèsim harmònic	$\chi^{(v)}(-n\omega_1; \omega_1, \dots, \omega_1)$
Absorció/emissió/ionització de m fotons	$\chi^{(2m-1)}(-\omega_1; \omega_1, \dots, \omega_1, -\omega_1, \dots, -\omega_1, \omega_1)$

1.3 Estudi teòric d'un sistema químic

En el capítol 1.1 s'ha utilitzat el model teòric clàssic de l'oscil·lador anharmònic com una primera aproximació per entendre l'origen de les propietats òptiques no lineals. Però quan l'objectiu és obtenir resultats teòrics acurats capaços de reproduir els valors experimentals, aquest model clàssic no és prou estricte. En aquest treball s'ha utilitzat un mètode semi-clàssic per estudiar la interacció entre la matèria i la llum. En aquest mètode es considera que la molècula, la qual s'estudia utilitzant la Mecànica Quàntica, està sotmesa a un camp elèctric clàssic dependent del temps.

En aquest capítol s'explicarà breument com es pot descriure un sistema químic utilitzant la Mecànica Quàntica. Totes les propietats d'àtoms i molècules venen determinades per la seva estructura electrònica. La Química Computacional intenta reproduir-la utilitzant la metodologia que li proporciona la Mecànica Quàntica, la Mecànica Clàssica i la Mecànica Estadística. En aquest treball només s'han utilitzat mètodes mecano-quàntics *ab initio*, és a dir, els mètodes que no utilitzen aproximacions empíriques.

1.3.1 Càlcul de la funció d'ona.

La Mecànica Clàssica només serveix per descriure el moviment de les partícules macroscòpiques. Per descriure correctament les partícules microscòpiques necessitem la Mecànica Quàntica. La Mecànica Quàntica postula l'existència d'una funció d'ona dependent de les coordenades de les partícules i del temps, que conté tota la informació del sistema. Aquesta equació es pot trobar a partir de l'equació de Schrödinger dependent del temps. Per una partícula aquesta equació ve donada per:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) \quad (29)$$

L'equació de Schrödinger dependent del temps conté la primera derivada de la funció d'ona respecte al temps, i si es coneix la funció d'ona a temps t_0 , és possible trobar la funció d'ona per qualsevol temps.

Afortunadament, per molts problemes de la Química Quàntica no és necessari resoldre l'equació de Schrödinger dependent del temps, i només cal resoldre l'equació de Schrödinger independent del temps. L'equació de Schrödinger independent del temps es pot deduir fàcilment a partir de l'equació de Schrödinger dependent del temps. Si es suposa que el potencial és independent del temps, la funció d'ona dependent del temps es pot expressar com:⁵

$$\Psi(x,t) = f(t)\psi(x) \quad (30)$$

Imposant aquestes condicions es troba:

$$\Psi(x,t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x) \quad (31)$$

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (32)$$

on E és l'energia del sistema químic. Per un sistema amb n partícules l'Equació de Schrödinger independent del temps es pot escriure com:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (33)$$

on l'operador Hamiltonià ve donat per:

$$\hat{H} = \hat{T} + V = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, \dots, z_n) \quad (34)$$

1.3.2 Aproximació de Born-Oppenheimer

Per simplificar la resolució de l'equació de Schrödinger independent del temps s'utilitza l'aproximació de Born-Oppenheimer.⁶ La clau d'aquesta aproximació està en el fet que la massa dels nuclis és molt més gran que la massa dels electrons. Per tant, els electrons es mouen molt més ràpid que els nuclis. Quan estudiem el moviment dels electrons una bona aproximació per simplificar el problema és considerar que la posició dels nuclis és fixa. Aquesta aproximació permet descompondre l'equació de Schrödinger independent del temps en dues altres equacions que són:

$$\hat{H}_{ele} \psi_{ele,m}(\vec{r}; \vec{R}) = E_{ele,m}(\vec{R}) \psi_{ele,m}(\vec{r}; \vec{R}) \quad (35)$$

$$H_N \psi_{N,m}(\vec{R}) = E_{tot} \psi_{N,m}(\vec{R}) \quad (36)$$

on

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (37)$$

$$H_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{ele,m}(\vec{R}) \quad (38)$$

En l'expressió (35), corresponent a l'equació de Schrödinger electrònica, intervenen les coordenades dels nuclis, però no com a variables, sinó com a paràmetres. Per suposat, hi ha un nombre infinit de configuracions nuclears possibles. Assumint que s'ha resolt l'equació de Schrödinger electrònica per totes elles, el següent pas és resoldre l'equació de Schrödinger nuclear, la qual només depèn de les coordenades dels nuclis. La funció $U_m(\vec{R})$, anomenada superfície de potencial de l'estat electrònic m , es defineix com:

$$U_m(\vec{R}) = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{ele,m}(\vec{R}) \quad (39)$$

$U_m(\vec{R})$ conté l'energia cinètica dels electrons i l'energia potencial dels nuclis i dels electrons. L' E_{tot} de l'equació de Schrödinger nuclear és l'energia total no relativista del sistema químic. Sota l'aproximació de Born-Oppenheimer la funció d'ona global es pot expressar com a combinació lineal de les funcions d'ona electròniques dels diferents estats electrònics, essent les funcions d'ona nuclears els coeficients que les multipliquen:

$$(\vec{r}; \vec{R}) = \sum_i^m \psi_{N,m}(\vec{R}) \psi_{ele,m}(\vec{r}; \vec{R}) \quad (40)$$

Tal com es pot demostrar⁷ fer aquesta aproximació equival a negligir una sèrie de termes d'acoblament del moviment electrònic i nuclear, de manera que quan aquests termes no siguin negligibles no serà correcte aplicar aquesta aproximació. Això passa per configuracions nuclears on hi ha dues superfícies de potencial molt properes entre sí.

1.3.3 Mètode SCF Hartree-Fock.

Una vegada s'ha aplicat l'aproximació de Born-Oppenheimer, la resolució de l'equació de Schrödinger electrònica es pot dur a terme amb el mètode dels orbitals moleculars, amb el mètode del funcional densitat o bé amb el mètode de l'enllaç de valència. En aquesta tesi només s'ha utilitzat el mètode dels orbitals moleculars el qual es descriu breument en aquest apartat.

L'equació de Schrödinger electrònica per un sistema de varis electrons no és separable en equacions d'un sol electró degut a la presència de termes bielectrònics en l'hamiltonià H_{ele} , i per tant s'ha de resoldre de forma aproximada. El mètode aproximat més utilitzat per a resoldre aquesta equació és el mètode del camp autoconsistent (*Self Consistent Field, SCF*) o de Hartree-Fock.^{8,9}

L'aproximació de Hartree-Fock és un mètode de partícules independents, ja que aquest mètode considera que l'electró es mou independentment en un camp creat pels nuclis i un camp mitjà creat pels altres electrons. Aquesta aproximació permet expressar l'hamiltonià electrònic del sistema com a suma d'hamiltonians monoelectrònics. La funció d'ona de partícules independents més simple per un sistema de N electrons és el producte de N funcions monoelectròniques. Però aquesta funció d'ona no inclou les propietats de spin i no satisfà el principi de Pauli (per complir el principi de Pauli la funció d'ona total, incloent la part de spin, ha de ser antisimètrica respecte a l'intercanvi de qualsevol parell d'electrons). Amb l'objectiu de complir aquests dos requeriments, s'utilitza com a funció d'ona Hartree-Fock el producte antisimètric de n spin-orbitals, anomenat determinant de Slater.¹⁰ Un spin-orbital és una funció monoelectrònica de 4 variables ($\chi(r, w)$) formada pel producte d'una funció espacial ($\varphi(r)$) i una funció de spin ($\sigma(w)$), la qual pot ser de tipus α o β .

$$\chi(r, w) = \varphi(r)\sigma(w) \quad (41)$$

En el mètode de Hartree-Fock es substitueix en l'equació de Schrödinger electrònica la funció d'ona exacta per un determinant de Slater (funció d'ona Hartree-Fock), i l'hamiltonià electrònic exacte per una suma d'hamiltonians monoelectrònics. Seguidament, es minimitza l'energia del sistema químic respecte la forma dels spin-orbitals, i s'imposa la condició d'ortonormalitat amb el mètode dels multiplicadors de Lagrange. El Principi variacional

garanteix que l'energia calculada utilitzant la funció d'ona aproximada Hartree-Fock és sempre més gran o igual que l'energia exacta del sistema químic. Finalment, l'equació de Schrödinger d'un sistema de n electrons es descompon en n equacions monoelèctròniques amb la forma:

$$\hat{f}(x_i)\chi_i(x_i) = \varepsilon_i \chi_i(x_i) \quad (42)$$

on $\hat{f}(x_i)$ és un operador monoelèctrònic, anomenat operador de Fock, i ε_i és l'energia de l'orbital i . En l'operador de Fock les repulsions interelèctròniques es tracten considerant que cada electró es mou en un potencial creat pels nuclis i la resta dels electrons del sistema. El càlcul del camp creat pels altres electrons requereix el coneixement previ de la funció d'ona del sistema, cosa que obliga a que la resolució de l'equació s'hagi de fer de forma iterativa.

Existeixen diferents variants del mètode Hartree-Fock en funció de si el sistema químic a considerar és de capa oberta o de capa tancada. Pels sistemes de capa tancada es força els electrons a estar aparellats en orbitals espacials comuns (Hartree-Fock restringit o RHF). En sistemes de capa oberta és possible mantenir aquesta restricció per tots els orbitals doblement ocupats, i tenir els electrons desaparellats en orbitals a sobre dels doblement ocupats (Hartree-Fock restringit de capa oberta o ROHF). En el mètode Hartree-Fock no restringit (UHF) s'elimina aquesta restricció.

En el cas RHF, *Restricted Hartree-Fock*, el determinant de Slater que representa el sistema de n electrons, està format per n spin-orbitals amb la restricció de que els spin-orbitals corresponents a dos electrons d'un mateix orbital molecular han de tenir la mateixa funció d'ona espacial i només difereixen en la funció de spin.

$$\chi_{2i-1}(r, w) = \varphi_i(r)\alpha(w) \quad (43)$$

$$\chi_{2i}(r, w) = \varphi_i(r)\beta(w) \quad (44)$$

En el mètode de Hartree-Fock restringit, pels sistemes de capa tancada hi ha un únic operador de Fock vàlid per tots els orbitals moleculars, mentre que pels sistemes de capa oberta hi ha un operador de Fock diferent per cada orbital en funció de si estan simplement o doblement ocupats. En el primer cas l'operador de Fock en unitats atòmiques ve donat per:

$$\hat{f}(r) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \sum_J^{\text{occ}} [2J_J(r) - K_J(r)] \quad (45)$$

on

$$J_j(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) = \left[\int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (46)$$

$$K_j(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) = \left[\int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (47)$$

El primer terme de l'operador de Fock ens dona l'energia cinètica de l'electró; el segon terme l'energia d'interacció electrostàtica entre l'electró i els nuclis; el tercer terme ($J_j(\mathbf{r})$), l'energia de repulsió electrostàtica entre l'electró i la densitat electrònica mitjana generada pels altres electrons; i per últim $K_j(\mathbf{r})$ l'energia associada a la interacció de bescanvi. La interacció de bescanvi és un fenomen purament quàntic relacionat amb l'estabilització energètica deguda a la correlació entre electrons de spin paral·lel. Aquesta interacció quàntica no té cap correspondència clàssica.

Les equacions de Fock són implícitament no lineals, ja que per trobar els orbitals ($\varphi(\mathbf{r})$) es requereix el coneixement d

$\varphi_i^{(0)}(\mathbf{r})$, amb els que s'obté una

estimació dels operadors $J_i^{(0)}(\mathbf{r})$ i $K_i^{(0)}(\mathbf{r})$. Aquest operadors permeten la solució de les equacions de Fock, i l'obtenció dels orbitals $\varphi_i^{(1)}(\mathbf{r})$. Posteriorment els orbitals $\varphi_i^{(1)}(\mathbf{r})$ s'utilitzen per definir els operadors $J_i^{(1)}(\mathbf{r})$ i $K_i^{(1)}(\mathbf{r})$, que alhora ens permeten trobar els orbitals $\varphi_i^{(2)}(\mathbf{r})$, els quals són una solució més acurada de les equacions de Fock. Aquest procés iteratiu es repeteix fins assolir la convergència, és a dir, fins que la diferència entre els orbitals $\varphi_i^{(n-1)}(\mathbf{r})$ i $\varphi_i^{(n)}(\mathbf{r})$ sigui suficientment petita.

L'energia electrònica Hartree-Fock per sistemes de capa tancada ve donada per:

$$E_{ele}^{HF} = 2 \sum_i^{n/2} h_{ii} + \sum_i^{n/2} \sum_j^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (48)$$

on

$$\bar{h}_u = \langle \varphi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} | \varphi_i(1) \rangle \quad (49)$$

$$J_u = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle \quad (50)$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle \quad (51)$$

La diferència més important entre el mètode de Hartree-Fock restringit (RHF) i el no restringit (UHF) és que, en el segon, es treballa amb n spin orbitals en lloc de amb $n/2$ orbitals espacials en les equacions de Fock. Això provoca canvis en l'operador de Fock i en l'energia Hartree-Fock.

$$\bar{f}(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \sum_j^{\text{occ}} [J_j(\mathbf{x}) - K_j(\mathbf{x})] \quad (52)$$

$$E_{\text{ele}}^{\text{HF}} = \sum_i^n h_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (J_{ii} - K_{ij}) \quad (53)$$

Tant en l'operador $K_j(\mathbf{x})$ com en el terme K_{ij} s'anul·len totes les integrals bielectròniques on intervinguin, per un mateix electró, spin orbitals de diferent spin.

1.3.4 Combinació lineal d'orbitals atòmics LCAO

Numèricament només s'han obtingut solucions acurades de les equacions de Hartree-Fock pels àtoms i per algunes molècules diatòmiques. Actualment, per resoldre les equacions de Hartree-Fock, es realitza una nova aproximació que consisteix en expressar els orbitals moleculars $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ com a combinació lineal d'orbitals atòmics, els quals constitueixen un conjunt de funcions de base centrades en els nuclis de les molècules $\{\phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)\}$. Per representar de manera exacta els orbitals moleculars, es necessita una base completa d'orbitals atòmics, cosa que implica un número infinit de funcions. L'aproximació consisteix en triar un conjunt finit d'orbitals atòmics que representin de la millor manera possible els orbitals

moleculars. Aquesta aproximació va ser introduïda independentment per Roothaan i Hall, i s'anomena LCAO-MO o de Roothaan-Hall.^{11,12}

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^{AO} C_{\mu} \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}) \quad (54)$$

Substituint en les equacions de Fock les expansions dels orbitals moleculars en orbitals atòmics s'obtenen les anomenades equacions de Roothaan-Hall:

$$\sum_{\mu}^{AO} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\mu} = 0 \quad (55)$$

on

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}) | F | \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle \quad (56)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}) | \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle \quad (57)$$

La solució no trivial d'aquest sistema lineal d'equacions ve donada per:

$$\det(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (58)$$

La manera més eficient de solucionar les equacions de Roothaan-Hall^{11,12} és utilitzant l'àlgebra matricial. L'expressió matricial d'aquestes equacions ve donada per:

$$FC = SC\varepsilon \quad (59)$$

on ε és una matriu diagonal que té com a elements els valors d'energia dels orbitals moleculars.

El conjunt d'orbitals atòmics utilitzats per representar els orbitals moleculars no són ortogonals. Malgrat això, aquest orbitals es poden ortogonalitzar fàcilment i obtenir un nou conjunt ortonormal d'orbitals atòmics, que es poden expressar com a combinació lineal dels orbitals atòmics originals.

$$\phi'_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}) = \sum_{\mu}^{AO} C_{\mu} \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}) \quad (60)$$

Amb aquest nou conjunt d'orbitals atòmics, la matriu de solapament és una matriu unitària i l'equació de Roothaan-Hall és molt més senzilla.

$$F' C' = C' \varepsilon \quad (61)$$

En aquesta nova equació les energies dels orbitals ε_i són els valors propis de la matriu de Fock F' i cada columna de C' és un vector propi de F' . Degut a que l'operador de Fock és Hermític, la matriu de Fock F' és hermítica, i per tant es pot trobar una matriu de vector propis C' unitària. Aplicant aquesta propietat obtenim:

$$C'^* F' C' = \varepsilon \quad (62)$$

La cerca de la matriu unitària C' per aconseguir que $C'^* F' C'$ sigui diagonal és computacionalment molt més ràpida i eficient que resoldre el determinant de l'equació (58).

1.3.5 Conjunt de funcions de base

Els valors calculats de les propietats moleculars són particularment sensibles a l'error comès en el truncament de la base. Les expansions de bases atòmiques d'un centre tenen l'avantatge de facilitar l'avaluació de les integrals i d'evitar la dependència lineal. Però, per altra banda, tenen el gran inconvenient de convergir de manera molt lenta quan s'augmenta la mida de la base.

El càlcul de l'energia d'una molècula requereix l'avaluació d'integrals mono i bielectròniques. Aquestes últimes són les més cares des del punt de vista computacional. L'elecció de la base és un compromís entre la facilitat del càlcul acurat i ràpid de les integrals bielectròniques i el nombre de funcions de base necessàries per representar els orbitals. Les funcions més habitualment emprades com a base són les de Slater (STOs) i les gaussianes (GTOs).

Les STOs tenen la forma:

$$\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = N_{n\xi} r^{n-1} e^{-\xi(r-R)} Y_{lm}(\Theta, \Phi) \quad (63)$$

La part radial d'aquestes funcions no té nodes, al contrari que els orbitals de l'àtom d'hidrogen. Malgrat això, no és necessari un nombre excessivament gran de STOs per obtenir una representació acurada dels orbitals atòmics i moleculars. El principal desavantatge de les STO és que, tot i que s'han trobat expressions analítiques per calcular eficientment les integrals

d'un i dos centres (integrals de solapament, energia cinètica i atracció nuclear), encara no s'han trobat expressions adients per calcular les integrals de quatre centres (integrals de Coulomb i bescanvi).

Les GTOs ens proporcionen una representació més pobre dels orbitals atòmics, sobretot en les regions properes als nuclis. Normalment és necessari utilitzar moltes més GTOs (sovint el triple) que STOs, especialment per descriure els orbitals interns. El perfil de les gaussianes ($\exp(-\alpha r^2)$) per descriure els OA a distàncies molt llargues del nucli també és pitjor que el de les STOs ($\exp(-\zeta r)$). Tots aquests desavantatges estan compensats per la facilitat del càlcul analític de derivades i integrals on intervenen funcions gaussianes.

Les GTOs cartesianes:

$$\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = N_{abc\alpha} x^a y^b z^c e^{-\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R})^2} \quad (64)$$

tal com estan definides, tenen 6 funcions d , ja que hi ha 6 possibilitats de què compleixin la condició $a+b+c=2$. De fet utilitzar aquestes 6 funcions d equival a afegir una funció s extra. Una cosa similar passa amb les funcions f cartesianes, ja que si busquem totes les funcions f possibles utilitzant les GTOs cartesianes en trobem 10, però en realitat 3 d'elles equivalen a 3 funcions p .

Per altra banda les GTOs esfèriques:

$$\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = N_{l\alpha} r^l e^{-\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R})^2} Y_{lm}(\Theta, \Phi) \quad (65)$$

només tenen 5 components per les funcions d i 7 per les funcions f .

Degut al fet que les GTOs no descriuen correctament la cúspide dels orbitals sobre els nuclis, s'utilitzen combinacions lineals de varies funcions gaussianes primitives concretes en una única funció de base gaussiana. Per exemple, en la popular STO-3G cada STO està simulada per una combinació lineal de tres gaussianes primitives optimitzades pel mètode dels mínims quadrats. La STO-3G pertany al conjunt de bases anomenades base mínima o simple-zeta. En una base mínima només es consideren els orbitals atòmics que estan ocupats en els àtoms. En les bases esteses s'assigna més d'una funció de base a cada orbital atòmic ocupat. Les bases amb dues o tres funcions de base per cada orbital atòmic s'anomenen doble-zeta i triple-zeta respectivament. Normalment s'assignen més funcions de base als orbitals de valència que als orbitals interns, ja que són els primers els que intervenen a l'enllaç i són més sensibles a perturbacions externes com els camps elèctrics. Sovint, per millorar la descripció del sistema,

s'afegeixen als orbitals de valència funcions de base amb nombre quàntic angular més elevat (funcions p pe l'hidrogen o funcions d pel carboni). Aquestes funcions, anomenades funcions de polarització, permeten petits desplaçaments del centre de la distribució de la carrega electrònica fora de les posicions dels àtoms. Les funcions de base també es poden millorar amb funcions difoses (amb exponents molt petits) les quals són molt importants en el càlcul de les propietats elèctriques i les afinitats electròniques.

Una interessant línia de recerca en la millora de les bases és la utilització d'orbitals atòmics flotants. La posició d'aquest orbitals atòmics no està fixada en els nuclis, sinó que s'optimitza per tal de minimitzar l'energia dels sistema químic.¹³⁻²⁰

1.3.6 Mètodes post-Hartree-Fock

En el mètode SCF Hartree-Fock, on es descriu la funció d'ona com un producte antisimètric de spin-orbitals, només es tenen en compte les interaccions entre electrons de forma mitjana. Per a una millor descripció del sistema s'han de tenir presents les interaccions instantànies entre els electrons, donat que la posició d'un electró en un instant determinat ve influenciada per la posició de tots els altres. Per descriure aquest fet es diu que els moviments dels electrons està correlacionat entre sí i es parla de correlació electrònica. Una funció Hartree-Fock ja té implícita una correlació instantània anomenada correlació de Fermi, donat que compleix el principi d'exclusió de Pauli, que prohibeix que dos electrons d'igual spin es puguin trobar en un mateix lloc de l'espai. Aquest fet dona lloc a l'anomenat forat de Fermi. Però els electrons amb spins contraris no estan correlacionats a nivell de Hartree-Fock, és a dir, dos electrons de diferent spin es poden trobar al mateix lloc de l'espai. Per tant, per una descripció més acurada del sistema químic és necessari descriure correctament el forat de Coulomb.

Es defineix l'energia de correlació com la diferència entre l'energia exacta no relativista utilitzant l'aproximació de Born-Oppenheimer ϵ_0 i l'energia límit Hartree-Fock E_0 obtinguda amb una base infinita d'orbitals atòmics.²¹

$$E_{corr} = \epsilon_0 - E_0 \quad (66)$$

Com que pel principi variacional l'energia Hartree-Fock és una cota superior de l'energia exacta, l'energia de correlació és sempre negativa. Pot distingir-se entre la correlació dinàmica, deguda a la no correlació dels electrons en el model Hartree-Fock d'electrons independents, i la

correlació no dinàmica que apareix degut a l'existència de determinats de Slater degenerats o quasi-degenerats.

S'han desenvolupat diferents mètodes per determinar l'energia de correlació electrònica d'un sistema químic, dels quals els més corrents són els mètodes variacionals, els pertorbacionals i les expansions tipus cluster.

1.3.6.1 Mètodes variacionals

El mètode variacional més utilitzat per introduir la correlació electrònica és el mètode d'interacció de configuracions (CI).^{22,23} D'entre tots els mètodes post-Hartree-Fock, el mètode CI és el més senzill conceptualment, però no computacionalment. El mètode CI està basat en l'anomenat teorema de l'expansió. Aquest teorema afirma que, per descriure correctament el forat de Coulomb, la funció d'ona exacta per a un sistema de n electrons es pot escriure com una suma de determinants de Slater formats a partir d'una base completa d'orbitals atòmics.

L'obtenció d'una funció CI es pot dividir en 5 passos: 1) definir un conjunt de funcions de base (orbitals atòmics); 2) portar a terme un càlcul SCF per trobar els spin-orbitals moleculars Hartree-Fock ocupats i virtuals; 3) utilitzar aquests spin-orbitals per construir funcions de configuracions (determinants de Slater); 4) escriure la funció d'ona com a combinació lineal dels determinants de Slater; 5) i per últim utilitzar el principi variacional per optimitzar els coeficients de l'expansió. Per tant, la funció CI ve donada per:

$$|\psi_0^{CI}\rangle = c_0 |\psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (67)$$

on ψ_0 és el determinant de Slater de l'estat fonamental, ψ_a^r és una configuració monoexcitada i ψ_{ab}^{rs} representa una funció de configuració biexcitada.

La funció de configuració de l'estat fonamental és la que correspon al determinant de Slater obtingut després de fer el càlcul SCF Hartree-Fock. Els determinants de Slater corresponents a les funcions de configuració excitades s'obtenen promocionant 1, 2, ..., n electrons des dels spin-orbitals ocupats fins als spin-orbitals virtuals. El nombre de funcions de configuració ve donat per:

$$\binom{2K}{N} = \frac{2K!}{N!(2K-N)!} \quad (68)$$

on $2K$ és el nombre total de spin-orbitals i N és el nombre d'electrons. Tot i que en l'expansió CI només s'inclouen les funcions de configuració que tenen la mateixa simetria de l'estat estudiat, a partir de l'equació (68) es pot deduir que el nombre de configuracions és de l'ordre de K^N i per tant el càlcul d'una CI completa (full CI) només serà possible per molècules molt petites amb conjunts de funcions de base molt restringits. A la pràctica el que es fa és reduir el nombre de configuracions, i per tant s'obtenen cotes superiors de les energies no relativistes exactes.

Hi han dues maneres de reduir el nombre de funcions de configuració. La primera consisteix en limitar l'ordre de les excitacions incloses en la funció d'ona CI. En molts casos la funció de configuració fonamental representa la contribució més alta a la funció d'ona CI i les correccions més importants venen donades per les biexcitacions. Tot i que el teorema de Brillouin²⁴ demostra que les configuracions monoexcitades ψ_a^r no interaccionen directament amb la configuració fonamental ψ_0 , les monoexcitacions també contribueixen indirectament a la funció d'ona CI a través d'una interacció amb les biexcitacions. Per tant una de les aproximacions més usualment utilitzades a la CI completa és la CISD, en la que només s'inclouen les mono i biexcitacions.

Les CI truncades presenten com a principal problema el fet que no tenen consistència de mida (Size Consistency). La CI completa, al contrari, com és d'esperar d'una teoria formalment exacta té consistència de mida. Un mètode té consistència de mida quan l'energia d'una supermolècula formada per dos monòmers separats per una distància infinita (i que per tant no interaccionen entre ells) és la suma de l'energia dels dos monòmers; o el que és el mateix, quan la funció d'ona de la supermolècula sigui igual al producte de les funcions d'ona dels dos monòmers.

$$\psi_{AB} = \psi_A \psi_B \quad (69)$$

$$E_{AB} = E_A + E_B \quad (70)$$

L'incompliment d'aquesta propietat per les CI truncades es pot entendre fàcilment analitzant, per exemple, el cas CID. Quan es fa un càlcul CID de la supermolècula no és té en compte la biexcitació simultània dels dos monòmers, ja que representaria una excitació quàdruple de la supermolècula. Per contra, aquest cas sí que es té en compte quan es fa un càlcul

CID de cada monòmer per separat. Per tant la funció truncada CID de la supermolècula no és prou flexible per donar com a energia del sistema la suma de les energies CID dels dos monòmers.

Per solucionar el problema de la inconsistència de mida de les CI truncades, Pople ha introduït un mètode anomenat interacció de configuracions quadràtica (QCI). En aquesta nova metodologia les equacions CI s'han modificat afegint nous termes quadràtics per assegurar la consistència de mida de l'energia resultant, però sacrificant a canvi el caràcter variacional del mètode. El mètode QCISD, tot i no ser variacional, és molt utilitzat quan es busquen resultats acurats de l'energia, ja que molt sovint millora sensiblement l'energia CISD.

El segon mètode per reduir el nombre de funcions de configuració de les CI completes és l'anomenat SCF multiconfiguracional. En la majoria de processos químics els canvis en la configuració electrònica només afecten a uns pocs electrons. Per exemple els processos de dissociació només afecten als electrons de valència, mentre que els electrons de cor no pateixen cap canvi. Per tant, un mètode per reduir el nombre de funcions de configuració consisteix en reduir el nombre de spin-orbitals ocupats i virtuals implicats en les excitacions.

Un altre problema que afecta a la convergència de les CI truncades és la tria dels spin-orbitals utilitzats per definir les funcions de configuració. Habitualment en els mètodes CI s'utilitzen els spin-orbitals obtinguts després d'un càlcul SCF Hartree-Fock de l'estat fonamental. Però aquests orbitals no són la millor tria si es vol reduir al màxim el nombre de funcions de configuració perdent el mínim de precisió. El problema dels spin-orbitals SCF és que els spin-orbitals virtuals es determinen principalment pel constrenyiment de l'ortogonalitat respecte als spin-orbitals ocupats. Degut a aquest constrenyiment els spin-orbitals SCF virtuals presenten molta de la seva probabilitat lluny del nucli, mentre que els spin-orbitals SCF ocupats presenten la seva probabilitat raonablement a prop del nucli.

En el mètode SCF multiconfiguracional la funció d'ona s'escriu com una expansió CI de funcions de configuració en la que, tant els coeficients de l'expansió com la forma dels spin-orbitals s'optimitzen amb l'objectiu de minimitzar l'energia multiconfiguracional. El mètode multiconfiguracional més utilitzat és el mètode de l'espai actiu complet (CAS). En aquest mètode els spin-orbitals es divideixen en actius i inactius. Els spin-orbitals ocupats inactius es mantenen sempre ocupats mentre que els spin-orbitals virtuals inactius es mantenen sempre no ocupats. En un càlcul CAS-MCSCF es distribueixen els electrons que ocupen els spin-orbitals actius entre els orbitals actius ocupats i virtuals de totes les maneres possibles que tinguin el mateix spin i simetria que l'estat estudiat.

1.3.6.2 Mètodes pertorbacionals

La teoria de pertorbacions (PT) és un altre mètode sistemàtic per trobar l'energia de correlació. Aquest mètode, al contrari que els CI truncats, no és variacional. En aquest mètode l'hamiltonià total del sistema ve donat per:

$$\hat{H} = H^0 + \hat{V} \quad (71)$$

on H^0 és l'hamiltonià d'ordre zero, del qual se'n coneixen les funcions pròpies Ψ_i^0 i els valors propis ε_i^0 , i V és l'operador associat a la pertorbació. H^0 s'ha de triar de manera que sigui molt més gran que V i l'expansió de pertorbacions convergeixi ràpidament. Entre els nombrosos esquemes pertorbacionals la teoria de Rayleigh-Schrödinger (RS)^{25,26} és especialment eficient perquè assegura la consistència de mida, ja que per cada ordre tots els termes inconsistents de mida s'anul·len entre ells. De fet, com ha estat demostrat per Pople *et al.*,²⁷ la teoria pertorbacional general (PT) no és consistent de mida. Amb l'objectiu de calcular l'energia de correlació C. Moller i M. S. Plesset²⁸ van utilitzar el mètode RSPT definint com a H^0 l'hamiltonià Hartree-Fock total

$$H^0 = \sum_i^n \mathcal{F}(\mathbf{r}_i) = \sum_i^n \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_J^{occ} [2J_J(\mathbf{r}_i) - K_J(\mathbf{r}_i)] \right\} \quad (72)$$

i com a operador de pertorbació la diferència entre l'operador de Coulomb exacte, que descriu les interaccions electró-electró de manera exacta, i el potencial d'interacció electró-electró Hartree-Fock.

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^n \left\{ - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_J^{occ} [2J_J(\mathbf{r}_i) - K_J(\mathbf{r}_i)] \right\} \quad (73)$$

L'Hamiltonià total és l'hamiltonià exacte del sistema. Per tant les solucions Hartree-Fock serveixen com a punt de partida pel mètode de pertorbacions de Moller-Pleset MPPT, i l'energia de correlació és l'energia de correcció obtinguda substituint el potencial Hartree-Fock per l'operador de Coulomb exacte.

El mètode RSPT, per a un operador de pertorbació general λW , assumeix com a punt de partida que l'energia i la funció d'ona del sistema es poden expandir com a sèries de potències en λ .

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{(0)} + \lambda \varepsilon_i^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_i^{(2)} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \varepsilon_i^{(k)} \quad (74)$$

$$|\psi_i\rangle = |\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\psi_i^{(k)}\rangle \quad (75)$$

$\varepsilon_i^{(k)}$ i $|\psi_i^{(k)}\rangle$ són les correccions d'ordre k a l'energia i a les funcions d'ona sense pertorbar.

En els mètodes *MPn* les energies s'obtenen truncant aquesta sèrie a un determinat nivell n i imposant que $\lambda=1$. Així, l'energia amb correccions fins a ordre n ve donada per:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{(0)} + \varepsilon_i^{(1)} + \varepsilon_i^{(2)} + \dots \quad (76)$$

on, per un sistema de capa tancada es pot demostrar que:

$$\varepsilon_i^{(0)} = \langle \psi_i^{(0)} | H^0 | \psi_i^{(0)} \rangle = 2 \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i = 2 \sum_i^{\text{occ}} h_{ii} + 2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{occ}} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (77)$$

$$\varepsilon_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle = - \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{occ}} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (78)$$

Sumant la correcció d'ordre zero i de primer ordre a l'energia s'obté l'energia Hartree-Fock per l'estat fonamental. A primera vista això podria semblar contradictori ja que, com que s'utilitzen com a funció d'ona d'ordre zero les funcions d'ona Hartree-Fock, es podria esperar que la correcció d'ordre zero correspongués a l'energia Hartree-Fock. Però l'energia Hartree-Fock és el valor esperat de l'Hamiltonià exacte, i no de l'operador H^0 utilitzat per obtenir la correcció d'ordre zero.

La primera correcció a l'energia Hartree-Fock ve donada per la correcció de segon ordre. Per calcular la segona correcció a l'energia només cal conèixer la correcció de primer ordre de la funció d'ona.

$$\varepsilon_i^{(2)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(1)} \rangle \quad (79)$$

La correcció de primer ordre de la funció d'ona pot expressar-se com a combinació lineal de les funcions no pertorbades:

$$\psi_i^{(1)} = \sum_n a_n \psi_n^{(0)} \quad (80)$$

on es pot demostrar que:

$$a_n = \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle}{\epsilon_i^{(0)} - \epsilon_n^{(0)}}, n \neq i \quad (81)$$

A partir de les equacions (79)-(81) es troba que la correcció de segon ordre a l'energia ve donada per:

$$\epsilon_i^{(2)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(1)} \rangle = \sum_{i,j}^{occ} \sum_{a,b}^{no\ occ} \frac{\langle ij | ab \rangle (\langle ab | ij \rangle - \langle ba | ij \rangle)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (82)$$

on

$$\langle ij | ab \rangle = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle \quad (83)$$

Les expressions de l'energia amb correccions d'ordre superior són bastant més complicades i s'obtenen algebraicament, o bé basant-se en tècniques diagramàtiques.

Els càlculs MP2, tot i ser relativament barats en temps de càlcul, a la geometria d'equilibri afegeixen aproximadament el 80% de l'energia de correlació electrònica a l'energia RHF. Tot i això, aquests només tenen sentit quan la funció d'ona final està dominada per la funció d'ona no pertorbada.

1.4 Influència d'un camp elèctric extern i uniforme en l'energia electrònica d'un sistema químic.

L'energia d'un sistema químic canvia amb la presència d'un camp elèctric uniforme i extern al sistema químic. Per tenir en compte aquesta pertorbació en el càlcul de l'energia s'inclou en l'hamiltonià total un terme que té en compte la interacció del camp elèctric amb el núvol electrònic i els nuclis:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \mu \mathbf{F} \quad (84)$$

En el càlcul de l'energia electrònica RHF la pertorbació deguda al camp elèctric només afecta directament a les integrals monoelectròniques (h_{ii}). Les integrals monoelectròniques pertorbades per un camp elèctric es poden escriure com:

$$h_{ii}^* = \langle i | \hat{h}^* | i \rangle = \langle i | \hat{h} - \mathbf{F} \mathbf{r} | i \rangle = \sum_{\mu\nu}^{OA} C_{\mu} C_{\nu} (h_{\mu\nu} - \langle \mu | \mathbf{F} \mathbf{r} | \nu \rangle) \quad (85)$$

La presència d'un camp elèctric extern no modifica directament els coeficients C_{μ} en el càlcul de la funció d'ona RHF, malgrat que sí són canviats indirectament degut a que al pertorbar l'hamiltonià monoelectrònic els orbitals moleculars resultants del càlcul SCF són diferents dels obtinguts sense camp elèctric.

Per últim, en el càlcul de l'energia potencial d'un sistema químic sotmès a un camp elèctric extern també s'ha de tenir en compte el terme de la interacció entre el camp elèctric i els nuclis, que s'ha d'afegir al terme de repulsió nuclear.

$$E_{F-N} = \mathbf{F} \sum_A^{nuclis} Z_A \mathbf{A} \quad (86)$$

on \mathbf{F} és la magnitud del camp elèctric aplicat, Z_A i \mathbf{A} representen la càrrega i la posició del nucli A .

Si el sistema químic sotmès a un camp elèctric està representat per una funció d'ona CI, exactament igual que en el cas Hartree-Fock, els únics termes que s'han de modificar per tenir en compte la influència d'un camp elèctric uniforme en el càlcul de l'energia potencial, són les integrals h_{ij}^* i afegir el terme d'interacció nucli - camp elèctric al terme de repulsió nuclear. De

manera indirecta també es modifiquen els coeficients C_{μ} i C_j , degut a l'efecte que té la modificació del hamiltonià monoelèctric en el càlcul SCF i CI.

1.5 Expressions analítiques de les derivades de l'energia

D'un sistema químic ens interessa no només la seva energia i funció d'ona, sinó també la resposta que ofereix a estímuls externs. Les derivades de l'energia ens donen aquesta informació, i per aquesta raó el càlcul d'aquestes derivades tingut molta importància en el desenvolupament d'aquesta tesi. En particular, les derivades de l'energia respecte a desplaçaments nuclears ens permeten conèixer la superfície d'energia Potencial (PES) la qual conté la informació necessària per localitzar punts estacionaris i per resoldre l'equació de Schrödinger nuclear (Eq. (36)). Per altra banda la resposta d'una molècula a un camp elèctric extern ve donada per les derivades de l'energia respecte al camp elèctric (moment dipolar, polaritzabilitat, primera hiperpolaritzabilitat, ...). En aquest capítol es presentaran les equacions pel càlcul analític d'aquestes derivades a nivell RHF i CI.

1.5.1 Primeres derivades de l'energia

1.5.1.1 Primeres derivades respecte a desplaçaments nuclears.

a) Funció d'ona RHF

En l'avaluació practica de les derivades s'utilitzen les expressions expandides en la base d'orbitals atòmics. Les integrals monoelectròniques i bielectròniques en la base d'orbitals atòmics se escriuen com:

$$h_u = \sum_{\mu\nu}^{OA} C_\mu C_\nu h_{\mu\nu} \quad (87)$$

$$\langle ij | kl \rangle = \sum_{\mu\nu\rho\sigma}^{OA} C_\mu C_\nu C_\rho C_\sigma \langle \mu\nu | \rho\sigma \rangle \quad (88)$$

on $h_{\mu\nu}$ representa les integrals monoelectròniques i $\langle \mu\nu | \rho\sigma \rangle$ les integrals bielectròniques en la base d'orbitals atòmics.

Derivant l'expressió de l'energia Hartree-Fock per un sistema de capa tancada (Eq. (48)) respecte a una coordenada nuclear a tal com està explicat per *Yamaguchi et al.*²⁹ s'obté l'expressió:

$$\frac{\partial E_{RHF}}{\partial a} = 2 \sum_i^{occ} h_{ii}^a + \sum_{ij}^{occ} [2 \langle ij | ij \rangle^a - \langle ij | ji \rangle^a] - 2 \sum_i^{occ} S_{ii}^a \varepsilon_i \quad (89)$$

on les derivades de les integrals mono i bielectròniques i les derivades de les integrals de solapament es defineixen de manera paral·lela a les mateixes expressions sense derivar:

$$h_{ii}^a = \sum_{\mu\nu}^{OA} C_{\mu} C_{\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial a} \quad (90)$$

$$\langle ij | ij \rangle^a = \sum_{\mu\nu\rho\sigma}^{OA} C_{\mu} C_{\nu} C_{\rho} C_{\sigma} \frac{\partial \langle \mu\nu | \rho\sigma \rangle}{\partial a} \quad (91)$$

$$S_{ii}^a = \sum_{\mu\nu}^{OA} C_{\mu} C_{\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial a} \quad (92)$$

Per obtenir la primera derivada de l'energia potencial Hartree Fock només cal afegir a la primera derivada de l'energia electrònica RHF la primera derivada de l'Energia de repulsió nuclear la qual s'obté de manera trivial.

$$\frac{\partial U(\mathbf{R})}{\partial X_a} = - \sum_{b \neq a}^M (X_a - X_b) \frac{Z_b Z_a}{R_{ab}^3} + \frac{\partial E_{RHF}}{\partial X_a} \quad (93)$$

Tal com preveu el teorema de Wigner, per avaluar la primera derivada de l'energia no cal avaluar les primeres derivades dels orbitals moleculars.

b) Funció d'ona CI

L'energia electrònica CI ve donada per l'equació:

$$E_{CI} = \sum_y^{OM} Q_y h_{yy} + \sum_{ijkl}^{OM} G_{ijkl} \langle ij | kl \rangle \quad (94)$$

on

$$Q_{ij} = \sum_{IJ}^{CI} C_I C_J Q_{ij}^{IJ} \quad (95)$$

$$G_{ijkl} = \sum_{IJ}^{CI} C_I C_J G_{ijkl}^{IJ} \quad (96)$$

on Q_{ij}^{IJ} i G_{ijkl}^{IJ} són les constants d'acoblament entre l'espai CI i l'espai definit pels orbitals moleculars, i C_I són els coeficients CI. Derivant aquesta expressió de l'energia com en el cas RHF obtenim:

$$\frac{\partial E_{CI}}{\partial a} = \sum_y^{OM} Q_{ij} h_{ij}^a + \sum_{ijkl}^{OM} G_{ijkl} \langle ij|kl \rangle^a + 2 \sum_y^{OM} U_{ij}^a X_{ij} \quad (97)$$

on els termes X_{ij} són els elements d'una matriu Lagrangiana definida com:

$$X_{ij} = \sum_I^{OM} Q_{JI} h_{II} + 2 \sum_{klm}^{OM} G_{Jklm} \langle ik|lm \rangle \quad (98)$$

Tal com indica la presència dels coeficients U_{ij}^a , en el càlcul de les primeres derivades de l'energia CI, al contrari que per les primeres derivades de l'energia Hartree-Fock, si que és necessari avaluar les primeres derivades dels orbitals moleculars. En l'apartat 1.5.2.1 s'explicarà com es poden calcular les rotacions U_{ij}^a .

1.5.1.2 Influència d'un camp elèctric en el gradient analític de l'energia

a) Funció d'ona RHF

Com ja s'ha comentat en la secció 1.4 un camp elèctric uniforme és una pertorbació monoelectrònica, ja que el camp elèctric únicament afecta directament als termes monoelectrònics. Per tant, per incloure la influència del camp elèctric uniforme en la primera derivada de l'energia respecte a un desplaçament nuclear només s'han de substituir les integrals monoelectròniques h_{ii}^a per les h_{ii}^{*a} que inclouen l'efecte de la pertorbació del camp elèctric.

$$h_{ii}^{*a} = \sum_{\mu\nu}^{OA} C_\mu C_\nu \frac{\partial h_{\mu\nu}^*}{\partial a} \quad (99)$$

Tenint en compte aquesta pertorbació, per una funció d'ona RHF de capa tancada l'expressió de la primera derivada de l'energia electrònica queda:

$$\frac{\partial E_{RHF}}{\partial a} = 2 \sum_i^{occ} h_{ii}^* + \sum_j^{occ} [2 \langle ij | ij \rangle^a - \langle ij | ji \rangle^a] - 2 \sum_i^{occ} S_{ii}^a \varepsilon_i^* \quad (100)$$

on ε_i^* són les noves energies d'orbital que es defineixen com:

$$\varepsilon_i^* = h_{ii}^* + \sum_k^{occ} [2 \langle ik | ik \rangle - \langle ik | ki \rangle] \quad (101)$$

b) Energia CI

Els canvis deguts a la pertorbació del camp elèctric en el gradient CI, els limiten també als termes on intervenen integrals monoelectròniques, o sigui h_{ij} i X_{ij} .

$$\frac{\partial E_{CI}}{\partial a} = \sum_j^{OM} Q_j h_{jj}^* + \sum_{ijkl}^{OM} G_{ijkl} \langle ij | kl \rangle^a + 2 \sum_j^{OM} U_j^a X_j^* \quad (102)$$

on X_j^* :

$$X_j^* = \sum_l^{OM} Q_{jl} h_{ll}^* + 2 \sum_{klm}^{OM} G_{jklm} \langle ik | lm \rangle \quad (103)$$

Tots els altres termes també es modifiquen de manera indirecta quan utilitzem l'hamiltonià monoelectrònic h^* en el càlcul de l'energia SCF i CI.

1.5.1.3 Primera derivada de l'energia respecte a un camp elèctric

Tal com s'explica més detalladament en l'apartat 1.6.1, el moment dipolar es defineix com la primera derivada de l'energia canviada de signe. La primera derivada de l'energia potencial és la suma de les derivades de l'energia electrònica i l'energia d'interacció nuclis - camp elèctric.

$$\mu_f = -\frac{\partial U(F)}{\partial F_f} = -\frac{\partial E_{el}(F)}{\partial F_f} - \sum_A^M Z_A A_f \quad (104)$$

a) Energia RHF

Degut a que el camp elèctric és una pertorbació monoelectrònica la primera derivada de l'energia electrònica respecte al camp elèctric és molt més senzilla que pel casos anteriors.

$$\frac{\partial E_{RHF}}{\partial F_f} = 2 \sum_i^{occ} h_{ii}^f \quad (105)$$

on h_{ii}^f es defineix com la derivada de h_{ii}^* respecte al camp elèctric extern.

$$h_{ii}^f = \sum_{\mu\nu}^{OA} C_{\mu} C_{\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}^*}{\partial F_f} = \sum_{\mu\nu}^{OA} C_{\mu} C_{\nu} \langle \mu | r_f | \nu \rangle \quad (106)$$

b) Energia CI

Igualment que per la funció d'ona RHF, degut a que les integrals bielectròniques no estan afectades per la pertorbació generada pel camp elèctric, l'expressió de la primera derivada de l'energia electrònica CI respecte al camp elèctric és més senzilla que la primera derivada respecte a una coordenada nuclear.

$$\frac{\partial E_{CI}}{\partial F_f} = \sum_y^{OM} Q_y h_{ij}^f + 2 \sum_y^{OM} U_y^f X_y \quad (107)$$

1.5.2 Segones derivades de l'energia

En aquest apartat es presenten, en primer lloc, les expressions de la segona derivada de l'energia potencial respecte a dos desplaçaments nuclears, seguidament la segona derivada respecte al camp elèctric, i per últim la derivada creuada respecte a un desplaçament nuclear i el camp elèctric.

1.5.2.1 Segones derivades respecte a desplaçaments nuclears

a) Funció d'ona RHF

Derivant l'equació (89) respecte a una segona coordenada nuclear b , s'obté l'expressió de la segona derivada de l'energia electrònica respecte a dos desplaçaments nuclears.^{30,33}

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_{RHF}}{\partial a \partial b} = & 2 \sum_i^{occ} h_{ii}^{ab} + \sum_y^{occ} \left[2 \langle ij | ij \rangle^{ab} - \langle ij | ji \rangle^{ab} \right] - 2 \sum_i^{occ} (S_{ii}^{ab} + \eta_{ii}^{ab}) \varepsilon_i \\ & + 4 \sum_i^{occ} \sum_c^{virt} U_{ic}^a U_{ci}^b \varepsilon_c + \sum_{ij}^{occ} S_{ij}^a S_{ji}^b \varepsilon_j + 4 \sum_i^{occ} \sum_c^{virt} (U_{ic}^a F_{ci}^b + U_{ci}^b F_{ic}^a) \\ & - 2 \sum_{ij}^{occ} (S_{ij}^a F_{ji}^b + S_{ji}^b F_{ij}^a) + 4 \sum_{ij}^{occ} \sum_{cd}^{virt} U_{ic}^a U_{dj}^b A_{ic,dj} + \sum_{ijkl}^{occ} S_{ik}^a S_{lj}^b A_{ik,lj} \end{aligned} \quad (108)$$

on

$$A_{ijkl} = 4 \langle ik | jl \rangle - \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle \quad (109)$$

$$\eta_{ii}^{ab} = 2 \sum_c^{virt} [U_{ic}^a U_{ic}^b - S_{ic}^a S_{ic}^b] - \frac{3}{2} \sum_j^{occ} S_{ic}^a S_{ic}^b \quad (110)$$

$$F_{ij}^a = h_{ij}^a + \sum_k^{occ} \left[2 \langle ik | jk \rangle^a - \langle ik | kj \rangle^a \right] \quad (111)$$

Les definicions de h_{ii}^{ab} , $\langle ij | ij \rangle^{ab}$ i S_{ii}^{ab} són totalment paral·leles a les definicions de les primeres derivades donades en les equacions (90)-(92). Tots els elements de l'equació (108) són coneguts excepte les rotacions no redundants U_{ij}^a . Aquestes rotacions provenen d'expressar les derivades dels coeficients dels orbitals moleculars com a combinació lineal dels coeficients de tots els orbitals moleculars.

$$\frac{\partial C_{\mu}}{\partial a} = \sum_r^{OM} U_{ri}^a C_{\mu r} \quad (112)$$

Els coeficients U_{ij}^a es troben a partir de les equacions acoblades-pertorbades de Hartree-Fock (CPHF) de primer ordre, les quals es poden escriure com:³⁰

$$U_{ij}^a (\varepsilon_i - \varepsilon_j) - \sum_k^{virt} \sum_l^{da} A_{ijkl} U_{kl}^a = B_{0,ij}^a \quad (113)$$

on $\varepsilon_i - \varepsilon_j$, A_{ijkl} i $B_{0,ij}^a$ són dades conegudes, i per tant tenim un sistema d'equacions lineals on els termes U_{ij}^a són les incògnites. Els termes $B_{0,ij}^a$ es defineixen com:

$$B_{0,ij}^a = F_{ij}^a - S_{ij}^a \varepsilon_j - \sum_{kl}^{occ} S_{kl}^a [2\langle ik | jl \rangle - \langle ij | kl \rangle] \quad (114)$$

Com en el cas de la primera derivada, la segona derivada de l'energia potencial ve donada per la suma de les segones derivades de l'energia electrònica i l'energia de repulsió nuclear. Hi ha quatre tipus diferents de segones derivades de l'energia de repulsió nuclear. Totes elles es poden obtenir directament derivant respecte a un segon desplaçament nuclear la primera derivada.

Tipus 1: Segona derivada diagonal

$$\frac{\partial^2 E_{R.Nuc}}{\partial X_a^2} = - \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} + 3 \sum_{B \neq A}^M (X_A - X_B)^2 \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} \quad (115)$$

Tipus 2: Mateixa direcció, diferent àtom

$$\frac{\partial^2 E_{R.Nuc}}{\partial X_a \partial X_b} = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^3} - 3(X_A - X_B)^2 \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} \quad (116)$$

Tipus 3: Diferent direcció, mateix àtom

$$\frac{\partial^2 E_{R.Nuc}}{\partial X_a \partial Y_b} = 3 \sum_{B \neq A}^M (X_A - X_B)(Y_A - Y_B) \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} \quad (117)$$

Tipus 4: Diferent direcció, diferent àtom

$$\frac{\partial^2 E_{R.Nuc}}{\partial X_a \partial Y_b} = -3(X_A - X_B)(Y_A - Y_B) \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^5} \quad (118)$$

b) Funció d'ona CI

Derivant l'expressió (97) de la primera derivada CI respecte a una segona coordenada nuclear b obtenim:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_{CI}}{\partial a \partial b} = & \sum_y^{OM} Q_y h_y^{ab} + \sum_{ijkl}^{OM} G_{ijkl} \langle ik | jl \rangle^{ab} + 2 \sum_y^{OM} U_y^{ab} X_y + 2 \sum_{ijkl}^{OM} U_y^a U_{kl}^b Y_{ijkl} \\ & + 2 \sum_y^{OM} (U_y^b X_y^a + U_y^a X_y^b) - 2 \sum_U^{CI} \frac{\partial C_U}{\partial a} \frac{\partial C_U}{\partial b} (H_U - \delta_U E_{CI}) \end{aligned} \quad (119)$$

on H_U és un element del hamiltonià CI:

$$H_U = \sum_y^{OM} Q_y^{IJ} h_{ij} + \sum_{ijkl}^{OM} G_{ijkl}^{IJ} \langle ik | jl \rangle \quad (120)$$

i on:

$$Y_{ijkl} = \sum_U^{CI} C_U C_U \left[Q_{jk}^{IJ} h_{ik} + 2 \sum_{nm}^{OM} G_{ilmn}^{IJ} \langle im | kn \rangle + \sum_{mn}^{OM} G_{jmln}^{IJ} \langle ik | mn \rangle \right] \quad (121)$$

$$X_y^a = \sum_k^{OM} Q_{jk}^{IJ} h_{ik}^a + 2 \sum_{klm}^{OM} G_{jklm}^{IJ} \langle il | km \rangle^a \quad (122)$$

Com ja s'ha mencionat anteriorment les rotacions U_{ij}^a no redundants HF s'obtenen a partir de les equacions acoblades pertorbades Hartree-Fock (CPHF) de primer ordre. Un cop les rotacions no redundants són conegudes, es poden obtenir les rotacions redundants U_{ij}^{ab} a partir de les equacions acoblades pertorbades Hartree-Fock de segon ordre. Les CPHF de segon ordre tenen la forma:

$$U_{ij}^{ab} (\epsilon_j - \epsilon_i) - \sum_k \sum_l^{virt} A_{ijkl} U_{kl}^{ab} = B_{0,ij}^{ab} \quad (123)$$

on els termes $B_{0,ij}^{ab}$ es defineixen com:

$$\begin{aligned} B_{0,ij}^{ab} = & F_{ij}^{ab} - \xi_{ij}^{ab} \epsilon_j - \sum_{kl}^{occ} \xi_{kl}^{ab} [2 \langle ik | jl \rangle - \langle ij | kl \rangle] \\ & + \sum_k^{OM} (U_{ki}^a F_{kj}^b + U_{ki}^b F_{kj}^a + U_{kj}^a F_{ik}^b + U_{kj}^b F_{ik}^a) \end{aligned} \quad (124)$$

on

$$\xi_{ij}^{ab} = S_{ij}^{ab} + \sum_k^{O.M.} (U_{ik}^a U_{jk}^b + U_{ik}^b U_{jk}^a - S_{ik}^a S_{jk}^b - S_{ik}^b S_{jk}^a) \quad (125)$$

Exactament com passa en les CPHF de primer ordre, tot és conegut excepte les rotacions de segon ordre.

Les derivades dels coeficients variacionals CI es calculen a partir de les equacions acoblades pertorbades CI, que es dedueixen derivant la condició variacional CI amb la restricció de la normalització dels coeficients.

$$\frac{\partial}{\partial a} \left[\sum_J^{CI} C_J (H_{JJ} - \delta_{JJ} E_{CI}) + \lambda \left(\sum_k^{CI} C_k^2 - 1 \right) \right] = 0 \quad (126)$$

1.5.2.2 Influència del camp elèctric en les derivades segones

Com ja hem vist en els apartats anteriors el camp elèctric només modifica les integrals monoelectròniques, així per exemple, en pel cas RHF obtenim:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_{RHF}}{\partial a \partial b} = & 2 \sum_i^{occ} h_{ii}^{*ab} + \sum_y^{occ} \left(2 \langle ij | ij \rangle^{ab} - \langle ij | ji \rangle^{ab} \right) - 2 \sum_i^{occ} (S_{ii}^{ab} + \eta_{ii}^{ab}) \varepsilon_i^* \\ & + 4 \sum_i^{occ} \sum_c^{virt} U_{ic}^{*a} U_{ci}^{*b} \varepsilon_c^* + \sum_y^{occ} S_{yy}^a S_{yy}^b \varepsilon_y^* + 4 \sum_i^{occ} \sum_c^{virt} (U_{ic}^{*a} F_{ci}^{*b} + U_{ci}^{*b} F_{ic}^{*a}) \quad (127) \\ & - 2 \sum_y^{occ} (S_{yy}^a F_{yy}^{*b} + S_{yy}^b F_{yy}^{*a}) + 4 \sum_{ij}^{occ} \sum_{cd}^{virt} U_{ic}^{*a} U_{dj}^{*b} A_{ic,dj} + \sum_{ijkl}^{occ} S_{ik}^a S_{lj}^b A_{ik,lj} \end{aligned}$$

Per tant, l'única diferència que hi ha amb l'equació (108) és que en tots els termes monoelectrònics s'ha de substituir l'hamiltonià h pel hamiltonià pertorbat h^* . Aquesta modificació també afecta a les equacions CPHF d'on provenen els termes U on també s'ha de tenir en compte l'efecte del camp elèctric.

1.5.2.3 Segona derivada de l'energia respecte al camp elèctric: polaritzabilitat electrònica

Com es detalla en l'apartat 1.6.1.1 la polaritzabilitat electrònica es defineix com a segona derivada respecte al camp elèctric de l'energia electrònica. La segona derivada i totes derivades de grau superior respecte al camp elèctric del terme d'interacció nuclis – camp elèctric s'anul·len, i per tant les derivades segones i d'ordre superior de l'energia potencial respecte al camp elèctric són iguals a les derivades de l'energia electrònica.

$$\alpha_{fg} = - \frac{\partial E_{elec}(F)}{\partial F_f \partial F_g} \quad (128)$$

a) Funció d'ona RHF

L'equació que avalua la polaritzabilitat electrònica és obtinguda fàcilment pel cas RHF derivant l'equació (105).

$$\alpha_{fg} = -4 \sum_i^{virt} \sum_j^{occ} U_{ij}^g h_{ij}^f \quad (129)$$

on les rotacions no redundants U_{ic}^g s'obtenen a partir de les CPHF per pertorbacions degudes al camp elèctric. Aquestes CPHF són formalment idèntiques a l'equació (113).

$$U_{ij}^g (\epsilon_i - \epsilon_j) - \sum_k \sum_l^{virt, occ} A_{ijkl} U_{kl}^g = B_{ij}^g \quad (130)$$

L'única però molt important diferència està en els elements de la matriu $B_{0,ij}^g$, que per aquest cas es simplifica de manera que només es mantenen les integrals monoelectròniques:

$$B_{0,ij}^g = F_{ij}^g = h_{ij}^g \quad (131)$$

Degut al fet de que pel cas particular de les derivades respecte a un camp elèctric les equacions (129) i (131) són molt més senzilles que les equacions generals corresponents, els càlculs de la polaritzabilitat i hiperpolaritzabilitats són molt més barats que el càlcul de les derivades del mateix ordre respecte a desplaçaments nuclears.

b) Funció d'ona CI

L'equació de la polaritzabilitat electrònica a nivell CI és de fet, equivalent a l'equació (119), amb la diferència que per una pertorbació de camp elèctric el primer i segon terme de l'equació (119) són iguals a zero.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_{CI}}{\partial F_f \partial F_g} = & 2 \sum_y^{OM} U_{ij}^{fg} X_{ij} + 2 \sum_{ijkl}^{OM} U_{ij}^f U_{kl}^g Y_{ijkl} + 2 \sum_y^{OM} (U_{ij}^f X_{ij}^g + U_{ij}^g X_{ij}^f) \\ & - 2 \sum_U^{CI} \frac{\partial C_I}{\partial F_f} \frac{\partial C_J}{\partial F_g} (H_{IJ} - \delta_{IJ} E_{CI}) \end{aligned} \tag{132}$$

1.5.2.4 Segona derivada respecte al camp elèctric i a un desplaçament nuclear: derivades del moment dipolar

Les primeres derivades del moment dipolar respecte a les coordenades nuclears són necessàries per avaluar les intensitats IR, un important objectiu de diversos estudis de Química Quàntica. A més, com es veurà en l'apartat 1.6.2 d'aquesta tesi aquestes derivades són essencials per avaluar les contribucions vibracionals a les propietats òptiques. La segona derivada creuada es poden expressar com:

$$\frac{\partial^2 U(\mathbf{F})}{\partial a \partial F_f} = - \frac{\partial \mu_f}{\partial a} \tag{133}$$

La derivada del terme del moment dipolar deguda a la interacció camp elèctric – nuclis només no és nul·la quan la direcció del camp elèctric i de la coordenada nuclear coincideixen, en aquest cas aquesta contribució nuclear ve donada per:

$$\frac{\partial \mu_x^{nuc}}{\partial a} = \sum_A^{nuclis} Z_A \tag{134}$$

a) Funció d'ona RHF

Pel cas RHF, derivant l'equació (105) del moment dipolar electrònic obtenim:

$$\frac{\partial \mu_f^{elec}}{\partial a} = - \sum_t \sum_j^{virt\ occ} U_{ij}^a h_{ij}^f + 2 \sum_y^{occ} S_y^a h_y^f - 2 \sum_l^{occ} h_{il}^{af} \quad (135)$$

És important remarcar que l'equació (135) no és simètrica respecte a l'intercanvi de les variables f i a .

b) Funció d'ona CI

Pel mètode CI la manera més fàcil d'obtenir la primera derivada de la contribució electrònica del moment dipolar, és a partir de l'expressió general de la segona derivada de l'energia electrònica (119). Per aquesta pertorbació mixta, el segon terme de l'equació (119) desapareix i l'equació resultant és:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_f^{elec}}{\partial a} = & - \sum_y^{OM} Q_y h_y^{af} - 2 \sum_y^{OM} U_{ij}^{af} X_{ij} - 2 \sum_y^{OM} (U_{ij}^f X_{ij}^a + U_{ij}^a X_{ij}^f) \\ & - 2 \sum_{ijkl}^{OM} U_{ij}^a U_{kl}^f Y_{ijkl} + 2 \sum_{IJ}^{CI} \frac{\partial C_I}{\partial a} \frac{\partial C_J}{\partial x} (H_{IJ} - \delta_{IJ} E_{CI}) \end{aligned} \quad (136)$$

Aquesta equació sí és simètrica respecte a les variables f i a . Com en el cas general, per resoldre aquesta equació necessitem tant les CPHF de primer ordre i de segon ordre com les CPCI de primer ordre.

1.5.2.5 El teorema $2n+1$ de Wigner

El teorema $2n+1$ de Wigner té una gran utilitat en el càlcul de les derivades.^{34,35} Aquest teorema aplicat al càlcul de les derivades de l'energia a nivell RHF, estableix que per calcular una derivada de l'energia d'ordre $2n+1$ només cal determinar les derivades dels orbitals molecular d'ordre n . De la mateixa manera, pel càlcul de les derivades de l'energia CI d'ordre $2n+1$ només fan falta les derivades dels coeficients CI d'ordre n .

Taula II: Classificació de les derivades dels paràmetres variacionals necessàries per avaluar les derivades de l'energia per les funcions d'ona RHF i CI.

	Mètode RHF	Mètode CI	
	Espai dels O.M.	Espai dels O.M.	Espai CI
Energia, E	C'_μ	C'_μ	C_I
Primera derivada, $\frac{\partial E}{\partial a}$	C'_μ	U^a	C_I
Segona derivada, $\frac{\partial^2 E}{\partial a \partial b}$	U^a	U^{ab}	$\frac{\partial C_I}{\partial a}$
Tercera derivada, $\frac{\partial^3 E}{\partial a \partial b \partial c}$	U^a	U^{abc}	$\frac{\partial C_I}{\partial a}$
Quarta derivada, $\frac{\partial^4 E}{\partial a \partial b \partial c \partial d}$	U^{ab}	U^{abcd}	$\frac{\partial C_I}{\partial a \partial b}$
Cinquena derivada, $\frac{\partial^5 E}{\partial a \partial b \partial c \partial d \partial e}$	U^{ab}	U^{abcde}	$\frac{\partial C_I}{\partial a \partial b}$

La taula II il·lustra les derivades dels paràmetres variacionals necessàries per calcular les derivades de l'energia per les funcions d'ona Hartree-Fock i CI. Es pot observar que una derivada de l'energia CI d'ordre n necessita el càlcul de les derivades d'ordre n dels orbitals moleculars. Aquesta és una de les raons per les que les derivades de l'energia CI són computacionalment molt cares de calcular. També es pot observar que les CPHF de primer ordre, necessàries per calcular la segona derivada de l'energia RHF, són també suficients per calcular la tercera derivada de l'energia RHF.

1.6 Càlcul teòric de les propietats òptiques no lineals

Un estudi de la interacció entre la llum i la matèria purament quàntic requeriria tractar la molècula utilitzant les bases de la Mecànica Quàntica i la llum com a fotons. Però l'aproximació més utilitzada consisteix en tractar la llum clàssicament considerant-la com una ona electromagnètica formada per un camp elèctric i un camp magnètic oscil·lants. Una segona aproximació que s'aplica en aquest model semiclàssic consisteix en considerar negligible la interacció entre el camp magnètic associat a la radiació electromagnètica i la matèria, i només considerar la interacció entre el camp elèctric i la matèria. Per tant, aplicant aquesta segona aproximació el que es calcula són les propietats elèctriques dels sistemes químics, que deuen al nom al fet que només es manifesten en presència d'un camp elèctric extern estàtic o dinàmic.

El camp elèctric es considera uniforme sobre tot el volum de la molècula i l'energia d'interacció ve donada per:

$$V = -\mu \mathbf{F} = -\sum_i^N q_i \mathbf{r}_i \mathbf{F} \quad (137)$$

on \mathbf{F} és la intensitat del camp elèctric i μ és el moment dipolar total de la molècula. Les correccions a aquesta aproximació consisteixen en tenir en compte l'acoblament entre els moments quadrupolars i el gradient del camp elèctric, però aquesta aproximació és suficient pels propòsits d'aquesta tesi.

Tot i que la presència d'un camp elèctric pertorba tant el moviment i la posició dels electrons com dels nuclis, degut a que la massa dels nuclis és molt més gran, rutinàriament només es considerava la contribució electrònica a les propietats elèctriques, assumint que la contribució nuclear era negligible. Però actualment està totalment establert que la contribució nuclear, no només no és negligible, sinó que pot arribar a ser fins i tot més gran que la contribució electrònica.^{36,37} Dos dels principals objectius d'aquesta tesi són tant l'avaluació de la importància de la contribució nuclear com la recerca de noves metodologies que permetin el seu càlcul de manera ràpida i eficient.

En aquesta secció primer s'explicarà breument com es poden calcular les contribucions electròniques a les propietats elèctriques, i seguidament es comentaran els diferents mètodes per calcular les contribucions nuclears a les propietats elèctriques.

1.6.1 Contribucions electròniques a les propietats elèctriques

Hi ha dos grups de mètodes per calcular les propietats elèctriques: El primer consisteix a calcular les propietats elèctriques com a derivades de l'energia total de la molècula respecte al camp elèctric, i el segon es basa en aplicar la teoria de pertorbacions dependent del temps.

1.6.1.1 Contribucions electròniques com a derivades de l'energia potencial

L'energia d'un sistema químic sota un camp elèctric estàtic i uniforme es pot expandir com a sèrie de Taylor en la intensitat del camp elèctric:

$$E = E_0 + \left(\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \right) \mathbf{F} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^2} \right) \mathbf{F}\mathbf{F} + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^3} \right) \mathbf{F}\mathbf{F}\mathbf{F} + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^4} \right) \mathbf{F}\mathbf{F}\mathbf{F}\mathbf{F} \quad (138)$$

Tal com mostra l'equació (104), utilitzant el teorema de Hellmann-Feynman, el segon terme d'aquesta equació es pot relacionar fàcilment amb el moment dipolar permanent de la molècula. Per altra banda, el moment dipolar induït per un camp elèctric estàtic es pot escriure com:³⁸

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \alpha \mathbf{F} + \frac{1}{2!} \beta \mathbf{F}\mathbf{F} + \frac{1}{3!} \gamma \mathbf{F}\mathbf{F}\mathbf{F} + \dots \quad (139)$$

on α és la polaritzabilitat i dona la resposta lineal i β i γ són la primera i segona hiperpolaritzabilitats i governen la resposta no lineal de la molècula al camp elèctric. A partir de les equacions (138)-(139) es troben les igualtats:

$$\alpha = \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \right) = - \left(\frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^2} \right) \quad (140)$$

$$\beta = \left(\frac{\partial \alpha(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \right) = \left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{\mu}(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^2} \right) = - \left(\frac{\partial^3 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^3} \right) \quad (141)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial \beta(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \right) = \left(\frac{\partial^2 \alpha(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^2} \right) = \left(\frac{\partial^3 \mu(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^3} \right) = - \left(\frac{\partial^4 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^4} \right) \quad (142)$$

Per un camp elèctric estàtic, aquestes derivades es poden calcular tant analíticament com per diferències finites. Aquest últim cas és especialment senzill ja que només requereix calcular l'energia del sistema químic a diferents intensitats del camp elèctric utilitzant l'hamiltonià mostrat en l'equació (84). En la derivació numèrica és molt important triar l'amplitud de camp elèctric òptima, perquè si l'amplitud és massa gran en el resultat obtingut hi ha contaminacions procedents de derivades d'ordre superior, i si és massa petita decreix el nombre de xifres significatives del resultat de la derivada. Per tant el principal problema del procediment de les diferències finites és la imprecisió numèrica afegit al fet que s'han de realitzar varis càlculs per obtenir tots els components dels tensors associats a les propietats elèctriques.

Es important renovar que en el càlcul de les contribucions electròniques utilitzant el mètode del camp finit, la geometria d'equilibri del sistema s'ha de mantenir fixa; és a dir quan la molècula està sotmesa a diferents intensitats de camp elèctric extern so es permet la relaxació nuclear de la geometria d'equilibri.

La resposta d'un sistema químic a un camp elèctric oscil·lant també es pot obtenir com a derivades pel mètode de les derivades de la pseudo-energia³⁹ o quasienergia.⁴⁰ En aquest cas la tècnica de les diferències finites només es pot aplicar quan algun dels camp elèctrics implicats és estàtic. En aquest cas, utilitzant les equacions (140)-(142), es pot derivar numèricament respecte als camps elèctrics estàtics les propietats elèctriques on intervenen camps elèctrics oscil·lants, les quals s'han de calcular analíticament. De fet, aquesta estratègia d'utilització mixta de les tècniques analítiques i numèriques es pot aplicar per tots els casos, ja que el moment dipolar de la molècula, independentment de si el camp elèctric aplicat és estàtic o oscil·lant, sempre es pot definir com a derivada de l'energia de la molècula respecte a un camp elèctric estàtic.

Si tenim en compte l'existència de diferents freqüències en la radiació incident l'equació (139) generalitzada ve donada per:⁴¹

$$\begin{aligned} \mu_a(\omega_\sigma) = & \mu_a^{(0)} + \alpha_{ab}(-\omega_\sigma, \omega_1) F_b(\omega_1) + \frac{1}{2!} K^{(2)} \beta_{abc}(-\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2) F_b(\omega_1) F_c(\omega_2) \\ & + \frac{1}{3!} K^{(3)} \gamma_{abcd}(-\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2, \omega_3) F_b(\omega_1) F_c(\omega_2) F_d(\omega_3) + \dots \end{aligned} \quad (143)$$

on a, b, c i d es refereixen a qualsevol dels eixos cartesianes x, y i z i els factors $K^{(n)}$ són necessaris per assegurar que totes les polaritzabilitats del mateix ordre tenen el mateix límit estàtic. L'equació (143) ha estat formulada seguint la notació d'Einstein pel que fa als sumatoris. Per exemple pel cas particular on el medi simultàniament està sotmès a un camp elèctric estàtic extern i rep ones de llum de freqüència ω (ie. $F = F_0 + F_a \cos \omega t$) l'equació (143) té la forma:^{42,43}

$$\begin{aligned}
 \mu_a = & \mu_a^{(0)} + \alpha_{ab}(0;0) F_b^0 + \alpha_{ab}(-\omega; \omega) F_b^\omega \cos \omega t + \frac{1}{2} \beta_{abc}(0;0,0) F_b^0 F_c^0 \\
 & + \frac{1}{2} \beta_{abc}(-\omega; \omega, 0) F_b^0 F_c^\omega \cos \omega t + \frac{1}{4} \beta_{abc}(-2\omega; \omega, \omega) F_b^\omega F_c^\omega \cos 2\omega t \\
 & + \frac{1}{6} \gamma_{abcd}(0;0,0,0) F_b^0 F_c^0 F_d^0 + \frac{1}{2} \gamma_{abcd}(-\omega; \omega, 0, 0) F_b^0 F_c^0 F_d^\omega \cos \omega t \\
 & + \frac{1}{4} \gamma_{abcd}(0; \omega, -\omega, 0) F_b^0 F_c^\omega F_d^\omega + \frac{1}{4} \gamma_{abcd}(-2\omega; \omega, \omega, 0) F_b^0 F_c^\omega F_d^\omega \cos 2\omega t \\
 & + \frac{1}{24} \gamma_{abcd}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) F_b^\omega F_c^\omega F_d^\omega \cos 3\omega t \\
 & + \frac{1}{8} \gamma_{abcd}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) F_b^\omega F_c^\omega F_d^\omega \cos \omega t + \dots
 \end{aligned} \tag{144}$$

En aquest cas particular, $\gamma_{abcd}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ és podria calcular analíticament amb el mètodes de les derivades de la pseudo-energia³⁹ o quasienergia⁴⁰ o be amb el mètode mixt analític-numèric calculant primer la tercera derivada analítica respecte a el camp elèctric oscil·lant $F^\omega \cos \omega t$ i després fer la primera derivada respecte al camp elèctric estàtic per diferències finites.

En els apartats 1.5.1.3 i 1.5.2.3 s'han mostrat les fórmules que permeten el càlcul de la primera i segona derivades de l'energia electrònica respecte a un camp elèctric estàtic. Seguint el mateix procediment⁴⁴ es poden obtenir les equacions per la tercera i quarta derivades. La deducció de les derivades de l'energia respecte a un camp elèctric dinàmic requereix partir de l'equació de Schrödinger dependent del temps (29). A nivell Hartree-Fock seguint Rice and Handy³⁹, la primera derivada de l'energia electrònica respecte al camp elèctric $E_\omega \cos \omega t$ ve donada per:

$$\frac{\partial E_{RHF}}{\partial F_f^\omega} = \sum_i^{occ} \left\{ 2h_{ii}^f + 2\omega \sum_a^{virt} [U_{ai}^f(\omega) - U_{ai}^f(-\omega)] \langle \varphi_i | \varphi_a^0 \rangle \right\} \cos \omega t$$

$$\frac{\partial E_{RHF}}{\partial F_f^\omega \partial F_g^0} = \sum_i^{occ} \sum_a^{virt} \left\{ 4U_{ai}^g(0) h_{ai}^f + 2\omega U_{ai}^g(0) [U_{ai}^f(\omega) - U_{ai}^f(-\omega)] \right\} \cos \omega t \quad 146)$$

1.6.1.2 Teoria de Pertorbacions dependent del temps aplicada a la determinació de les contribucions electròniques

Una segona via per calcular les propietats elèctriques és la teoria de pertorbacions. Quan el sistema químic està pertorbat per una camp òptic, és a dir per un camp elèctric dependent del temps, s'ha d'afegir l'operador dependent del temps associat a la pertorbació al operador hamiltonià no pertorbat.

$$H(t) = H^{(0)} + H^{(1)}(t) = H^{(0)} - \mu \mathbf{F}(t) = H^{(0)} - \mu \mathbf{F}^\omega \cos \omega t \quad 147)$$

En aquest cas s'ha d'utilitzar la teoria de pertorbacions dependent del temps, la qual utilitza com a punt de partida l'equació de Schrödinger dependent del temps (Eq. (29)). La funció d'ona pertorbada dependent del temps es pot expressar com a combinació lineal de les funcions d'ona pròpies de l'operador hamiltonià no pertorbat $H^{(0)}$ (Eq. (31)).⁴⁵

$$\Psi(x,t) = \sum_n \Psi_n(x,t) = \sum_n a_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) \quad 148)$$

Substituint en l'equació de Schrödinger dependent del temps la funció d'ona i l'operador hamiltonià per les equacions (147) i (148) i desenvolupant la teoria de pertorbacions es troba la següent expressió pels coeficients $a_k(t)$.

$$a_k(t) - a_k(0) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_0^t \langle \psi_k | H^{(1)}(t) | \psi_n \rangle a_n(t) e^{-i(E_k - E_n)t/\hbar} dt \quad (149)$$

El problema per resoldre aquesta equació és que $a_k(t)$ depèn alhora de tots els altres coeficients $a_n(t)$. L'única manera de solucionar aquest sistema d'equacions és aplicar una aproximació. En l'estat inicial el sistema ve descrit per la funció d'ona ψ_i , per tant a $t=0$ tots els coeficients són zero excepte $a_i(0)=1$. L'aproximació s'aplica quan es suposa que per qualsevol temps t la probabilitat de trobar el sistema en un altre estat diferent de l'estat inicial és tant baixa que tots els termes $a_n(t)$ de la dreta de l'equació (149) són igual a zero, amb l'excepció del terme amb $n=i$. A més a més, s'assumeix que dins la integral $a_i(t)$ varia molt poc del seu valor inicial i s'assumeix que en tot moment $a_i(t)=1$. Per tant, per tot estat inicialment no ocupat (i.e. $k \neq i$) l'equació (149) es pot simplificar obtenint:

$$a_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle \psi_k | H^{(1)}(t) | \psi_i \rangle e^{-i(E_k - E_i)t/\hbar} dt \quad (150)$$

Aquesta aproximació s'anomena teoria de pertorbacions dependent del temps de primer ordre.

El valor esperat de l'operador moment dipolar ve donat per:

$$\langle \mu \rangle = \langle \Psi(x,t) | \mu | \Psi(x,t) \rangle \quad (151)$$

Sota un camp òptic la funció d'ona ve donada per l'equació (148). utilitzant com a operador hamiltonià pertorbat expressió de l'equació (147), es troba com a valor esperat de l'operador moment dipolar una expansió del moment dipolar en F .

$$\langle \mu \rangle = \mu + \frac{1}{\hbar} P \sum_{n \neq 0} \left[\frac{\langle \psi_0 | \mu | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \mu | \psi_0 \rangle}{\omega_n - \omega} \right] F^\omega \cos \omega t + \quad (152)$$

En aquesta expressió de suma sobre estats $\omega_n = (E_n - E_0)/\hbar$ i P indica un sumatori sobre la permutació de tots les parelles formades pels operadors moment dipolar i les freqüències

òptiques. Comparant aquesta expressió amb l'equació (144) es troba que, per exemple el component ab de la polaritzabilitat ve donat per:

$$\alpha_{ab}(\omega_\sigma, \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_{n \neq 0} \left[\frac{\langle \Psi_0 | \mu_a | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mu_b | \Psi_0 \rangle}{\omega_n - \omega_\sigma} \right] \quad (153)$$

Amb el formalisme de suma sobre estats (SOS) de la teoria de pertorbacions dependent del temps donada per Orr i Ward⁴⁶ es pot trobar les expressions de suma sobre estats corresponents a la primera i la segona hiperpolaritzabilitat.

$$\beta_{abc}(\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{\hbar^2} P \sum_{m, n \neq 0} \left[\frac{\langle \Psi_0 | \mu_a | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \mu_c | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mu_b | \Psi_0 \rangle}{(\omega_m - \omega_\sigma)(\omega_n - \omega_1)} \right] \quad (154)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{abcd}(\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \frac{1}{\hbar^3} P \sum_{m, n, p \neq 0} \left[\frac{\langle \Psi_0 | \mu_a | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \mu_c | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mu_d | \Psi_p \rangle \langle \Psi_p | \mu_b | \Psi_0 \rangle}{(\omega_m - \omega_\sigma)(\omega_n - \omega_1 - \omega_2)(\omega_p - \omega_1)} \right] \\ &+ \frac{1}{\hbar^3} P \sum_{m, n \neq 0} \left[\frac{\langle \Psi_0 | \mu_a | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \mu_c | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \mu_d | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mu_b | \Psi_0 \rangle}{(\omega_m - \omega_\sigma)(\omega_n - \omega_1)(\omega_n - \omega_2)} \right] \end{aligned} \quad (155)$$

Les equacions (153)-(155) també es poden deduir utilitzant teoria de resposta dependent del temps (*Time-dependent response theory*).⁴⁷ L'avantatge de la formulació de suma sobre estats és que concorda amb la interpretació tradicional dels fenòmens òptics no lineals utilitzant com a intermedis estats excitats. La formulació SOS es també computacionalment convenient, ja que un cop es coneixen les funcions d'ona associades al estat fonamental i als estats excitats es pot calcular qualsevol propietat elèctrica (i.e. polaritzabilitat, primera i segona hiperpolaritzabilitat) a qualsevol freqüència òptica. El problema és que nombre de funcions d'ona associades als estats excitats esdevé enorme fins i tot per sistemes químics petits. Malgrat això, quan només uns pocs estats excitats són físicament importants i contribueixen de manera significativa, la formulació de suma sobre estats truncada pot ser una molt bona aproximació a la (hiper)polaritzabilitat exacta.^{48,49}

El formalisme SOS s'ha utilitzat àmpliament per càlculs semiempírics de les hiperpolaritzabilitats electròniques. Malgrat això pels càlculs *ab initio* es prefereixen altres formalismes. L'aproximació més simple però justificable pel càlcul de les contribucions electròniques a les propietats òptiques no lineals és el mètode Hartree-Fock dependent del temps

(TDHF).^{50,51} Aquest mètode forma part del grup de procediments anomenats acoblats Hartree-Fock (*coupled Hartree-Fock CHF*), en front del formalisme SOS basat en la funció d'ona de l'estat fonamental Hartree-Fock que s'anomena Hartree-Fock no acoblat (*uncoupled Hartree-Fock UCHF*). El procediments CHF es basa en afegir al potencial monoelectrònic Hartree-Fock ordinari un terme que representa la interacció entre el camp elèctric i el moment dipolar instantani de la molècula. Aquest terme ha de tenir en compte tant les interaccions amb camps elèctrics estàtics com dinàmics. A continuació l'equació TDHF s'expandeix en F i es resolt de manera autoconsistent ordre per ordre. D'aquesta manera es té en compte la reorganització electrònica induïda pel camp elèctric. Finalment, s'obtenen les expressions associades a cada hiperpolaritzabilitat a partir el terme adient de l'expressió del moment dipolar induït TDHF.

Malgrat que el mètode TDHF és el procediment més utilitzat per calcular hiperpolaritzabilitats electròniques dinàmiques la correlació és indispensable per aconseguir valors fidedignes. La correlació en el càlcul de les hiperpolaritzabilitats dinàmiques s'ha inclòs utilitzant mètodes com la configuració d'interaccions (CI),^{52,53} el camp autoconsistent multi-configuracional^{54,55} i el mètode dels grups acoblats (*Coupled Cluster*).^{56,57}

1.6.2 Càlcul teòric de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques

La contribució nuclear més important a les propietats elèctriques és l'anomenada contribució vibracional, la qual té en compte la distorsió que provoca el camp elèctric en la geometria d'equilibri i la superfície de potencial. Malgrat contribució vibracional és essencial per reproduir correctament les dades experimentals, la gran majoria dels càlculs de propietats òptiques no lineals només tenen en compte la contribució electrònica. Només recentment s'ha començat a incloure de manera rutinària la contribució vibracional a les propietats elèctriques.^{58,63}

De manera idèntica a les contribucions electròniques, la contribució vibracional es pot calcular com a derivada de l'energia del sistema químic o be utilitzant el mètode de pertorbacions. Ambdues metodologies s'han desenvolupat sota el marc de l'aproximació de Born-Oppenheimer, i per tant les (hiper)polaritzabilitats obtingudes es poden dividir en (hiper)polaritzabilitats electròniques i vibracionals. L'únic estudi de les propietats elèctriques que

s'ha portat a terme sense aplicar l'aproximació de Born-Oppenheimer és el càlcul de les hiperpolaritzabilitats de la molècula H_2^+ de Bishop i Solunac.⁶⁴ Posteriorment, un estudi sobre la mateixa molècula d'Adamowicz i Bartlett⁶⁵ va demostrar la validesa de l'aproximació de Born-Oppenheimer en el càlcul de les propietats elèctriques.

1.6.2.1 Mètodes numèrics per la resolució de l'equació de Schrödinger nuclear

En el 1986 Adamowicz i Bartlett⁶⁵ van calcular les polaritzabilitats i hiperpolaritzabilitats de les molècules HF, H_2^+ , HD^+ , D_2^+ a nivell Hartree-Fock tenint en compte tant la contribució electrònica com la vibracional. En aquest estudi la inclusió de la contribució vibracional provoca que el signe de la primera hiperpolaritzabilitat total del HF canviï respecte al signe a la contribució electrònica. En aquest estudi l'energia total del sistema (i.e. electrònica + nuclear) s'obté resolent l'equació de Schrödinger nuclear numèricament. Prèviament es troba la forma de la superfície d'energia potencial resolent numèricament l'equació de Schrödinger electrònica per diverses distàncies internuclears. Les propietats elèctriques es calculen pel mètode de camp finit, resolent les equacions de Schrödinger electrònica per cada intensitat de camp elèctric. Aquest autors van ser un dels pioners en calcular les contribucions vibracionals utilitzant aquest mètode (veure apartat 1.6.2.2).

El procediment de Numerov-Cooley⁶⁷ és un mètode d'integració numèrica per obtenir les funcions d'ona vibracionals. En el 1987 Dystra i Malik⁶⁶ van estendre el mètode de Numerov-Cooley⁶⁷ per permetre el càlcul de les derivades de l'energia vibracional respecte al camp elèctric, és a dir les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques. Aquest mètode només va ser desenvolupat per molècules diatòmiques. Els resultats obtinguts per Dystra i Malik⁶⁶ pel HF utilitzant aquest mètode són molt similars als avaluats per Adamowicz i Bartlett⁶⁵ amb el mètode de camp finit, però en aquest cas la contribució vibracional de la hiperpolaritzabilitat no arriba a canviar el signe de la contribució electrònica.

En una investigació posterior també sobre la molècula de HF, Malik⁶⁸ va calcular les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques d'aquesta espècie. En aquest treball també s'utilitza el mètode de Numerov-Cooley⁶⁷ per obtenir numèricament les funcions d'ona i energia vibracionals, però en aquest cas les propietats elèctriques es calculen per diferències finites. Un

inconvenient d'aquest estudi es treballa amb una distància internuclear fixa, sense permetre la relaxació de la geometria degut al camp elèctric.

El mètode de Numerov-Cooley⁶⁷ també es pot fer servir per calcular les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques de molècules diatòmiques utilitzant les fórmules perturbacionals de suma sobre estats (veure apartat 1.6.2.3). Alguns exemples de l'aplicació d'aquest procediment són els treballs de Bishop i Kirtman pel HF⁶⁹ i Archibong i Thakkar pel Cl₂, Br₂ i N₂.^{70,71}

Tots els mètodes presentats en aquest apartat només han estat desenvolupats per calcular les contribucions vibracionals *estàtiques* de molècules *diatòmiques*. Una altra limitació d'aquests procediments basats en el càlcul numèric de la funció d'ona vibracional és que depene de la qualitat de l'expressió de la superfície de l'energia potencial perturbada pel camp elèctric. Per tant, una determinació acurada d'aquesta superfície és imprescindible per una aplicació correcta d'aquests mètodes.

1.6.2.2 Contribucions vibracionals com a derivades de l'energia

Quan una molècula està sotmesa a un camp elèctric, el núvol electrònic es modifica, la geometria d'equilibri canvia i el moviment vibracional i rotacional es pertorba. Tots aquests canvis són l'origen de les contribucions electròniques, de relaxació nuclear, de curvatura i rotacional a les propietats elèctriques, i es poden expressar com a derivades de l'energia potencial, l'energia de punt zero i l'energia rotacional. Una de les avantatges d'aquest mètode és que proporciona una interpretació clara i senzilla de l'origen físic de les diferents contribucions a les propietats elèctriques.

La contribució vibracional ve donada per la suma de les contribucions de relaxació nuclear i de curvatura. Per evitar confusions cal aclarir que En les primeres publicacions escrites durant el transcurs d'aquesta tesi (capítols 3.1, 3.2 i 3.3) i en les publicacions prèvies d'aquest laboratori s'anomenava contribució vibracional a la contribució de curvatura ja que s'obtenia a partir de l'energia vibracional de punt zero.

Com en el cas de la contribució electrònica, les contribucions de relaxació nuclear i de curvatura es poden calcular tant analíticament com per diferències finites. Aquesta dualitat dona a aquest mètode una elevada flexibilitat en el càlcul de les propietats òptiques.

Una de les desavantatges que incorrectament s'atribuïa al càlcul de les contribucions vibracionals com a derivades de l'energia era la incapacitat d'obtenir hiperpolaritzabilitats vibracionals dinàmiques.⁷² El mètode de Bishop, Hasan i Kirtman⁷³ per calcular hiperpolaritzabilitats de relaxació nuclear a freqüència infinita va ser el primer pas per solucionar aquesta limitació. En el capítol 3.4 de la secció de resultats d'aquesta tesi es dedueixen les fórmules necessàries per calcular analíticament la contribució de relaxació nuclear a freqüència infinita; i en el capítol 3.5 s'amplia aquesta metodologia per calcular les hiperpolaritzabilitats de curvatura a freqüència infinita tant analíticament com utilitzant la tècnica del camp finit.

a) Mètode de camp finit

En l'any 1993 Martí *et al.* van calcular les hiperpolaritzabilitats vibracionals del HF, CH₄ i C₂H₂ aplicant el procediment de camp finit a mètodes *ab initio*.⁶³ Posteriorment, utilitzant la mateixa metodologia J. L. Andrés *et al.* van calcular les propietats elèctriques estàtiques del CO₂⁷⁴ i del NO₂.⁷⁵ Aquest mètode també s'ha utilitzat l'els capítols 3.3, 3.5, **¡Error!No se encuentra el origen de la referencia.** i **¡Error!No se encuentra el origen de la referencia.** de la secció de resultats d'aquesta tesi. El mètode de camp finit en el càlcul de les hiperpolaritzabilitats vibracionals també ha estat utilitzat per Handy i col·laboradors.^{60,76-78} Aquest grup de Cambridge ha estat el pioner en introduir termes anharmònics en l'avaluació de l'energia de punt zero dependent del camp elèctric, i per tant en obtenir termes de la contribució de curvatura d'ordre molt alt.

De manera completament paral·lela al càlcul de les contribucions electròniques utilitzant el mètode de camp finit, el càlcul de la suma de les contribucions electrònica i de relaxació nuclear es basa en l'equació (138), amb l'única important diferència que en aquest cas és permet al sistema químic reoptimitzar la seva geometria quan es calcula la seva energia potencial en presència del camp elèctric extern. En aquest cas les derivades de l'energia potencial respecte al camp elèctric ens donen la suma de la contribució electrònica i de relaxació nuclear a les propietats elèctriques, i per tant per obtenir la contribució de relaxació nuclear només s'ha de restar al resultat obtingut la contribució electrònica.

La determinació de la contribució de curvatura es basa en expandir com a sèrie de Taylor l'energia de punt zero d'un sistema químic sotmès a un camp elèctric estàtic:

(156)

$$E_{zp} = E_{zp}^0 + \left(\frac{\partial E_{zp}(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \right) \mathbf{F} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 E_{zp}(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^2} \right) \mathbf{F}\mathbf{F} + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 E_{zp}(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^3} \right) \mathbf{F}\mathbf{F}\mathbf{F} \\ + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 E_{zp}(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^4} \right) \mathbf{F}\mathbf{F}\mathbf{F}\mathbf{F} + \dots$$

El càlcul per diferències finites de la contribució de curvatura requereix el càlcul de l'energia de punt zero del sistema químic sota un camp elèctric estàtic. Aquest càlcul es possible utilitzant el programa GAUSSIAN amb modificacions desenvolupades per Duran *et al.*⁷⁹ i Andrés *et al.*⁸⁰⁻⁸²

b) Mètode analític

Pandey i Santry,⁸³ i Rinaldi *et al.*⁸⁴ van ser els primers que partint de la definició de les propietats elèctriques com a derivades de l'energia van desenvolupar la metodologia necessària per calcular analíticament les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques. Però les fórmules que ells van obtenir només eren vàlides a nivell harmònic, és a dir, no tenien en compte els termes de més alt ordre que impliquen el càlcul de terceres i quartes derivades de l'energia electrònica respecte als desplaçaments nuclears i que són necessaris per una completa avaluació completa de les contribucions vibracionals.

En l'any 1993 Martí i Bishop⁸⁵ van desenvolupar un mètode basat en l'expansió de l'energia potencial d'un sistema químic sotmès a un camp elèctric com una doble sèrie de potències en el camp elèctric i les coordenades normals:

$$V(Q, F) = \sum_n \sum_m a_{nm} Q^n Q^m \quad (157)$$

Les fórmules de la contribució vibracional (i.e. relaxació nuclear + curvatura) deduïdes utilitzant aquest nou procediment coincideixen amb les obtingudes utilitzant el mètode de pertorbacions de Bishop i Kirtman (Veure secció 1.6.2.3) pel cas estàtic. Però en comparació amb el mètode de pertorbacions de Bishop-Kirtman^{69,97} aquest nou mètode presentava tres potencials avantatges molt interessants. El primer és que es basa en les mateixes equacions que el mètode de camp finit (Eq. (138) i (156)) i per tant exactament com en el mètode de camp finit la contribució vibracional es divideix en la contribució de relaxació nuclear i de curvatura. En conseqüència aquest mètode analític es l'eina adient per comprovar els resultats obtinguts per la tècnica del camp finit, els quals poden patir d'impressió numèrica. La segona avantatge d'aquest

mètode analític és que permet deduir els termes d'alt ordre d'una manera molt més simple, ràpida i senzilla que el mètode de pertorbacions de Bishop i Kirtman (Veure secció 1.6.2.3). I per últim, la tercera avantatge ja mencionada anteriorment és que dóna un sentit físic clar al origen dels diferents termes de la contribució vibracional, donant un criteri per triar quins termes es volen incloure en el càlcul.

Per altra banda les equacions deduïdes per Martí i Bishop també tenien diversos inconvenients: només eren vàlides per molècules diatòmiques i només permetien calcular els components del tensor associat a les contribucions vibracionals paral·lels al camp elèctric; no permetien deduir d'una manera sistemàtica els termes d'ordre n de les contribucions de curvatura; i per últim, només permetien el càlcul de les contribucions vibracionals estàtiques. En aquesta tesi s'ha estat superar totes aquestes limitacions per poder aprofitar al màxim els seus potencials avantatges.

1.6.2.3 Mètode de Pertorbacions de Bishop i Kirtman.

El punt de partida d'aquest mètode són les fórmules de suma sobre estats (SOS) de les propietats elèctriques obtingudes aplicant el formalisme d'Orr i Ward.⁴⁶ Per motius de simplicitat, només es treballarà amb la polaritzabilitat, però la deducció de les fórmules de la primera i segona hiperpolaritzabilitats és totalment paral·lela.

$$\alpha_{ab}(\omega_\sigma, \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_N \left[\frac{\langle \Psi_0 | \mu_a | \Psi_N \rangle \langle \Psi_N | \mu_b | \Psi_0 \rangle}{\omega_N - \omega_\sigma} \right] \quad (158)$$

Si, com en l'apartat 1.6.2.3, tant les funcions d'ona com les energies d'aquesta equació són electròniques, obtindrem la polaritzabilitat electrònica. Però si utilitzem les funcions d'ona completes, el resultat obtingut serà la polaritzabilitat total. Treballant dins l'aproximació de Born-Oppenheimer, on la funció d'ona total es pot expressar com a producte de la funció d'ona electrònica, vibracional i rotacional, l'equació (158) es pot escriure com:

$$\alpha_{ab}(\omega_\sigma, \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_{n,v,j} \left[\frac{\langle \psi_0 \phi_0 \varphi_0 | \mu_a | \psi_n \phi_v \varphi_j \rangle \langle \psi_n \phi_v \varphi_j | \mu_b | \psi_0 \phi_0 \varphi_0 \rangle}{\omega_{nvj} - \omega_\sigma} \right] \quad (159)$$

on ${}_n\phi_\nu\varphi_j$ corresponent a les funcions d'ona de l'estat electrònic n , vibracional ν i rotacional j . Aquesta equació permet un resultat molt acurat de la polaritzabilitat, però el seu càlcul resulta extremadament car, ja que implica la determinació de les funcions d'ona de tots els estats electrònics, vibracionals i rotacionals.

a) Contribució vibracional mitjana de punt zero

Amb l'objectiu de simplificar l'equació (159), la primera aproximació que s'aplica és tractar la contribució rotacional de manera independent seguint un tractament clàssic (veure apartat 1.6.4). La contribució electrònica-vibracional a la polaritzabilitat restant ve donada per:

$$\alpha_{ab}^{ev}(\omega_\sigma, \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_{n,\nu} \left[\frac{\langle \psi_0 \phi_0 | \mu_a | \psi_n \phi_\nu \rangle \langle \psi_n \phi_\nu | \mu_b | \psi_0 \phi_0 \rangle}{\omega_{n\nu} - \omega_\sigma} \right] \quad (160)$$

Seguidament, l'equació (160) es divideix en dues parts: la primera és la contribució purament vibracional la qual es defineix com el conjunt de termes de l'equació (160) on l'estat intermedi correspon al estat fonamental electrònic; la contribució restant ve donada per:

$$\alpha_{ab}^{ev-\nu}(\omega_\sigma, \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_{n \neq 0, \nu} \left[\frac{\langle \psi_0 \phi_0 | \mu_a | \psi_n \phi_\nu \rangle \langle \psi_n \phi_\nu | \mu_b | \psi_0 \phi_0 \rangle}{\omega_{n\nu} - \omega_\sigma} \right] \quad (161)$$

Si en l'equació anterior eliminem les funcions vibracionals obtenim la contribució purament electrònica (Eq. (153)). Degut a que la diferència energètica entre els estats vibracionals és molt més petita que la diferència d'energia entre els estats electrònics, es pot fer l'aproximació de suposar que $\omega_{n\nu}$ és igual a ω_n , de manera que l'equació queda (161):

$$\alpha_{ab}^{ev-\nu}(\omega_\sigma, \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_{n \neq 0} \left[\frac{\langle \psi_0 \phi_0 | \mu_a | \psi_n \rangle \sum_\nu \langle \phi_\nu | \mu_b | \phi_\nu \rangle \langle \psi_n | \mu_b | \psi_0 \phi_0 \rangle}{\omega_n - \omega_\sigma} \right] \quad (162)$$

Les funcions d'ona vibracionals estan normalitzades, i per tant es compleix:

$$\sum_\nu |\langle \phi_\nu | \phi_\nu \rangle| = 1 \quad (163)$$

cosa que implica que l'expressió d'aquesta component de polaritzabilitat es pot simplificar a:

$$\alpha_{ab}^{e\nu-\nu}(\omega_\sigma, \omega_1) = \langle \phi_0 | \frac{1}{\hbar} P \sum_{n \neq 0} \left[\frac{\langle \psi_0 | \mu_a | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \mu_b | \psi_0 \rangle}{\omega_n - \omega_\sigma} \right] | \phi_0 \rangle \quad (164)$$

L'operador de dins d'aquesta integral no és més que la polaritzabilitat electrònica del sistema (Eq. (153)). Per tant aquesta fracció de la polaritzabilitat és el valor esperat de la polaritzabilitat electrònica en l'estat vibracional fonamental. La diferència entre la contribució electrònica avaluada a la geometria d'equilibri i el valor esperat de la polaritzabilitat en l'estat vibracional fonamental es defineix com la contribució vibracional mitjana de punt zero (*zero point vibrational averaging ZPVA*).

$$\alpha_{ab}^{ZPVA}(\omega_\sigma, \omega_1) = \langle \phi_0 | \alpha_{ab}^e(\mathbf{Q}) | \phi_0 \rangle - \alpha_{ab}^e(\mathbf{Q}_{eq}) \quad (165)$$

on \mathbf{Q} representa la geometria de la molècula, i \mathbf{Q}_{eq} és la geometria d'equilibri. La teoria per calcular aquesta expressió va ser desenvolupada per Kern i col·laboradors,⁸⁶⁻⁸⁸ Raynes i col·laboradors,⁸⁹⁻⁹⁰ Fowler,⁹¹⁻⁹² i Russell i Spackman.⁹³ Expressions de primer ordre pel càlcul de la polaritzabilitat lineal van ser utilitzades per primer cop per Shlier⁹⁴ i per Werner i Meyer.⁹⁵

Per simplificar l'avaluació la integral donada per l'equació (165), primer s'expandeix la polaritzabilitat electrònica com a sèrie de potències en les coordenades normals al voltant de la geometria d'equilibri.

$$\alpha_{ab}^e = \alpha_{ab}^{e(0)} + \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha_{ab}^e}{\partial Q_i} \right)_{Q_i=0} Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ab}^e}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{Q_i=0} Q_i Q_j + \dots \quad (166)$$

Els termes quadràtic i de més alt ordre són els que donaran l'anharmonicitat elèctrica a la contribució de ZPVA a la polaritzabilitat. En segon lloc, s'utilitza com a funcions d'ona vibracionals les funcions d'ona de l'oscil·lador anharmònic, les quals s'obtenen solucionant l'equació de Schrödinger vibracional amb un pou d'energia potencial anharmònic.

$$E = E^0 + \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \omega_i^2 Q_i^2 + \frac{1}{3} \sum_{i,j,k}^{3N-6} F_{abc} Q_i Q_j Q_k + \dots \quad (167)$$

Els termes cúbic i de més alt ordre són l'origen de l'anharmonicitat mecànica a la contribució de ZPVA. Substituint (166) en (165) obtenim:

$$\alpha_{ab}^{ZPVA} = \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha_{ab}^e}{\partial Q_i} \right)_{Q_i=0} \langle \phi_0 | Q_i | \phi_0 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ab}^e}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{Q_i=0} \langle \phi_0 | Q_i Q_j | \phi_0 \rangle + \dots \quad (168)$$

Les funcions d'ona vibracionals que apareixen en les integrals de la darrera equació són funcions d'ona de l'oscil·lador harmònic pertorbades per tal d'incloure la primera anharmonicitat. Totes aquestes integrals es troben tabulades en l'apèndix III de la referència 96.

El grau d'anharmonicitat elèctrica i mecànica que inclou l'equació (168) depèn d'on trunquem l'equacions (166) i (167). Utilitzant la nomenclatura de Bishop i Kirtman^{69,97} la contribució de ZPVA a la polaritzabilitat s'escriu com:

$$\alpha^{ZPVA} = \sum_{n,m} [\alpha]^{n,m}, \forall n+m+1 = \dot{2} \quad (169)$$

on n indica el grau d'anharmonicitat elèctrica i m indica el grau d'anharmonicitat mecànica. Només a tall d'exemple, l'expressió que s'obté per la polaritzabilitat lineal si només s'inclou l'anharmonicitat elèctrica i mecànica de primer ordre és:

$$\alpha^{ZPVA} = [\alpha]^{0,1} + [\alpha]^{1,0} \quad (170)$$

on pel cas estàtic:

$$[\alpha_{ab}]^{0,1} = -\frac{\hbar}{4} \sum_{i,j} \frac{F_{ij} (\partial \alpha_{ab} / \partial Q_i)}{\omega_i^2} \quad (171)$$

$$[\alpha_{ab}]^{1,0} = \frac{\hbar}{4} \sum_i \frac{(\partial^2 \alpha_{ab} / \partial Q_i^2)}{\omega_i} \quad (172)$$

b) Contribució purament vibracional

Com ja s'ha indicat anteriorment la contribució *purament* vibracional a la polaritzabilitat lineal ve donada per:

$$\alpha_{ab}^v(\omega_\sigma, \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_v \left[\frac{\langle \psi_0 \phi_0 | \mu_a | \psi_0 \phi_v \rangle \langle \psi_0 \phi_v | \mu_b | \psi_0 \phi_0 \rangle}{\omega_v - \omega_\sigma} \right] \quad (173)$$

o el que és el mateix:

$$\alpha_{ab}^{\nu}(\omega_{\sigma}, \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_{\nu} \left[\frac{\langle \phi_0 | \mu_a^e(\mathbf{Q}) | \phi_{\nu} \rangle \langle \phi_{\nu} | \mu_b^e(\mathbf{Q}) | \phi_0 \rangle}{\omega_{\nu} - \omega_{\sigma}} \right] \quad (174)$$

Per resoldre aquesta equació s'utilitzen exactament les mateixes eines que pel cas de la contribució de ZPVA, és a dir s'expandeix el moment dipolar electrònic com a sèrie de potències en \mathbf{Q} i s'utilitza com a funcions d'ona vibracionals les funcions d'ona de l'oscil·lador anharmonic. Utilitzant la nomenclatura de Bishop i Kirtman^{69,97} la contribució *purament* vibracional a la polaritzabilitat lineal s'escriu com:

$$\alpha^{\nu} = [\mu^2] \quad (175)$$

i la primera i la segona hiperpolaritzabilitat com:

$$\beta^{\nu} = [\mu\alpha] + [\mu^3] \quad (176)$$

$$\gamma^{\nu} = [\alpha^2] + [\mu\beta] + [\mu^2\alpha] + [\mu^4] \quad (177)$$

De nou, el grau d'anharmonicitat inclòs en les contribucions *purament* vibracionals a les propietats elèctriques depèn d'on s'han truncat la sèrie de potències en \mathbf{Q} de l'energia potencial i les propietats elèctriques.

Quan en la deducció de les fórmules corresponents a les contribucions vibracional mitjana de punt zero i *purament* vibracional a les hiperpolaritzabilitats dinàmiques s'expandeix en sèrie de potències en \mathbf{Q} la polaritzabilitat i la primera hiperpolaritzabilitats electròniques, no es té en compte la seva dependència respecte a la freqüència del camp òptic. Per tant, essent estrictes les contribucions ZPVA i *purament* vibracional obtingudes a partir de les equacions (170), (176) i (177) només serien vàlides en el límit estàtic. Tot i així l'anàlisi que s'ha fet d'aquesta aproximació mostra que no és ni qualitativament, ni quantitativament important.

Com en el cas de la contribució de ZPVA els diferents termes de les fórmules de les contribucions *purament* vibracionals depenen de les derivades de l'energia potencial i les contribucions electròniques respecte a les coordenades normals, i de les freqüències del camp òptic incident. Així per exemple, per la contribució *purament* vibracional a la polaritzabilitat lineal ve donada per:

$$[\mu^2]^{0,0} = \frac{1}{2} P \sum_i \frac{(\partial \mu_a / \partial Q_i)(\partial \mu_b / \partial Q_i)}{(\omega_i + \omega_{\sigma})(\omega_i - \omega_1)} \quad (178)$$

Com ja s'ha mencionat anteriorment, pel cas estàtic les fórmules de les hiperpolaritzabilitats vibracionals obtingudes pel mètode analític basat en l'expansió de l'energia potencial en doble sèrie de potències són idèntiques a les fórmules del mètode Bishop i Kirtman.^{69,97} és a dir:

$$P^{nr} + P^{curv} = P^{ZPVA} + P^v \quad (179)$$

En la secció de resultats d'aquesta tesi es veurà que també a freqüència infinita es poden relacionar les fórmules obtingudes pels dos mètodes. El mètode de Bishop i Kirtman^{69,97} és l'únic que ens dona fórmules per calcular la hiperpolaritzabilitat a qualsevol freqüència del camp òptic incident, però com va mostrar Bishop i Dalskov⁹⁸ les hiperpolaritzabilitats vibracionals obtingudes a freqüència infinita són una molt bona aproximació de les hiperpolaritzabilitats vibracionals calculades a les freqüències òptiques dels làsers.

La complexitat del mètode de Bishop i Kirtman^{69,97} en la deducció dels termes de les contribucions *purament* vibracionals augmenta exponencialment amb l'ordre d'aquests, de manera que la deducció dels termes de més alt ordre es converteix amb una tasca faraònica. Per aquesta raó en aquesta tesi s'ha utilitzat el mètode analític basat en l'expansió en doble sèrie de potències de l'energia potencial per deduir els termes estàtics i de freqüència infinita d'alt ordre, com a primer pas i referència per deduir els corresponents termes dinàmics utilitzant el mètode de Bishop i Kirtman.^{69,97}

1.6.3 Contribucions Rotacionals a les Propietats Elèctriques.

En fase gas i líquida un tercera contribució a les propietats elèctriques a tenir en compte és la contribució rotacional. Els estudis que han tingut en compte la contribució rotacional a les propietats elèctriques mostren que aquesta contribució nuclear, al contrari que la contribució vibracional, es negligible.^{78,90,99} Malgrat això s'hauria de tenir en compte si es vulgues fer un càlcul molt acurat de les propietats elèctriques totals d'un sistema químic.

De manera paral·lela a la contribució vibracional, el mètode conceptualment més senzill per calcular les contribucions rotacionals és el mètode del camp finit.⁷⁸ Aquest mètode consisteix en calcular numèricament les derivades de l'energia rotacional de la molècula respecte al camp elèctric, obtenint les contribucions rotacionals al moment dipolar i les (hiper)polaritzabilitats. El

càlcul numèric d'aquestes derivades implica el càlcul de l'energia rotacional de la molècula a diferents intensitats del camp elèctric. Per exemple per una molècula diatòmica aquesta energia és:¹⁰⁰

$$E_r = \frac{\hbar}{4\pi c I_{zz}} [J(J+1) - L^2] \quad (180)$$

on J és el nombre quàntic rotacional i L és el moment angular vibracional total. Si utilitzem aquesta expressió només tindrem en compte els canvis de l'energia rotacional provocats pels canvis de geometria molecular induïts pel camp elèctric. Si també volem tenir en compte els canvis de l'energia rotacional deguts a la distorsió de la superfície de potencial provocada pel camp elèctric, s'ha d'afegir a l'equació de l'energia rotacional els termes que tenen en compte les interaccions vibracionals-rotacionals. L'expressió de l'energia rotacional d'una molècula diatòmica on es té en compte els acoblaments rotacional-vibracionals fins a tercer ordre és:

$$E_r = B_v [J(J+1) - L^2] - D_J [J^2(J+1)^2 - L^2]^2 + H_J [J^2(J+1)^2 - L^2]^3 \quad (181)$$

Les fórmules del coeficients B_v , D_J i H_J es troben en la referència 100. Aquests coeficients depenen de les derivades de l'energia potencial respecte a les coordenades, i per tant descriuen el canvi de l'energia rotacional provocat per la pertorbació de la superfície d'energia potencial.

De nou de manera completament paral·lela a la component vibracional, la segona via per calcular les contribucions rotacionals és la teoria de pertorbacions. Seguint una formulació paral·lela a de l'apartat 1.6.2.3, partint de l'equació (159) es defineix com a contribució *purament* rotacional al conjunt de termes on els estats intermedis corresponen al estat fonamental electrònic i vibracional.

$$\alpha_{ab}^r(\omega_\sigma, \omega_1) = \frac{1}{\hbar} P \sum_j \left[\frac{\langle \psi_0 \phi_0 \phi_0 | \mu_a | \psi_0 \phi_0 \phi_j \rangle \langle \psi_0 \phi_0 \phi_j | \mu_b | \psi_0 \phi_0 \phi_0 \rangle}{\omega_j - \omega_\sigma} \right] \quad (182)$$

Seguint la mateix desenvolupament també es pot afegir a la contribució de punt zero les funcions d'ona rotacional, de manera que la nova contribució vibracional-rotacional de punt zero ve donada per:

$$\alpha_{ab}^{ZPRVA}(\omega_\sigma, \omega_1) = \langle \phi_0 \phi_0 | \alpha_{ab}^e(\mathbf{Q}) | \phi_0 \phi_0 \rangle - \alpha_{ab}^e(\mathbf{Q}_{eq}) \quad (183)$$

La influència rotacional en la contribució de punt zero de la polaritzabilitat de l'acetilè ha estat estudiada per Russell i Spackman.⁹⁹

Malgrat l'existència dels dos mètodes anteriors basats en la Mecànica Quàntica, el mètode més habitual per tenir en compte la contribució rotacional és utilitzant un tractament clàssic (veure el següent apartat).

1.6.4 Mitjana isotròpica clàssica i dependència de la temperatura

Per calcular les propietats òptiques d'un material, és a dir del sistema macroscòpic, a partir de les propietats òptiques moleculars el primer pas consisteix en trobar la relació entre els components dels tensor associats a les propietats òptiques moleculars i els components dels tensors de les propietats òptiques macroscòpiques. És a dir trobar la relació entre respecte els eixos de coordenades fixats a la molècula i els eixos de coordenades del laboratori. Aquest problema requereix calcular la mitjana de les rotacions (clàssicament d'orientació) tenint en compte la dependència de la temperatura sobre els estats rotacionals poblats, i assumint que totes les molècules estant en l'estat fonamental electrònic i vibracional. Clàssicament la rotació es tracta com una mitjana d'orientacions. El tractament clàssic coincideix amb el límit a altes temperatures del tractament mecano-quàntic. Bishop dona una descripció detallada d'aquesta correspondència entre el tractament clàssic i el mecano-quàntic.⁷²

En el 1929 Debye, utilitzant la mecànica clàssica, va trobar la següent relació entre la polaritzabilitat molecular i la polaritzabilitat macroscòpica:¹⁰¹

$$\overline{\alpha_{zz}} = \frac{\sum_{a,b} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \alpha_{ab}^{xy} k_a k_b e^{-\Delta E/kT} \sin\varphi \, d\varphi \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\Delta E/kT} \sin\varphi \, d\varphi \, d\phi} \quad (184)$$

on la barra a sobre de l'alfa indica que s'ha fet una mitjana sobre una distribució de Boltzman de les orientacions moleculars; k_a és el cosinus de l'angle entre l'eix molecular a i l'eix del laboratori Z ; ϕ i φ són les coordenades esfèriques usuals que defineixen l'orientació de la molècula respecte els eixos del laboratori X , Y i Z ; k és la constant de Boltzman; i ΔE és la part de l'energia de la molècula que en presència d'un camp elèctric depèn de l'angle entre els eixos fixats en la molècula i els eixos del laboratori.

L'exponencial de l'equació (184) es pot expandir com:

$$e^{-\Delta E/kT} = 1 - \Delta E/kT + \dots \quad (185)$$

permetent separar l'equació (184) en un terme independent de la temperatura, i en termes dependents de la temperatura.

$$\bar{\alpha}_{zz} = \langle \alpha \rangle_{zz} + \text{termes dependents de T} \quad (186)$$

El terme independent de la temperatura correspon a la mitjana isotròpica de la polaritzabilitat molecular,

$$\langle \alpha \rangle_{zz} = \frac{1}{4\pi} \sum_{a,b}^{x,y,z} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \alpha_{ab}^{ev} k_a k_b \sin\varphi \, d\varphi \, d\phi = \frac{1}{3} \sum_a^{x,y,z} \alpha_{aa}^{ev} \quad (187)$$

i els termes dependents de la temperatura corresponen a la contribució *purament* rotacional. Si tots els camps elèctrics externs són camps òptics, la contribució *purament* rotacional en general es pot considerar negligible, però si un o més dels camps elèctrics és estàtic s'han de tenir en compte els termes dependents de la Temperatura. Per exemple la polaritzabilitat avaluada en un experiment de mesura de la constant dielèctrica es defineix com:

$$\bar{\alpha}_{zz} = \left(\frac{\partial \mu_z^F}{\partial F_z} \right)_{F=0} \quad (188)$$

on si l'energia molecular que depèn de l'orientació de la molècula respecte als eixos del laboratori se expandeix com a sèrie de potències en F :

$$-\Delta E = \mu_z^{ev} k_z F_z + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \alpha_{ab}^{ev} k_a k_b F_z^2 + \dots \quad (189)$$

obtenim:

$$\bar{\mu}_z^F = \frac{\sum_{a,b}^{x,y,z} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\mu_a^{ev} k_a + \alpha_{ab}^{ev} k_a k_b F_z) (1 + \mu_z^{ev} k_z F_z / kT) \sin\varphi \, d\varphi \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi (1 + \mu_z^{ev} k_z F_z / kT) \sin\varphi \, d\varphi \, d\phi} \quad (190)$$

Per tant

$$(191)$$

$$\begin{aligned}\bar{\alpha}_{zz} &= \left(\frac{\partial \mu_z^F}{\partial F_z} \right)_{F=0} = \sum_{a,b}^{x,y,z} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\mu_a^{ev} k_a \mu_b^{ev} k_b F_z / kT + \alpha_{ab}^{ev} k_a k_b F_z) \sin\phi \, d\phi \, d\phi \\ &= \langle \alpha \rangle_{zz} + \frac{\mu_z^2}{3kT}\end{aligned}$$

L'expressió de la polaritzabilitat obtinguda a partir de la constant dielèctrica és la suma del terme de la mitjana isotròpica, el qual és independent de la temperatura, i un segon terme que ens dóna la contribució *purament* rotacional. El pes específic d'aquesta contribució és inversament proporcional a la temperatura, ja quan s'augmenta temperatura augmenta l'entropia del sistema, i per tant es perd l'ordenació en la que el seu moment dipolar és paral·lel al camp elèctric estàtic. L'equació (191) també es pot obtenir fent servir la mecànica quàntica.⁷² El tractament quàntic es basa en substituir l'habitual expansió en sèrie de Taylor en F de l'energia potèncial (Eq. (138)) per:

$$E = E_0 + \sum_a^{x,y,z} \sum_A^{X,Y,Z} \left(\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_a} \right) k_a^A F_A + \frac{1}{2!} \sum_{a,b}^{x,y,z} \sum_{A,B}^{X,Y,Z} \left(\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_a \partial F_b} \right) k_a^A k_b^B F_A F_B + \dots \quad (192)$$

on k_a^A és el cosinus entre l'angle format per l'eix de coordenades molecular a i l'eix de coordenades de referència del laboratori A . Utilitzant la teoria de pertorbacions, assumint una distribució de Maxwell-Boltzman sobre els estats rotacionals J i treballant en l'aproximació d'alta temperatura s'obté com a contribució rotacional a la polaritzabilitat:

$$\bar{\alpha}^r = \frac{\langle \psi_0 \phi_0 | \mu | \psi_0 \phi_0 \rangle^2}{3kT} \quad (193)$$

De manera similar a la polaritzabilitat, es poden trobar les expressions de la mitjana isotròpica pels diferents components de les hiperpolaritzabilitats, on la seqüència dels eixos del laboratori segueix la seqüència de les freqüències dels camps òptics.

$$\langle \beta \rangle_{zzz} = \beta_{||} = \frac{1}{5} \sum_a^{x,y,z} (\beta_{zaa}^{ev} + \beta_{aza}^{ev} + \beta_{aaz}^{ev}) \quad (194)$$

$$\langle \beta \rangle_{xxz} = \beta_{\perp} = \frac{1}{5} \sum_a^{x,y,z} (2\beta_{zaa}^{ev} - 3\beta_{aza}^{ev} + 2\beta_{aaz}^{ev}) \quad (195)$$

$$\langle \gamma \rangle_{zzzz} = \gamma_{\parallel} = \frac{1}{15} \sum_{a,b}^{x,y,z} (\gamma_{aabb}^{ev} + \gamma_{abab}^{ev} + \gamma_{abba}^{ev}) \quad (196)$$

$$\langle \gamma \rangle_{xzzx} = \gamma_{\perp} = \frac{1}{30} \sum_{a,b}^{x,y,z} (4\gamma_{aabb}^{ev} - \gamma_{abab}^{ev} - \gamma_{abba}^{ev}) \quad (197)$$

Un cop s'ha establert les connexions entre els eixos de referència molecular i els del laboratori només cal relacionar aquestes expressions amb el paràmetre avaluat en els diferents experiments. En la secció 1.7 es mostren les fórmules necessàries per calcular teòricament la quantitat mesurada en els experiments basats en l'efecte Kerr i EFSHG.

1.6.5 Efecte de l'entorn

Una vegada ja s'han tingut en compte l'efecte de les diferents contribucions a les propietats elèctriques, el següent pas per la determinació teòrica d'aquestes propietats consisteix en avaluar la influència de les interaccions intermoleculares. Aquest problema és difícil de tractar teòricament, ja que utilitzant el mètodes rigorosos *ab initio* utilitzats fins ara, només és computacional realista incloure algunes de les molècules més pròximes. Per tant, en el millor dels casos les interaccions intermoleculares de llarga distància s'han d'incloure per mètodes clàssics o semiclàssics. Els mètodes més exitosos en el càlcul de les propietats òptiques no lineals són els que utilitzen cavitats de diferents formes i mides. Dins de la cavitat es situa un petit nombre de molècules i l'exterior de la cavitat es considera un medi dielèctric polaritzable isotròpic clàssic.¹⁰²

1.6.5.1 Relació entre el camp elèctric extern i el camp elèctric local

El camp elèctric al qual està sotmès la molècula, anomenat camp elèctric local, no és igual al camp elèctric aplicat sobre el material degut a les distorsions provocades pel medi. El camp local es pot expressar com la suma del camp de cavitat i camp de reacció:

$$F_L^{\omega} = F_C^{\omega} + F_R^{\omega} \quad (198)$$

on F_C^ω és camp elèctric que hi hauria a la cavitat si aquesta estigues buida, i F_R^ω és el camp elèctric degut a la interacció entre el dipol de la molècula i el medi. La relació entre el camp aplicat extern i el camp de cavitat es troba solucionant l'equació de Laplace per una cavitat esfèrica buida.

$$F_C^\omega = f_C^\omega F^\omega \quad (199)$$

$$f_C^\omega = \frac{3\varepsilon^\omega}{2\varepsilon^\omega + 1} \quad (200)$$

on ε^ω és la constant dielèctrica dependent de la freqüència del medi. Per trobar el camp de cavitat se soluciona l'equació de Laplace del sistema format pel grup de molècules dins la cavitat, considerades com un dipol ideal, i el medi isotròpic clàssic. En la determinació del camp de reacció no es considera l'efecte del camp elèctric extern. Al contrari que el camp de cavitat, el camp de reacció té components a freqüències múltiples de ω ja que com es pot veure en les equacions (143) i (144) el dipol induït pel camp elèctric genera fotons a diferents freqüències.

$$F_R^\omega = f_R^\omega \mu^\omega \quad (201)$$

$$f_R^\omega = \frac{2(\varepsilon^\omega - 1)}{a^3(2\varepsilon^\omega + 1)} \quad (202)$$

El coeficient a^3 de l'equació anterior ens dóna la dependència de f_R^ω amb el volum de la cavitat. El camp de reacció té el seu origen en la interacció del dipol de les molècules dins la cavitat amb les molècules de solvent.

1.6.5.2 Propietats elèctriques del solut

En següent pas per avaluar l'efecte del medi sobre les propietats elèctriques consisteix en calcular les propietats elèctriques de la molècula dins la cavitat. El sistema químic dins la cavitat es pot considerar com el solut, i el medi polaritzable clàssic exterior a la cavitat com a solvent. Utilitzant un model semi-clàssic en fase gas i per camps elèctrics *estàtics* l'estabilització de l'energia de la molècula degut a la seva interacció amb el solvent es pot expressar com:

$$E^{sol} = E^0 - \frac{1}{2} f_R \sum_i \mu_i^{evr} \mu_i^{evr} \quad (203)$$

Aquest mode l'aproximat, tracta la energia de solvatació com el resultat de la interacció entre el solut, considerat com un dipol ideal i el camp de reacció. Definint les propietats elèctriques del solut com a derivades respecte al camp elèctric estàtic local obtenim:

$$\mu_i^{sol} = - \left(\frac{\partial E^{sol}}{\partial F_{Li}} \right)_{F=0} = \mu_i^{evr} + f^R \sum_j \alpha_{ji}^{evr} \mu_j^{evr} \quad (204)$$

$$\alpha_{ij}^{sol} = - \left(\frac{\partial \mu_i^{sol}}{\partial F_{Lj}} \right)_{F=0} = \alpha_{ij}^{evr} + f^R \sum_k (\alpha_{ki}^{evr} \alpha_{kj}^{evr} + \mu_k^{evr} \beta_{kj}^{evr}) \quad (205)$$

Es interessant remarcar que fins i tot quan el moment dipolar de la molècula, i per tant l'energia d'interacció són zero, la polaritzabilitat del solut conté un terme degut a la interacció amb el solvent.

S'han desenvolupat models molt més rigorosos que tracten la interacció entre el solvent i el solut a nivell SCF i MCSCF.¹⁰³⁻¹⁰⁵ Utilitzant aquest model, la distribució de carregues del solut induïx la polarització del medi dielèctric del seu entorn, que simultàniament induïx una nova distribució de carregues del solut. La distribució de carregues del solut se expressa com una expansió dels seus multipols, i la interacció entre el solut i el camp de reacció es tracta de manera autoconsistent utilitzant la mecànica quàntica. Els paràmetres d'aquest model són el radi de la cavitat, les constants dielèctriques estàtiques i òptiques del solvent i el nivell al qual es trunca l'expansió de multipols.

La principal deficiència d'aquest mètode és que no descriu les interaccions intermoleculares de curta distància, cosa que pot provocar errors molt grans quan les interaccions entre el solut i el solvent són fortes, com en el cas de l'existència dels ponts d'hidrogen. Aquest problema es pot resoldre incloent dins la cavitat les molècules de la primera esfera de solvatació. Aquest mode l'es coneix com a model semicontinuo.

En el cas d'avaluar les propietats elèctriques d'un material en fase sòlida és essencial incloure de manera explícita dins el càlcul mecano-quàntic el màxim nombre de molècules. Pels materials amb una primera hiperpolaritzabilitat alta, en estat sòlid l'orientació relativa de les molècules és crucial per augmentar o disminuir la susceptibilitat de segon ordre del material. En el 1982 Oudar i Zyss^{106,107} van mostrar que un cristall amb l'orientació desfavorable dels

moments dipolars cancel·lava la major part de les contribucions moleculars individuals a $\chi^{(2)}$, de manera que només romanien la tercera o la quarta part de la segona susceptibilitat possible. Per evitar l'orientació antiparal·lela afavorida pels moments dipolar, dues possibles estratègies serien utilitzar molècules amb moments dipolars petits o bé afegir substituents que dificultin aquesta orientació, però ambdós mètodes disminueixen les propietats òptiques no lineals en la direcció del moment dipolar. Altres alternatives que eviten aquests problemes són les estructures tridimensionals amb interaccions intermoleculars molt febles obtingudes amb la tècnica experimental de la co-cristal·lització; o bé utilitzar els ponts d'hidrogen per afavorir estructures amb una orientació paral·lela dels moments dipolars malgrat les interaccions dipol-dipol, les quals afavoreixen l'orientació antiparal·lela dels dipols.

Hi ha hagut menys recerca per investigar l'efecte de les interaccions moleculars en fase sòlida en la tercera susceptibilitat. Estudis *ab initio* del poliacetilè realitzats per Kirtman *et al.*¹⁰⁸ mostren una dramàtica reducció propera al 85% de la segona hiperpolaritzabilitat degut a les interaccions intermoleculars. Un estudi posterior de Kirtman i Champagne¹⁰⁹ mostra una reducció similar en la segona hiperpolaritzabilitat vibracional calculada a nivell harmònic. En aquests estudis no s'ha tingut en compte l'efecte de les interaccions intermoleculars de llarga distància utilitzant el model clàssic del dissolvent polaritzable.

1.6.5.3 Factors de camp local

Com hem vist anteriorment les molècules no responen al camp elèctric extern aplicat, si no a l'anomenat camp elèctric local. El moment dipolar induït d'una molècula a la freqüència del camp òptic extern incident és:

$$\mu^{\omega} = \alpha^{\text{vol}}(\omega; \omega) F_L^{\omega} + \dots \quad (206)$$

El factor de camp local és defineix com la relació entre el camp local i el camp elèctric extern aplicat.

$$F_L^{\omega} = L^{\omega} F^{\omega} \quad (207)$$

Combinat les equacions (198)-(202) amb (206) i (207) es troba l'expressió pels factors de camp local:

$$L^\omega = \frac{f_C^\omega}{\left(1 - f_R^\omega \bar{\alpha}^{sol}(-\omega; \omega)\right)} \quad (208)$$

Com ja s'ha comentat en l'apartat 1.6.5.1 el camp de cavitat desapareix a les freqüències múltiples del camp extern incident, i per aquests casos el camp local és igual al camp de reacció. Per tant el factor de camp local associat a freqüències múltiples del camp extern incident ve donat per:

$$L^{2\omega} = \frac{1}{\left(1 - f_R^\omega \bar{\alpha}^{sol}(-2\omega; 2\omega)\right)} \quad (209)$$

En fase gas, on les interaccions intermoleculares són molt febles, els factors de camp local són molt propers a 1. Usualment s'utilitzen expressions simplificades dels factor de camp local. Per camps òptics una de les més utilitzades és l'expressió del model de Lorentz. Aquesta expressió es pot deduir partint de l'equació (208), assumint l'expressió d'Onsager pel volum de la cavitat:

$$\frac{4\pi a^3}{3} = \frac{1}{N} \quad (210)$$

i l'expressió de Lorentz-Lorentz (o Claussius-Mossoti) per la polaritzabilitat del solut:

$$\frac{\epsilon^\omega - 1}{\epsilon^\omega + 2} = \frac{4\pi}{3} \bar{\alpha}^{sol}(-\omega; \omega) \quad (211)$$

obtenim:

$$L^\omega = \frac{\epsilon^\omega + 2}{3} \quad (212)$$

1.6.6 Susceptibilitats

Com s'ha explicat en l'apartat 1.1 la descripció clàssica de les propietats òptiques d'un material ve donada per la polarització elèctrica P (Eq. (14)). La relació de P amb el camps òptics

incidents ve donada per les susceptibilitats tal com mostren les equacions (15)-(17). Combinant les equacions (14) i (15)-(17) es dedueix l'anàloga macroscòpica de l'equació (139).

$$P_i = P_i^{(0)} + \chi_{ij}^{(1)} F_j^{\omega_1} + \chi_{ijk}^{(2)} F_j^{\omega_1} F_k^{\omega_2} + \chi_{ijkl}^{(3)} F_j^{\omega_1} F_k^{\omega_2} F_l^{\omega_3} + \dots \quad (213)$$

on P_i representa el moment dipolar induït per unitat de volum. El últim pas en el càlcul teòric de les propietats òptiques macroscòpiques d'un material consisteix en calcular les susceptibilitats a partir de les polaritzabilitats moleculars.

Per tant, tenint en compte la polaritzabilitat lineal es pot definir com la segona derivada de l'energia electrònica respecte al camp elèctric extern aplicat obtenim:

$$\begin{aligned} \alpha_{ab}(-\omega; \omega) &= \left(\frac{\partial E^{sol}}{\partial F_a^\omega \partial F_b^\omega} \right)_{F^\omega=0} = \left(\frac{\partial E^{sol}}{\partial F_{La}^\omega \partial F_{Lb}^\omega} \right)_{F^\omega=0} \left(\frac{\partial F_{La}^\omega}{\partial F_a^\omega} \right)_{F^\omega=0} \left(\frac{\partial F_{Lb}^\omega}{\partial F_b^\omega} \right)_{F^\omega=0} \\ &= \alpha_{ab}^{sol}(-\omega; \omega) L^\omega L^\omega \end{aligned} \quad (214)$$

De manera paral·lela es troba l'expressió associada a la primera hiperpolaritzabilitat:

$$\beta_{\omega_1 \omega_2 \omega_3} = \frac{E}{F^{\omega_1} F^{\omega_2} F^{\omega_3}} \quad \beta^{sol} \omega_1 \omega_2 \omega_3 L^{\omega_1} L^{\omega_2} L^{\omega_3}$$

$$\chi_{-\omega_\sigma \omega} = N \alpha^{sol}(-\omega_\sigma \omega) L^{\omega_\sigma} L^\omega \quad (216)$$

$$\chi^{(2)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = N \bar{\beta}^{sol}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) L^{\omega_\sigma} L^{\omega_1} L^{\omega_2} \quad (217)$$

$$\chi^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = N \bar{\gamma}^{sol}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) L^{\omega_\sigma} L^{\omega_1} L^{\omega_2} L^{\omega_3} \quad (218)$$

on N és el número de molècules per unitat de volum.

1.7 Mesures experimentals de les propietats òptiques no lineals

La majoria de les mesures experimentals de les propietats òptiques no lineals moleculars en fan en fase gas o líquid. Ambdues fases són isotròpiques, i per tant els experiments només ens proporcionen els components vectorials o escalars dels tensors que representen les propietats òptiques no lineals. Actualment, les tècniques experimentals més correntment utilitzades són l'efecte Kerr,^{110,111} la generació del segon harmònic induïda per un camp elèctric estàtic (ESHG)^{112,113} i la dispersió de llum polaritzada Hyper-Rayleigh.^{112,114} A més a més, també es fan mesures utilitzant la generació del tercer harmònic,¹¹⁵ l'efecte Kerr causat per un camp elèctric oscil·lant, la dispersió Raman dels anti-Stokes coherents (CARS) i la combinació de quatre ones degenerades (DFWM).¹¹⁶ En tots aquests experiments, la quantitat macroscòpica mesurada està relacionada amb la primera i segona hiperpolaritzabilitat d'una molècula aïllada.

Els diferents experiments per mesurar les propietats òptiques no lineals aporten informació complementària sobre les propietats òptiques no lineals d'una determinada molècula o àtom. En aquesta capítol es descriuran breument les avantatges i els inconvenients de les tècniques experimentals més utilitzades.

Tot i que els components escalars mesurats en els diferents experiments són diferents i corresponen a diferents susceptibilitats dinàmiques, les hiperpolaritzabilitats mesurades per les diferents tècniques experimentals es poden comparar entre elles, ja que totes s'aproximen al mateix límit estàtic quan totes les freqüències implicades tendeixen a zero.

El pes relatiu de les contribucions electròniques, vibracionals i rotacionals varia dependent de l'experiment que estem fent i de la freqüència del raig incident que utilitzem. Com ja s'ha explicat anteriorment la contribució rotacional es pot considerar negligible excepte quan en l'experiment intervenen camps elèctrics estàtics. En aquest cas aquesta contribució es deguda a fenòmens d'orientació de les molècules induïts per la presència d'un camp elèctric estàtic i la seva dependència de la temperatura facilita la determinació experimental d'aquesta propietat.

La contribució vibracional, al contrari de la contribució rotacional, no és manifesta únicament en presència de camps elèctrics estàtics, i per exemple la DFWM també té una contribució important. El pes de la contribució vibracional en els diferents mètodes

experimentals utilitzats per a la determinació de la hiperpolaritzabilitat augmenta en l'ordre THG, EFISH, DFWM, efecte Kerr òptic, CARS i efecte Kerr induït per un camp elèctric estàtic. La comparació dels resultats obtinguts a partir dels diferents mètodes permet en alguns casos la determinació experimental de la contribució vibracional,^{111,112} tot i a la pràctica aquesta mesura és molt poc fiable degut a la limitada precisió dels resultats experimentals.

1.7.1 L'efecte Kerr.

Els experiments basats en l'efecte Kerr van ser els primers en permetre fer mesures acurades i absolutes. Les mesures són absolutes en el sentit que no necessiten calibrar-se respecte a una mesura de referència. L'efecte Kerr ens relaciona el canvi de l'índex de refracció de la llum amb la intensitat del camp elèctric estàtic. Per tant, per calcular la hiperpolaritzabilitat d'una molècula utilitzant l'efecte Kerr, només cal mesurar l'índex de refracció, la densitat de la mostra, la freqüència de la radiació incident i la intensitat del camp elèctric estàtic. Els resultats obtinguts són independents de la intensitat de la radiació incident utilitzada. Un dels desavantatges implícits d'utilitzar l'efecte Kerr en la determinació de la hiperpolaritzabilitat és que els resultats experimentals contenen informació de les quantitats μ , α , β i γ al mateix temps, i que les contribucions de β i γ són només una petita fracció del senyal total. La quantitat mesurada en els experiments basats en l'efecte Kerr es l'anomenada constant molar de Kerr, la qual ve donada per:

$$A_K = \frac{N_A}{81\epsilon_0} \left\{ \gamma_K + \frac{2\mu\beta_K}{3kT} + \frac{3}{10} \left[\frac{\sum_{\xi\eta} \alpha_{\xi\eta} \alpha_{\xi\eta}^0 - \bar{\alpha}\bar{\alpha}^0}{kT} + \frac{\mu^2(\alpha_{zz} - \bar{\alpha})}{kT^2} \right] \right\} \quad (219)$$

on

$$\beta_K = \frac{3}{2} (\langle \beta \rangle_{zzz} - \langle \beta \rangle_{xxz}) \quad (220)$$

$$\gamma_K = \frac{3}{2} (\langle \gamma \rangle_{zzzz} - \langle \gamma \rangle_{zxxz}) \quad (221)$$

La informació es pot separar ajustant els resultats obtinguts a diferents T , però això disminueix molt la precisió del resultat. A la pràctica, només s'utilitza l'efecte Kerr per a la determinació de la hiperpolaritzabilitat de molècules amb gran simetria, on s'anul·len tots els termes que contenen el moment dipolar i per tant la mesura final només depèn de α i γ . D'altra banda, les interaccions intermoleculars varien dràsticament la polaritzabilitat anisotròpica, provocant una forta dependència dels resultats amb la densitat de la mostra. Per solucionar aquest problema, s'han de fer mesures en un marge molt ample densitats, i fer extrapolacions acurades dels resultats a densitat zero.

1.7.2 Generació del segon harmònic induïda per un camp elèctric estàtic.

Els experiments on s'utilitza la generació del segon harmònic induïda per un camp elèctric estàtic (ESGH), ens proporcionen una mesura de la susceptibilitat no lineal de tercer ordre ($\chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0)$), la qual està relacionada amb les hiperpolaritzabilitats molecular per l'expressió:

$$\chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0) = \frac{1}{4} L^0 L^\omega L^\omega L^{2\omega} N \Gamma \quad (222)$$

on L^ω és el factor de camp local de Lorentz a la freqüència ω , i N és la densitat molecular. En el cas de que el camp òptic de freqüència ω i el camp elèctric estàtic siguin paral·lels, Γ ve donada per:

$$\Gamma = \left(\frac{\partial \bar{\beta}_{zzz}^F}{\partial F_z} \right)_{F=0} = \langle \gamma \rangle_{zzzz} + \frac{\mu_z \langle \beta \rangle_{zzz}}{3kT} \quad (223)$$

on s'ha assumit que z és la direcció del moment dipolar.

Quan es treballa amb molècules no centrosimètriques, s'han de fer diverses mesures a diferents temperatures per separar la contribució deguda a la primera i segona hiperpolaritzabilitat. L'aparell es calibra comparant el senyal produït per la mostra gasosa, amb el senyal produït per un gas d'hiperpolaritzabilitat coneguda (usualment l'heli). Una important avantatge de l'eFISH respecte als experiments basat en l'efecte Kerr és que es pot obtenir una acurada separació de β i γ .

que la radiació incident, per tant el problema de la superposició de les dues senyals es pot arreglar amb un monocromador que aïlli la senyal del doble harmònic. La senyal de la dispersió de llum polaritzada Hiper-Rayleigh pot incloure contribucions degudes a les interaccions moleculars, les quals usualment no es tenen en compte.

1.7.4 Altres tècniques experimentals

Una via per millorar la precisió i eficiència de les mesures experimentals de les propietats òptiques no lineals consisteix en combinar dues tècniques. Per exemple, per la determinació de la segona hiperpolaritzabilitat s'utilitza un mètode que combina la generació del segon harmònic induïda per un camp elèctric estàtic i la generació del tercer harmònic (THG). En els experiments basats en la generació del tercer harmònic (THG), s'envien a la mostra polsos de raigs làser de freqüència ω i es detecta la radiació de freqüència 3ω emesa per la mostra. La susceptibilitat detectada en aquest experiment es pot relacionar amb la segona hiperpolaritzabilitat per:

$$\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) = \frac{1}{4} (L^\omega)^3 L^{3\omega} N \bar{\gamma} \quad (228)$$

L'anàlisi dels resultats d'aquest experiment és complicat ja que el senyal total té contribucions no negligibles de tots els materials que és troba el raig en el seu recorregut.

Altres experiments que s'utilitzen per a la determinació de la hiperpolaritzabilitat es basen en l'efecte Kerr òptic. Per realitzar aquest experiment s'envien a la mostra dos raigs làsers de diferent freqüència, ω_1 i ω_2 . Aquest experiment mesura la radiació de freqüència ω_2 emesa per la mostra, la intensitat de la qual depèn de forma quadràtica de la intensitat de la radiació de freqüència ω_1 , ($\chi^{(3)}(\omega_2; \omega_1, -\omega_1, \omega_2)$). L'experiment basat en la CARS (dispersió Raman dels anti-Stokes coherents) és similar a l'experiment anterior amb la diferència que en aquest el que es mesura és la radiació emesa a freqüència $2\omega_1 - \omega_2$ ($\chi^{(3)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$).

1.7.3 Dispersió de llum polaritzada Hiper-Rayleigh.

La tècnica anomenada dispersió de llum polaritzada Hiper-Rayleigh és d'implementació més recent que les dues anteriors. Aquesta tècnica està basada en la generació del segon harmònic i només ens proporciona informació sobre la primera hiperpolaritzabilitat. Tot i així, al contrari que les dues tècniques anteriors, aquest mètode permet el càlcul de les propietats òptiques no lineals de molècules amb carrega elèctrica, així com fer mesures en fase líquid. La mesura de la intensitat del segon harmònic produïda en aquest experiment està relacionada amb la primera hiperpolaritzabilitat per l'equació:

$$I^{2\omega} \propto F\beta_{HRS}^2 \quad (224)$$

on

$$F = \frac{\rho(L^\omega)^4 (L^{2\omega})^2 (T^\omega)^2 T^{2\omega} n_\omega}{n_{2\omega}^2} \quad (225)$$

En aquesta equació n és l'índex de refracció de la mostra i T és el factor de transmissió de Fresnel. Les mesures de β_{HRS}^2 per una determinada mostra s'obtenen utilitzant com a referència les dades d'una mostra coneguda a partir de la relació:

$$\frac{I_{Mostra}^{2\omega}}{I_{Referència}^{2\omega}} = \frac{F_{Mostra} \beta_{HRS-Mostra}^2}{F_{Referència} \beta_{HRS-Referència}^2} \quad (226)$$

L'expressió de β_{HRS}^2 depenen de la geometria de la molècula. Per exemple per una molècula amb simetria $C_{\infty v}$, β_{HRS}^2 ve donat per:

$$\beta_{HRS}^2 = \frac{1}{35} (5\beta_{zzz}^2 + 12\beta_{zzz}^2 \beta_{zzz}^2 + 24\beta_{zzz}^2) \quad (227)$$

En aquesta tècnica el que es mesura és la intensitat del segon harmònic emesa per una mostra. Per evitar interferències, el detector es col·loca a 90° de la direcció del raig de llum làser incident. Tot i així, els primers experiments basats en aquesta tècnica donaven resultats incorrectes degut a la superposició de la radiació provocada per la fluorescència induïda de dos fotons. La radiació deguda a la fluorescència induïda de dos fotons és de la mateixa freqüència

1.8 Principals objectius del present treball

En l'inici d'aquesta tesi el grup de recerca d'en Miquel Duran havia establert i consolidat una línia de recerca basada en el estudi de les contribucions nuclears a les propietats elèctriques. La llavor d'aquest projecte van ser els treballs sobre els espectres d'infraroig pertorbats per un camp elèctric portats a terme per Duran *et al.*⁷⁹ i Andrés *et al.*⁸⁰⁻⁸² en el grup de química computacional de la Universitat Autònoma de Barcelona; el seu naixement es troba en els treballs de Martí *et al.*⁶³ i de Martí i Bishop,⁸⁵ i finalment la seva confirmació va arribar amb els treballs d'Andrés *et al.*^{74,75}

En aquest punt, on ja s'havia provat la importància del càlcul de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques, el objectius generals d'aquesta tesi van ser el desenvolupament i implementació de nova metodologia per facilitar el càlcul rutinari d'aquestes propietats, i l'estudi sistemàtic sobre els factors que influïen en l'exactitud i precisió del seu càlcul. Aquest objectius inicials, s'han anat perfilant i detallant durant el transcurs del present treball de recerca, ja que la llum aportada pels nous resultats obtinguts durant el seu desenvolupament ha facilitat una millor comprensió del problema, generant simultàniament nous dilemes que calia investigar.

Seguint aquesta filosofia, en la primera etapa d'aquesta Tesi el desenvolupament metodològic pel càlcul de les contribucions vibracionals es va centrar en generalitzar i millorar el mètode analític de Martí i Bishop.⁸⁵ Aquesta decisió estava basada en els potencials avantatges potencials d'aquest mètode enfront dels altres dos mètodes existents.

En primer lloc el mètode de Martí i Bishop⁸⁵ permetia el càlcul analític de les mateixes contribucions vibracionals obtingudes numèricament utilitzant el mètode del camp finit,^{63,74,75} i per tant eliminava el problema de la imprecisió numèrica. En segon lloc, comparant-lo amb el mètode perturbacional de Bishop-Kirtman,^{69,97} presentava una nova manera d'ordenar els termes de les hiperpolaritzabilitats vibracionals, donant un nou criteri per triar quins termes s'havien d'incloure en les fórmules utilitzades pel seu càlcul. A més a més la simplicitat d'aquest nou mètode prometia ser la solució per deduir de manera senzilla i clara els termes d'alt ordre, que tan costosos eren d'obtenir amb la metodologia de Bishop-Kirtman.^{69,97}

Per altra banda, el desenvolupament del mètode presentat per Martí i Bishop⁸⁵ tenia serioses limitacions que impedièn la seva aplicació pràctica. Aquesta primera versió del mètode només permetia calcular alguns dels termes de baix ordre dels components paral·lels al moment

dipolar de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques estàtiques d'una molècula diatòmica. La fita que es va marcar a l'inici d'aquest treball de recerca va ser desenvolupar el mètode fins aconseguir un tractament capaç de proporcionar les equacions necessàries per avaluar tots els termes de tots els components de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques dinàmiques de qualsevol molècula poliatòmica. Aquest repte s'ha assolit pas a pas en els capítols 3.1, 3.2, 3.4 i 3.5 d'aquest treball de recerca, obtenint com a punt final el mètode anomenat TIPE (*time-independent property expansion*).

Un segon objectiu fortament lligat a l'anterior era la implementació d'un codi que permetés el càlcul rutinari de les hiperpolaritzabilitats vibracionals estàtiques i dinàmiques (a freqüència infinita). Aquest programa es va dissenyar amb el propòsit d'aconseguir una eina que facilités al màxim el càlcul d'aquestes propietats per qualsevol no especialista en el tema.

Un dels objectius que es van plantejar durant el transcurs de la tesi va ser aprofitar la facilitat del mètode TIPE per deduir els termes d'alt ordre de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques estàtiques i dinàmiques (a freqüència infinita) com a referència i punt de partida per obtenir els termes d'alt ordre de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques dinàmiques amb el mètode Bishop-Kirtman.^{69,97} La realització d'aquest objectiu es mostra en el capítol 3.6.

En la part final d'aquest treball de recerca els esforços en el desenvolupament de nova metodologia es van dirigir a millorar i generalitzar el mètode del camp finit. Inicialment aquest mètode només permetia el càlcul de les components paral·leles al moment dipolar de les contribucions vibracionals estàtiques.^{63,74,75} Posteriorment, un treball de Bishop *et al.* va ampliar la capacitat d'aquest mètode permetent el càlcul de les components paral·leles al moment dipolar de les hiperpolaritzabilitats de relaxació nuclear dinàmiques (a freqüència infinita). Les fites marcades en aquesta segona línia metodològica de la Tesi van ser dues. La primer era desenvolupar la metodologia necessària per calcular les hiperpolaritzabilitats de curvatura dinàmiques. La segona consistia en implementar un programa que permetés el càlcul de tots els components dels tensors associades a les hiperpolaritzabilitats vibracionals utilitzant el mètode de camp finit. Com en el cas anterior, un dels objectius del codi hauria de ser facilitar al màxim la utilització del programa. Aquests objectius s'han consolidat terme en el capítol 3.7 d'aquesta tesi.

Paral·lelament a aquest línia metodològica, un segon bloc d'objectius d'aquest treball de recerca consistia en estudiar de manera sistemàtica quin nivell de teoria i quins termes eren necessaris per obtenir un resultat acurat de les contribucions vibracionals. En primer lloc, es volia

conèixer la dependència de les hiperpolaritzabilitats vibracionals amb el conjunt de base utilitzat i amb el grau de correlació electrònica incorporat en el càlcul *ab initio* de la funció d'ona. Aquest punt era especialment interessant d'investigar degut al fet que el càlcul de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques es molt més car que el càlcul de les contribucions electròniques. Aquests objectius es van desenvolupar en els capítols 3.1, 3.2 i 3.3.

Finalment, la segona via per minimitzar el cost computacional de les contribucions vibracionals és calcular només els termes que tenen un pes relatiu important. L'objectiu del treball de recerca presentat en el capítol 7 va ser determinar la importància dels diferents termes de la contribució de relaxació nuclear a les propietats elèctriques de diversos polímers. En aquest cas particular, degut a la gran dimensió d'aquestes molècules, és essencial optimitzar el cost computacional del càlcul de les hiperpolaritzabilitats vibracionals.

2 Discussió general dels resultats

Aquest treball d'investigació ha continuat una línia de recerca ben establerta del subgrup de recerca de la iQC dirigit pel Professor Miquel Durant, però intentat introduir canvis radicals en la seva orientació. En aquest treball s'ha desenvolupat, implementat i aplicat nova metodologia pel càlcul de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques intentant aportar alternatives als mètodes existents, però alhora s'ha fomentat i potenciat la col·laboració amb els altres grups de recerca que treballen en aquest camp. Aquesta combinació sempre difícil de continuïtat i canvi, de competitivitat i col·laboració, ha provocat certes aparents incoherències durant el transcurs de la investigació, però ha tingut com a resultat final una millora qualitativa important de la metodologia existent, enriquint els coneixements i la visió general sobre el problema.

El desenvolupament de la teoria pel càlcul de les contribucions vibracionals s'ha portat a terme seguint dues línies de recerca. La primera es basa en el mètode de camp finit implementat per Martí *et al.*⁶³ El gran potencial d'aquest mètode és que permetia calcular les contribucions vibracionals de les propietats elèctriques amb un cost computacional molt inferior al dels altres mètodes existents. Per altra banda presentava serioses limitacions, només permetia dels components paral·lels al moment dipolar induït de les contribucions vibracionals *estàtiques*, i no menys important, no existia un mètode per millorar sistemàticament l'ordre dels termes inclosos en les contribucions vibracionals calculades. En aquesta tesi s'han superat totes aquestes limitacions inicials que presentava aquest mètode, i ara el mètode de camp finit és el més adient per fer càlculs de la contribució vibracional *dinàmica* de molècules de mida mitjana o gran com els oligòmers utilitzats per calcular les propietats òptiques dels polímers.

L'antecedent de la segona línia de desenvolupament de metodologia és el treball realitzat per Martí i Bishop.⁸⁵ Aquest mètode analític, el qual anomenarem TIPE (*Time-independent Property Expansion*) presentava els mateixos inconvenients que el mètode de camp finit, és a dir que només era possible calcular les components paral·leles al moment dipolar induït de les (hiper)polaritzabilitats *estàtiques*, però a més a més tenia la limitació afegida d'estar només desenvolupat per molècules diatòmiques. Però per altra banda el mètode TIPE tenia tot una sèrie d'avantatges que el feien molt interessant. La primera és que aquest mètode analític és completament paral·lel al tractament de camp finit, és a dir hi ha una correspondència total entre les contribucions vibracionals obtingudes utilitzant els dos tractaments. Aquest fet converteix al TIPE en una eina ideal per analitzar quins termes estan inclosos i quin error es produeix en el càlcul numèric les contribucions vibracionals utilitzant el mètode del camp finit. Un altre avantatge d'aquest mètode, és que per les hiperpolaritzabilitats vibracionals *estàtiques* es pot establir una total correspondència entre les fórmules obtingudes per aquest mètode i el tractament pertorbacional de Bishop-Kirtman.^{69,97} Aquesta correspondència permet establir també les connexions entre el mètode pertorbacional *dinàmic* de Bishop-Kirtman^{69,97} i el mètode de camp finit.⁸⁵ La tercera virtut d'aquest mètode és que, mentre el mètode pertorbacional de Bishop-Kirtman^{69,97} ordena els termes de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques utilitzant un criteri purament matemàtic i sense camp sentit físic, aquest mètode analític ordena els termes de les contribucions vibracionals en funció d'una interpretació física clara del seu origen. Un última avantatge potencial del mètode TIPE, és que al contrari que el mètode pertorbacional de Bishop-Kirtman,^{69,97} dedueix els termes d'alt ordre de les hiperpolaritzabilitats vibracionals d'una manera molt senzilla i sistemàtica, facilitant molt l'obtenció d'aquests termes. En aquest tesi s'han superat totes les limitacions inicials del mètode aprofitat al màxim totes les seves potencials avantatges.

En el capítol posterior d'aquesta tesi es recull una copia o reproducció dels articles ja publicats o en procés de publicació que són fruit del treball realitzat durant l'elaboració de la tesi. En aquest capítol es presenta una visió general dels resultats obtinguts, on es destaca breument les raons que van impulsar cada un dels treballs de recerca, destacant els resultats i conclusions de major interès general. Tots els detalls metodològics i les discussions detallades dels resultats, es troben en el capítol 0 o bé en els apèndixs, als quals sovint es fa referència en aquest capítol. Malgrat això, en alguns casos es farà us de material no publicat o material complementari amb l'objectiu d'aconseguir una comprensió més completa.

2.1 Avaluació analítica de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques de les molècules diatòmiques.

En el capítol 3.1 es presenta la publicació on hi ha els detalls metodològics i el comentari exhaustiu dels resultats d'aquest treball de recerca. La principal motivació d'aquest treball va ser avaluar quina importància tenia el conjunt de base i la correlació en cada una de les contribucions a les propietats elèctriques, però una segona motivació era utilitzar per primera vegada les equacions deduïdes per Martí i Bishop⁸⁵ per calcular utilitzant expressions analítiques les contribucions de relaxació i curvatura a les propietats elèctriques. Fins aquest treball de recerca, aquestes contribucions sempre s'havien calculat pel mètode del camp finit, i per tant numèricament.

Es important aclarir que, el mètode de Martí i Bishop⁸⁵ es intrínsecament analític, ja que al contrari del mètode del camp finit que és intrínsecament numèric, només requereix utilitzar expressions analítiques per calcular les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques. Malgrat això, el càlcul no sempre es purament analític, ja que algunes de les derivades d'alt ordre que intervenen en les fórmules analítiques es calculen numèricament (veure per exemple l'apartat II.A del capítol 3.1). Un dels projectes de futur del grup de recerca d'el Prof. Duran, es adaptar el software del laboratori pel càlcul analític de les contribucions a programes comercials, com per exemple el CADPAC¹¹⁷ capaç de calcular derivades d'alt ordre analíticament.

Com en altres diversos camps de la ciència, un dels aspectes que ha creat més confusió ha estat la diversitat de nomenclatura. Les col·laboracions amb altres laboratoris iniciades durant l'elaboració d'aquesta tesi van facilitar una unificació de les diverses nomenclatures. La publicació mostrada en el capítol 3.1, però, va ser realitzada abans d'aquestes col·laboracions i és per aquesta raó que encara utilitza la nomenclatura utilitzada en els treballs previs del grup de recerca del Prof. Duran.^{63,74,75} En aquesta nomenclatura la contribució de curvatura, anomenada així degut a que té el seu origen en el canvi de la curvatura de la superfície de potencial induït pel camp elèctric, s'anomena contribució vibracional, ja que s'obtenia a partir de l'energia vibracional de punt zero. L'objectiu d'aquest canvi de nomenclatura és evitar confondre la contribució de curvatura amb la contribució vibracional total, la qual es defineix com la suma de la contribucions de relaxació nuclear i de curvatura. Per no tenir problemes amb la

nomenclatura, també és important no confondre la contribució *purament* vibracional de Bishop-Kirtman^{69,97} amb la contribució vibracional total a les propietats elèctriques.

2.1.1

L'obtenció de les fórmules analítiques de les hiperpolaritzabilitats de relaxació nuclear i de curvatura utilitzant el mètode de Martí i Bishop⁸⁵ es pot esquematitzar en els següents passos: (I) l'energia potencial del sistema químic a la geometria d'equilibri en absència de camp elèctric s'expandeix en una doble sèrie de potències en les coordenades normals i la intensitat del camp elèctric (Capítol 3.1, Eq. (2)). (II) Imposant la condició d'equilibri a la doble sèrie de potències de l'energia potencial, es dedueix l'equació que ens dona la dependència de les coordenades normals amb el camp elèctric (Capítol 3.1, Eq. (5)). (III) Substituint les coordenades normals de la doble sèrie de potències de l'energia potencial per les expressions de les coordenades normals dependents del camp elèctric obtingudes en l'apartat (II), s'obté l'expansió en sèries de potències de l'energia potencial en la intensitat del camp elèctric (Capítol 3.1, Eq. (7)). (IV) Utilitzant les expressions que defineixen les propietats elèctriques com a derivades de l'energia potencial respecte la intensitat del camp elèctric (Eq. (140)-(142)) és dedueixen les expressions corresponents a la suma de les contribucions electrònica i de relaxació nuclear. Restant a aquestes expressions les contribucions electròniques (Capítol 3.1, Eq. (3b)) s'obtenen les equacions corresponents a les contribucions de relaxació nuclear (Capítol 3.1, Eq. (8a), (8b) i (8c)). (V) La contribucions de curvatura a les propietats elèctriques es defineixen com a derivades de l'energia vibracional de punt zero respecte a la intensitat del camp elèctric (Capítol 3.1, Eq. (9a), (9b) i (9c)). (VI) La constant de força dependent del temps s'obté com a segona derivada de la doble sèrie de potències de l'energia potencial respecte a les coordenades normals (Capítol 3.1, Eq. (10)). (VII) Substituint la constant de força dependent del camp elèctric obtinguda en el pas (VI) en les expressions de la contribució de curvatura obtingudes en el pas (V) s'obtenen les equacions que permeten el càlcul analític de les contribucions de curvatura a partir de les derivades de l'energia potencial (Capítol 3.1, Eq. (11a), (11b), (11c), (A3), (A4) i (A5)). En l'apartat II.B del capítol 3.1 s'explica de manera detallada cada un d'aquest set passos.

Les expressions de la contribució de relaxació nuclear per molècules diatòmiques que es donen el capítol 3.1 són complertes, és a dir per molt que afegim nous termes a la doble sèrie de potències truncada (Capítol 3.1, Eq. (4) i (A1)) sempre s'obtenen les mateixes expressions. En el

cas de les contribucions de curvatura, aquest fet només es cert pel moment dipolar de curvatura. Les expressions de α^{curv} i β^{curv} que es mostren en les equacions (11b) i (11c) del capítol 3.1 presenten dues aproximacions. La primera és que s'han obtingut utilitzant les expressions harmòniques de les coordenades normals dependent del camp elèctric,

$$Q_{eq}(F) = -\frac{a_{11}}{2a_{20}}F - \frac{a_{12}}{2a_{20}}F^2 - \frac{a_{13}}{2a_{20}}F^3 + \dots \quad (229)$$

enlloc d'utilitzar l'expressió exacte (Capítol 3.1, Eq. (5)). La segona aproximació és les expressions de α^{curv} i β^{curv} que es mostren en les equacions (11b) i (11c) del capítol 3.1 no contenen els termes que contenen derivades d'ordre superior a 3. Tenint en compte que com es comentarà en l'apartat posterior, les contribucions de curvatura del CO són negligibles front a les contribucions de relaxació nuclear, aquestes dues aproximacions són totalment acceptables per assolir l'objectiu d'aquest treball. Les equacions completes de α^{curv} i β^{curv} , obtingudes sense utilitzar cap aproximació són:

$$\alpha^{curv} = -\frac{1}{4(mk)^{1/2}} \left[\begin{array}{l} 4a_{22} - \frac{a_{21}^2}{a_{20}} - 12a_{30}q_2 - 12a_{31}q_1 + 24a_{40}q_1^2 + \frac{18a_{30}a_{21}}{a_{20}}q_1 \\ - \frac{27a_{30}^2}{a_{20}}q_1^2 \end{array} \right] \quad (230)$$

$$\beta^{curv} = -\frac{3}{2(mk)^{1/2}} \left[\begin{array}{l} 2a_{23} - 6a_{32}q_1 + 12a_{41}q_1^2 - 20a_{50}q_1^3 - 6a_{30}q_3 - \frac{a_{22}a_{21}}{a_{20}} \\ + \frac{9a_{22}a_{30}}{a_{20}}q_1 - 6a_{31}q_2 + \frac{9a_{31}a_{21}}{a_{20}}q_1 - \frac{27a_{31}a_{30}}{a_{20}}q_1^2 + 24a_{40} \\ - \frac{30a_{40}a_{21}}{a_{20}}q_1^2 + \frac{66a_{40}a_{30}}{a_{20}}q_1^3 + \frac{9a_{30}a_{21}}{a_{20}}q_2 - \frac{27a_{30}^2}{a_{20}}q_2q_1 + \\ - \frac{45a_{30}a_{21}^2}{4a_{20}^2}q_1 + \frac{189a_{30}^2a_{21}}{4a_{20}^2}q_1^2 - \frac{189a_{30}^3}{4a_{20}^2}q_1^3 \end{array} \right] \quad (231)$$

on

$$q_1 = \frac{a_{11}}{2a_{20}} \quad (232)$$

$$q_2 = \frac{a_{12}}{2a_{20}} \quad (233)$$

$$q_3 = \frac{a_{13}}{2a_{20}} \quad (234)$$

i on els coeficients a_{nm} són derivades de l'energia potencial respecte a la coordenada normal i a la intensitat del camp elèctric (Capítol 3.1, Eq. (3a)).

A partir de les equacions (230) i (231) es poden extreure dos clares conclusions sobre aquest mètode. La primera és la gran facilitat del mètode per deduir termes que, utilitzant la nomenclatura de Bishop-Kirtman,^{69,97} són termes anarmònics d'alt ordre. Aquesta senzillesa d'aquest mètode va facilitar que en la publicació reproduïda en el capítol 3.1 es publiquessin per primer cop molts termes d'alt ordre de la contribució de curvatura a les propietats elèctriques. Aquest termes són $-12a_{31}q_1$ i $24a_{40}q_1^2$ del terme Bishop-Kirtman $[\mu^2]^{\text{II}}$ (i.e. $[\mu^2]^{2,0} + [\mu^2]^{0,2}$) de

α^{curv} ; i els termes $-6a_{32}q_1, -6a_{31}q_2, 24a_{40}q_2q_1, -27a_{30}^2q_2q_1/a_{20}$ de $[\mu\alpha]^{\text{II}}$ i $\frac{9a_{31}a_{21}}{a_{20}}q_1$,

$-\frac{27a_{31}a_{30}}{a_{20}}q_1^2, -\frac{30a_{40}a_{21}}{a_{20}}q_1^2, \frac{66a_{40}a_{30}}{a_{20}}q_1^3, \frac{a_{21}^3}{4a_{20}^2}, -\frac{45a_{30}a_{21}^2}{4a_{20}^2}q_1, \frac{189a_{30}^2a_{21}}{4a_{20}^2}q_1^2$ i $-\frac{189a_{30}^3}{4a_{20}^2}q_1^3$ de

$[\mu^3]^{\text{III}}$ de β^{curv} . Aquest termes no s'havien deduït anteriorment utilitzant la metodologia més general de Bishop-Kirtman^{69,97} degut a la gran complexitat d'aquest procediment per obtenir els termes d'alt ordre.

La segona conclusió que es pot extreure de les equacions (230) i (231) és que el punt feble d'aquest mètode, serà el càlcul pràctic dels termes que contenen derivades d'ordre molt alt. Per exemple, el càlcul complet de β^{curv} requereix avaluar cinquenes derivades de l'energia potencial.

La metodologia utilitzada per deduir les equacions de les contribucions de relaxació nuclear i vibracional a les propietats elèctriques, també es pot utilitzar per trobar expressions analítiques per calcular l'efecte stark vibracional, definit com el canvi de les freqüències i intensitat IR induït pel camp elèctric (Capítol 3.1, Eq. (3a)).

2.1.2 Estudi sistemàtic de l'efecte de la base i la correlació en les propietats elèctriques del CO: Importància de les contribucions de relaxació nuclear i de curvatura

En l'apartat III i IV del capítol 3.1 es presenta un anàlisi detallat de la influència del conjunt de base i de la correlació electrònica en l'avaluació de les contribucions electrònica, de relaxació nuclear i de curvatura a les propietats elèctriques. A més a més s'analitza al detall la influència d'aquest factors en les derivades de l'energia, moment dipolar, polaritzabilitat i primera polaritzabilitat respecte a la intensitat del camp elèctric. A es subratllaran les conclusions més rellevats pels objectius generals d'aquesta tesi.

Com és ben conegut, Hartree-Fock dona sempre, fins i tot utilitzant conjunt de base grans, el signe equivocat del moment dipolar del CO. De fet, degut al petit valor absolut del moment dipolar del CO, només es pot obtenir un valor teòric acurat de la contribució electrònica del moment dipolar utilitzant un conjunt de base molt flexible i introduint correlació electrònica. Per altra banda, es possible obtenir valors acceptables de la polaritzabilitat i primera polaritzabilitat electròniques amb la base 6-31+G* i introduint la correlació electrònica a nivell MP2. Tot i que en el cas de les contribucions vibracionals MP2 tendeix a sobreestimar l'efecte de la correlació electrònica, el nivell de càlcul MP2/6-31+G* és també en aquest cas una bona elecció per tenir en compte la correlació electrònica sense encarir exageradament el cost computacional del càlcul. En canvi, el mètode per introduir la correlació electrònica que pitjors resultats dona tenint en compte el paràmetre qualitat/cost és sens dubte MP4, que malgrat que inclou l'efecte de les excitacions triples i quàdruples, qualitativament no millora els resultats MP2.

Es interessant analitzar el paper que juguen les funcions difoses i de polarització en la millora dels resultats teòrics de les propietats elèctriques. Les funcions difoses són essencials en el càlcul de les contribucions electròniques (veure per exemple la taula III(c) del capítol 3.1 corresponent a la β^h). En canvi en el càlcul de les contribucions vibracionals són les funcions de polarització les que milloren qualitativament el resultat obtingut, tot i que les funcions difoses són també necessàries per obtenir un resultat acurat.

Utilitzant la base 6-311+G(3df), i fent la mitjana pels diferents nivells de càlcul, la contribució vibracional representa el 11.7%, 3.3% i 69.7% de μ^{el} , α^{el} i β^{el} respectivament. Com mostra l'equació (8a) del capítol 3.1, la contribució de relaxació nuclear al moment dipolar és sempre zero i per tant tota la contribució vibracional correspon a la contribució de curvatura. La contribució de relaxació nuclear representa el 2.6% i el 65.1% de α^{el} i β^{el} , mentre que la contribució de curvatura representa el 0.6% i el 4.7% de α^{el} i β^{el} . Aquestes dades mostren que la contribució vibracional és imprescindible per reproduir les dades experimentals del CO, i que en cap moment es pot considerar com a una contribució negligible a les propietats elèctriques del CO. Exceptuant el cas del moment dipolar, les dades de les contribucions vibracionals del CO mostren una major pes relatiu de la contribució de relaxació nuclear en front de la contribució de curvatura. Aquest fet, indica que per aquesta molècula el pes de la contribució vibracional recau en els termes de baix ordre, és a dir els termes on només intervenen les derivades de més baix ordre.

Un cas on la importància de la contribució vibracional es fa especialment evident és en el càlcul teòric del moment dipolar del CO. Com ja em comentat anteriorment, aquesta dada és molt difícil de reproduir experimentalment degut al petit valor absolut. Utilitzant el nivell de càlcul més acurat utilitzat en aquest treball, QCISD(T)/6-311+G(3df) per la contribució electrònica i QCISD/6-311+G(3df) per la contribució experimental, l'error relatiu del moment dipolar electrònic respecte a la dada experimental més recent (0.043 a.u.)¹¹⁸ és del 15%, mentre que l'addició de la contribució vibracional fa baixar l'error relatiu de la dada teòrica al 2%. Paral·lelament, l'error relatiu del resultat teòric de la polaritzabilitat respecte a la dada experimental disminueix del 13% al 9% quan s'afegeix la contribució vibracional a la contribució electrònica. Totes les dades experimentals que es poden obtenir per la primera hiperpolaritzabilitat són dinàmiques, i tot i que com veurem en l'apartat en algunes d'elles la contribució vibracional té un pes significatiu, no es pot fer una comparació amb el resultat teòric de la primera hiperpolaritzabilitat estàtica.

2.2 Avaluació analítica de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques de les molècules poliatòmiques.

En el capítol 3.2 es presenta l'article de recerca titulat "A Systematic and feasible method for computing nuclear contributions to electrical properties of polyatomic molecules." En aquest treball de recerca es va ampliar la metodologia de Martí i Bishop⁸⁵ per avaluar les propietats elèctriques de molècules poliatòmiques. Aquesta nova metodologia, que en aquest treball de recerca es va anomenar AEEP (*Analytical Evaluation of Electrical Properties*). El mètode AEEP presenta les següents millores respecte al seu precedent de Martí i Bishop:⁸⁵ (i) Permet el càlcul de les propietats elèctriques de qualsevol molècula poliatòmica. (ii) Permet avaluar tots els components dels tensors associats a les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques. (iii) dóna regles clares per conèixer a priori quins termes són necessaris per obtenir les equacions completes de les contribucions de relaxació nuclear i curvatura. Les úniques limitació del mètode de Martí i Bishop⁸⁵ que encara mantenia el mètode AEEP és que només permetia el càlcul de les hiperpolaritzabilitats *estàtiques*, i que no estava descrita una manera sistemàtica per millorar el mètode, és a dir de deduir els termes d'ordre més alt als termes continguts en la contribució de curvatura.

2.2.1 Desenvolupament metodològic.

La deducció de les equacions corresponents a la contribució de relaxació i de curvatura utilitzant el mètode AEEP es basa en els mateixos 8 passos que el mètode de Martí i Bishop⁸⁵ per molècules diatòmiques. La diferència fonamental entre el mètode de Martí i Bishop⁸⁵ i l'AEEP és que al generalitzar el mètode per l'avaluació de qualsevol component dels tensors associats a les propietats elèctriques, i per qualsevol molècula poliatòmica, la sèrie de potències de partida enlloc de dependre d'una única coordenada normal i d'una única component del camp elèctric, depèn de $3N-6$ coordenades normals i dels tres components de la intensitat del camp elèctric.

Aquesta generalització implica certes dificultats addicionals en la deducció de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques.

Una primera diferència del mètode és la manera de truncar la sèrie de potències. L'objectiu és obtenir les equacions complertes a les contribucions de relaxació nuclear i de curvatura, però a l'hora no afegir termes superflus a la sèrie de potències que només serveixin per complicar l'àlgebra. Per obtenir l'equació completa de P^{nr} , s'ha d'afegir a la sèrie de potències tots els coeficients a_{nm} tal que $n + m \leq l$, on l és 1 per α^{nr} , 2 per β^{nr} , i 3 per γ^{nr} . De manera similar, per obtenir l'equació completa de P^{cur} , la sèrie de potències a de contenir els coeficients a_{nm} tal que (i) $n + m \leq l + 2$ i (ii) $m \leq l$. Aquestes normes impliquen un truncament de la sèrie de potències que podríem anomenar "triangular" (Eq. (7) capítol 3.2), en front al truncament "rectangular" usualment utilitzat pel mètode de Bishop-Kirtman,^{69,97} on s'afegeixen a la sèrie de potències tots els termes a_{nm} , tal que $n \leq k$ i $m \leq l$ on k és l'ordre d'anharmonicitat que es vol introduir. El mètode de Bishop i Kirtman^{69,97} no dona cap criteri per triar la k , de manera que aquesta es tria de manera aleatòria en funció de l'anharmonicitat que es desitja introduir en cada fórmula de les contribucions vibracionals. Quan s'utilitza aquest model per truncar la sèrie de potències s'ha de tenir en compte que per una mateixa k les equacions obtingudes són mésincompletes a mesura que augmentem l'ordre de la propietat elèctrica a estudiar. Per exemple, utilitzant $k=2$ s'obtenen fórmules molt completes pel moment dipolar vibracional, però equacions molt incompletes per la segona hiperpolaritzabilitat vibracional.

Una segona diferència de l'aEEP respecte la mètode analític per les molècules poliatòmiques és troba en el mètode algebraic per obtenir les coordenades normal dependents del camp elèctric (Eq. (8) capítol 3.2). Quan s'imposa la condició d'equilibri a la doble sèrie de potències de l'energia potencial d'una molècula poliatòmica (Eq. (7) capítol 3.2), s'obté un sistema de $3N-6$ equacions no independents. Aquest sistema d'equacions es pot solucionar utilitzant un mètode iteratiu detallat en l'apèndix A del capítol 3.2. Aquest mètode iteratiu es pot esquematitzar en 4 passos: **(I)** Aplicant de la condició d'equilibri a la doble sèrie de potències s'obté una equació on cada coordenada normal depèn de totes les altres coordenades normals i la intensitat del camp elèctric (Eq. (A2) capítol 3.2). **(II)** s'obté un conjunt de coordenades normals dependents de la intensitat del camp elèctric substituint les coordenades normals de l'equació obtinguda en el pas **(I)** pel conjunt de coordenades normals dependents de la intensitat del camp elèctric obtingut partint d'una sèrie de potències harmònica, és a dir d'una sèrie de potències on amb l'excepció de les constant de força només hi ha primeres derivades de l'energia potencial respecte a les coordenades normals (Eq. (A2) capítol 3.2). **(III)** s'obté un nou conjunt de

coordenades normals dependents de la intensitat del camp elèctric substituïnt les coordenades normals de l'equació obtinguda en el pas (I) pel conjunt de coordenades normals obtingut en el pas anterior. (IV) Es repeteix el pas (III) fins assolir la convergència desitjada. La convergència dels termes lineals, quadràtic i cúbics respecte al camp elèctric s'assoleix en el pas (II), (III) i (IV) respectivament.

En l'article presentat en el capítol 3.2 es van publicar per primera vegada tots els termes necessaris per calcular analíticament de manera completa la contribució de relaxació nuclear. Com ja s'ha comentat en el capítol anterior, la complexitat del mètode de Bishop-Kirtman^{69,97} per deduir els termes d'alt ordre havia impedit la deducció anterior d'aquestes. És interessant remarcar que no tots els termes d'alt ordre contenen derivades de l'energia potencial d'alt ordre. Per exemple el terme Bishop-Kirtman $[\mu^4]^{0,2}$ de γ^{pr} deduït per primer cop en aquest treball de recerca conté els termes $a_{40}^{ijkl} q_i^{ja} q_j^{kb} q_k^{lc} q_l^{md}$ i $\frac{9a_{30}^{jk} a_{30}^{klm}}{4a_{20}^k} q_i^{ja} q_j^{kb} q_k^{lc} q_l^{md}$. El cost computacional del segon terme és idèntic als altres termes d'ordre inferior de γ^{pr} , i l'única raó per la que no s'havia inclòs en cap altre càlcul anterior era la inexistència de la seva formulació en funció de les derivades de l'energia potencial.

La deducció de les contribucions de curvatura a les propietats elèctriques és completament paral·lela als passos (V), (VI) i (VII) descrits en el capítol anterior. La fórmula de α^{prv} de l'article reproduït en el capítol 3.2 no conté cap de les aproximacions mencionades en el capítol anterior. Malgrat això, l'equació (21) del capítol 3.2 tot i que és correcta, no és completa perquè conté una subtil aproximació. Aquesta aproximació consisteix en no tenir en compte en la derivació de les constants de força que, tot i que els components de fora la diagonal de la constant són zero, les seves derivades no són zero. En el capítol ??? es mostrarà com mitjançant el mètode perturbacional es poden deduir els termes procedents dels elements no diagonals de la matriu de les constants de força.

2.2.2 Avaluació analítica de les contribucions de relaxació nuclear i de curvatura de l'aigua i la piridina

En l'apartat IV del capítol 3.2 es mostra un anàlisi detallat dels resultats teòrics de les propietats elèctriques estàtiques de l'aigua i la piridina obtinguts amb el mètode AEEP tant a

nivell SCF com MP2, així com una comparació exhaustiva dels resultats obtinguts amb les dades experimentals i altres resultats teòrics previs.

A continuació s'exposaran breument les conclusions més interessants que es poden extreure d'aquests resultats. La comparació dels resultats teòrics obtinguts per l'aigua (Taula I capítol 3.2) i l'amb les dades experimentals mostren una millora significativa dels resultats MP2 respecte als SCF. Mentre que els resultats SCF presenten uns errors relatius respecte a les dades experimentals del moment dipolar i la polaritzabilitat del 7% i el -14% respectivament, els errors dels resultats MP2 cauen fins el 1.7% i el -2.0%. Aquest important efecte de la correlació electrònica es concentra en la contribució electrònica, essent les contribucions vibracionals SCF i MP2 molt similars. Tenint en compte aquests resultats, afegits al fet que el càlcul de la contribució vibracional requereix molt més temps de cpu que la contribució electrònica, una bona estratègia per calcular les propietats elèctriques consistiria en considerar només l'efecte de la correlació electrònica en la contribució electrònica a les propietats elèctriques. Aplicant aquesta estratègia l'aigua els resultats obtinguts per μ i α mostren un error relatiu de només el 1.9% i -1.5%. Per suposat, aquesta estratègia s'ha de comprovar de manera sistemàtica per varies molècules abans de poder generalitzar-la.

La comparació del resultats obtinguts amb el mètode AEEP amb els obtinguts per diferències finites^{63,74,75} permet demostrar que quan s'utilitzen les equacions completes de les contribucions vibracionals, tal com passa per α^{uv} , β^{uv} i μ^{curv} , els resultats obtinguts per ambdós mètodes són quasi idèntics. Per altra banda, quan com en el cas de α^{curv} i β^{curv} s'eliminen de les equacions AEEP els termes on intervenen derivades d'alt ordre, la comparació amb els resultats obtinguts amb el mètode de camp finit ens permet analitzar la importància d'aquest termes d'alt ordre en el càlcul de les propietats elèctriques. En el cas de l'aigua, tot aquests termes d'alt ordre aporten més del 50% del valor total de la contribució de curvatura, són negligibles en front de la importància de la correlació electrònica i el conjunt de base en la contribució electrònica.

Un dels objectius pels que es va incloure la piridina en el treball de recerca presentat en el capítol 3.2 va ser per demostrar l'eficiència del mètode AEEP en el càlcul de les propietats elèctriques de molècules de mida mitjana. Els càlculs analítics anteriors, o s'havien fet sobre molècules poliatòmiques petites (i.e entre dos i 5 àtoms),^{119,120} o bé només s'havien tingut en compte els termes harmònics de les contribucions vibracionals (i.e. els termes d'ordre més baix).^{121,122} Com en el cas de la molècula d'aigua, el canvi en valor absolut més gran degut a la inclusió de la correlació electrònica té lloc en la contribució electrònica. Per la piridina l'estratègia d'incloure la correlació a nivell MP2 només a la contribució electrònica, redueix

l'error relatiu SCF respecte a la dada experimental de la polaritzabilitat del -4% al 1%, però en canvi augmenta l'error relatiu del moment dipolar del 1% al 4%.

Tant en el cas de la molècula d'aigua com per la molècula de piridina, aquest estudi mostra dos fets ja observats en l'estudi sistemàtic de la molècula de CO. El primer és que l'addició de la contribució vibracional a la contribució electrònica és indispensable per reproduir de manera acurada les dades experimentals del moment dipolar i la polaritzabilitat estàtiques. La segona és que, exceptuant el cas particular del moment dipolar, la contribució de relaxació nuclear és sempre més gran que la contribució de curvatura.

2.3 Influència de la correlació electrònica en les contribucions de relaxació nuclear i curvatura a les propietats elèctriques estàtiques de les molècules poliatòmiques

En el capítol 3.3 s'ha realitzat un estudi sistemàtic de l'efecte de la correlació en les propietats elèctriques estàtiques del HF, CO, H₂O, H₂CO i CH₄. En aquest estudi s'ha utilitzat el mètode de camp finit per calcular les contribucions electrònica, de relaxació nuclear i de curvatura a les propietats elèctriques. La correlació electrònica s'ha inclòs amb el mètodes *ab initio* MP2, CISD i QCISD. Considerant les línies de recerca general d'aquesta tesi, a continuació es comentaran els resultats més notables obtinguts.

El tractament de camp finit és la via computacionalment més barata d'introduir la correlació electrònica en el càlcul de les hiperpolaritzabilitats electròniques i vibracionals. A més a més, tenint en compte que la fórmula de la contribució de curvatura a la segona hiperpolaritzabilitat conté sisenes derivades de l'energia potencial, és en a la practica l'únic mètode factible per calcular aquesta contribució de manera complerta. De tota manera, amb el propòsit de comprovar la inestabilitat numèrica dels resultats obtinguts amb el mètode de camp finit, amb el mètode TIPE s'han calculat analíticament els resultats SCF per μ^{el} , α^{el} , β^{el} , α^{nr} , β^{nr} i μ^{curv} . Utilitzant aquests resultats com a referència, s'han pogut triat les intensitats de camp elèctric adients, per tal de minimitzar la imprecisió numèrica de les propietats elèctriques obtingudes amb el mètode de camp finit.

La P^{el} és la major contribució a les propietats elèctriques. Malgrat això, els resultats obtingut per HF, CO, H₂O, H₂CO i CH₄ en el treball de recerca mostrat en el capítol 3.3 mostren una disminució de la seva importància al augmentar l'ordre de la propietats elèctrica. Per els resultats QCISD, mentre que en el cas del moment dipolar l'interval diferència relatives entre P^{tot} i P^{el} per les 5 molècules és 0.1-2.2% per μ (amb l'excepció del cas particular del CO, que com s'ha comentat en el capítol 2.1 te un moment dipolar molt proper a zero), 3.1%-9.7% per α , i un 22-45% per γ . El cas de la primera hiperpolaritzabilitat és un cas especial ja que la contribucions electrònica i de relaxació nuclear són del mateix ordre però de signe contrari, de manera es compensen entre elles donant una β^{tot} amb un valor absolut sempre molt més petit que β^{el} i β^{nr} .

Per tant, mentre que en el moment dipolar la contribució vibracional només és necessària per obtenir un resultat teòric acurat, per α , β i γ és imprescindible per obtenir el valor correcte de les propietats elèctriques totals. Amb les úniques excepcions del moment dipolar, i de la polaritzabilitat del CH_4 i del HF , la contribució de relaxació nuclear és sempre més gran que la contribució de curvatura. De fet, com s'explica en el capítol 3.5, aquesta tendència general es pot justificar teòricament argumentant que els termes de la contribució de curvatura són d'ordre més alt que els termes de la contribució de curvatura. Essent coherent amb el argument anterior, probablement els casos en que P^{curv} té un pes relatiu important respecte a P^{tot} indiquen que els contribucions de curvatura d'ordre superior no són negligibles (veure capítol 3.5).

L'efecte de l'inclusió de la correlació electrònica en els resultats SCF de les propietats elèctriques totals de les 5 molècules estudiades en el capítol 3.3 afecta especialment a la primera i segona hiperpolaritzabilitats. Malgrat això el seu efecte en el moment dipolar no es pot considerar negligible ja que, per exemple la diferència relativa entre els valors SCF i QCISD varia entre un 3% i un 15%. Amb l'excepció del metà, única molècula que només conté enllaços senzills, la inclusió de la correlació electrònica augmenta un 25% el valor de la segona hiperpolaritzabilitat SCF. De manera similar al que passa amb el moment dipolar del CO , degut al petit valor absolut de la primera hiperpolaritzabilitat el error relatiu entre els valors SCF i QCISD és molt gran (75-200%), però per exemple, el error relatiu en la contribució electrònica és força més petit, variant entre el 15 i el 40%.

Com a norma general el mètode MP2 inclou la major del efecte de la correlació electrònica en el càlcul de les propietats elèctriques. De fet, utilitzant com a referència el mètode QCISD, MP2 dona millors resultats que el mètode CISD amb un cost computacional molt inferior. Altra vegada, degut al seu petit valor absolut, el moment dipolar del CO i la primera hiperpolaritzabilitat total trenquen aquesta norma general, tot i que el resultat MP2 sempre millora el resultat SCF.

L'efecte més gran de la correlació electrònica en la avaluació teòrica de les propietats elèctriques està localitzat sobretot en la contribució electrònica. Tant és així que la inclusió de la correlació electrònica en la contribució electrònica suposa en molts casos disminuir un ordre de magnitud el error relatiu dels resultats SCF respecte als resultats QCISD. Per tant, com ja s'ha comentat en l'apartat 2.2.2, tenint en compte que l'avaluació de les contribucions vibracionals es computacionalment molt més costosa que el càlcul de la contribució electrònica, un bona via per millorar els resultats SCF calcular la contribució electrònica a nivell MP2 o QCISD, i avaluar les contribucions vibracionals a nivell SCF.

2.4 Hiperpolaritzabilitats vibracionals dinàmiques dins l'aproximació de la freqüència òptica infinita

L'any 1995 Bishop, Hasan i Kirtman⁷³ (BHK) van desenvolupar un mètode de camp finit que permetia el càlcul de la contribució de relaxació nuclear a les propietats elèctriques dinàmiques a freqüència infinita. Fins aquell moment, l'únic mètode capaç d'avaluar les hiperpolaritzabilitats vibracionals dinàmiques era el mètode de Bishop-Kirtman.^{69,97} El mètode de camp finit de BHK consisteix en calcular numèricament les derivades respecte al camp elèctric estàtic del moment dipolar, la polaritzabilitat i la primera hiperpolaritzabilitat electrònica. Si quan s'aplica el camp elèctric estàtic no és permet la relaxació nuclear, s'obtenen les contribucions electròniques a les propietats elèctriques, però si al contrari és permet la reoptimització de la geometria, el que se obté és la suma de les contribucions electrònica i de relaxació nuclear a les propietats elèctriques. Les derivades del moment dipolar ens donen les contribucions de relaxació nuclear estàtiques, mentre que a partir de les derivades de la polaritzabilitat i la primera hiperpolaritzabilitat s'obtenen les contribucions de relaxació nuclear a les propietats elèctriques corresponents a un camp òptic de freqüència infinita.

Un treball de Bishop i Dalskov en el que es calculava la contribució de relaxació nuclear de diverses molècules a freqüència infinita i una freqüència dins del rang de treball usual dels làsers, mostrava que els resultats obtinguts per ambdues freqüències eren molt similars, i que per tant la aproximació de freqüència infinita era un bon mètode per calcular les contribucions de relaxació nuclear dinàmiques.

La principal limitació del mètode de BHK era que aquest mètode no permetia el càlcul de la contribució de curvatura, i per tant amb aquest mètode no era possible una avaluació completa de les hiperpolaritzabilitats vibracionals dinàmiques.

En el capítol 3.4, utilitzant com a referència el mètode de camp finit de BHK, se generalitza el mètode TIPE per permetre el càlcul analític de les contribucions de relaxació nuclear dinàmiques a freqüència infinita. A continuació, en capítol 3.5, se supera la principal limitació del mètode de BHK desenvolupant la metodologia necessària per calcular tant amb el mètode de camp finit com analíticament la contribució de curvatura dinàmica a freqüència infinita. En els apartats ?? i ?? es comentarà breument la deducció de les formules que possibiliten aquesta última generalització del mètode de camp Finit i TIPE. Per últim, en el

apartat s'aplicarà la aproximació de la freqüència infinita, per reproduir teòricament els resultats experimentals de les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques.

2.4.1 Hiperpolaritzabilitats de relaxació nuclear dins la aproximació de la freqüència òptica infinita

El mètode desenvolupat en aquesta secció, el qual s'ha anomenat TIPE, segueix un procediment molt similar al seu immediat antecessor AEEP. De fet, la deducció de les coordenades normals dependents del camp elèctric és idèntica a la presentada en l'apartat 2.2.1. La diferència entre els dos mètodes es troba en el següent pas, on enlloc d'utilitzar l'expansió en sèrie de potències de l'energia potencial, s'expandeixen en doble sèrie de potències en les coordenades normal i la intensitat del camp elèctric el moment dipolar, la polaritzabilitat i la primera hiperpolaritzabilitat.

La expansió del moment dipolar es pot expressar com:

$$\begin{aligned} \mu_a = & -a_{01}^a - \sum_i^{3N-6} a_{11}^{iA} Q_i - \sum_{i,j}^{3N-6} a_{21}^{ijA} Q_i Q_j - \sum_{i,j,k}^{3N-6} a_{31}^{ijkA} Q_i Q_j Q_k \\ & - 2 \sum_b^{xyz} \left(a_{02}^{ab} + \sum_i^{3N-6} a_{12}^{iab} Q_i + \sum_{i,j}^{3N-6} a_{22}^{ijab} Q_i Q_j \right) F_b \\ & - 3 \sum_{bc}^{xyz} \left(a_{03}^{abc} + \sum_i^{3N-6} a_{13}^{iabc} Q_i \right) F_b F_c - 4 \sum_{bcd}^{xyz} a_{04}^{abcd} F_b F_c F_d \end{aligned} \quad (235)$$

La substitució de les coordenades normals Q_i en l'equació anterior per les coordenades normals dependents de la intensitat del camp elèctric ens porta a l'expressió del moment dipolar dependent del temps:

$$\begin{aligned}
 \mu_a^{i,c} = & -a_{01}^a - \sum_b^{x,y,z} \left[2a_{02}^{ab} - \sum_i^{3N-6} a_{11}^{i,a} q_1^{i,b} \right] F_b \\
 & - 3 \sum_{b,c}^{x,y,z} \left[a_{03}^{abc} - \sum_i^{3N-6} a_{12}^{i,ab} q_1^{i,c} + \sum_{i,j}^{3N-6} a_{21}^{ij,a} q_1^{i,b} q_1^{j,c} - \sum_{i,j,k}^{3N-6} a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} \right] F_b F_c \\
 & - 4 \sum_{b,c,d}^{x,y,z} \left[\sum_i^{3N-6} \left(a_{13}^{i,abc} q_1^{i,d} + \frac{a_{12}^{i,ab}}{2} q_2^{i,cd} \right) - \sum_{i,j}^{3N-6} \left(a_{22}^{ij,ab} q_1^{i,c} q_1^{j,d} + 2a_{21}^{ij,a} q_1^{i,b} q_2^{j,cd} \right) \right. \\
 & + \sum_{i,j,k}^{3N-6} \left(a_{31}^{ijk,a} q_1^{i,b} q_1^{j,c} q_1^{k,d} + 3a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_2^{k,cd} + \frac{a_{21}^{ij,a} a_{21}^{jk,b}}{a_{20}^{i,j}} q_1^{i,c} q_1^{j,d} \right) \\
 & - \sum_{i,j,k,l}^{3N-6} \left(a_{40}^{ijkl} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} q_1^{l,d} + \frac{3a_{30}^{ijk} a_{21}^{kl,a}}{a_{20}^k} q_1^{i,b} q_1^{j,c} q_1^{l,d} \right) \\
 & \left. + \sum_{i,j,k,l,m}^{3N-6} \frac{9}{4} \frac{a_{30}^{ijk} a_{30}^{klm}}{a_{20}^k} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{l,c} q_1^{m,d} \right] F_b F_c F_d
 \end{aligned} \tag{236}$$

La subtracció de les contribucions electròniques i la derivació de l'equació anterior respecte al camp elèctric condueix a la definició de les contribucions de relaxació nuclear a les propietats elèctriques estàtiques. Les equacions obtingudes són idèntiques a les deduïdes a partir de la doble sèrie de potències de l'energia potencial (apartat 2.2.1).

Quan una molècula esta sota l'efecte d'un camp elèctric estàtic, la polaritzabilitat es també una funció de les coordenades normals i el camp elèctric estàtic, i per tant es pot expressar com a doble sèrie de potències en les coordenades normals i la intensitat del camp elèctric.

$$\begin{aligned}
 \alpha_{ab}^{el} = & -2a_{02}^{ab} + 2 \sum_i^{3N-6} a_{12}^{i,ab} Q_i + 2 \sum_{i,j}^{3N-6} a_{22}^{ij,ab} Q_i Q_j \\
 & - 6 \sum_c^{x,y,z} \left(a_{03}^{abc} + \sum_i^{3N-6} a_{13}^{i,abc} Q_i \right) F_c - 12 \sum_{c,d}^{x,y,z} a_{04}^{abcd} F_c F_d
 \end{aligned} \tag{237}$$

Seguint un procediment similar al utilitzat pel moment dipolar, la polaritzabilitat dependent del temps s'obté substituint les coordenades normals per les funcions que ens donen les coordenades normals dependents de la intensitat del camp elèctric.

$$\alpha_{ab}^{ele} = -2a_{02}^{ab} - \sum_c^{x,y,z} \left[6a_{07}^{abc} - 2 \sum_i^{3N-6} a_{12}^{iab} q_i^{ic} \right] F_c$$

$$- \sum_{cd}^{x,y,z} \left[\begin{aligned} & 12a_{04}^{abcd} - \sum_i^{3N-6} (6a_{13}^{iabc} q_i^{id} + 2a_{12}^{iab} q_2^{icd}) \\ & + \sum_{ij}^{3N-6} (2a_{22}^{ijab} q_i^{ic} q_j^{id} + 4a_{21}^{ijc} q_i^{id} q_2^{jab}) - \sum_{ijk}^{3N-6} (6a_{30}^{ijk} q_i^{ic} q_j^{jd} q_2^{kab}) \end{aligned} \right] F_c F_d \quad (238)$$

De manera completament similar al mètode de camp finit de BHK, l'equació anterior conte les contribucions electròniques estàtiques i les contribucions de relaxació nuclear corresponents a processos òptics no lineals amb una freqüència infinita. Si en l'equació (237) en lloc d'expandir en sèrie de potències la polaritzabilitat electrònica, s'expandeix la suma de les contribucions electrònica i de relaxació nuclear, en la equació corresponent a la (238) s'obtenen les equacions corresponents a les contribucions electrònica i de relaxació nuclear estàtiques. Per tant, una manera de racionalitzar el resultat obtingut en l'equació (238) es suposar en l'equació (237) el que s'expandeix en sèrie de potències és la polaritzabilitat electrònica estàtica i la polaritzabilitat de relaxació nuclear a freqüència infinita, la qual és sempre zero. Assumint aquesta suposició, la equació (238) es pot expressar com:

$$\alpha_{ab}^{el}(0;0) + \alpha_{ab}^{nr}(-\omega; \omega)_{\omega \rightarrow \infty} = \alpha_{ab}^{el(0)}(0;0) + \alpha_{ab}^{nr(0)}(-\omega; \omega)_{\omega \rightarrow \infty}$$

$$+ \left(\frac{\partial (\alpha_{ab}^{el}(0;0) + \alpha_{ab}^{nr}(-\omega; \omega)_{\omega \rightarrow \infty})}{\partial \mathbf{F}_c} \right) \mathbf{F}_c \quad (239)$$

$$+ \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 (\alpha_{ab}^{el}(0;0) + \alpha_{ab}^{nr}(-\omega; \omega)_{\omega \rightarrow \infty})}{\partial \mathbf{F}_c \partial \mathbf{F}_d} \right) \mathbf{F}_c \mathbf{F}_d \dots$$

on

$$\left(\frac{\partial (\alpha_{ab}^{el}(0;0) + \alpha_{ab}^{nr}(-\omega; \omega)_{\omega \rightarrow \infty})}{\partial \mathbf{F}_c} \right) = \beta_{abc}^{el}(0;0,0) + \beta_{abc}^{nr}(-\omega; \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} \quad (240)$$

$$\left(\frac{\partial^2 (\alpha_{ab}^{el}(0;0) + \alpha_{ab}^{nr}(-\omega; \omega)_{\omega \rightarrow \infty})}{\partial \mathbf{F}_c \partial \mathbf{F}_d} \right) = \gamma_{abcd}^{el}(0;0,0,0) + \gamma_{abcd}^{nr}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty} \quad (241)$$

Les equacions (11) i (12) del capítol 3.4 mostren les expressions analítiques de $\beta_{abc}^{nr}(-\omega; \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ i $\gamma_{abcd}^{nr}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ deduïdes a partir de l'equació (238). Com es pot comprovar utilitzant el mètode de pertorbacions de Bishop-Kirtman^{69,97} $\alpha_{ab}^{nr}(-\omega; \omega)_{\omega \rightarrow \infty}$ és sempre igual a zero.

Si repetim el procediment anterior però començant amb la doble sèrie de potències de la primera hiperpolaritzabilitat electrònica,

$$\beta_{abc}^{el} = -6 a_{03}^{abc} - 6 \sum_i^{3N-6} a_{i3}^{iabc} Q_i - 24 \sum_d^{x,y,z} a_{04}^{abcd} F_d \quad (242)$$

obtenim la primera hiperpolaritzabilitat electrònica en funció del camp elèctric.

$$\beta_{abc}^{el} = -6 a_{03}^{abc} - \sum_d^{x,y,z} \left[24 a_{04}^{abcd} - 6 \sum_i^{3N-6} a_{i3}^{iabc} q_i^{id} \right] F_d \quad (243)$$

En aquest cas, per interpretar els resultats obtinguts, s'assumeix que el que s'expandeix en sèrie de potències la suma de $\beta_{abc}^{el}(0; 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ i $\beta_{abc}^{nr}(-2\omega; \omega, \omega)_{\omega \rightarrow \infty}$. A partir del mètode de Bishop-Kirtman^{69,97} es pot demostrar que la contribució nuclear al SHG a freqüència infinita és sempre igual a zero. Per tant, l'equació (243) es pot escriure com:

$$\begin{aligned} \beta_{abc}^{el}(0; 0, 0) + \beta_{abc}^{nr}(-2\omega; \omega, \omega)_{\omega \rightarrow \infty} &= \beta_{abc}^{el(0)}(0; 0, 0) + \beta_{abc}^{nr(0)}(-2\omega; \omega, \omega)_{\omega \rightarrow \infty} \\ &+ \left(\frac{\partial(\beta_{abc}^{el}(0; 0, 0) + \beta_{abc}^{nr}(-2\omega; \omega, \omega)_{\omega \rightarrow \infty})}{\partial \mathbf{F}_d} \right) \mathbf{F}_d \end{aligned} \quad (244)$$

on

$$\left(\frac{\partial(\beta_{abc}^{el}(0; 0, 0) + \beta_{abc}^{nr}(-2\omega; \omega, \omega)_{\omega \rightarrow \infty})}{\partial \mathbf{F}_d} \right) = \gamma_{abcd}^{el}(0; 0, 0) + \gamma_{abcd}^{nr}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} \quad (245)$$

La formula analítica corresponent a la contribució de relaxació nuclear a freqüència infinita a ESHG ($\gamma_{abcd}^{nr}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$) be donada per l'equació (12) del capítol 3.4.

Si expressem les formules obtingudes amb aquest nou mètode amb la nomenclatura de Bishop-Kirtman es pot veure que la contribució de relaxació nuclear sempre conte els *tipus* de termes d'ordre d'anharmonicitat més baixa. Aquest fet justifica que la contribució de relaxació

nuclear tingui sempre un pes relatiu important respecta a la contribució vibracional. Només a tall d'exemple, les P^{nr} estàtiques en la nomenclatura Bishop-Kirtman s'escriuen com:

$$\alpha^{nr}(0;0) = [\mu^2]^0 \quad (246)$$

$$\beta^{nr}(0;0,0) = [\mu\alpha]^0 + [\mu^3]^1 \quad (247)$$

$$\gamma^{nr}(0;0,0,0) = [\alpha^2]^0 + [\mu\beta]^0 + [\mu^2\alpha]^1 + [\mu^4]^2 \quad (248)$$

2.4.2 Hiperpolaritzabilitats de curvatura dins la aproximació de la freqüència òptica infinita

En el capítol 3.5 es generalitza de BHK desenvolupant la metodologia necessària per calcular la contribució de curvatura amb el tractament de camp finit. El *estat del art* del càlcul analític de les derivades de l'energia potència només permet obtenir de manera rutinària les terceres derivades de l'energia potencial. Per tant, tenint en compte que les fórmules de les hiperpolaritzabilitats de curvatura contenen fins a sisenes derivades de l'energia potencial, el seu càlcul analític resulta impossible. Davant l'impossibilitat de calcular de manera complerta aquestes contribucions, l'única solució consistia en truncar les formules eliminant els termes anharmònics d'ordre més alt, o bé en calcular els contribucions de curvatura estàtiques amb el mètode de camp finit de Martí *et al.*⁶³ La metodologia de camp finit presentada el capítol 3.5 obre per primera vegada la possibilitat de calcular les hiperpolaritzabilitats de curvatura dinàmiques de manera complerta, tot i que sota l'aproximació de la freqüència infinita.

En el capítol 3.5 també es presenta la deducció de les equacions analítiques per calcular la contribució de curvatura a freqüència infinita amb el mètode TIPE. De fet, i tenint en compte la íntima relació que hi ha entre el mètode TIPE i el mètode de camp finit, la deducció d'aquestes equacions és alhora la demostració de la validesa del mètode de camp finit.

A continuació es comentarà a grans trets el desenvolupament d'aquesta metodologia, afegint quan sigui necessari material suplementari al presentat a la publicació reproduïda en el capítol 3.5.

La clau de la generalització del mètode de camp finit de BHK consisteix en expandir en sèrie de potències les contribucions electròniques i vibracional mitjana de punt zero (ZPVA) a les propietats elèctriques, en lloc d'expandir només la contribució electrònica. D'aquesta manera, s'obtenen la contribució de relaxació nuclear i els termes de la contribució de curvatura que no pertanyen a la ZPVA sota l'aproximació de la freqüència infinita.

Com mostren les equacions (2) i (3) del capítol 3.5 l'origen de la contribució ZPVA és la diferència la contribució electrònica a geometria d'equilibri i la mitja de la contribució electrònica en el estat vibracional fonamental. De manera totalment paral·lela a l'equació (239) presentada en l'apartat anterior es pot escriure:

$$\begin{aligned} \alpha_{ab}^{ZPVA}(0;0) + \alpha_{ab}^{curv-ZPVA}(-\omega; \omega)_{\omega \rightarrow \infty} &= \alpha_{ab}^{ZPVA(0)}(0;0) + \alpha_{ab}^{curv-ZPVA(0)}(-\omega; \omega)_{\omega \rightarrow \infty} \\ &+ \left(\frac{\partial(\alpha_{ab}^{ZPVA}(0;0) + \alpha_{ab}^{curv-ZPVA}(-\omega; \omega)_{\omega \rightarrow \infty})}{\partial \mathbf{F}_c} \right) \mathbf{F}_c \quad (249) \\ &+ \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2(\alpha_{ab}^{ZPVA}(0;0) + \alpha_{ab}^{curv-ZPVA}(-\omega; \omega)_{\omega \rightarrow \infty})}{\partial \mathbf{F}_c \partial \mathbf{F}_d} \right) \mathbf{F}_c \mathbf{F}_d \end{aligned}$$

on

$$P^{curv-ZPVA} = P^{curv} - P^{ZPVA} \quad (250)$$

$$\left(\frac{\partial(\alpha_{ab}^{ZPVA}(0;0) + \alpha_{ab}^{curv-ZPVA}(-\omega; \omega)_{\omega \rightarrow \infty})}{\partial \mathbf{F}_c} \right) = \beta_{abc}^{ZPVA}(0;0,0) + \beta_{abc}^{curv-ZPVA}(-\omega; \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} \quad (251)$$

$$\left(\frac{\partial^2(\alpha_{ab}^{ZPVA}(0;0) + \alpha_{ab}^{curv-ZPVA}(-\omega; \omega)_{\omega \rightarrow \infty})}{\partial \mathbf{F}_c \partial \mathbf{F}_d} \right) = \gamma_{abcd}^{ZPVA}(0;0,0,0) + \gamma_{abcd}^{curv-ZPVA}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty} \quad (252)$$

X Comparant les equacions (239)-(241) amb les equacions (249)-(252) es pot veure que en la deducció de les contribucions a freqüència infinita hi ha una total equivalència entre P^{el} i P^{ZPVA} i entre P^{vib} i $P^{curv-ZPVA}$. Com en el apartat anterior, amb el mètode perturbacional de Bishop-Kirtman es pot demostrar fàcilment que $\alpha_{ab}^{curv-ZPVA}(-\omega; \omega)_{\omega \rightarrow \infty}$ és sempre igual a zero. Per tant, per calcular $\beta_{abc}^{curv-ZPVA}(-\omega; \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ i $\gamma_{abcd}^{curv-ZPVA}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ i $\gamma_{abcd}^{curv-ZPVA}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ amb el tractament del camp finit, només cal derivar numèricament $\alpha_{ab}^{ZPVA}(0;0)$ i $\beta_{ab}^{ZPVA}(0;0,0)$ respecte a la intensitat d'un camp elèctric estàtic.

La demostració analítica de l'equació (249) es presenta en el apèndix del capítol 3.5, on es dedueix la fórmula analítica de la primera derivada de $\alpha_{ab}^{ZPV\Lambda}(0;0)$ respecte al camp elèctric (eq. (A3) del apèndix del capítol 3.5).

3 Publicacions

3.1 Systematic study of the static electrical properties of the CO molecule: Influence of the basis set size and correlation Energy.

Josep Maria Luis, Josep Martí, Miquel Duran, and José Luis Andrés

J. Chem. Phys. **102**, 7573-7583 (1995)

Systematic study of the static electrical properties of the CO molecule: Influence of the basis set size and correlation energy

Josep M. Luis, Josep Martí, Miquel Duran, and José L. Andrés^{a)}

Institute of Computational Chemistry and Department of Chemistry, University of Girona, 17071 Girona, Catalonia, Spain

(Received 7 December 1994; accepted 7 February 1995)

The influence of the basis set size and the correlation energy in the static electrical properties of the CO molecule is assessed. In particular, we have studied both the nuclear relaxation and the vibrational contributions to the static molecular electrical properties, the vibrational Stark effect (VSE) and the vibrational intensity effect (VIE). From a mathematical point of view, when a static and uniform electric field is applied to a molecule, the energy of this system can be expressed in terms of a double power series with respect to the bond length and to the field strength. From the power series expansion of the potential energy, field-dependent expressions for the equilibrium geometry, for the potential energy and for the force constant are obtained. The nuclear relaxation and vibrational contributions to the molecular electrical properties are analyzed in terms of the derivatives of the electronic molecular properties. In general, the results presented show that accurate inclusion of the correlation energy and large basis sets are needed to calculate the molecular electrical properties and their derivatives with respect to either nuclear displacements or/and field strength. With respect to experimental data, the calculated power series coefficients are overestimated by the SCF, CISD, and QCISD methods. On the contrary, perturbation methods (MP2 and MP4) tend to underestimate them. In average and using the 6-311+G(3df) basis set and for the CO molecule, the nuclear relaxation and the vibrational contributions to the molecular electrical properties amount to 11.7%, 3.3%, and 69.7% of the purely electronic μ , α , and β values, respectively. © 1995 American Institute of Physics.

I. INTRODUCTION

In the last years, there has been a growing interest for the nonlinear optical properties of polyatomic molecules.¹⁻³ Such properties give the response of a molecule which is placed under the influence of an electromagnetic radiation. Under these conditions, and taking into account only the stronger electric field component, the potential energy of a molecule can be expanded in a Taylor series,

$$V = V_0 - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \dots \quad (1)$$

If the molecular properties (P in general) are defined from the Taylor series of the dipole moment μ , the linear response is given by the polarizability α , and the nonlinear terms of the series are given by the n th-order hyperpolarizabilities (β and γ). The dynamic properties are defined for time-oscillating fields, whereas static properties are obtained if the electric field strength is time-independent. In this study, only the static, space-uniform field has been considered, because it allows for the determination of static electrical properties.

When a molecule is placed under the effect of an electric field, the electronic cloud is modified, nuclei positions are changed and vibrational (and rotational) motion is

perturbed.⁴⁻¹² All these changes can be explained in terms of the electrical properties, namely, dipole moment, polarizability, and n th-order hyperpolarizabilities. Experimental information of such changes induced by the electric field can be obtained from the vibrational Stark effect (VSE) and the vibrational intensity effect (VIE). These effects are reported from the Stark tuning rate ($\delta_{\nu E}$) and from the infrared cross section (δ_{SE}), respectively.¹³⁻¹⁶

The methodology employed in this paper, which can be extended to polyatomic molecules, will allow us to consider the most important contributions to the molecular properties. Although some studies^{12,14-16} have dealt with this subject earlier, a systematic study of those properties is still missing. In this work, the potential energy of a chemical system will be expanded in a double power series. Then, the effect of both mechanical and electrical anharmonicity corrections will be included. The purpose of this paper is, thus, to assess the importance of correlation energy, basis set size, and truncation in the power series. One must note that this method can also be related to the more traditional perturbation treatment.¹⁷

For the molecular properties of the CO molecule, a fair amount of data, either theoretical calculations¹⁸⁻²⁷ or experimental determinations,²⁸⁻³⁸ have been reported. To our knowledge, few studies have been reported referring to the molecular property derivatives. As it will be shown in Sec. II, the Stark tuning rate ($\delta_{\nu E}$), the infrared cross section (δ_{SE}) and the nuclear relaxation (P_{nr}) and vibrational contri-

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed.

butions (P_{vib}) to the molecular properties are expressed in terms of these derivatives.

In Sec. II A, we present the details of the molecular orbital (MO) *ab initio* calculations carried out in this paper, and in Sec. II B, we report the relationships between δ_{vE} , δ_{SE} , P_{nr} , P_{vib} and the coefficients of the power series. The molecular property derivatives for different levels of theory will be presented in Sec. III. Then, the effect of the basis sets and correlation energy will be analyzed. From these coefficients, the δ_{vE} , the δ_{SE} and the nuclear relaxation and vibrational contributions to dipole moment, polarizability, and first hyperpolarizability will be presented and compared with respect to available experimental data.

II. METHODOLOGY

A. Details of the *ab initio* calculations

Calculations have been carried out at the *ab initio* MO level of theory. Inclusion of correlation energy has been considered through perturbation theory at the MP2 (Ref. 39) and MP4 (Ref. 40) levels, and through the iterating methods CI (Ref. 41) and QCI (Ref. 42) including all singles and doubles excitations. The basis sets used in this work are the split-valence 3-21G,⁴³ the split-valence including diffuse functions 6-31+G,^{44,45} polarization functions 6-31G(*d*),^{44,46} both diffuse and polarization functions 6-31+G(*d*) and the large 6-311+G(3*df*).^{44,45,47}

Purely electronic dipole moment, polarizability, and first hyperpolarizability have been computed as first, second, and third energy derivatives of the energy with respect to the field strength, respectively. At the SCF level, all these derivatives have been computed analytically. At the MP2 level, the dipole moment and the polarizability have been computed analytically, whereas the hyperpolarizability has been obtained by numerical differences of the polarizability. At the CI and QCI levels, the dipole moment has been calculated analytically, and the polarizability and the first hyperpolarizability have been computed by single and double numerical differences of dipole moment, respectively. At the MP4 level, both dipole moment and polarizability have been calculated as single and double numerical differences of the energy, respectively. At this level the first hyperpolarizability has not been computed. To consider the effect of triples excitations at the QCI (Ref. 42) level, the dipole moment and the polarizability have also been computed by single and double numerical differences of the energy, respectively. All calculations in this paper have been carried out using the GAUSSIAN-92 (Ref. 48) series of programs.

Derivatives of the purely electronic molecular properties with respect to the nuclear displacements have been found by fitting the dipole moment, the polarizability and the first hyperpolarizability values to a power series in the nuclear coordinate displacements. At the HF and MP2 level, the quadratic force constant has been computed analytically. The MP4, CISD, and QCISD quadratic force constants and all the cubic force constants have been obtained by fitting the energy to a power series in the nuclear coordinate displacements. All the equations are presented in atomic units.

B. Power series expansion of the potential energy

The potential energy of a diatomic molecule under the effect of an uniform, static electric field is a simultaneous function of both the field strength and the bond length. Then, the energy of such a system can be expressed as a power series expansion,

$$V(Q, F) = \sum_{n=0} \sum_{m=0} a_{nm} Q^n F^m, \quad (2)$$

where the first index refers to the nuclei displacements from the equilibrium bond length Q , and the second index refers to the strength of the electric field F .

Differentiation of Eq. (2), with respect to either nuclear displacements or/and field strength, will lead to relationships between the coefficients a_{nm} of the power series expansion and the potential energy derivatives:

$$a_{nm} = \frac{1}{n!m!} \left[\frac{\partial^{(n+m)} V(Q, F)}{\partial Q^n \partial F^m} \right]_{Q, F=0} \quad (3a)$$

Then, the molecular properties are defined:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{el}} &= -a_{01}; \quad \alpha_{\text{el}} = -2a_{02}; \quad \beta_{\text{el}} = -6a_{03}; \\ k &= 2a_{20}; \quad f = 6a_{30} \end{aligned} \quad (3b)$$

and their derivatives with respect to either nuclear displacements or/and field strength:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_{\text{el}}}{\partial Q} \right) &= -a_{11}; \quad \left(\frac{\partial \alpha_{\text{el}}}{\partial Q} \right) = -2a_{12}; \\ \left(\frac{\partial k}{\partial F} \right) &= 2a_{21}; \quad \left(\frac{\partial^2 k}{\partial F^2} \right) = - \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\text{el}}}{\partial Q^2} \right) = 4a_{22}. \end{aligned} \quad (3c)$$

This paper focuses on a diatomic molecule, so only the parallel component of the field with respect to the dipole moment has been considered. In the power series expansion of the potential energy, the double harmonic approximation including both mechanical and electrical first anharmonic terms has been assumed. In this model, except for the purely mechanical terms, the maximum value for n is 2, and the maximum value for m is a function of the molecular property of interest in any case. Under these restrictions, the expansion of the double power series of the potential energy used is given by

$$\begin{aligned} V(Q, F) &= a_{00} + a_{10}Q + a_{20}Q^2 + a_{30}Q^3 + (a_{01} + a_{11}Q \\ &\quad + a_{21}Q^2)F + (a_{02} + a_{12}Q + a_{22}Q^2)F^2 \\ &\quad + (a_{03} + a_{13}Q + a_{23}Q^2)F^3 + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

To our knowledge, this is the first systematic study in which the first anharmonic terms are included in the expansion of the potential energy. Lambert¹⁴ was interested only in relationships between the power series coefficients and both the Stark tuning rate and the IR cross section changes. In the early eighties, Pandey and Santry⁴⁹ applied the mechanical harmonic model to both the potential and vibrational energy expansions. More recently, Castiglioni *et al.*⁵⁰ applied only the harmonic approximation to the power series expansion of the potential energy. Then, they only found the nuclear re-

laxation contributions to the electrical properties. Even more recently, Cohen *et al.*¹² used different orders of the anharmonic correction for different electrical properties. Inclusion of higher order anharmonic terms in the power series expansion of the potential energy is straightforward following the procedure outlined in this section, and it is summarized in the Appendix.

The nuclear displacements of a molecule caused by an electric field are obtained by differentiation of Eq. (4) with respect to Q , and then setting the result equal to zero. Solution of the resulting equation, using a Taylor series expansion, leads to the field-dependent equilibrium coordinate

$$Q_{\text{eq}}(F) = -\frac{a_{11}}{2a_{20}}F - \left[\frac{a_{12}}{2a_{20}} - \frac{a_{21}}{a_{20}} \left(\frac{a_{11}}{2a_{20}} \right) + \frac{3a_{30}}{2a_{20}} \left(\frac{a_{11}}{2a_{20}} \right)^2 \right] F^2 + \dots \quad (5)$$

The predicted change of the equilibrium geometry induced by the electric field, the so-called *nuclear relaxation*,⁵⁰ is given by

$$Q_{\text{nr}} = \frac{dQ_{\text{eq}}(F)}{dF} = -\frac{a_{11}}{2a_{20}} - \left[\frac{a_{12}}{a_{20}} - \frac{2a_{21}}{a_{20}} \left(\frac{a_{11}}{2a_{20}} \right) + \frac{3a_{30}}{a_{20}} \left(\frac{a_{11}}{2a_{20}} \right)^2 \right] F + \dots \quad (6a)$$

and is mainly a function (as we will show in Sec. III) of the zeroth-order nuclear relaxation term Q_{nr}^* previously defined by Lambert¹⁴ as

$$Q_{\text{nr}}^* = \frac{a_{11}}{2a_{20}} \quad (6b)$$

This definition of the nuclear relaxation gives only the change of the equilibrium geometry, induced by the applied field, with respect to the zero-field equilibrium geometry.^{14,50} Equation (6) show that the ratio between the dipole moment derivative with respect to the coordinate displacements and the quadratic force constant only controls the change of the equilibrium geometry induced by an applied field. This change of the equilibrium geometry would also be induced by an oscillating field. In this case and due to the nature of the applied field, the equilibrium geometry would also oscillate around the zero-field equilibrium geometry. This induced nuclear relaxation is different, in origin, from the vibrational motion of a molecule even for nonuniform applied fields. Then, these two effects, nuclear relaxation (either constant or time-dependent) and vibrational motion of a molecule will be responsible of two different contributions to the molecular electrical properties.

Substitution of Eq. (5) into Eq. (4) will lead to a field-dependent potential energy evaluated at the equilibrium geometry, which will include the effect of the relaxation of the nuclei,

$$V_{\text{eq}}(F) = a_{00} + a_{01}F + \left(a_{02} - \frac{a_{11}^2}{4a_{20}} \right) F^2 + \left[a_{03} - a_{12} \frac{a_{11}}{2a_{20}} + a_{21} \left(\frac{a_{11}}{2a_{20}} \right)^2 - a_{30} \left(\frac{a_{11}}{2a_{20}} \right)^3 \right] F^3 + \dots \quad (7)$$

Comparison of this equation and the Taylor series [Eq. (1)] and subtraction of the purely electronic contributions leads to the definition of the nuclear relaxation contributions to the dipole moment (μ_{nr}), polarizability (α_{nr}), first hyperpolarizability (β_{nr}), etc. This definition of the nuclear relaxation contributions to the molecular properties shows their additive character. At the equilibrium geometry and for the zero-field case, the P_{nr} contributions to the electrical properties are given by

$$\mu_{\text{nr}} = 0, \quad (8a)$$

$$\alpha_{\text{nr}} = \frac{a_{11}^2}{2a_{20}} = a_{11}Q_{\text{nr}}^*, \quad (8b)$$

$$\beta_{\text{nr}} = 3 \left(\frac{a_{12}a_{11}}{a_{20}} - \frac{a_{21}a_{11}^2}{2a_{20}^2} + \frac{a_{30}a_{11}^3}{4a_{20}^3} \right) = 6 \left[a_{12}Q_{\text{nr}}^* - a_{21}(Q_{\text{nr}}^*)^2 + a_{30}(Q_{\text{nr}}^*)^3 \right]. \quad (8c)$$

As Castiglioni *et al.*⁵⁰ pointed out recently, the nuclear relaxation contributions to the electrical properties are due to the change of the equilibrium geometry induced by the field. In agreement with the recent work of Castiglioni *et al.*,⁵⁰ the harmonic part of these nuclear contributions is a function of two variables, the zeroth-order nuclear relaxation Q_{nr}^* , and the derivative of the purely electrical property of the previous order in the field with respect to the coordinate (the a_{1m-1} coefficient of the power series). As it can be seen, μ_{nr} and α_{nr} are only function of harmonic terms. This is the origin of the zero value for μ_{nr} , at the equilibrium geometry in absence of a field ($a_{10} = 0$). The anharmonic part of the β_{nr} is a function of the anharmonic coefficients of the power series expansion of the potential energy and the zeroth-order nuclear relaxation. A similar result has been obtained previously by perturbation theory.^{17,52} The nuclear relaxation contribution to the polarizability and to the first and second hyperpolarizabilities have been shown to be important.^{8-10,14,50} Dykstra *et al.*,²⁵ Pandrey and Santry,⁴⁹ Rinaldi *et al.*,⁵¹ Bishop and Kirtman,⁵² Champagne *et al.*,⁵³ and Bartlett *et al.*⁵⁴ reach the same conclusion to what they called vibrational contribution to the molecular properties. This amount was essentially due to the induced change of the equilibrium geometry. The P_{nr} contribution is originated by the nuclei displacement from the zero-field equilibrium geometry, induced by the applied field. In this work, we only have considered uniform fields, but a similar contribution should be obtained for time-oscillating fields. For these fields, the P_{nr} contribution could be easily coupled with the P_{vib} contribution, because both effects nuclear relaxation and vibrational motion are time-dependent, but at different frequencies. The

nuclear relaxation frequency is given by the applied field, and the vibrational motion is given by the vibrational frequencies.

To obtain the vibrational contribution of the molecular properties, derivation of the vibrational energy with respect to the field strength to the corresponding order must be done. In the harmonic model for the vibrational energy, and assuming the zero-point energy as the total vibrational energy (no temperature effect is considered), the P_{vib} contributions in atomic units are given by

$$\mu_{\text{vib}} \equiv \mu_{\text{ZPE}} = -\frac{1}{2} \left(\frac{d\omega}{dF} \right)_{Q_e, F=0} = -\frac{1}{4(mk)^{1/2}} \left(\frac{dk}{dF} \right), \quad (9a)$$

$$\alpha_{\text{vib}} \equiv \alpha_{\text{ZPE}} = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^2\omega}{dF^2} \right)_{Q_e, F=0} \\ = -\frac{1}{4(mk)^{1/2}} \left[\left(\frac{d^2k}{dF^2} \right) - \frac{1}{2k} \left(\frac{dk}{dF} \right)^2 \right], \quad (9b)$$

$$\beta_{\text{vib}} \equiv \beta_{\text{ZPE}} = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^3\omega}{dF^3} \right)_{Q_e, F=0} \\ = -\frac{1}{4(mk)^{1/2}} \left[\left(\frac{d^3k}{dF^3} \right) - \frac{3}{2k} \left(\frac{d^2k}{dF^2} \right) \left(\frac{dk}{dF} \right) + \frac{3}{(2k)^2} \left(\frac{dk}{dF} \right)^3 \right], \quad (9c)$$

where m is the reduced mass, k is the quadratic force constant, and $\omega = 2\pi\nu$, where ν is the vibrational frequency. All such derivatives of the force constant are evaluated at the equilibrium geometry and at zero-field strength. The field-dependent force constant is obtained by double differentiation of the power series [Eq. (4)] with respect to the nuclear displacements,

$$k_{\text{eq}}(F) = 2a_{20} + 6a_{30}Q_{\text{eq}} + 2a_{21}F + 2a_{22}F^2 + 2a_{23}F^3. \quad (10)$$

At this point, differentiation of the field dependent force constant with respect to the field strength should be done. Final expressions for the vibrational contributions are given by

$$\mu_{\text{vib}} = -\frac{1}{4(mk)^{1/2}} \left(2a_{21} - 3a_{30} \frac{a_{11}}{a_{20}} \right), \quad (11a)$$

$$\alpha_{\text{vib}} = -\frac{1}{4(mk)^{1/2}} \left[4a_{22} - \frac{a_{21}^2}{a_{20}} - 6a_{30} \left(\frac{a_{12}}{a_{20}} - \frac{a_{21}a_{11}}{2a_{20}^2} + \frac{3a_{30}a_{11}^2}{8a_{20}^3} \right) \right], \quad (11b)$$

$$\beta_{\text{vib}} = -\frac{1}{4(mk)^{1/2}} \left[12a_{23} - 6 \frac{a_{22}a_{21}}{a_{20}} + \frac{3a_{21}^3}{2a_{20}^2} - 9a_{30} \left(\frac{2a_{13}}{a_{20}} - \frac{a_{22}a_{11} + a_{21}a_{12}}{a_{20}^2} + 3 \frac{a_{21}^2a_{11} + 2a_{30}a_{11}a_{12}}{4a_{20}^3} - 9 \frac{a_{30}a_{21}a_{11}^2}{8a_{20}^4} + 9 \frac{a_{30}^2a_{11}^3}{16a_{20}^5} \right) \right]. \quad (11c)$$

From Eq. (11), the vibrational contributions of the molecular properties are function of derivatives of the force constant with respect to the field strength (a_{21} , a_{22} , and a_{23} coefficients of the power series expansion). In the double harmonic model of the power series expansion of the potential energy, these coefficients are not included. In consequence, the vibrational contributions to the electrical properties have a null value. Only when the anharmonic terms (a_{30} and a_{2m} coefficients) are included in the power series expansion of the potential energy, the vibrational contributions to the μ , α , and β are obtained. Simultaneously, the mechanical anharmonicity is coupled with derivatives of the electrical properties (a_{1m} and a_{2m} terms). This point has been previously observed for the α_{vib} contribution for Cohen *et al.*¹² and Bishop *et al.*⁵²

Inclusion of the higher order anharmonic terms in the power series expansion leads to more complex expressions of the P_{vib} contribution to the molecular properties (see the Appendix). While μ_{vib} is still unchanged, both α_{vib} and β_{vib} are corrected by the second-order anharmonic terms a_{40} , a_{31} , a_{32} .

The experimental values of VSE and VIE given by the Stark tuning rate $\delta_{\nu E}$ and the infrared cross section δ_{SE} , respectively, can also be expressed in terms of the coefficients of the power series. From their definitions and using atomic units, we have

$$\delta_{\nu E} = \left(\frac{d\nu}{dF} \right)_{Q_e, F=0} = \frac{1}{4\pi(mk)^{1/2}} (2a_{21} - 6a_{30}Q_{\text{eq}}^*) \quad (12a)$$

and

$$\delta_{SE} = \left(\frac{d \ln I}{dF} \right)_{Q_e, F=0} \\ = \frac{2}{q_0} \left(\frac{dq}{dF} \right)_{Q_e, F=0} = 2 \left(\frac{2a_{12}}{a_{11}} - \frac{a_{21}}{a_{20}} \right), \quad (12b)$$

where m is the reduced mass and q is the derivative of the field-dependent dipole moment with respect to the coordinate displacement. Finally, dq/dF is the second derivative of the field-dependent dipole moment with respect to both nuclear displacement and field strength. Both q and dq/dF are evaluated at the equilibrium geometry for the zero-field case.

From Eqs. (11a) and (12a), one can see that μ_{vib} is directly related to the Stark tuning rate. In fact, the ratio between the vibrational contribution and the Stark tuning rate is

TABLE I. Equilibrium bond length (in Å) of the CO molecule at the different levels of theory. The experimental value is 1.128 Å (Ref. 28).

r_e (Å)	3-21G	6-31+G	6-31G(<i>d</i>)	6-31+G(<i>d</i>)	6-311+G(3 <i>df</i>)
RHF	1.1289	1.1295	1.1138	1.1133	1.1026
MP2	1.1712	1.1760	1.1502	1.1504	1.1334
MP4	1.1872	1.1939	1.1580	1.1584	1.1406
CISD	1.1535	1.1565	1.1357	1.1352	1.1173
QCISD	1.1628	1.1672	1.1446	1.1443	1.1264

a constant factor. The vibrational contribution of the polarizability can be obtained from what we called in a previous work,⁹ the second order Stark tuning rate. In the same sense, the third and fourth order Stark tuning rates will give the vibrational contributions to the first and second hyperpolarizabilities. The Stark tuning rate is a well known experimental data for some molecules, but only first order Stark tuning rates have been reported until now.¹³⁻¹⁶

At this point, it is important to remark that the P_{nr} and P_{vib} contributions to the molecular electrical properties cannot be directly compared with the vibrational contributions arising from perturbation theory methods. This classical notation gives also two different terms for the vibrational contributions. One of them, which is closer to the vibrational term, can be extracted from the zero point vibrational average over the property (ZPVA). The second, known as purely vibrational, is related to the nuclear relaxation term. However, the sum of these terms must have the same value for the two methods. The analysis of the molecular electrical properties presented in this work and the perturbative treatment are compared in detail in Ref. 17.

III. RESULTS AND DISCUSSION

In this section the molecular properties and their derivatives computed at different levels of theory are presented and compared with available numerical Hartree-Fock^{18,19} results and experimental data.²⁸⁻³⁸ First, we focus on the equilibrium bond length and the molecular properties calculated; second, we present the molecular properties derivatives obtained; third, calculation of the nuclear relaxation and vibrational contributions of the electrical properties, first order Stark tuning rate, and infrared cross section are presented; finally, a general discussion is given.

In the present study, all the magnitudes presented have been computed at the equilibrium bond length of the CO molecule at each level of theory used. Unless it is specially specified, the numerical values of these magnitudes for the carbon monoxide are given in atomic units.

In Table I, the calculated bond length of the CO molecule is presented. With respect to the experimental bond length, the HF level tends to underestimate its value when polarization functions are included in the basis sets. This behavior shows a clear cancellation of errors for the 3-21G and 6-31+G basis sets. Inclusion of the correlation energy tends to give larger values than the experimental bond length, except if a high level of theory and a large basis set is used. Inclusion of triples excitation at the QCISD(T)/6-31

TABLE II. Quadratic force constant [$k=(\partial^2 E/\partial r^2)=2a_{20}$] of the CO molecule at the different levels of theory. Experimental values are 19.0168 mdyne/Å=1.2216 a.u. (Ref. 28) and 18.55 mdyne/Å=1.1915 a.u. (Ref. 29). (b) Cubic force constant [$f=(\partial^3 E/\partial r^3)=6a_{30}$] of the CO molecule at the different levels of theory.

	3-21G	6-31+G	6-31G(<i>d</i>)	6-31+G(<i>d</i>)	6-311+G(3 <i>df</i>)
(a) $\partial^2 E/\partial r^2$					
RHF	1.391	1.354	1.544	1.535	1.543
MP2	0.979	0.950	1.171	1.158	1.186
MP4	0.756	0.710	0.962	1.036	1.073
CISD	1.160	1.131	1.344	1.339	1.369
QCISD	1.057	1.002	1.228	1.207	1.262
(b) $\partial^3 E/\partial r^3$					
RHF	-5.18	-5.14	-5.44	-5.74	-5.85
MP2	-3.80	-3.64	-4.22	-4.53	-4.54
MP4	-3.71	-3.94	-5.56	-4.54	-4.31
CISD	-4.07	-4.21	-4.72	-4.79	-4.95
QCISD	-3.82	-3.95	-4.38	-4.53	-4.74

+G(*d*) and QCISD(T)/6-311+G(3*df*) levels of theory gave bond length of 1.1480 and 1.1310 Å, respectively. Except for the HF/3-21G value, only the use of a very flexible basis set like 6-311+G(3*df*) and accurate inclusion of the correlation energy allows one to reproduce the experimental bond length (relative error lesser than a 1%). The dependence of the equilibrium bond length of the CO molecule with the level of theory used will affect the theoretical determination of the electrical properties. MP4 predicts poor bond lengths considering that both triples and quadruples excitations are included in this wave function.

The quadratic and cubic force constants of the CO molecule are presented in Tables II(a) and II(b), respectively. With respect to the average of the experimental harmonic force constants (1.217 a.u.) the SCF values are clearly overestimated, and inclusion of the correlation energy tend to decrease the calculated force constant. For the polarized basis sets, while the MP2 and MP4 values are clearly underestimated, the CISD values are still overestimated and the calculated QCISD force constant are also overestimated except for the 6-31+G(*d*) basis set. The best calculated values are the QCISD with the 6-31G(*d*) and 6-31+G(*d*) basis sets, that show relative errors lesser than 1% with respect to the averaged experimental value. On the other hand, the cubic force constant, at least for the correlated levels and the two larger basis sets, shows relative errors smaller than 5% with respect to the QCISD/6-311+G(3*df*) value. In general, these errors are smaller than those obtained for the quadratic force constant.

Tables III(a), III(b), and III(c) present the values calculated of the purely electronic component of the electrical properties. As it is well known, the dipole moment of the CO molecule is a very sensitive property due to its small absolute value. Direct comparison between the SCF dipole moment presented in Table III(a) and the numerical HF (HF/num) value cannot be done because the numerical μ has been computed at the experimental bond length. At the experimental geometry, the calculated HF/6-31G(*d*), HF/6-31+G(*d*), and HF/6-311+G(3*df*) values of the dipole mo-

TABLE III. (a) Electronic component of the dipole moment [$\mu_{el} = -(\partial E/\partial F) = -a_{01}$] of the CO molecule at the different levels of theory. The numerical Hartree-Fock value is -0.10426 (Refs. 18, 19). Experimental values are 0.048 a.u. (Ref. 30) and 0.044 a.u. (Ref. 31). A positive dipole moment means the polarity C^+O^- . For the dipole moment, 1 a.u. = 8.47836×10^{30} C m = 2.54175 D. (b) Electronic component of the polarizability [$\alpha_{el} = -(\partial^2 E/\partial F^2) = -2a_{02}$] of the CO molecule at the different levels of theory. The numerical Hartree-Fock value is 14.45 (Refs. 18 and 19). The experimental value is 17.55 a.u. (Ref. 31). For the polarizability, 1 a.u. = 1.64878×10^{-41} C² m² J⁻¹. (c) Electronic component of the first hyperpolarizability [$\beta_{el} = -(\partial^3 E/\partial F^3) = -6a_{03}$] of the CO molecule at the different levels of theory. The numerical Hartree-Fock value is 31.32 (Refs. 18 and 19). For the first hyperpolarizability, 1 a.u. = 3.20636×10^{-53} C³ m³ J⁻².

	3-21G	6-31+G	6-31G+(d)	6-31+G(d)	6-311+G(3df)
(a) μ_{el}					
RHF	-0.1562	-0.2081	-0.1035	-0.0972	-0.0574
MP2	0.1204	0.0688	0.0791	0.0767	0.1046
MP4	0.0501	-0.0077	0.0348	0.0366	0.0771
CISD	-0.0104	-0.0746	-0.0183	-0.0160	0.0235
QCISD	0.0020	-0.0542	-0.0045	-0.0035	0.0364
(b) α_{el}					
RHF	11.17	14.17	11.99	14.10	14.05
MP2	12.32	17.41	13.24	16.14	15.73
MP4	11.96	17.11	13.11	16.04	15.73
CISD	11.15	16.49	12.72	15.28	14.84
QCISD	12.03	17.04	12.98	15.75	15.32
(c) β_{el}					
RHF	15.67	37.10	19.43	33.53	29.67
MP2	5.57	30.89	13.95	31.00	27.18
CISD	9.23	33.95	16.14	31.38	26.94
QCISD	7.51	33.90	14.74	31.08	27.18

ment are -0.1304 , -0.1269 , and -0.1063 a.u., respectively. These results clearly show two facts. First, very flexible basis sets must be used to reproduce the numerical SCF dipole moment, and second the experimental bond length only can be reproduced if an accurate introduction of the correlation energy is done. Then, when correlation energy is included, both the equilibrium bond length and the calculated μ_{el} are getting close to the experimental values. The QCISD/6-311+G(3df) dipole moment, presented in Table III(a), underestimates the dipole moment by 20%. When the triples excitations are included at the QCISD(T)/6-311+G(3df) level, the μ_{el} is 0.0495 a.u., which represents an overestimation from the experimental value. Clearly, contributions different from the purely electronic one must be considered to reproduce the experimental value of the total dipole moment.

For the polarizability and due to its higher absolute value, the agreement between the calculated values and the experimental data is much better. Comparison between the HF/num and the HF/6-311+G(3df) polarizability gave a 3% underestimation of the MO-LCAO value, which can be due to the different bond length used in the calculations. Therefore, at the correlated levels a better agreement between the calculated and the experimental α should be expected. Inclusion of the triples excitations at the QCISD(T)/6-311+G(3df) level gave 15.55 a.u. This value underestimates the experimental data by 11%. Consequently, other

TABLE IV. (a) First derivative of the dipole moment with respect to the bond length [$(\partial\mu/\partial r) = -a_{11}$] of the CO molecule at the different levels of theory. The experimental value is -3.22×10^{-10} esu = 0.670 a.u. (Refs. 33-35). (b) First derivative of the polarizability with respect to the bond length [$(\partial\alpha/\partial r) = -2a_{12}$] of the CO molecule at the different levels of theory. The experimental value is $(2.98 \pm 0.38) \times 10^{-16}$ cm² = (10.6 ± 1.4) a.u. (Refs. 36 and 37). (c) First derivative of the first hyperpolarizability with respect to the bond length [$(\partial\beta/\partial r) = -6a_{13}$] of the CO molecule at the different levels of theory.

	3-21G	6-31+G	6-31G(d)	6-31+G(d)	6-311+G(3df)
(a) $\partial\mu/\partial r$					
RHF	-0.851	-1.072	-0.987	-1.059	-1.014
MP2	-0.218	-0.416	-0.425	-0.504	-0.501
MP4	-0.228	-0.347	-0.431	-0.489	-0.498
CISD	-0.577	-0.808	-0.727	-0.804	-0.788
QCISD	-0.496	-0.713	-0.644	-0.719	-0.711
(b) $\partial\alpha/\partial r$					
RHF	8.50	10.12	9.05	9.78	9.22
MP2	10.37	14.04	11.28	12.93	12.00
MP4	7.59	11.26	9.76	11.33	11.11
CISD	9.04	11.42	9.85	10.89	10.14
QCISD	8.86	11.51	9.91	11.14	10.49
(c) $\partial\beta/\partial r$					
RHF	20.07	15.54	27.35	16.37	10.65
MP2	-9.95	-17.15	5.59	-2.27	-2.29
CISD	4.03	-7.26	15.07	1.44	1.37
QCISD	-1.19	-16.57	8.14	-2.23	1.78

contributions different from the pure electronic are needed to reproduce the experimental value.

From the SCF data presented in Table III(c), it can be observed the dependence of the β with respect to the basis set and to the geometry used. For the 6-31+G(d) and 6-311+G(3df) basis sets, all the correlated levels predict values of β that agree (less than a 10% error) with the experimental data³² ($\beta_{ESHG} = 30.2 \pm 3.2$ a.u.) showing the need to include both diffuse and polarization functions in the theoretical calculations of this nonlinear optical property. In a recent review, Shelton and Rice¹ have established the third harmonic generation (THG) and the static electric field induced second harmonic generation (ESHG) as the preferred experimental techniques to determine the electronic contribution to the hyperpolarizability.

In Tables IV(a), IV(b), and IV(c), the first derivatives of μ_{el} , α_{el} , and β_{el} with respect to the normal coordinate are presented. Contrary to the evaluation of the dipole moment, the calculated values of the dipole moment derivative have the correct sign²⁸ for the different levels of theory used in the present work. While the SCF values overestimated this derivative by more than 50% with the basis sets including polarization functions, the MP2 and MP4 levels underestimate the dipole moment derivative by more than 20%. Like the SCF levels, the CISD and QCISD levels overestimate their predicted dipole moment derivative, but the relative error is reduced to 6.1%, when the 6-311+G(3df) basis set is used. However, due to cancellation error the QCISD/6-31G(d) level reproduces, with an error lesser than 5%, the experimental value of the dipole moment derivative.

The values of the $\partial\beta/\partial Q$ presented in Table IV(b) have

TABLE V. (a) Second derivative of the dipole moment with respect to the bond length [$(\partial^2 \mu / \partial r^2) = -2a_{21}$] of the CO molecule at the different levels of theory. The experimental value is $(0.29 \pm 0.10) \times 10^{-2}$ esu/cm² = (0.032 ± 0.011) a.u. (Refs. 33–35). (b) Second derivative of the polarizability with respect to the bond length [$(\partial^2 \alpha / \partial r^2) = -4a_{22}$] of the CO molecule at the different levels of theory. (c) Second derivative of the first hyperpolarizability with respect to the bond length [$(\partial^2 \beta / \partial r^2) = -12a_{23}$] of the CO molecule at the different levels of theory.

	3-21G	6-31+G	6-31G(d)	6-31+G(d)	6-311+G (3df)
(a) $\partial^2 \mu / \partial r^2$					
RHF	-0.162	0.162	-0.128	-0.391	-0.100
MP2	1.470	0.524	0.292	0.684	0.392
MP4	1.351	1.508	0.982	0.960	0.744
CISD	0.198	-0.093	0.004	-0.111	-0.198
QCISD	0.342	0.120	0.190	0.099	-0.010
(b) $\partial^2 \alpha / \partial r^2$					
RHF	4.08	6.48	5.73	7.88	7.59
MP2	8.81	15.27	8.86	12.20	13.62
MP4	-0.76	8.30	1.69	-1.47	7.33
CISD	4.82	7.06	6.22	7.57	7.76
QCISD	2.77	4.62	4.76	6.19	6.80
(c) $\partial^2 \beta / \partial r^2$					
RHF	-7.9	6.3	4.1	17.8	26.1
MP2	-35.7	-34.1	-81.8	-179.0	958.3
CISD	21.7	71.7	8.9	632.2	-194.5
QCISD	-29.7	27.8	-37.9	-1001.7	-341.7

the correct sign.²⁹ The different behavior of the dipole and polarizability first derivatives with respect to the level of theory can be due to the different sensitivity of the dipole moment and the polarizability to the change of the bond length. This effect can be observed experimentally in the different changes produce by the environment (spectra in solution) in the line intensities of the infrared and raman vibrational spectroscopy.²⁹ With respect to the experimental data, the calculated SCF values of $\partial \alpha / \partial Q$ are underestimated and the MP2 values are overestimated. The CISD and QCISD calculations give values that are into the margin of error of the experimental data, especially when the larger basis sets are used. The calculated values of the first derivative of the β with respect to the nuclear displacements presented in Table IV(c) show two different facts. First, the SCF values are clearly overestimated. Second, both correlation energy and very flexible basis sets must be used to obtain reliable values of the $\partial \beta / \partial Q$. It seems that the first derivative of the β probably has a small absolute value.

In Tables V(a), V(b), and V(c), second derivatives of the μ , α , and β with respect to the nuclear displacements are presented. The second derivative of the dipole moment with respect to the normal coordinate, like higher order derivatives of dipole moment, has been assumed to be small.³⁵ Except for some MP2 and MP4 calculated values, this is what Table V(a) shows. The HF, CISD or QCISD values are either positive or negative, but small in general. The best calculated value [QCISD/6-311+G(3df)] is three times larger than the experimental determination, showing that probably all the calculated $\partial^2 \mu / \partial Q^2$ suffer from numerical instabilities. For the α derivative, except the perturbative values, which are very large (MP2) or change even the sign

TABLE VI. (a) Zero order nuclear relaxation ($Q_{nr}^* = a_{11}/2a_{20}$) of the CO molecule at the different levels of theory. (b) Nuclear relaxation contribution to the polarizability ($\alpha_{nr} = a_{11}Q_{nr}^*$) of the CO molecule at the different levels of theory. (c) Nuclear relaxation contribution to the first hyperpolarizability [Eq. 8(c)] of the CO molecule at the different levels of theory.

	3-21G	6-31+G	6-31G(d)	6-31+G(d)	6-311+G (3df)
(a) Q_{nr}^*					
RHF	0.607	0.796	0.640	0.688	0.657
MP2	0.227	0.441	0.359	0.436	0.423
MP4	0.302	0.488	0.448	0.472	0.464
CISD	0.463	0.715	0.541	0.605	0.575
QCISD	0.470	0.711	0.524	0.596	0.563
(b) α_{nr}					
RHF	0.52	0.85	0.63	0.73	0.67
MP2	0.05	0.18	0.15	0.22	0.21
MP4	0.07	0.17	0.19	0.23	0.23
CISD	0.25	0.58	0.39	0.49	0.45
QCISD	0.23	0.51	0.34	0.43	0.40
(c) β_{nr}					
RHF	-16.80	-26.47	-18.97	-22.64	-19.67
MP2	-6.78	-18.56	-12.24	-16.90	-15.36
MP4	-6.62	-15.89	-13.02	-15.89	-15.41
CISD	-12.83	-26.17	-16.72	-20.95	-18.64
QCISD	-12.65	-25.82	-16.08	-20.77	-18.58

from one basis set to another (MP4), the HF, CISD values are overestimated with respect to the QCISD ones. In particular, the most favorable cases [HF/6-311+G(3df) and CISD/6-311+G(3df)] show relative errors of 11.6% and 14.1% with respect to the QCISD/6-311+G(3df), respectively. The calculated values of the second derivatives of the β show even more erratic behavior than the second derivative of the polarizability. This behavior can be due to numerical instabilities of the calculated $\partial^2 \beta / \partial Q^2$. Then, to obtain accurate values of these derivatives analytical derivatives of the electrical properties are needed.

Table VI(a) presents the zeroth-order nuclear relaxation term defined in Eq. (6a). From the experimental values of the dipole moment derivative^{33–35} and the harmonic force constant,^{28,29} the experimental estimate of the zeroth-order nuclear relaxation is (0.555 ± 0.007) a.u. The predicted zeroth-order nuclear relaxation value at the QCISD/6-311+G(3df) differs by less than 2% from the experimental value. This great agreement that could be fortuitous could also be due to the consistency in the errors observed for the dipole moment derivative and the quadratic force constant at this level of theory with respect to the experimental values. In general, the CISD and QCISD calculations using basis sets including polarization functions predict the Q_{nr}^* with less than a 10% error with respect to the experimental one. While the SCF tends to overestimate the zeroth-order nuclear relaxation, the MP2 and MP4 levels underestimate it, essentially because of the error in the dipole moment derivative. In the previous section we assessed that the zeroth-order nuclear relaxation term [Eq. 6(b)] represents the major contribution to the total nuclear relaxation. For instance, for a field strength of 0.01 a.u. the Q_{nr}^* term computed at the SCF, CISD, and QCISD levels gave more than 90% of the total nuclear relaxation. At the MP2 and MP4 levels, the zeroth-

TABLE VII. (a) Vibrational contribution to the dipole moment [Eq. (11a)] of the CO molecule at the different levels of theory. (b) Vibrational contribution to the polarizability [Eq. (11b)] of the CO molecule at the different levels of theory. (c) Vibrational contribution to the first hyperpolarizability [Eq. (11c)] of the CO molecule at the different levels of theory.

	3-21G	6-31+G	6-31G(d)	6-31+G(d)	6-311+G (3df)
(a) μ_{vib}					
RHF	-0.0062	-0.0076	-0.0065	-0.0078	-0.0071
MP2	0.0014	-0.0025	-0.0025	-0.0027	-0.0031
MP4	0.0006	-0.0011	-0.0034	-0.0026	-0.0027
CISD	-0.0035	-0.0065	-0.0049	-0.0058	-0.0059
QCISD	-0.0032	-0.0060	-0.0043	-0.0053	-0.0053
(b) α_{vib}					
RHF	0.07	0.08	0.07	0.08	0.07
MP2	0.11	0.16	0.10	0.13	0.12
MP4	0.09	0.18	0.13	0.10	0.11
CISD	0.07	0.10	0.08	0.09	0.08
QCISD	0.07	0.11	0.08	0.10	0.09
(c) β_{vib}					
RHF	-0.28	-0.29	-0.29	-0.27	-0.18
MP2	0.20	-0.30	-0.19	-0.44	1.86
CISD	$1.1 \cdot 10^{-3}$	-0.14	0.01	1.07	-0.52
QCISD	-0.13	-0.30	-0.11	-2.21	-2.56

order contribution represents more than 80% of the total nuclear relaxation. When only the first field-dependent term of the nuclear relaxation is added to the zeroth-order ($Q_{\text{nr}} = Q_{\text{nr}}^* + a_{12}F/2a_{20}$) more than the 98% of the total nuclear relaxation is obtained, showing that these harmonic terms are the most important ones of the total nuclear relaxation. For this reason, in the evaluation of the field-dependent force constant derivatives, only the harmonic terms of the Q_{nr} have been considered to obtain the vibrational contributions to the electrical properties.

Tables VI(b) and VI(c) present, respectively, the nuclear relaxation contributions to the polarizability and to the first hyperpolarizability. From the experimental values of the dipole moment derivative and the harmonic force constant, the experimental estimate of the α_{nr} is (0.372 ± 0.005) a.u. The predicted QCISD/6-311+G(3df) nuclear relaxation contribution to the polarizability is overestimated by 7.5% with respect to the experimental value. The SCF, MP2, and MP4 α_{nr} contribution reproduces, essentially, the behavior of the dipole moment derivative. The best estimated value of α_{nr} is obtained at the QCISD/6-311+G(3df) level. The calculated β_{nr} takes negative values that have the same order of magnitude than the electronic component, like Tables III(c) and VI(c) show. For instance at the QCISD/6-311+G(3df) level, the absolute value of the β_{nr} represents 68.4% of the β_{el} . This is a general behavior obtained at the different levels of theory considered. At the HF or MP2 with the 6-31G(d) basis set, the nuclear relaxation contribution has roughly the same absolute value than the electronic one. At the SCF level, the anharmonic terms represent, in average, 8% of the total β_{nr} . However, at the correlated levels these anharmonic terms represent less than 5% of the total value of β_{nr} . For instance, at the QCISD and MP2 using the 6-311+G(3df) basis set,

TABLE VIII. (a) First order Stark tuning rate [Eq. (12a)] of the CO molecule at the different levels of theory (in $10^7 \text{ cm}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$). The experimental value is $(5.09 \pm 1.00) \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$ (Ref. 14). (b) Infrared cross section changes [Eq. (12b)] of the CO molecule at the different levels of theory (in $10^9 \text{ cm}^2/\text{V}$). The experimental value is $(-5.5 \pm 5.8) \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}$ (Ref. 14).

	3-21G	6-31+G	6-31G(d)	6-31+G(d)	6-311+G (3df)
(a) $10^7 \cdot \delta_{\nu E}$					
RHF	5.32	6.47	5.55	6.69	6.06
MP2	-1.19	2.12	2.15	2.30	2.68
MP4	-0.54	0.94	2.93	2.22	2.31
CISD	2.99	5.56	4.20	4.98	4.97
QCISD	2.69	5.13	3.64	4.52	4.56
(b) $10^9 \cdot \delta_{SE}$					
RHF	-3.92	-3.62	-3.59	-3.69	-3.56
MP2	-17.85	-12.88	-10.22	-9.74	-9.17
MP4	-12.22	-11.79	-8.41	-8.40	-8.94
CISD	-6.47	-5.52	-5.26	-5.29	-5.05
QCISD	-6.81	-6.23	-5.91	-5.98	-5.74

the anharmonic terms represent the 4.6% and 0.9% of the total β_{nr} , respectively.

In Tables VII(a), VII(b), and VII(c) the vibrational contributions to the electrical properties are presented. Comparison between the μ_{el} and the μ_{vib} shows that the vibrational component is a meaningful component of the total value of the dipole moment. For instance, using the 6-311+G(3df) basis set and in absolute value, the μ_{vib} represents 11.7% of the μ_{el} , in average. As it is shown in the Appendix, higher order anharmonic corrections will not improve the vibrational contribution to the dipole moment. From Tables VII(b) and VII(c), the vibrational contributions to the α and β are less important than the nuclear relaxation one. But, both α_{vib} and β_{vib} must be considered to obtain accurate values of the total α and β . Specially the β_{vib} represents more than 10% of the nuclear relaxation contribution, at the QCISD/6-311+G(3df) level.

In Tables VIII(a) and VIII(b), the calculated Stark tuning rate and IR cross section changes are given. The calculated HF, CISD, and QCISD values of the $\delta_{\nu E}$ agree with the experimental determination. The MP2 and MP4 are quite different than the experimental $\delta_{\nu E}$. A similar fact can be observed in the theoretically predicted values of the δ_{SE} . While the CISD and QCISD values are in good agreement with the experimentally observed IR cross section change, the MP2 and MP4 values are larger. The origin of this behavior is also due to the large calculated a_{21} coefficient. The SCF estimated δ_{SE} is smaller than the experimental value because to the large calculated first derivative of the dipole moment [Table IV(a)].

At this point, a comparison between contributions to the molecular properties obtained in the present work and obtained using the finite field methodology⁸⁻¹⁰ to the previously reported data⁵ can be made. Data reported in Ref. 5 are obtained at the HF/DZP level. Then, the comparison must be done with respect to the HF/6-31G(d) values. At the HF/DZP level, the r_{eq} , the k , the μ_{el} and the $(\partial\mu/\partial Q)_{Q_{\text{eq}}, F=0}$ values are 1.117 Å, 1.525 a.u., -0.070 a.u., and -1.068 a.u.,

respectively. The larger difference between these values and the HF/6-31G(*d*) ones is obtained for the dipole moment. From these data, the Q_{nr}^* and the α_{nr} are, respectively, 0.700 and 0.748 a.u. The nuclear relaxation contributions to the dipole moment, polarizability and first hyperpolarizability obtained by the finite field method are -0.001 , 0.74 , and -22.17 a.u., respectively. The nonzero value of the μ_{nr} gave the numerical error of the finite field values. Vibrational contributions to the electrical properties obtained by the finite field method are -0.0077 , 0.06 , and 0.66 a.u., for the μ , α , and β , respectively. The finite field values are in the same order of magnitude than the values presented in this work. Except for the α_{vib} , the finite field values are slightly overestimated with respect to the P_{nr} and P_{vib} contributions calculated in this work. The origin of this overestimation can be due to the different basis set used. But, a systematic slight overestimation of the nuclear and the vibrational contributions to the molecular properties cannot be disregarded.

IV. CONCLUSIONS

The present study consists in a detailed interpretation of the nuclear relaxation and vibrational contributions to the dipole moment, polarizability and hyperpolarizability of a diatomic molecule. Carbon monoxide has been chosen as an example. The P_{nr} and P_{vib} contributions to the static molecular electrical properties, the δ_{vE} and the δ_{SE} have been interpreted in terms of the derivatives of the electronic components of the μ , α , and β . These derivatives have been evaluated at the equilibrium geometry and in the zero-field case. The calculated P_{el} , P_{nr} , P_{vib} , δ_{vE} , and δ_{SE} have also been compared with the available experimental data. Finally, the effect of the basis set and the correlation energy and the truncation in the power series expansion have been considered in the study of these molecular properties of the CO molecule.

With respect to the level of theory, we have found that both very flexible basis sets and correlation energy must be considered to accurately reproduce the experimental data, when they are available. In general and considering the low computational cost of the MP2 calculations, this level of theory allows to obtain reliable values of the different contributions (electronic, nuclear relaxation, and vibrational) to the total molecular electrical properties. For properties with small absolute value, an accurate inclusion of the triples excitations in the treatment of the correlation energy must be included. Analytical determination of the molecular electrical properties and their derivatives with respect to the nuclear displacements is preferred, especially when they have small absolute values.

Nuclear relaxation and vibrational contributions to the total dipole moment, polarizability, and first hyperpolarizability have been evaluated. The relative weight of these contributions to the total molecular electrical properties is increased with the order of the molecular property. In average and using the 6-311+G(3*df*) basis set for the different levels of theory used, these contributions represent 11.7%, 3.3%, and 69.7% of the electronic contribution of the μ , α , and β , respectively. It has been shown that the μ_{nr} has a zero

value for all the diatomic molecules. While the nuclear contribution is null for the dipole moment, for the polarizability and for the first hyperpolarizability represents 2.6% and 65.1% of the electronic contribution. The vibrational contribution of these static electrical properties represents 11.7%, 0.6%, and 4.7% of the electronic contributions. From these data, it can be concluded that all three contributions must be considered to theoretically reproduce the experimentally determined static electrical properties. In particular for the dipole moment of the CO molecule, the best predicted value of the total dipole moment obtained in this work is 0.044 a.u., considering the QCISD(T)/6-311+G(3*df*) electronic component, and the QCISD/6-311+G(3*df*) vibrational one. This value of the total dipole moment of the CO molecule agrees with available experimental data.^{30,31} Assuming for the μ_{vib} , the same relative error that it has been observed for the δ_{vE} , the theoretically predicted total dipole moment is 0.047 a.u. This value of the dipole moment is also in agreement with the experimentally determined value.^{30,31} A similar result is obtained using the μ_{el} values calculated by Scuseria *et al.*²⁰ at the CCSD(T) level of theory. Only considering both contributions μ_{el} and μ_{vib} the experimental dipole moment can be reproduced. For the polarizability, the same conclusion can be assumed. Only when the electronic, the nuclear relaxation, and the vibrational contributions are considered, the relative error of the theoretically calculated total polarizability (16.04 a.u.) is reduced to less than 10% with respect to the experimental value (17.55 a.u.).³¹ Better estimations of the theoretical values could be obtained by analytical evaluation of the electronic component derivatives of the electrical properties. Actually, the methodology presented in Sec. II B is being extended to polyatomic molecules.

The first order anharmonic terms have been considered in the calculated contributions to the electrical properties and in the Stark tuning rate and IR cross section changes by including these terms in the power series expansion of the potential energy. The first order mechanical anharmonic coefficient a_{30} has been showed to be the most important correction to the harmonic model. This is due to the coupling of this term with derivatives of the dipole moment, polarizability, and hyperpolarizability (a_{11} , a_{12} , and a_{13}).

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the computing center of the "Universitat de Girona" for the cpu. This work has been funded through the DGICYT project No. PB92-0333. One of us (J.L.A.) thanks the "Ministerio de Educación y Ciencia" for financial support. We also like to thank Benoit Champagne for sharing results prior to publication.

APPENDIX

Inclusion of the second order anharmonic corrections in the power series expansion of the potential energy must be done including the a_{40} and a_{3m} terms. Under these conditions, the potential energy expansion is given by

$$\begin{aligned}
 V(Q, F) = & a_{00} + a_{10}Q + a_{20}Q^2 + a_{30}Q^3 + a_{40}Q^4 \\
 & + (a_{01} + a_{11}Q + a_{21}Q^2 + a_{31}Q^3)F \\
 & + (a_{02} + a_{12}Q + a_{22}Q^2 + a_{32}Q^3)F^2 \\
 & + (a_{03} + a_{13}Q + a_{23}Q^2 + a_{33}Q^3)F^3 + \dots \quad (\text{A1})
 \end{aligned}$$

Following Sec. II B, it can be easily shown that the nuclear relaxation contributions of these electrical properties are unchanged by the inclusion of the second anharmonic terms in the power series expansion of the potential energy. Only nuclear relaxation of the second hyperpolarizability (γ_{nr}) will be corrected by the second order anharmonic terms.

Here, the field dependent force constant is given by

$$\begin{aligned}
 k_{\text{eq}}(F) = & 2a_{20} + 6a_{30}Q + 12a_{40}Q^2 \\
 & + (2a_{21} + 6a_{31}Q)F \\
 & + (2a_{22} + 6a_{32}Q)F^2 \\
 & + (2a_{23} + 6a_{33}Q)F^3 + \dots \quad (\text{A2})
 \end{aligned}$$

and then, the vibrational contributions to the molecular properties are

$$\mu_{\text{vib}} = -\frac{1}{4(mk)^{1/2}} \left(2a_{21} - 3a_{30} \frac{a_{11}}{a_{20}} \right), \quad (\text{A3})$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{vib}} = & -\frac{1}{4(mk)^{1/2}} \left[4a_{22} - \frac{a_{21}^2}{a_{20}} - 6a_{30} \left(\frac{a_{12}}{a_{20}} - \frac{a_{21}a_{11}}{2a_{20}^2} \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{3a_{30}a_{11}^2}{8a_{20}^3} \right) + 6a_{40} \frac{a_{11}^2}{a_{20}^2} - 6a_{31} \frac{a_{11}}{a_{20}} \right], \quad (\text{A4})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \beta_{\text{vib}} = & -\frac{1}{4(mk)^{1/2}} \left[12a_{23} - 6 \frac{a_{22}a_{21}}{a_{20}} + \frac{3a_{21}^3}{2a_{20}^2} \right. \\
 & - 9a_{30} \left(\frac{2a_{13}}{a_{20}} - \frac{a_{22}a_{11} + a_{21}a_{12}}{a_{20}^2} \right. \\
 & \left. \left. + 3 \frac{a_{21}^2a_{11} + 2a_{30}a_{11}a_{12} + 2a_{31}a_{11}^2}{4a_{20}^3} \right. \right. \\
 & \left. \left. - 3 \frac{3a_{30}a_{21}a_{11}^2 + 4a_{40}a_{11}^3}{8a_{20}^4} + 9 \frac{a_{30}^2a_{11}^3}{16a_{20}^5} \right) \right. \\
 & \left. - 9a_{31} \left(2 \frac{a_{12}}{a_{20}} - \frac{a_{21}a_{11}}{a_{20}^2} \right) - 18a_{32} \frac{a_{11}}{a_{20}} \right. \\
 & \left. + 9a_{40} \left(4 \frac{a_{11}a_{12}}{a_{20}^2} - \frac{a_{21}a_{11}^2}{a_{20}^3} \right) \right], \quad (\text{A5})
 \end{aligned}$$

As it has been previously mentioned, the inclusion of the anharmonic corrections does not modify the vibrational contribution to the dipole moment, and in consequence, the Stark tuning rate is also not improved by the second order anharmonic corrections. The vibrational contribution to the polarizability is slightly modified with respect to Eq. (11b), and only two extra terms couple with the a_{40} and a_{31} terms are included. The most important effect of the anharmonic corrections is obtained in the first hyperpolarizability. For this nonlinear optical property, inclusion of the power series

coefficients a_{31} , a_{32} , and a_{40} lead to more complete expression of the β_{vib} . The vibrational contributions to higher order nonlinear optical properties will be even more sensitive to the anharmonic terms. From the vibrational contributions obtained in this Appendix, the second order anharmonic corrections a_{40} , a_{31} , and a_{32} are coupled with first order anharmonic terms (a_{30} and a_{21}) and with the nuclear relaxation terms (a_{11}/a_{20} and a_{12}/a_{20}).

- ¹D. P. Shelton and J. E. Rice, *Chem. Rev.* **94**, 3 (1994).
- ²D. R. Kanis, M. A. Ratner, and T. J. Marks, *Chem. Rev.* **94**, 195 (1994).
- ³J. L. Brédas, *Science* **263**, 487 (1994).
- ⁴M. Duran, J. L. Andrés, A. Lledós, and J. Bertrán, *J. Chem. Phys.* **90**, 328 (1989).
- ⁵J. L. Andrés, A. Lledós, M. Duran, and J. Bertrán, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 82 (1989).
- ⁶J. L. Andrés, M. Duran, A. Lledós, and J. Bertrán, *Chem. Phys.* **151**, 37 (1991).
- ⁷J. L. Andrés, J. Martí, M. Duran, A. Lledós, and J. Bertrán, *J. Chem. Phys.* **95**, 3521 (1991).
- ⁸J. Martí, J. L. Andrés, J. Bertrán, and M. Duran, *Mol. Phys.* **80**, 625 (1993).
- ⁹J. L. Andrés, J. Bertrán, M. Duran, and J. Martí, *J. Phys. Chem.* **98**, 2803 (1994).
- ¹⁰J. L. Andrés, J. Bertrán, M. Duran, and J. Martí, *Int. J. Quantum Chem.* **52**, 9 (1994).
- ¹¹G. Alagona, R. Camini, C. Ghio, and J. Tomasi, *Theor. Chim. Acta* **85**, 167 (1993).
- ¹²M. J. Cohen, A. Willets, R. D. Amos, and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **100**, 4467 (1994).
- ¹³D. K. Lambert and R. G. Tobin, *Surf. Sci.* **232**, 149 (1990).
- ¹⁴D. K. Lambert, *J. Chem. Phys.* **94**, 6237 (1991).
- ¹⁵J. S. Luo, R. G. Tobin, D. K. Lambert, G. B. Fisher, and C. L. DiMaggio, *J. Chem. Phys.* **99**, 1347 (1993).
- ¹⁶J. S. Luo, R. G. Tobin, and D. K. Lambert, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 445 (1993).
- ¹⁷J. Martí and D. M. Bishop, *J. Chem. Phys.* **99**, 3860 (1993).
- ¹⁸D. Sundholm, P. Pyykkö, and L. Laaksonen, *Mol. Phys.* **56**, 1411 (1985).
- ¹⁹L. Laaksonen, P. Pyykkö, and D. Sundholm, *Comput. Phys. Rep.* **4**, 313 (1986).
- ²⁰G. E. Scuseria, M. D. Miller, F. Jensen, and J. Geertsen, *J. Chem. Phys.* **94**, 6660 (1991).
- ²¹L. A. Barnes, B. Liu, and R. Lindh, *J. Chem. Phys.* **98**, 3972 (1993).
- ²²M. Ernzerhot, C. M. Marian, and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 59 (1993).
- ²³C. W. Bauschlicher, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **118**, 307 (1985).
- ²⁴K. K. Sunil and K. D. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 377 (1988).
- ²⁵C. E. Dyskstra, S.-Y. Liu, and D. J. Malik, *Adv. Chem. Phys.* **75**, 37 (1989).
- ²⁶V. Kellö, J. Noga, G. H. F. Dierksen, and A. Sadlej, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 387 (1988).
- ²⁷H. J. Werner and W. Meyer, *Mol. Phys.* **31**, 855 (1976).
- ²⁸K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- ²⁹J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1992).
- ³⁰J. S. Muentzer, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 490 (1975).
- ³¹E. A. Mason and E. W. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases* (Wiley-Interscience, New York, 1988).
- ³²J. F. Ward and C. K. Miller, *Phys. Rev. A* **19**, 826 (1979).
- ³³C. Chackerian, Jr. and R. H. Tipping, *J. Mol. Spectrosc.* **99**, 431 (1983).
- ³⁴J. P. Bouanich, N. Van-Thanh, and I. Rossi, *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer* **30**, 9 (1983).
- ³⁵B. Rosenblum, A. H. Nethcott, Jr., and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **109**, 400 (1958).
- ³⁶T. Yoshino and H. J. Bernstein, *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 213 (1958).
- ³⁷B. Fontal and T. G. Spiro, *Spectrochim. Acta A* **33**, 507 (1977).
- ³⁸R. Aroca, E. A. Robin, and T. A. Ford, *Spectrochim. Acta A* **33**, 499 (1977).
- ³⁹C. Moller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

- ⁴⁰R. Krishnan, M. J. Frisch, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 4244 (1980).
- ⁴¹J. A. Pople, R. Seeger, and R. Krishnan, *Int. J. Quantum. Chem. Symp.* **11**, 149 (1977).
- ⁴²J. A. Pople, M. Head-Gordon, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87**, 5968 (1987).
- ⁴³J. S. Binkley, J. A. Pople, and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).
- ⁴⁴W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- ⁴⁵T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, and P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **4**, 294 (1983).
- ⁴⁶M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **80**, 3265 (1984).
- ⁴⁷R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- ⁴⁸M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andrés, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. González, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, *GAUSSIAN 92*, Gaussian Inc., Pittsburgh, Pennsylvania, 1992.
- ⁴⁹P. K. K. Pandey and D. P. Santry, *J. Chem. Phys.* **73**, 2899 (1980).
- ⁵⁰C. Castiglioni, M. Gussoni, M. Del Zoppo, and G. Zerbi, *Solid State Commun.* **82**, 13 (1992).
- ⁵¹D. Rinaldi, M. F. Ruiz-López, M. T. C. Martins Costa, and J. L. Rivail, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 177 (1986).
- ⁵²D. M. Bishop and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **95**, 2646 (1991); **97**, 5255 (1992).
- ⁵³B. Champagne, E. A. Perpète, and J.-M. André, *J. Chem. Phys.* **101**, 10 796 (1994).
- ⁵⁴L. Adamowicz and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **84**, 4998 (1986); **86**, 7250 (1989).
- ⁵⁵E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra* (Dover, New York, 1980).

3.2 A Systematic and feasible method for computing nuclear contributions to electrical properties of polyatomic molecules.

Josep Maria Luis, Miquel Duran, and José Luis Andrés

J. Chem. Phys. **107**, 1501-1512 (1997)

A systematic and feasible method for computing nuclear contributions to electrical properties of polyatomic molecules

Josep M. Luis,^{a)} Miquel Duran, and José L. Andrés
*Institute of Computational Chemistry, Department of Chemistry, University of Girona,
17017 Girona (Catalonia), Spain*

(Received 25 November 1996; accepted 24 April 1997)

An analytic method to evaluate nuclear contributions to electrical properties of polyatomic molecules is presented. Such contributions control changes induced by an electric field on equilibrium geometry (nuclear relaxation contribution) and vibrational motion (vibrational contribution) of a molecular system. Expressions to compute the nuclear contributions have been derived from a power series expansion of the potential energy. These contributions to the electrical properties are given in terms of energy derivatives with respect to normal coordinates, electric field intensity or both. Only one calculation of such derivatives at the field-free equilibrium geometry is required. To show the useful efficiency of the analytical evaluation of electrical properties (the so-called AEEP method), results for calculations on water and pyridine at the SCF/TZ2P and the MP2/TZ2P levels of theory are reported. The results obtained are compared with previous theoretical calculations and with experimental values. © 1997 American Institute of Physics. [S0021-9606(97)02129-6]

I. INTRODUCTION

In the last years, there has been a growing interest for the nonlinear optical properties of polyatomic molecules.¹⁻¹² Such properties give the response of a molecule under the effect of an electromagnetic radiation. Addressing only the most important effect of the electric field component, the induced dipole moment μ can be expanded in a Taylor series,

$$\begin{aligned} \mu_a = & \mu_a^{(0)} + \sum_b^{x,y,z} \alpha_{ab} F_b + \frac{1}{2!} \sum_{b,c}^{x,y,z} \beta_{abc} F_b F_c \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{b,c,d}^{x,y,z} \gamma_{abcd} F_b F_c F_d + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

where the linear response is provided by the polarizability α , and the nonlinear terms are the first and second hyperpolarizabilities β and γ , respectively. Dynamic properties are defined for time-oscillating fields and the static limit is achieved at the limiting case ($\omega \rightarrow 0$), i.e., for uniform fields. In this work, only the static limit of electrical properties (P , in general) is studied.

The validity of the Born–Oppenheimer approximation for computing nonlinear optical properties was assessed by Adamowicz and Bartlett.¹³ Within the Born–Oppenheimer approximation, electronic and nuclear motions are evaluated separately, so the total energy of a chemical system is yielded by the sum of potential (electronic and nuclear repulsion), vibrational, and rotational energies (rotational energies are not considered in this paper). When a molecule is placed under the effect of an applied electric field, its electronic cloud is modified, its nuclear positions are changed, and its vibrational motion is perturbed.¹⁴⁻²⁶ All these induced changes can be explained in terms of different contributions

to the electrical properties, namely, electronic (P^{el}), nuclear relaxation (P^{nr}) and vibrational (P^{vib}).

Experimental evidence for nuclear contributions ($P^N = P^{nr} + P^{vib}$) to electrical properties can be found by comparing the Kerr effect with the electric field induced second harmonic generation (ESHG) data.²⁷ The Shelton and Palubinskas' work shows that nuclear contributions (P^{nr} and P^{vib}) are nearly frequency independent, and tend to a constant value in the high frequency limit for highly symmetric molecules like CH_4 , CF_4 , and SF_6 .²⁸ For large polyethylene molecules, relationships between the bond order alternation (BOA) parameter provided by the nuclear relaxation contribution and the molecular (hyper)polarizabilities have been established both experimentally⁹ and theoretically.^{29,30}

In general, theoretical evaluation of nuclear contributions to electrical properties has been done by using either finite field^{13,19-22,24-26} or perturbation theory³¹⁻⁴¹ treatments. Both approaches allow to use post Hartree–Fock levels of theory. The latter not only allows one to calculate static properties, but also is the only reliable approach to obtain frequency-dependent electrical properties. This technique implying the summation over all electronic and vibrational states (SOS) method, is either restricted to small polyatomic molecules,^{22,31-34} or different kinds of truncations must be applied to the SOS expressions to be reliable for polyatomic molecules.³⁵⁻⁴¹ Furthermore, the finite field approach, that has been recently applied to evaluate electrical properties of large polymeric species,^{24,42,43} can be used only to obtain components of nuclear contributions to static electrical properties which are parallel to the permanent dipole moment of the molecule.^{19-21,26} Finally, Handy's group²² have used finite differences of the vibrational energy to calculate the P^v contribution for the HF and H_2O molecules including anharmonicity corrections.

A third alternate way of to evaluating the total electrical properties ($P = P^{el} + P^N$) exists. From this alternate treat-

^{a)}Electronic mail: josepm@iqc.udg.es

ment, one can obtain the molecular properties directly from the wave function that describes a molecular system, and has been used for long time by different authors. Originally, Kern and co-workers⁴⁴⁻⁴⁶ computed nuclear contributions to one-electron properties, like the dipole moment, by including only mechanical anharmonicity corrections to the SCF potential energy of the H₂O molecule. Werner and Meyer⁴⁷ simplified and applied this method to compute nuclear contributions to dipole moments and polarizabilities of various small molecules. Very recently, Russell and Spackman⁴⁸ have computed the vibrational averaging of μ and α for several small polyatomic molecules including both mechanical and electrical anharmonicity. In the early eighties, Pandey and Santry⁴⁹ calculated nuclear relaxation and vibrational contributions to μ , α , and β of the CO, HCN, and H₂O molecules. However, they did not include the mechanical anharmonicity in the potential energy expansion. Rinaldi *et al.*⁵⁰ applied also this analytical approach to evaluate α^{nr} , at the semiempirical molecular orbital level. Recently, Castiglioni *et al.*²⁹ developed expressions for the nuclear relaxation contributions to the α , β , and γ at the harmonic level, and determined the P^{nr} contributions from experimental ir and Raman bands. In a previous paper, and only for parallel components to the internuclear axis of diatomic molecules, the analytical evaluation of electrical properties was applied to the CO molecule.²³

The goal of this paper is to devise a method to evaluate analytically nuclear contributions (P^{N}) to the static electrical properties, namely, nuclear relaxation P^{nr} and vibrational P^{vib} . Although some studies have dealt with this subject earlier,^{29,30,44-52} analytical and complete evaluation of all components of μ , α , β , and γ tensors for polyatomic molecules is still lacking. In this work, the potential energy of a chemical system is expanded as *double* power series in terms of both normal coordinates $\mathbf{Q}=(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6})$ and field strength vector $\mathbf{F}=(F_x, F_y, F_z)$. The method presented in this work is named AEEP (analytical evaluation of electrical properties) and has been coded and implemented successfully in our laboratory. The AEEP method as presented here shows the following features (i) it computes complete values of the total electrical properties, (ii) it calculates all components of the electrical properties tensors from just one computation of energy derivatives evaluated at zero-field

equilibrium geometry; (iii) it incorporates easily the electron correlation and basis set effects; (iv) it obtains routinely nuclear contributions of large polyatomic molecules; and (v) it gives clear rules to know all terms needed to evaluate both nuclear relaxation and vibrational contributions. Moreover, one can analyze the results of the AEEP method and compare them with these obtained by more traditional perturbation treatment,⁵³ to which the AEEP procedure is related.

In Sec. II, we shall present the AEEP method: nuclear contributions are given by coefficients of the power series expansion of the potential energy that are directly related to energy derivatives. In Sec. III, details of the molecular orbital *ab initio* calculations carried out in this paper are given. In Sec. IV, the AEEP results for the water and pyridine molecules will be presented. Finally, in Sec. V, conclusions of this work will be summarized.

II. ANALYTICAL EVALUATION OF ELECTRICAL PROPERTIES (AEEP) METHOD: NUCLEAR CONTRIBUTIONS TO STATIC ELECTRICAL PROPERTIES

The potential energy of a polyatomic molecule placed under the effect of an electric field is function of both normal coordinates $\mathbf{Q}=(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6})$ and field strength vector $\mathbf{F}=(F_x, F_y, F_z)$. Thus the potential energy hypersurface of a chemical system can be expressed as a *double* (\mathbf{Q} and \mathbf{F}) power series expansion,

$$V(\mathbf{Q}, \mathbf{F}) = \sum_{n=0}^{3N-6} \sum_{i_1=1}^{3N-6} \dots \sum_{i_n=1}^{3N-6} \sum_{m=0}^{x,y,z} \sum_{j_1=1}^{x,y,z} \dots \times \sum_{j_m=1}^{x,y,z} a_{nm}^{i_1 \dots i_n j_1 \dots j_m} Q_{i_1} \dots Q_{i_n} F_{j_1} \dots F_{j_m}, \quad (2)$$

where \mathbf{n} refers to displacements along the $3N-6$ normal coordinates \mathbf{Q}_i , \mathbf{m} refers to changes of the field strength \mathbf{F}_j , and N is the number of atoms of the molecule.

Differentiation of equation two with respect to either normal coordinate displacements, field strength, or both leads to relationships between coefficients of the power series expansion and potential energy derivatives

$$a_{nm}^{i_1 \dots i_n j_1 \dots j_m} = \frac{1}{n!m!} \left(\frac{\partial^{(n+m)} V(Q_1, \dots, Q_{3N-6}, F_x, F_y, F_z)}{\partial Q_{i_1} \dots \partial Q_{i_n} \partial F_{j_1} \dots \partial F_{j_m}} \right)_{\mathbf{Q}=0, \mathbf{F}=0} \quad (3)$$

All these derivatives of the potential energy hypersurface are evaluated at the equilibrium geometry ($\mathbf{Q}=0$) and for the zero field case ($\mathbf{F}=0$). Then, electronic contributions to the electrical properties are defined by

$$\mu_x^{\text{el}} = -a_{01}^x, \quad \alpha_{xy}^{\text{el}} = -2a_{02}^{xy}, \quad \beta_{xyz}^{\text{el}} = -6a_{03}^{xyz} \quad (4)$$

and mechanical terms of the potential energy are given by

$$k_i = 2a_{20}^i, \quad f_{ijk} = 6a_{30}^{ijk} \quad (5)$$

where indexes xyz and ijk refer to field strength vector com-

ponents and normal coordinates, respectively. Molecular property derivatives can also be obtained from the expansion coefficients, e.g.,

$$\left(\frac{\partial \mu_x^{el}}{\partial Q_i}\right)_0 = -a_{11}^{i,x}, \quad \left(\frac{\partial^2 \alpha_{xy}^{el}}{\partial Q_i \partial Q_j}\right)_0 = -4a_{22}^{ij,xy}, \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial k_i}{\partial F_x}\right)_0 = 2a_{21}^{ii,x}.$$

The zero subscript stands for all derivatives involved in Eqs. (3) and (6) that are evaluated at the field free equilibrium geometry.

In this section, terms up to $n+m \leq 4$ have been considered in the power series expansion of the potential energy [Eq. (2)]. Such an expansion implies calculation up to fourth-order derivatives, thus requiring the state-of-the-art techniques in the evaluation of energy derivatives.^{54,55} This expansion also carries inclusion of first- and second-order mechanical anharmonicity (a_{30} and a_{40} terms), first- and second-order electrical anharmonicity for dipole moment (a_{21} and a_{31} terms), first-order electrical anharmonicity for polarizability (a_{22} terms), and harmonic approximation for first hyperpolarizability (a_{13} terms). Under these restrictions, the expansion used for the double power series of the potential energy is given by

$$V(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}, F_x, F_y, F_z)$$

$$= a_{00} + \sum_i^{3N-6} a_{10}^i Q_i + \sum_i^{3N-6} a_{20}^i Q_i^2 + \sum_{i,j,k}^{3N-6} a_{30}^{ijk} Q_i Q_j Q_k + \sum_{i,j,k,l}^{3N-6} a_{40}^{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l$$

$$+ \sum_a^{x,y,z} \left(a_{01}^a + \sum_i^{3N-6} a_{11}^{i,a} Q_i + \sum_{i,j}^{3N-6} a_{21}^{ij,a} Q_i Q_j + \sum_{i,j,k}^{3N-6} a_{31}^{ijk,a} Q_i Q_j Q_k \right) F_a$$

$$+ \sum_{a,b}^{x,y,z} \left(a_{02}^{ab} + \sum_i^{3N-6} a_{12}^{i,ab} Q_i + \sum_{i,j}^{3N-6} a_{22}^{ij,ab} Q_i Q_j \right) F_a F_b + \sum_{a,b,c}^{x,y,z} \left(a_{03}^{abc} + \sum_i^{3N-6} a_{13}^{i,abc} Q_i \right) F_a F_b F_c$$

$$+ \sum_{a,b,c,d}^{x,y,z} a_{04}^{abcd} F_a F_b F_c F_d, \quad (7)$$

where $abcd$ and $ijkl$ run over field strength vector components (F_x, F_y, F_z) and normal coordinates ($Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}$), respectively. Using this truncation for the potential energy, it will be shown that a complete evaluation of nuclear relaxation contribution to dipole moment μ^{nr} , polarizability α^{nr} , and hyperpolarizabilities β^{nr} and γ^{nr} , and vibrational contribution to dipole moment μ^{vib} and polarizability α^{vib} can be obtained for the static limit of these properties. The β^{vib} and γ^{vib} are fifth- and sixth-order properties, respectively, that could be exactly evaluated including the fifth- and sixth-order terms in the power series expansion of the potential energy surface. Thus using the fourth-order truncation for the potential energy [Eq. (7)] only partial values of β^{vib} and γ^{vib} can be calculated.

A. Nuclear relaxation contributions

Recently, Castiglioni *et al.*^{29,30} have pointed out that the nuclear relaxation contributions to electrical properties are due to the change of the equilibrium geometry induced by the applied field. Nuclear displacements of a molecule, caused by an electric field, can be easily obtained from normal coordinates displacements applying the stationary point condition to Eq. (7). Iterative solution of the resulting system of nonindependent equations is detailed in Appendix A, and leads to the equilibrium field-dependent normal coordinates given by

$$Q_\lambda^{eq}(F_x, F_y, F_z) = - \sum_a^{x,y,z} \frac{a_{11}^{\lambda,a}}{2a_{20}^\lambda} F_a - \sum_{a,b}^{x,y,z} \left[\frac{a_{12}^{\lambda,ab}}{2a_{20}^\lambda} - \sum_i^{3N-6} \frac{a_{21}^{\lambda,i,a}}{a_{20}^\lambda} \left(\frac{a_{11}^{i,b}}{2a_{20}^i} \right) + \sum_{i,j}^{3N-6} \frac{3a_{30}^{\lambda,ij}}{2a_{20}^\lambda} \left(\frac{a_{11}^{i,a}}{2a_{20}^i} \right) \left(\frac{a_{11}^{j,b}}{2a_{20}^j} \right) \right] F_a F_b$$

$$- \sum_{a,b,c}^{x,y,z} \left[\frac{a_{13}^{\lambda,abc}}{2a_{20}^\lambda} - \sum_i^{3N-6} \left(\frac{a_{22}^{\lambda,i,ab}}{a_{20}^\lambda} \left(\frac{a_{11}^{i,c}}{2a_{20}^i} \right) + \frac{a_{21}^{\lambda,i,a}}{a_{20}^\lambda} \left(\frac{a_{12}^{i,bc}}{2a_{20}^i} \right) \right) \right]$$

$$+ \sum_{i,j}^{3N-6} \left(\frac{3a_{31}^{\lambda,ij,a}}{2a_{20}^\lambda} \left(\frac{a_{11}^{i,b}}{2a_{20}^i} \right) \left(\frac{a_{11}^{j,c}}{2a_{20}^j} \right) + \frac{a_{21}^{\lambda,i,a} a_{21}^{j,b}}{a_{20}^\lambda a_{20}^j} \left(\frac{a_{11}^{j,c}}{2a_{20}^j} \right) + \frac{3a_{30}^{\lambda,ij}}{a_{20}^\lambda} \left(\frac{a_{11}^{i,a}}{2a_{20}^i} \right) \left(\frac{a_{12}^{j,bc}}{2a_{20}^j} \right) \right)$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{i,j,k}^{3N-6} \left(\frac{2a_{40}^{\lambda ijk}}{a_{20}^{\lambda}} \left(\frac{a_{11}^{i,a}}{2a_{20}^i} \right) \left(\frac{a_{11}^{j,b}}{2a_{20}^j} \right) \left(\frac{a_{11}^{k,c}}{2a_{20}^k} \right) + \frac{3a_{21}^{\lambda i,a} a_{30}^{ijk}}{2a_{20}^{\lambda} a_{20}^i} \left(\frac{a_{11}^{j,b}}{2a_{20}^j} \right) \left(\frac{a_{11}^{k,c}}{2a_{20}^k} \right) + \frac{3a_{30}^{\lambda ij} a_{21}^{ij,a}}{a_{20}^{\lambda} a_{20}^i} \left(\frac{a_{11}^{j,b}}{2a_{20}^j} \right) \left(\frac{a_{11}^{k,c}}{2a_{20}^k} \right) \right) \\
& + \sum_{i,j,k,l}^{3N-6} \frac{9a_{30}^{\lambda ij} a_{30}^{ikl}}{2a_{20}^{\lambda} a_{20}^i} \left(\frac{a_{11}^{j,a}}{2a_{20}^j} \right) \left(\frac{a_{11}^{k,b}}{2a_{20}^k} \right) \left(\frac{a_{11}^{l,c}}{2a_{20}^l} \right) F_a F_b F_c, \tag{8}
\end{aligned}$$

where λ runs over the $3N-6$ normal coordinates.

It is worth noting that this procedure allows for the direct determination of the field-dependence behavior of the nuclear coordinates. For instance, when finite field techniques^{13,19-22,24-26} are used molecular internal coordinates are reoptimized for each field strength. In the present study, only one calculation at the zero-field optimised geometry is required, followed by trivial application of Eq. (8).

Evaluating the first derivative of Eq. (8) with respect to electric field strength at zero field case, the first order nuclear relaxation $q_1^{\lambda,a}$ is obtained.

$$q_1^{\lambda,a} = - \left(\frac{\partial Q_{\lambda}^{\text{eq}}(F)}{\partial F_a} \right) = \frac{a_{11}^{\lambda,a}}{2a_{20}^{\lambda}}. \tag{9}$$

Moreover, the first-order nuclear relaxation has been previously defined for several authors as the ratio between the dipole moment derivative and the force constant, although only for diatomic molecules.⁵⁶ It must be noted that both dipole derivatives and force constants can be obtained experimentally from the ir bands. In a similar way, when only a harmonic expansion of the potential energy is used, second- ($q_2^{\lambda,ab}$) and third-order ($q_3^{\lambda,abc}$) nuclear relaxation terms can also be defined, and are given by the ratio between (hyper) polarizability derivatives and force constants, which arise from spectroscopic data.^{29,30,57-59}

$$q_2^{\lambda,ab} = \frac{a_{12}^{\lambda,ab}}{2a_{20}^{\lambda}}, \quad q_3^{\lambda,abc} = \frac{a_{13}^{\lambda,abc}}{2a_{20}^{\lambda}}. \tag{10}$$

Substitution of the equilibrium field-dependent normal coordinates [Eq. (8)] into Eq. (7) will lead to a field-dependent potential energy at the equilibrium geometry $V_{\text{eq}}(F)$, which will include both the electronic and nuclear relaxation contributions, given by

$$\begin{aligned}
V_{\text{eq}}(F_x, F_y, F_z) = & a_{00} + \sum_a^{x,y,z} a_{01}^a F_a + \sum_{a,b}^{x,y,z} \left[a_{02}^{ab} - \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} a_{11}^{i,a} q_1^{i,b} \right] F_a F_b \\
& + \sum_{a,b,c}^{x,y,z} \left[a_{03}^{abc} - \sum_i^{3N-6} a_{12}^{i,ab} q_1^{i,c} + \sum_{i,j}^{3N-6} a_{21}^{ij,a} q_1^{i,b} q_1^{j,c} + \sum_{i,j,k}^{3N-6} a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} \right] F_a F_b F_c \\
& + \sum_{a,b,c,d}^{x,y,z} \left[a_{04}^{abcd} - \sum_i^{3N-6} \left(a_{13}^{i,abc} q_1^{i,d} + \frac{a_{12}^{i,ab}}{2} q_2^{i,cd} \right) + \sum_{i,j}^{3N-6} \left(a_{22}^{ij,ab} q_1^{i,c} q_1^{j,d} + 2a_{21}^{ij,a} q_1^{i,b} q_2^{j,cd} \right) \right. \\
& - \sum_{i,j,k}^{3N-6} \left(a_{31}^{ijk,a} q_1^{i,b} q_1^{j,c} q_1^{k,d} + 3a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_2^{k,cd} + \frac{a_{21}^{ij,a} a_{21}^{jk,b}}{a_{20}^j} q_1^{i,c} q_1^{k,d} \right) \\
& \left. + \sum_{i,j,k,l}^{3N-6} \left(a_{40}^{ijkl} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} q_1^{l,d} + \frac{3a_{30}^{ijk} a_{21}^{kl,a}}{a_{20}^k} q_1^{i,b} q_1^{j,c} q_1^{l,d} \right) - \sum_{i,j,k,l,m}^{3N-6} \frac{9a_{30}^{ijk} a_{30}^{klm}}{4a_{20}^k} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{l,c} q_1^{m,d} \right] F_a F_b F_c F_d. \tag{11}
\end{aligned}$$

Comparison between this equation and the Taylor series [Eq. (1)] and subtraction of the purely electronic contributions (a_{01} , a_{02} , a_{03} and a_{04} terms) leads to definition of the nuclear relaxation contributions to molecular electrical properties for all components of their tensors. This definition of the \mathbf{P}^{nr} contributions to the static electrical properties shows the ad-

divitive character between \mathbf{P}^{el} and \mathbf{P}^{nr} . At the equilibrium geometry and for the zero-field case, each component of the nuclear relaxation dipole moment has been shown to be null

$$\mu_a^{\text{nr}} = 0. \tag{12}$$

Each component of the nuclear relaxation polarizability is given by

$$\alpha_{ab}^{nr} = \sum_i^{3N-6} a_{11}^{i,a} q_1^{i,b} = \sum_i^{3N-6} a_{11}^{i,b} q_1^{i,a}. \quad (13)$$

It can be seen that components of the α^{nr} tensor are a function of only *harmonic terms* (second-order terms). Each component of the nuclear relaxation first hyperpolarizability is given by

$$\begin{aligned} \beta_{abc}^{nr} = & 2 \sum_i^{3N-6} (a_{12}^{i,ab} q_1^{i,c} + a_{12}^{i,ac} q_1^{i,b} + a_{12}^{i,bc} q_1^{i,a}) \\ & - 2 \sum_{i,j}^{3N-6} (a_{21}^{ij,a} q_1^{i,b} q_1^{j,c} + a_{21}^{ij,b} q_1^{i,a} q_1^{j,c} + a_{21}^{ij,c} q_1^{i,a} q_1^{j,b}) \\ & + 6 \sum_{i,j,k}^{3N-6} a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} \end{aligned} \quad (14)$$

which are functions of *harmonic* (\mathbf{a}_{20} , \mathbf{a}_{11} , and \mathbf{a}_{12}) and *first order anharmonic* (\mathbf{a}_{30} and \mathbf{a}_{21}) terms (second and third order terms). This expression of β_{abc}^{nr} cannot be simplified to

$$\begin{aligned} \beta_{abc}^{nr} = & 6 \left(\sum_i a_{12}^{i,ab} q_1^{i,c} - \sum_{i,j} a_{21}^{ij,a} q_1^{i,b} q_1^{j,c} \right. \\ & \left. + \sum_{i,j,k} a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

because \mathbf{a}_{12} and \mathbf{q}_1 in the first term, and \mathbf{a}_{21} and \mathbf{q}_1 in the second are not equivalent. Therefore, all permutations of the field indexes abc must be considered to evaluate the β^{nr} values correctly. These permutations are not present in α^{nr} because \mathbf{a}_{11} and \mathbf{q}_1 are equivalent in Eq. (13) [see Eq. (9)]. Finally, each component of the nuclear relaxation contribution to the second hyperpolarizability is given by

$$\begin{aligned} \gamma_{abcd}^{nr} = & 24 \left[\sum_i^{3N-6} \left(a_{13}^{i,abc} q_1^{i,d} + \frac{a_{12}^{i,ab}}{2} q_2^{i,cd} \right) - \sum_{i,j}^{3N-6} (a_{22}^{ij,ab} q_1^{i,c} q_1^{j,d} + 2a_{21}^{ij,a} q_1^{i,b} q_2^{j,cd}) \right. \\ & + \sum_{i,j,k}^{3N-6} \left(a_{31}^{ijk,a} q_1^{i,b} q_1^{j,c} q_1^{k,d} + 3a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_2^{k,cd} + \frac{a_{21}^{ij,a} a_{21}^{jk,b}}{a_{20}^j} q_1^{i,c} q_1^{k,d} \right) \\ & \left. - \sum_{i,j,k,l}^{3N-6} \left(a_{40}^{ijkl} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} q_1^{l,d} + \frac{3a_{30}^{ijk} a_{21}^{kl,a}}{a_{20}^k} q_1^{i,b} q_1^{j,c} q_1^{l,d} \right) + \sum_{i,j,k,l,m}^{3N-6} \frac{9a_{30}^{ijk} a_{30}^{klm}}{4a_{20}^k} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{l,c} q_1^{m,d} \right], \end{aligned} \quad (16)$$

where the permutation of all field indexes $abcd$ has not been specified, like in the β^{nr} expression [Eq. (14)] for simplicity reasons, and is given in detail in Appendix B.

B. Vibrational contributions

To obtain the vibrational contribution to the molecular properties, derivatives of the vibrational energy with respect to the field strength at the corresponding order must be calculated. We assumed here that the vibrational energy is given by the harmonic zero-point energy (for considering excited vibrational states see Ref. 19) On the contrary, anharmonicity has been included through the potential energy expansion [Eq. (7)]. The validity of this approximation for the polarizability of the HF molecule in the vibrational ground state has been already tested.^{51,52}

Under these assumptions, the vibrational contribution to static electrical properties is function of the field-dependent force constants ($k_i(\mathbf{F}) = \kappa_i$) and their derivatives with respect to the field strength. Then, in atomic units the tensor components of μ^{vib} and α^{vib} are given by

$$\begin{aligned} \mu_a^{\text{vib}} \cong \mu_a^{\text{ZPE}} = & -\frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial F_a} \right) \\ = & -\frac{1}{4} \sum_i^{3N-6} (m_i \kappa_i)^{-1/2} \left(\frac{\partial \kappa_i}{\partial F_a} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

and

$$\begin{aligned} \alpha_{ab}^{\text{vib}} \cong \alpha_{ab}^{\text{ZPE}} = & -\frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 \omega_i}{\partial F_a \partial F_b} \right) \\ = & -\frac{1}{4} \sum_i^{3N-6} (m_i \kappa_i)^{-1/2} \left[\left(\frac{\partial^2 \kappa_i}{\partial F_a \partial F_b} \right) \right. \\ & \left. - \frac{1}{2\kappa_i} \left(\frac{\partial \kappa_i}{\partial F_a} \right) \left(\frac{\partial \kappa_i}{\partial F_b} \right) \right], \end{aligned} \quad (18)$$

where m_i are the reduced masses associated to each normal coordinate, and $\omega_i = 2\pi\nu_i$, where ν_i are the harmonic vibrational frequencies. Both the field-dependent force constants and their derivatives are evaluated at the zero-field equilibrium geometry. By double differentiating the power series expansion [Eq. (7)], the field-dependent force constants at the equilibrium geometry are given by

$$\begin{aligned} \kappa_{\lambda}^{\text{eq}} = & 2a_{20}^{\lambda} + 6 \sum_i^{3N-6} a_{30}^{\lambda\lambda i} Q_i^{\text{eq}} + 12 \sum_{i,j}^{3N-6} a_{40}^{\lambda\lambda ij} Q_i^{\text{eq}} Q_j^{\text{eq}} \\ & + 2 \sum_a^{x,y,z} \left(a_{21}^{\lambda\lambda,a} + 3 \sum_i^{3N-6} a_{31}^{\lambda\lambda i,a} Q_i^{\text{eq}} \right) F_a \\ & + 2 \sum_{a,b}^{x,y,z} a_{22}^{\lambda\lambda,ab} F_a F_b, \end{aligned} \quad (19)$$

where Q_i^{eq} are the equilibrium field-dependent normal coordinates presented in Eq. (8), and λ runs over all normal coordinates. From Eqs. (8) and (19) field-dependent force constant derivatives with respect to electric field are a function of Q_i^{eq} derivatives and the a_{21} , a_{22} , a_{30} , a_{31} , and a_{40} coefficients of the power series expansion of the potential energy. All these coefficients are included in the potential energy expansion only when anharmonic corrections are considered. Then, in the harmonic model for the potential energy, \mathbf{P}^{vib} contributions to the molecular properties are zero everywhere. Therefore, vibrational contributions to the electrical properties are a consequence of the anharmonicity of the potential energy hypersurface. This aspect was originally pointed out by Kern and Matcha⁴⁴ in the late sixties. Thus final expressions of the vibrational contributions to dipole moment and polarizability tensor components are given by

$$\mu_a^{\text{vib}} = -\frac{1}{4} \sum_i^{3N-6} (2a_{20}^i m_i)^{-1/2} \left[2a_{21}^{ii,a} - 6 \sum_j^{3N-6} a_{30}^{ij} q_1^{j,a} \right] \quad (20)$$

and

$$\begin{aligned} \alpha_{ab}^{\text{vib}} = & -\frac{1}{4} \sum_i^{3N-6} (2a_{20}^i m_i)^{-1/2} \left[4a_{22}^{ii,ab} \right. \\ & - 6 \sum_j^{3N-6} (2a_{30}^{ij} q_2^{j,ab} + a_{31}^{ij,a} q_1^{j,b} + a_{31}^{ij,b} q_1^{j,a}) \\ & + 6 \sum_{j,k}^{3N-6} \left(4a_{40}^{ijk} q_1^{j,a} q_1^{k,b} \right. \\ & \left. + \frac{a_{30}^{ij}}{a_{20}^j} (a_{21}^{jk,a} q_1^{k,b} + a_{21}^{jk,b} q_1^{k,a}) \right) \\ & - 18 \sum_{j,k,l}^{3N-6} \frac{a_{30}^{ij} a_{30}^{jkl}}{a_{20}^l} q_1^{k,a} q_1^{l,b} \\ & \left. - \frac{1}{a_{20}^i} \left(a_{21}^{ii,a} a_{21}^{ii,b} - 3 \sum_j^{3N-6} a_{30}^{ij} (a_{21}^{ii,a} q_1^{j,b} + a_{21}^{ii,b} q_1^{j,a}) \right) \right. \\ & \left. + 9 \sum_{j,k}^{3N-6} a_{30}^{ij} a_{30}^{ik} q_1^{j,a} q_1^{k,b} \right], \end{aligned} \quad (21)$$

where all permutations between the nonequivalent coefficients in each term have already been taken into account.

It has been shown that complete evaluation of \mathbf{P}^{vib} must include all a_{nm} terms for which the following conditions hold (i) $n+m \leq 1+2$, (ii) $m \leq 1$, and (iii) $n \neq 0$, where $\mathbf{1}$ equals $\mathbf{1}$

for μ^{vib} , 2 for α^{vib} , and so on. For this reason, when the potential energy expansion includes all terms up to fourth-order (with all a_{nm} with $n+m \leq 4$) like Eq. (7) only μ^{vib} and α^{vib} can be obtained. Then, inclusion of higher-order terms in the field-dependent potential energy expansion [Eq. (7)] will not incorporate additional terms in either μ^{vib} or α^{vib} , because κ_i and their derivatives are evaluated for the zero-field case at the equilibrium geometry.

To obtain expressions for β^{vib} and γ^{vib} , the same procedure must be followed including fifth- and sixth-order terms in the potential energy expansion [Eq. (7)], respectively. Otherwise, the calculated values of β^{vib} and γ^{vib} will be only approximate.

III. METHODOLOGY

Calculations have been carried out at the *ab initio* SCF-MO level of theory. Electron correlation has been introduced using second-order Moller-Plesset perturbation theory (MP2). The Dunning-Huzinaga⁶⁰ basis set has been used in this work; for water and pyridine, the (9s5p/4s)/[5s3p/3s] contraction has been used, and two sets of polarization functions have been added (TZ2P basis set) with exponents 0.75 and 0.15 for C, 0.80 and 0.15 for N, 0.85 and 0.15 for O, and 0.75 and 0.15 for H. The C_2 axis and the molecular plane of these molecules have been assigned to the z and yz Cartesian coordinates of the molecular system of reference, respectively.

Nuclear contributions to electrical properties are given in terms of energy derivatives with respect to either normal coordinates, field strength, or both. To show the usefulness of the AEEP method, data presented in this work use only second- and third-energy derivatives that can be routinely calculated by the GAUSSIAN-94⁶¹ series of programs. At both SCF and MP2, derivatives through second-order have been evaluated analytically, whereas third-order derivatives have been obtained by numerical differences. At the SCF level, \mathbf{P}^{el} has also been obtained analytically.^{54,55} Nuclear contributions (\mathbf{P}^{nr} and \mathbf{P}^{vib}) to the static electrical properties have been calculated by the AEEP⁶² code developed in our laboratory, following straight forward expressions presented in Sec. II. Because of only second- and third-energy derivatives having been calculated, the values of α^{vib} and β^{vib} presented in this paper might be improved by including higher-order energy derivatives. Furthermore, α^{nr} , β^{nr} , and μ^{vib} values reported for water and pyridine can be improved only by including a more accurate evaluation of electron correlation or by using more flexible basis sets to determine the wave function of the molecular system.

The present procedure may be compared to the finite differences approaches^{13,19-22,24-26} that involve several geometry optimizations. In the present study, only one typical energy+third derivatives calculation at the field-free geometry equilibrium geometry is required, together with straight forward application of formulas of Sec. II. Thus the AEEP method is simple, easy to use and applicable to any molecule, with the practical bottleneck lain in the third-energy derivatives calculation.

TABLE I. Nonzero tensor elements of the electronic and nuclear contributions to the electrical properties of water calculated at SCF/TZ2P and MP2/TZ2P. All values are given in atomic units (a.u.). For the dipole moment, 1 a.u. = $8.478\ 36 \times 10^{-30}$ C m = 2.541 D; for the polarizability, 1 a.u. = $1.648\ 78 \times 10^{-41}$ C² m² J⁻¹; for the first hyperpolarizability, 1 a.u. = $3.206\ 36 \times 10^{-53}$ C³ m³ J⁻².

H ₂ O TZ2P	Electronic		Nuclear relaxation		Vibrational		Total		Experimental values ^a
	SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	MP2	
μ	0.771	0.736	0.000	0.000	0.002	0.001	0.773	0.737	0.724
α_{xx}	7.20	8.43	0.00	0.00	0.05	0.07	7.25	8.50	9.55
α_{yy}	8.79	9.95	0.26	0.23	0.25	0.27	9.30	10.45	10.32
α_{zz}	7.99	9.35	0.87	0.70	0.11	0.15	8.97	10.20	9.91
$\langle\alpha\rangle$	7.99	9.25	0.38	0.31	0.13	0.16	8.51	9.72	9.92
β_{zzz}	-0.74	-2.99	-0.05	0.01	0.04	0.03	-0.75	-2.95	
β_{yyz}	-9.24	-10.92	4.03	3.03	0.55	0.56	-4.66	-7.33	
β_{zzz}	-6.50	-12.15	5.93	6.38	0.19	0.06	-0.38	-5.71	
β_z	-9.89	-15.64	5.95	5.65	0.47	0.39	-3.47	-9.59	

^aSee Reference 63.

IV. RESULTS

In this section the AEEP method is used to compute analytically nuclear contributions to static electrical properties of water and pyridine. The water molecule, which is one of the simplest nonlinear polyatomic molecules, has already been chosen by different authors^{22,44-46,49} to evaluate nuclear contributions to the static electrical properties using different theoretical approaches. Calculated AEEP electrical properties of water and pyridine will be compared with previous theoretical results, and available experimental data. For these two molecules, the agreement between the AEEP results and the experimental data will be shown to be excellent.

In Table I, the nonzero tensor elements of water obtained by the AEEP method are collected. These data have been computed at the respective minima on the SCF/TZ2P and MP2/TZ2P potential energy surfaces. From values presented in Table I, the total dipole moment ($\mu = \mu_z$), the mean polarizability [$\langle\alpha\rangle = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$] and the vector component of the hyperpolarizability tensor parallel to the permanent dipole moment ($\beta_{\parallel} = \beta_z = 3(\beta_{xxz} + \beta_{yyz} + \beta_{zzz})/5$) are 0.773, 8.51, and -3.47 a.u. at the SCF level, and 0.737, 9.72, and -9.59 a.u. at the MP2 level, respectively.

The experimental total dipole moment and mean polarizability of water are 0.724, and 9.92 a.u.,⁶³ respectively. While the μ and α SCF values show relative errors of 7% and -14%, respectively, these errors are reduced to 1.7% and -2.0% by inclusion of electron correlation at MP2. Such an efficiency of the MP2 level of theory to obtain accurate values of electrical properties has already been shown by different authors.^{26,64,65} For the water molecule, the agreement between the P^N contributions calculated at the MP2 and SCF levels is excellent, hence electron correlation affects mainly to P^{el} contributions. This fact must be study in more detail before being generalized. Thus a good strategy to reproduce experimental values might be to compute P^N at SCF/TZ2P and only consider electron correlation to calculate P^{el} .²⁶ Using this strategy, μ , $\langle\alpha\rangle$, and β_{\parallel} turn out to be 0.738, 9.77, and -9.22 a.u., respectively. The relative errors with respect to the experimental dipole moment and polarizability

are 1.9% and -1.5%, respectively. In consequence, the nuclear contributions to the electrical properties seem to be accurately calculated at the SCF/TZ2P level.

Nuclear contributions to electrical properties have also been calculated at the SCF/6-311++G(3df,2pd) level to check the reliability of the TZ2P basis set when predicting P^N . Using this large and flexible basis set the μ^{vib} , $\langle\alpha^{nr}\rangle$, $\langle\alpha^{vib}\rangle$ and β_z^{vib} values are unchanged with respect to the TZ2P ones, and only β_z^{nr} has changed to 7.44 a.u. As we will see in following paragraphs, the basis set effect on β^{nr} , which seems to be mainly related to the polarizability derivative, must be studied in detail.

Comparison of the P^N AEEP values with earlier theoretical data must be done carefully in order to compare equivalent data, even when they are named in different ways. Both the finite field values^{19-21,26} and the AEEP data of parallel components of the molecular properties (μ_z , α_{zz} , and β_{zzz}) presented in this work can be compared directly, because they represent two different approaches to obtain the P^{nr} and P^{vib} contributions to electrical properties. Kern and co-workers⁴⁴⁻⁴⁶ calculated the zero-point vibrational averaging contribution to the dipole moment μ^{ZPVA} . This contribution was a function of the anharmonicity of the potential energy surface and dipole moment derivatives. Then, this calculated μ^{ZPVA} can be compared with the μ^{vib} value as given by Eq. (20). Werner and Meyer⁴⁷ used also Kern's expressions to compute μ^{ZPVA} and α^{ZPVA} . Then, their reported values can be compared with the AEEP μ^{vib} and α^{vib} values, yet α^{ZPVA} only includes the two first terms of α^{vib} [Eq. (21)]. The recent work by Russell and Spackman⁴⁸ includes terms up to fourth-order, so their α^{ZPVA} values can be compared with AEEP's α^{vib} . Moreover, Pandey and Santry⁴⁹ defined vibrational corrections to dipole moment μ_v , polarizabilities α_v , and hyperpolarizabilities β_v . They went one step further by partially including the nuclear relaxation contribution, that was recognized to be 1 order of magnitude larger than the vibrational averaging values obtained by Kern *et al.*⁴⁴⁻⁴⁶ Pandey and Santry⁴⁹ presented the harmonic part of P^{nr} and the field derivatives of the force

TABLE II. Parallel (z) component of nuclear contributions of water reported by several authors. All values are given in atomic units (a.u.).

Property	This work	Finite field	Kern expressions	Pandey <i>et al.</i>	Cohen <i>et al.</i>	Bishop <i>et al.</i>
μ_z	μ_z^{vib}	μ_z^{vib}	$\mu_z^{\text{ZPVA}} = \mu_z^{\text{vib}}$			
	0.002 ^a	0.002 ^c	0.0058–0.0061 ^e			
	0.001 ^b	0.001 ^d	0.003 ^f			
			0.0021 ^g			
α_{zz}	$\alpha_{zz}^{\text{N}} = \alpha_{zz}^{\text{nr}} + \alpha_{zz}^{\text{vib}}$	$\alpha_{zz}^{\text{N}} = \alpha_{zz}^{\text{nr}} + \alpha_{zz}^{\text{vib}}$	$\alpha_{zz}^{\text{ZPVA}} \approx \alpha_{zz}^{\text{vib}}$	$\alpha_{zz}^{\text{N}} \approx \alpha_{zz}^{\text{v}}$	$\alpha_{zz}^{\text{N}} \approx \alpha_{zz}^{\text{v}}$	
	0.98 = 0.87 + 0.11 ^a	1.18 = 0.87 + 0.31 ^c	0.15 ^f	0.269 ⁱ	1.004 ^j	
	0.85 = 0.70 + 0.15 ^b	1.02 = 0.70 + 0.32 ^d	0.2544 ^g			
			0.3070 ^h			
β_{zzz}	$\beta_{zzz}^{\text{N}} = \beta_{zzz}^{\text{nr}} + \beta_{zzz}^{\text{vib}}$	$\beta_{zzz}^{\text{N}} = \beta_{zzz}^{\text{nr}} + \beta_{zzz}^{\text{vib}}$		$\beta_{zzz}^{\text{N}} \approx \beta_{zzz}^{\text{v}}$	$\beta_{zzz}^{\text{N}} \approx \beta_{zzz}^{\text{v}}$	$\beta_{zzz}^{\text{N}} = \beta_{zzz}^{\text{v}} + \beta_{zzz}^{\text{ZPVA}}$
	6.12 = 5.63 + 0.19 ^a	5.89 = 5.92 - 0.03 ^c		7.09 ⁱ	-11.501 ^j	3.664 = 4.633 - 0.969 ^k
	6.44 = 6.38 + 0.06 ^b	6.69 = 6.37 + 0.32 ^d				1.685 = 2.340 - 0.655 ^l

^aValues obtained at SCF/[5s3p2d/3s2p].

^bValues obtained at MP2/[5s3p2d/3s2p].

^cValues obtained at SCF/[5s3p2d/3s2p] (Ref. 26).

^dValues obtained at MP2/[5s3p2d/3s2p] (Ref. 26).

^eValues obtained by Kern *et al.* at SCF/[4s3p2d/2s1p] (Refs. 44–46).

^fValues obtained by Werner and Meyer at SCF/[8s4p2d/6s2p]. (Ref. 47).

^gValues obtained by Russel and Spackman at SCF/[5s3p2d/3s2p] (Ref. 48).

^hValues obtained by Russel and Spackman at MP2/[5s3p2d/3s2p] (Ref. 48).

ⁱValues obtained at SCF/[3s2p1d/2s1p] (Ref. 49).

^jValues obtained at combined SCF/[5s3p2d/3s2p] and MP2/[5s3p2d/3s2p] (Ref. 22).

^kValues obtained at SCF/[5s3p2d/3s2p] (Ref. 33).

^lValues obtained at MP2/[5s3p2d/3s2p] (Ref. 33).

constants part of \mathbf{P}^{vib} together, the latter given by \mathbf{a}_{2m} , and the former by the \mathbf{a}_{1m} coefficients [Eq. (20)]. These authors also obtained a zero value for μ^{nr} . Martí and Bishop⁵³ showed that the perturbative nuclear contributions \mathbf{P}^{v} + \mathbf{P}^{ZPVA} values can only be compared with the \mathbf{P}^{nr} + \mathbf{P}^{vib} values given either by the AEEP method or by the finite field treatment, even though the perturbation method expressions of \mathbf{P}^{v} + \mathbf{P}^{ZPVA} include only terms up to third-order (\mathbf{a}_{mn} with $m+n \leq 3$) together with first and second derivatives of the molecular property with respect to normal coordinates (\mathbf{a}_{1m} and \mathbf{a}_{2m} coefficients). The latter had already been included through \mathbf{P}^{ZPVA} , originally by Kern and co-workers.

Moreover, Cohen *et al.*²² calculated α^{v} , β^{v} , and γ^{v} , from finite differences of the vibrational energy. This approach deserves especial attention because they introduced both mechanical and electrical anharmonicity in the potential energy expression, and also introduced anharmonicity in the vibrational energy expression [Eq. (8) of Ref. 22(a)]. Although they tried to use Bishop and Kirtman's notation arising from perturbation theory (\mathbf{P}^{v} for the pure vibrational contribution, and \mathbf{P}^{ZPVA} for the vibrational averaging), they actually computed the so-called nuclear relaxation and vibrational contributions to electrical properties (see Ref. 53).

As far as nuclear relaxation contribution is concerned, since both the Cohen method and our AEEP method introduce anharmonicity up to fourth-order in the potential energy, derivatives of V_F^0 [Eq. (8) of Ref. 22(a)] are completely comparable to AEEP \mathbf{P}^{nr} . For instance, their second derivative of V_F^0 ($\alpha^{\text{v}}[0200]$) is equivalent to our α^{nr} . As Cohen *et al.* show [and also the present Eq. (13)] the nuclear relaxation contribution to polarizability is not affected by anharmonicity at all.

While the AEEP method uses the harmonic approximation to calculate the vibrational energy, Cohen *et al.* introduced anharmonicity and the E_0 Dunham coefficient. Hence, derivatives of vibrational energy and the AEEP \mathbf{P}^{vib} values are only partially comparable. Thus their approach is indeed somewhat more accurate than ours, although it is more expensive and the amount of the computational burden is much larger, because geometries must be reoptimized a larger number of times, and many dipole-moment higher derivatives must be calculated at every strength field (e.g., for β^{vib} of a C_1 -symmetry molecule they need ten calculations involving four field strengths). On the contrary, the AEEP method needs only one calculation of energy derivatives at the field-free equilibrium geometry.

In Table II, the nuclear contributions to electrical properties of H_2O reported by different authors are gathered and compared to the AEEP results. The α_{zz}^{nr} , β_{zzz}^{nr} , and μ_z^{vib} values obtained by the finite-field approach²⁶ and the AEEP method are nearly identical, because all terms of Eqs. (13), (14), and (20) have been included in this work. Only the AEEP α_{zz}^{vib} and β_{zzz}^{vib} values are lower than the finite-field ones, because the AEEP data have been calculated here including only second and third order energy derivatives [Eq. (21)]. These results are strongly encouraging, and show that the error due to the lack of electron correlation in \mathbf{P}^{el} is much more important than the error due to neglecting of fourth- and fifth-order terms in α^{vib} and β^{vib} . By using a different contraction scheme of the Dunning-Huzinaga basis set, Kern *et al.*^{44–46} obtained a vibrational contribution to μ larger than the AEEP one by a factor of 3. The \mathbf{P}^{ZPVA} values reported by both Werner and Meyer,⁴⁷ and Russell and Spackman,⁴⁸ for dipole moment and polarizability are in

TABLE III. Nonzero tensor elements of the electronic and nuclear contributions to the electrical properties of pyridine calculated at SCF/TZ2P and MP2/TZ2P. All values are given in atomic units (a.u.).

C ₅ H ₅ N TZ2P	Electronic		Nuclear relaxation		Vibrational	Total	Experimental values*
	SCF	MP2	SCF	MP2	SCF	SCF	
μ	0.8990	0.9135	0.0000	0.0000	-0.0209	0.8781	0.8714
α_{xx}	37.61	38.35	4.41	4.59	0.14	42.16	
α_{yy}	71.86	75.74	1.07	0.44	0.73	73.66	
α_{zz}	67.25	71.28	1.23	0.89	0.67	69.15	
$\langle\alpha\rangle$	58.91	61.79	2.24	1.97	0.51	61.66	64.10
β_{xxx}	-7.24		-11.87		-0.35	-19.49	
β_{yyx}	-14.28		-17.57		-0.42	-32.27	
β_{zzx}	7.50		14.42		0.37	22.29	
β_x	-8.41		-9.01		-0.24	-17.67	

*See Ref. 66.

good agreement with the AEEP values. Both works calculated as well the diagonal tensor elements α_{xx}^{vib} and α_{yy}^{vib} to be 0.13 and 0.33 a.u.,⁴⁷ and 0.0887 and 0.3982 a.u.,⁴⁸ respectively. These values are also in excellent agreement with data reported in this work. Although Pandey and Santry⁴⁹ included partially the \mathbf{P}^{nr} contribution and used a different contraction scheme of the Dunning-Huzinaga basis set, agreement between their results and our AEEP values is satisfactory, especially for β . Data from the perturbative sum over states presented in the last column of Table II, are clearly lower than other theoretical predictions; further, they have been obtained using a completely different basis set.

One can see in Table II that, for the parallel component of the nuclear contribution to polarizability, the difference between results in Ref. 22 and the AEEP values is lower than 0.03 a.u. The origin of this small difference can be found in the second derivative of the vibrational energy, since no meaningful differences are found between $\alpha_{zz}^{\text{v}}[0200]$ (0.876 a.u.) and α_{zz}^{nr} (0.87 a.u.) values. On the contrary, for the first hyperpolarizability, β^{v} differs from β^{nr} by a factor of 2. The difference in sign in the nuclear contribution to β is due to the different criteria used in the dipole moment definition. In this case, the main source of divergence must be found between the third derivative of V_F^0 (-12.287 a.u.) and β_{zz}^{nr} (5.92 a.u.). Analyzing these two values in more detail, we find that this difference is caused by the first derivative of the polarizability with respect to normal coordinates, which is very sensitive to the basis set used in the calculation. This basis set effect on the computation of β^{N} , which has been previously shown in this work for the 6-311++G(3df,2pd) basis, might be the origin of the difference among the three different results, namely (1) those found by Pandey *et al.*⁴⁹ and us, (2) those reported by Cohen *et al.*^{22(a)} and (3) those found by Bishop and co-workers.³³

As a test of the behavior of the AEEP method on medium-sized polyatomic molecules, we report calculations on pyridine. Table III shows the nonzero tensor elements of the electronic and nuclear contributions to the molecular properties of pyridine, predicted by the AEEP method and calculated at the SCF/TZ2P level, and the nonzero tensor elements of μ^{el} , α^{el} and α^{nr} , computed at the MP2/TZ2P level. Comparison of the last two columns of Table III shows

that the agreement between the calculated AEEP μ and $\langle\alpha\rangle$ and the experimental values⁶⁶ is excellent. Relative errors are lesser than 1% and -4% for SCF dipole moment and main polarizability, respectively. This fact supports the usefulness of the AEEP method to compute electrical properties for large polyatomic molecules. For pyridine, as for water, the SCF and MP2 α^{nr} values are very similar. However, when the SCF α^{nr} value is replaced by the MP2 result, the main polarizability value is closer to experiment. Finally, we have applied a strategy similar that used in water, and have computed the \mathbf{P}^{el} contributions by MP2 trying to reproduce the experimental results. These recomputed μ_x , $\langle\alpha\rangle$ and β_x turn out to be 0.8926, 64.54, and 1.70 a.u. The relative error of mean polarizability is thus reduced to less than 1%, showing again that the main source of error in the SCF electrical properties arises from the \mathbf{P}^{el} contribution. The relative weights of the \mathbf{P}^{N} contributions in the total μ_x , $\langle\alpha\rangle$ and β_x are 2%, 4.5% and more than 50%, respectively. These weights are of the same order of magnitude of the values previously reported for water. This result shows that nuclear contributions to the electrical properties are also essential to yield theoretical results that reproduce the experimental electrical properties of large polyatomic molecules like pyridine, and that theoretical values can be routinely compute by the AEEP method as presented in this work.

V. CONCLUSIONS

We have presented a method to analytically compute the nuclear contributions ($\mathbf{P}^{\text{nr}} + \mathbf{P}^{\text{vib}}$) to electrical properties. Expressions to compute both nuclear relaxation and vibrational contributions have been deduced from a power series expansion of the potential energy. Such contributions to the electrical properties are given in terms of energy derivatives with respect to normal coordinates, field strength or both. The accuracy of the AEEP values is only determined by the quality of the wave function used to describe the molecular system. The AEEP method is quite simple, despite some amount of algebraic development to obtain equilibrium field-dependent normal coordinates in Appendix A. For end-

users, the AEEP method requires just one calculation of the energy and its derivatives at the field-free optimized geometry, followed by trivial application of the formulas in Sec. II.

The AEEP method predicts the order of the necessary energy derivatives required for a complete computation of a specific nuclear contribution (e.g., for nuclear relaxation to α only second derivatives are necessary). To our knowledge, this interesting advantage is exclusive of AEEP method and allows important savings in computational time.

For water and pyridine, the reported SCF nuclear contributions combined with MP2 electronic contributions, allow to reproduce well the experimental data, showing error lesser than 2%. The calculated nuclear contributions of water and pyridine represent a meaningful amount of these molecular properties. The fourth-order terms included by Cohen *et al.*, and by Russell and Spackman allow to quantitatively obtain the α^{vib} values; on the contrary, when these terms are neglected, like in the presented AEEP values, only qualitatively α^{vib} values are obtained. The analytical evaluation of electrical properties is the only systematic and computational feasible method for dealing with large polyatomic molecules using standard quantum mechanical programs. The presented α^{vib} and β^{vib} AEEP values of electrical properties might be improved by inclusion of fourth-order derivatives. Further work in this subject is being carried out in our laboratory.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been funded through the Spanish DGI-CYT Project No. PB92-0333. One of us (J.M.L.) acknowledges the financial help provided by the *Generalitat de Catalunya* through the CIRIT Project No. FI/95-5101. We also thank Mr. Josep Martí for helpful discussions.

APPENDIX A

Application of stationary conditions to Eq. (7) allows to obtain the nuclear displacements of a molecule induced by the applied field, which are given by

$$\begin{aligned} \frac{\partial V(\mathbf{Q}, \mathbf{F})}{\partial Q_\lambda} = & 2a_{20}^\lambda Q_\lambda + 3 \sum_{i,j}^{3N-6} a_{30}^{\lambda ij} Q_i Q_j + 4 \sum_{i,j,k}^{3N-6} a_{40}^{\lambda ijk} Q_i Q_j Q_k \\ & + \sum_a^{x,y,z} \left(a_{11}^{\lambda,a} + 2 \sum_i^{3N-6} a_{21}^{\lambda i,a} Q_i \right. \\ & \left. + 3 \sum_{i,j}^{3N-6} a_{31}^{\lambda ij,a} Q_i Q_j \right) F_a \\ & + \sum_{a,b}^{x,y,z} \left(a_{12}^{\lambda,ab} + 2 \sum_i^{3N-6} a_{22}^{\lambda i,ab} Q_i \right) F_a F_b \\ & + \sum_{a,b,c}^{x,y,z} a_{13}^{\lambda,abc} F_a F_b F_c = 0, \end{aligned} \quad (\text{A1})$$

where λ runs over the $3N-6$ normal coordinates. This nuclear displacement can be calculated from the first term,

$$\begin{aligned} Q_\lambda = & -\frac{1}{2a_{20}^\lambda} \left[3 \sum_{i,j}^{3N-6} a_{30}^{\lambda ij} Q_i Q_j + 4 \sum_{i,j,k}^{3N-6} a_{40}^{\lambda ijk} Q_i Q_j Q_k \right. \\ & + \sum_a^{x,y,z} \left(a_{11}^{\lambda,a} + 2 \sum_i^{3N-6} a_{21}^{\lambda i,a} Q_i + 3 \sum_{i,j}^{3N-6} a_{31}^{\lambda ij,a} Q_i Q_j \right) F_a \\ & + \sum_{a,b}^{x,y,z} \left(a_{12}^{\lambda,ab} + 2 \sum_i^{3N-6} a_{22}^{\lambda i,ab} Q_i \right) F_a F_b \\ & \left. + \sum_{a,b,c}^{x,y,z} a_{13}^{\lambda,abc} F_a F_b F_c \right], \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

where each normal coordinate Q_λ depends on all normal coordinates and the field strength vector. Thus to obtain the field-dependent normal coordinates Q_λ , a nonlinear system of $3N-6$ equations with $3N-6$ nonindependent variables must be solved. This system of equations can be solved iteratively by the following procedure:

(a) Use the set of independent field-dependent normal coordinates given by

$$\begin{aligned} Q_\lambda^H = & - \left[\sum_a^{x,y,z} q_1^{\lambda,a} F_a + \sum_{a,b}^{x,y,z} q_2^{\lambda,ab} F_a F_b \right. \\ & \left. + \sum_{a,b,c}^{x,y,z} q_3^{\lambda,abc} F_a F_b F_c \right] \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

that is obtained by applying the stationary condition to the harmonic expansion of the potential energy.

(b) Substitute this set of independent normal coordinates Q_λ^H into Eq. (A2) to get a first set of field-dependent normal coordinates Q_λ' .

(c) Substitute the new set of normal coordinates Q_λ' into Eq. (A2) to obtain a second set of field-dependent normal coordinates Q_λ'' .

(d) Repeat step (c) until the desired convergence is achieved.

In step (b) the converged first-order field-dependent normal coordinates given by

$$Q_\lambda^{\text{c}1}(F_x, F_y, F_z) = - \sum_a^{x,y,z} q_1^{\lambda,a} F_a \quad (\text{A4})$$

are obtained, whereas in step (c) the converged second-order field-dependent normal coordinates are obtained,

$$Q_{\lambda}''(F_x, F_y, F_z)$$

$$= - \sum_a^{x,y,z} q_1^{\lambda,a} F_a - \sum_{a,b}^{x,y,z} \left[q_2^{\lambda,ab} - \sum_i^{3N-6} \frac{a_{21}^{\lambda,i,a}}{a_{20}^{\lambda}} q_1^{i,b} + \sum_{i,j}^{3N-6} \frac{3a_{30}^{\lambda,ij}}{2a_{20}^{\lambda}} q_1^{i,a} q_1^{j,b} \right] F_a F_b \quad (A5)$$

and so on. The desired convergence is limited by the expansion of the potential energy used. In the present case, because all terms up to fourth-order have been included in the expansion of the potential energy, the field-dependent normal

coordinates converged can be obtained only up to third-order. However, to reach the reported expressions of the nuclear contributions to the electrical properties only the field-dependent normal coordinates up to third order are needed.

APPENDIX B

The complete expression of the nuclear relaxation contribution to the second hyperpolarizability, with all explicit permutations is

$$\begin{aligned} \gamma_{abcd}^{nr} = & 6 \sum_i^{3N-6} (a_{13}^{i,abc} q_1^{i,d} + a_{13}^{i,abd} q_1^{i,c} + a_{13}^{i,acd} q_1^{i,b} + a_{13}^{i,bcd} q_1^{i,a}) + 4 \sum_i^{3N-6} (a_{12}^{i,ab} q_2^{i,cd} + a_{12}^{i,ac} q_2^{i,bd} + a_{12}^{i,ad} q_2^{i,bc}) \\ & - 4 \sum_{i,j}^{3N-6} (a_{22}^{ij,ab} q_1^{i,c} q_1^{j,d} + a_{22}^{ij,ac} q_1^{i,b} q_1^{j,d} + a_{22}^{ij,ad} q_1^{i,b} q_1^{j,c} + a_{22}^{ij,bc} q_1^{i,a} q_1^{j,d} + a_{22}^{ij,bd} q_1^{i,a} q_1^{j,c} + a_{22}^{ij,cd} q_1^{i,a} q_1^{j,b}) \\ & - 4 \sum_{i,j}^{3N-6} (a_{21}^{ij,a} q_1^{i,b} q_2^{j,cd} + a_{21}^{ij,b} q_1^{i,a} q_2^{j,cd} + a_{21}^{ij,a} q_1^{i,c} q_2^{j,bd} + a_{21}^{ij,c} q_1^{i,a} q_2^{j,bd} + a_{21}^{ij,a} q_1^{i,d} q_2^{j,bc} + a_{21}^{ij,d} q_1^{i,a} q_2^{j,bc} + a_{21}^{ij,b} q_1^{i,c} q_2^{j,ad} \\ & + a_{21}^{ij,c} q_1^{i,b} q_2^{j,ad} + a_{21}^{ij,b} q_1^{i,d} q_2^{j,ac} + a_{21}^{ij,d} q_1^{i,b} q_2^{j,ac} + a_{21}^{ij,c} q_1^{i,d} q_2^{j,ab} + a_{21}^{ij,d} q_1^{i,c} q_2^{j,ab}) \\ & + 6 \sum_{i,j,k}^{3N-6} (a_{31}^{ijk,a} q_1^{i,b} q_1^{j,c} q_1^{k,d} + a_{31}^{ijk,b} q_1^{i,a} q_1^{j,c} q_1^{k,d} + a_{31}^{ijk,c} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,d} + a_{31}^{ijk,d} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c}) \\ & + 12 \sum_{i,j,k}^{3N-6} (a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_2^{k,cd} + a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,c} q_2^{k,bd} + a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,d} q_2^{k,bc} + 3 \text{ more terms} \dots) \\ & + \sum_{i,j,k}^{3N-6} \left(\frac{a_{21}^{ij,a} a_{21}^{jk,b}}{a_{20}^j} q_1^{i,c} q_1^{k,d} + \frac{a_{21}^{ij,b} a_{21}^{jk,a}}{a_{20}^j} q_1^{i,c} q_1^{k,d} + \frac{a_{21}^{ij,a} a_{21}^{jk,b}}{a_{20}^j} q_1^{i,d} q_1^{k,c} + 21 \text{ more terms} \dots \right) \\ & - 24 \sum_{i,j,k,l}^{3N-6} (a_{40}^{ijkl} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} q_1^{l,d}) - 6 \sum_{i,j,k,l}^{3N-6} \left(\frac{a_{30}^{ijk} a_{21}^{kl,a}}{a_{20}^k} q_1^{i,c} q_1^{j,d} q_1^{l,b} + \frac{a_{30}^{ijk} a_{21}^{kl,b}}{a_{20}^k} q_1^{i,c} q_1^{j,d} q_1^{l,a} \right. \\ & \left. + \frac{a_{30}^{ijk} a_{21}^{kl,a}}{a_{20}^k} q_1^{i,b} q_1^{j,d} q_1^{l,c} + 9 \text{ more terms} \dots \right) \\ & + 9 \sum_{i,j,k,l,m}^{3N-6} \left(\frac{a_{30}^{ijk} a_{30}^{klm}}{a_{20}^k} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{l,c} q_1^{m,d} + \frac{a_{30}^{ijk} a_{30}^{klm}}{a_{20}^k} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{l,c} q_1^{m,d} + 4 \text{ more terms} \dots \right). \end{aligned} \quad (B1)$$

¹ *Organic Materials for Nonlinear Optics*, edited by D. S. Chemla and J. Zyss (Academic, New York, 1987), Vols. 1 and 2.

² P. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers* (Wiley, New York, 1991).

³ *Molecular nonlinear optics*; special issue of *Int. J. Quantum Chem.* **43** (1992).

⁴ *Optical Nonlinearities in Chemistry*; monographic issue of *Chem. Rev.* (Jan.) **94** (1994).

⁵ J. M. André and J. Delhalle, *Chem. Rev.* **91**, 843 (1991).

⁶ D. M. Bishop, *Adv. Quantum Chem.* **25**, 1 (1994).

⁷ J. L. Brédas, *Science* **263**, 487 (1994).

⁸ S. R. Marder, L. T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry, and J. Skindó, *Science* **263**, 511 (1994).

⁹ S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J. L. Brédas, and B. M. Pierce, *Science* **265**, 632 (1994).

¹⁰ J. L. Brédas and F. Meyers, *Nature (London)* **375**, 362 (1995).

¹¹ G. J. Ashwell, G. Jeffries, D. G. Hamilton, D. E. Lynch, M. P. S. Roberts, G. S. Bahra, and C. R. Brown, *Nature (London)* **375**, 385 (1995).

¹² M. Ahlheim, M. Barzoukas, P. V. Bedworth, M. Blanchard-Desce, A. Fort, Z.-Y. Hu, S. R. Marder, J. W. Perry, C. Runser, M. Staehelin, and B. Zysset, *Science* **271**, 335 (1996).

¹³ L. Adamowicz and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **84**, 4988 (1986); **86**, 7250 (1987).

¹⁴ M. Duran, J. L. Andrés, A. Lledós, and J. Bertrán, *J. Chem. Phys.* **90**, 328 (1989).

¹⁵ J. L. Andrés, A. Lledós, M. Duran, and J. Bertrán, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 82 (1989).

¹⁶ J. L. Andrés, M. Duran, A. Lledós, and J. Bertrán, *Chem. Phys.* **151**, 37 (1991).

- ¹⁷J. L. Andrés, J. Martí, M. Duran, A. Lledós, and J. Bertrán, *J. Chem. Phys.* **95**, 3521 (1991).
- ¹⁸G. Alagona, R. Camini, C. Ghio, and J. Tomasi, *Theoret. Chim. Acta* **85**, 167 (1993).
- ¹⁹J. Martí, J. L. Andrés, J. Bertrán, and M. Duran, *Mol. Phys.* **80**, 625 (1993).
- ²⁰J. L. Andrés, J. Bertrán, M. Duran, and J. Martí, *J. Phys. Chem.* **98**, 2803 (1994).
- ²¹J. L. Andrés, J. Bertrán, M. Duran, and J. Martí, *Int. J. Quantum Chem.* **52**, 9 (1994).
- ²²(a) M. J. Cohen, A. Willets, R. D. Amos, and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **100**, 4467 (1994); (b) M. G. Papadopoulos, A. Willets, N. C. Handy, and A. E. Underhill, *Mol. Phys.* **88**, 1063 (1996).
- ²³J. M. Luis, J. Martí, M. Duran, and J. L. Andrés, *J. Chem. Phys.* **102**, 7573 (1995).
- ²⁴B. Champagne, H. Vanderhoeven, E. A. Perpète, and J. M. André, *Chem. Phys. Lett.* **248**, 301 (1996).
- ²⁵D. M. Bishop, M. Hasan, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **103**, 4157 (1995).
- ²⁶J. M. Luis, J. Martí, M. Duran, and J. L. Andrés, *Chem. Phys.* **217**, 29 (1997).
- ²⁷P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- ²⁸D. P. Shelton and J. J. Palubinskas, *J. Chem. Phys.* **104**, 2482 (1996).
- ²⁹C. Castiglioni, M. Gussoni, M. Del Zoppo, and G. Zerbi, *Solid State Commun.* **82**, 13 (1993).
- ³⁰C. Castiglioni, M. del Zoppo, and G. Zerbi, *Phys. Rev. B* **53**, 13319 (1996).
- ³¹B. J. Orr and J. F. Ward, *Mol. Phys.* **20**, 513 (1971).
- ³²D. M. Bishop and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **95**, 2646 (1991); **97**, 5255 (1992).
- ³³D. M. Bishop, B. Kirtman, H. A. Kurtz, and J. E. Rice, *J. Chem. Phys.* **98**, 8024 (1993).
- ³⁴D. M. Bishop and J. Pipin, *J. Chem. Phys.* **103**, 4980 (1995).
- ³⁵B. Champagne, E. A. Perpète, and J. M. André, *J. Chem. Phys.* **101**, 10796 (1994).
- ³⁶D. Jacquemin, B. Champagne, and J. M. André, *Chem. Phys.* **197**, 107 (1995).
- ³⁷F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, and J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10703 (1994).
- ³⁸N. Matsuzawa and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **98**, 11669 (1994).
- ³⁹D. L. Albert, J. O. Morley, and D. Pugh, *J. Chem. Phys.* **102**, 237 (1995).
- ⁴⁰T. Hara, Y. Nomura, S. Narita, and T. Shibuya, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 610 (1995).
- ⁴¹J. O. Morley, *J. Phys. Chem.* **99**, 1923 (1995).
- ⁴²B. Kirtman, J. L. Toto, K. A. Robins, and M. Hasan, *J. Chem. Phys.* **102**, 5350 (1995).
- ⁴³T. T. Toto, J. L. Toto, C. P. de Melo, M. Hasan and B. Kirtman, *Chem Phys. Lett.* **244**, 59 (1995).
- ⁴⁴C. W. Kern and R. L. Matcha, *J. Chem. Phys.* **49**, 2081 (1968).
- ⁴⁵W. C. Ermler and C. W. Kern, *J. Chem. Phys.* **55**, 4851 (1971).
- ⁴⁶B. J. Krohn, W. C. Ermler, and C. W. Kern, *J. Chem. Phys.* **60**, 22 (1974).
- ⁴⁷H. J. Werner and W. Meyer, *Mol. Phys.* **31**, 855 (1976).
- ⁴⁸A. J. Russell and M. A. Spackman, *Mol. Phys.* **84**, 1239 (1995); **88**, 1109 (1996).
- ⁴⁹P. K. K. Pandey and D. P. Santry, *J. Chem. Phys.* **73**, 2899 (1980).
- ⁵⁰D. Rinaldi, M. F. Ruiz-López, M. T. C. Martins Costa, and J. L. Rivail, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 177 (1986).
- ⁵¹C. E. Dykstra and D. J. Malik, *J. Chem. Phys.* **87**, 2806 (1987).
- ⁵²D. J. Malik, *J. Chem. Phys.* **88**, 2624 (1988).
- ⁵³J. Martí and D. M. Bishop, *J. Chem. Phys.* **99**, 3860 (1993).
- ⁵⁴Y. Yamaguchi, Y. Osamura, J. D. Gooddard, and H. F. Schaefer III, *A New Dimension to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory* (Oxford University Press, London, 1994).
- ⁵⁵R. D. Amos, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry*, edited by K. P. Lawley (Wiley, London, 1987).
- ⁵⁶D. K. Lambert, *J. Chem. Phys.* **94**, 6237 (1991).
- ⁵⁷C. Castiglioni, M. del Zoppo, P. Zuliani, and G. Zerbi, *Synth. Met.* **99** (1995).
- ⁵⁸M. del Zoppo, C. Castiglioni, and G. Zerbi, *Nonlinear Opt.* **9**, 73, (1995).
- ⁵⁹P. Zuliani, M. del Zoppo, C. Castiglioni, G. Zerbi, S. R. Marder, and V. W. Perry, *J. Chem. Phys.* **103**, 9935 (1995).
- ⁶⁰(a) J. S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965); (b) T. H. Dunning, *ibid.* **53**, 2823 (1970).
- ⁶¹GAUSSIAN 94, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andrés, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. González, and J. A. Pople (Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1995).
- ⁶²Program AEEP, J. M. Luis, J. L. Andrés, M. Duran, UdG, 1996.
- ⁶³W. F. Murphy, *J. Chem. Phys.* **67**, 5877, (1977).
- ⁶⁴J. E. Rice, *J. Chem. Phys.* **96**, 7580, (1992).
- ⁶⁵H. Sekino and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98**, 3022, (1993).
- ⁶⁶*Handbook of Chemistry and Physics*, 76th ed., edited by D. R. Lide (CRC, New York, 1995-1996).

3.3 Nuclear relaxation and vibrational contribution to the static electrical properties of polyatomic molecules: beyond the Hartree-Fock approximation

Josep Maria Luis, Josep Martí, Miquel Duran, and José Luis Andrés

Chem. Phys. **217**, 29-42 (1997)

Luis, J.M., Martí, J., Duran, M., Andrés, J.L., "Nuclear relaxation and vibrational contributions to the static electrical properties of polyatomic molecules: beyond the Hartree-Fock approximation". A Chemical Physics. Vol. 217, issue 1 (1997) : p. 29-42

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010497000311>

DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0301-0104\(97\)00031-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-0104(97)00031-1)

Copyright © 1997 Published by Elsevier Science B.V. All rights reserved

Abstract

Electronic and nuclear contributions to the static molecular electrical properties, along with the Stark tuning rate (δ_{VE}) and the infrared cross section changes (δ_{SE}) have been calculated at the SCF level and at different correlated levels of theory, using a TZ2P basis set and finite field techniques. Nuclear contributions to these molecular properties have also been calculated using a recent analytical approach that allows both to check the accuracy of the finite field values, and to evaluate the importance of higher-order derivatives. The HF, CO, H₂O, H₂CO, and CH₄ molecules have been studied and the results compared to experimental data when available. The paper shows that nuclear relaxation and vibrational contributions must be included in order to obtain accurate values of the static electrical properties. Two different, combined approaches are proposed to predict experimental values of the electrical properties to an error smaller than 5%

Keywords

- nuclear relaxation;
- vibrational contributions;
- polyatomic molecules;
- Hartree-Fock

**3.4 Nuclear relaxation contribution to static and dynamic
(infinite frequency approximation) nonlinear optical
properties by means fo electrical property expansions:
Application to HF, CH₄, CF₄, and SF₆**

Josep Maria Luis, Josep Martí, Miquel Duran, José Luis Andrés and Bernard Kirtman

J. Chem. Phys. **108**, 4123-4130 (1998)

Nuclear relaxation contribution to static and dynamic (infinite frequency approximation) nonlinear optical properties by means of electrical property expansions: Application to HF, CH₄, CF₄, and SF₆

Josep M. Luis, Josep Martí, Miquel Duran, and José L. Andrés
*Institute of Computational Chemistry and Department of Chemistry, University of Girona,
 17017 Girona (Catalonia), Spain*

Bernard Kirtman
Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara, California 93106

(Received 4 August 1997; accepted 8 December 1997)

Electrical property derivative expressions are presented for the nuclear relaxation contribution to static and dynamic (infinite frequency approximation) nonlinear optical properties. For CF₄ and SF₆, as opposed to HF and CH₄, a term that is quadratic in the vibrational anharmonicity (and not previously evaluated for any molecule) makes an important contribution to the static second vibrational hyperpolarizability of CF₄ and SF₆. A comparison between calculated and experimental values for the difference between the (anisotropic) Kerr effect and electric field induced second-harmonic generation shows that, at the Hartree-Fock level, the nuclear relaxation/infinite frequency approximation gives the correct trend (in the series CH₄, CF₄, SF₆) but is of the order of 50% too small. © 1998 American Institute of Physics. [S0021-9606(98)04310-4]

I. INTRODUCTION

It is now well established¹⁻³ that nuclear motions can make major contributions to polarizabilities and hyperpolarizabilities. In fact, these contributions can exceed the electronic term not only in the static limit⁴ but at optical frequencies⁵ as well.

In recent articles (to which the reader is directed for references) Bishop and Dalskov⁶ and Luis *et al.*⁷ have provided a survey of the various approaches available for computing the nuclear contribution (apart from rotations, which are usually ignored as they are here). From a theoretical perspective there are two general procedures that are relevant for this paper. One of these might be called time-dependent perturbation theory and the other the method of time-independent property expansions.

The time-dependent perturbation theory approach has been developed by Bishop and Kirtman (BK).^{8,9} It is the only procedure that is applicable at all optical frequencies. On the other hand, in the static limit one can arrive at the same formulas by expanding the potential energy⁷ and induced dipole moment as a double power series in the normal coordinates and the static electric field(s). This is the time-independent property expansion method. The specific connections between the perturbation and expansion methods have been analyzed for a diatomic molecule by Martí and Bishop.¹⁰

From the viewpoint of the property expansion method it is natural to divide the total static hyperpolarizability arising from nuclear motions into two sets of terms,¹¹ one of which has been referred to as the nuclear relaxation contribution and the other as the "vibrational" or "curvature" contribution. The nuclear relaxation contribution is due to the change in the induced dipole moment caused by the field-induced

relaxation of the equilibrium geometry. The curvature contribution is due to the change in zero-point vibrational energy caused directly by the field and indirectly by the geometry relaxation. This contribution is sometimes referred to as "vibrational" but should not be confused with the vibrational hyperpolarizability, which is defined by:

$$\begin{aligned} &\text{vibrational hyperpolarizability} + \text{ZPVA} \\ &= \text{nuclear relaxation contribution} \\ &\quad + \text{curvature contribution,} \end{aligned} \quad (1)$$

where ZPVA is the zero-point vibrational averaging correction to the electronic hyperpolarizability. In this paper we will be dealing almost entirely with the nuclear relaxation component.

It is interesting^{7,12} that, in the property expansion formulation, the nuclear relaxation contribution to the static (hyper-)polarizability is *completely* accounted for by considering only those terms in the double expansion of the potential energy V , that involve the derivatives

$$\begin{aligned} &a_{nm}^{i_1 \dots i_n, j_1 \dots j_m} \\ &= \frac{1}{n!m!} \left(\frac{\partial^{n+m} V(Q_1, \dots, Q_{3N-6}, F_x, F_y, F_z)}{\partial Q_{i_1} \dots \partial Q_{i_n} \partial F_{j_1} \dots \partial F_{j_m}} \right)_{Q=0, F=0} \end{aligned} \quad (2)$$

where Q are the normal coordinates; F_x , F_y , F_z are the Cartesian components of the electric field; and $n+m \leq 2$ for linear polarizability (α), 3 for first hyperpolarizability (β), and 4 for second hyperpolarizability (γ). We also note that the relaxation contribution contains the leading vibrational (hyper)polarizability perturbation terms of each type as discussed below. From a perturbation theory point of view, the

major terms in the remaining curvature contribution are those due to ZPVA. The latter are of order (0,1), (1,0) and higher, where the first number in parentheses is the order of electrical anharmonicity and the second number is the order of mechanical anharmonicity. In order to estimate the ZPVA correction one needs the fifth derivatives a_{23} for β and the sixth derivatives a_{24} for γ (in both cases $Q_i = Q_j$).

From the computational perspective, all of the static hyperpolarizability contributions due to nuclear motion can be evaluated either by using the above derivatives or by applying finite field techniques.^{11,13-17} The finite field procedure has the advantage of computational efficiency, particularly for large molecules. However, it does not permit an analysis of the individual terms that are obtained by examining the derivatives. The derivatives, in turn, may be evaluated either numerically or analytically depending upon the availability of appropriate software.

There is one other circumstance where time-dependent perturbation theory and time-independent property expansions connect, namely at the "infinite (optical) frequency" limit. Bishop, Hasan, and Kirtman (BHK)¹⁸ have presented a simple finite field procedure which yields, in that limit, the nuclear relaxation contribution to the most common nonlinear optical processes. They presented an analysis in terms of perturbation theory but their method was also related to a double expansion of the static induced linear polarizability and first hyperpolarizability (rather than the dipole moment). One purpose of our paper is to present an explicit derivation in terms of the derivatives [see Eq. (2)] involved in these expansions. A major part of the motivation for doing so is to set the stage for possible extensions of the BHK finite field procedure to include the curvature contribution as well.

The nuclear relaxation/infinite frequency treatment is an important special case because it is expected to give a reasonable approximation for the "exact" optical frequency vibrational hyperpolarizability. Both theoretical and computational arguments have been made to support this view. In the BK perturbation theory treatment the various terms appearing in the expression for the vibrational hyperpolarizability are classified according to type (see later) and the lowest-order terms of each type constitute the nuclear relaxation contribution.⁶ From the perspective of property expansions we have already noted, in connection with the static limit, that the nuclear relaxation expressions are complete with respect to derivatives of total order ≤ 4 for γ . This remains true in the infinite frequency approximation; in fact, in that case only one of the derivatives with $n+m=4$ appears. Finally, in numerical tests of the nuclear relaxation/infinite frequency approximation on five small molecules Bishop and Dalskov⁶ found this treatment to be adequate in all instances where the effect of nuclear motions is important.

The second purpose of this paper is to carry out a few applications of the nuclear relaxation formulas obtained by the property expansion method for the two limiting cases (static, infinite frequency) that have been mentioned. In the infinite frequency limit these formulas are identical to those already derived by perturbation theory.^{8,9,18} However, there are no previous *ab initio* calculations on CF₄ or SF₆ and to our knowledge these are two of only three polyatomic mol-

ecules for which experimental measurements¹⁹ of the contributions due to nuclear motion are available. In the static limit, perturbation theory expressions have not been given previously for some of the higher-order terms which have, therefore, not been evaluated for *any* polyatomic molecule. We find that in certain cases one particular higher-order term can be quite important.

II. DERIVATION

We follow a procedure similar to that employed in previous work⁷ dealing with a static field. In fact, the initial steps are identical: (i) The potential energy, V , is expanded about the field-free equilibrium geometry using a double power series through fourth order in the normal coordinates $Q = (Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6(5)})$ and the field strength vector $F = (F_x, F_y, F_z)$; and (ii) the normal coordinate displacements due to the field are obtained by iterative solution of the stationary condition for the field-dependent equilibrium geometry.

From the potential energy expansion in step (i) one can derive analogous expansions for the dipolar electrical properties:

$$\mu_a = - \left(\frac{\partial V(Q, F)}{\partial F_a} \right)_{Q=0, F=0}, \quad (3)$$

$$\alpha_{ab} = - \left(\frac{\partial^2 V(Q, F)}{\partial F_a \partial F_b} \right)_{Q=0, F=0},$$

etc.

If one replaces the normal coordinates that appear in these expressions by the field-dependent displacements determined in step (ii) the result is a power series expansion in F . After subtraction of the pure electronic terms, i.e., those terms that do not contain nuclear derivatives, the expansion of μ gives the nuclear relaxation contribution to the static polarizability, $\alpha_{ab}^{nr}(0;0)$, hyperpolarizabilities, $\beta_{abc}^{nr}(0;0,0)$, and $\gamma_{abcd}^{nr}(0;0,0,0)$, according to the Taylor series definition:²⁰

$$\begin{aligned} \Delta \mu'_a = & \sum_b^{x,y,z} \alpha_{ab}^{nr}(0;0) F_b + \frac{1}{2} \sum_{b,c}^{x,y,z} \beta_{abc}^{nr}(0;0,0) F_b F_c \\ & + \frac{1}{6} \sum_{b,c,d}^{x,y,z} \gamma_{abcd}^{nr}(0;0,0,0) F_b F_c F_d. \end{aligned} \quad (4)$$

Here the prime in μ'_a is used as a reminder that the pure electronic terms have been removed. The numerical values in parentheses indicate the frequencies associated with the particular process in the conventional notation $(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots)$ where the frequencies ω_1, \dots correspond to the fields F_b, \dots (in order) and ω_σ corresponds to F_a . In terms of the derivatives in Eq. (2),

$$\alpha_{ab}^{nr}(0;0) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} P_{ab} a_{11}^{i,a} q_1^{i,b}, \quad (5)$$

$$\beta_{abc}^{nr}(0;0,0) = \sum_{i=1}^{3N-6} P_{abc} a_{12}^{i,ab} q_1^{i,c} - \sum_{ij}^{3N-6} P_{abc} a_{21}^{ij,a} q_1^{i,b} q_1^{j,c} + \sum_{ijk}^{3N-6} P_{abc} a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c}, \tag{6}$$

and

$$\begin{aligned} \gamma_{abcd}^{nr}(0;0,0,0) &= \sum_i^{3N-6} P_{abcd} \left(a_{13}^{i,abc} q_1^{i,d} + \frac{a_{12}^{i,ab}}{2} q_2^{i,cd} \right) - \sum_{i,j}^{3N-6} P_{abcd} (a_{22}^{ij,ab} q_1^{i,c} q_1^{j,d} + 2a_{21}^{ij,a} q_1^{i,b} q_2^{j,cd}) \\ &+ \sum_{i,j,k}^{3N-6} P_{abcd} \left(a_{31}^{ijk,a} q_1^{i,b} q_1^{j,c} q_1^{k,d} + 3a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_2^{k,cd} + \frac{a_{21}^{ij,a} a_{21}^{jk,b}}{a_{20}^j} q_1^{i,c} q_1^{k,d} \right) \\ &- \sum_{i,j,k,l}^{3N-6} P_{abcd} \left(a_{40}^{ijkl} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} q_1^{l,d} + \frac{3a_{30}^{ijk} a_{21}^{kl,a}}{a_{20}^k} q_1^{i,c} q_1^{j,d} q_1^{l,b} \right) + \sum_{i,j,k,l,m}^{3N-6} P_{abcd} \frac{9a_{30}^{ijk} a_{30}^{klm}}{4a_{20}^k} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} q_1^{l,m,d}, \end{aligned} \tag{7}$$

where the notation

$$q_1^{\lambda,a} = \frac{a_{11}^{\lambda,a}}{2a_{20}^{\lambda}}, \quad q_2^{\lambda,ab} = \frac{a_{12}^{\lambda,ab}}{2a_{20}^{\lambda}} \tag{8}$$

has been introduced and $P_{ab\dots}$ indicates a sum over all the perturbations of the indices $ab\dots$.

As BHK¹⁸ have demonstrated the corresponding expansions for $\Delta\alpha'_{ab}$ and $\Delta\beta'_{abc}$ yield the nuclear relaxation contributions to several nonlinear optical (NLO) processes in the infinite frequency approximation [see BHK Eqs. (7), (8), (10), and (11)]:

$$\begin{aligned} \Delta\alpha'_{ab}(0;0) &= \sum_c^{x,y,z} \beta_{abc}^{nr}(-\omega;\omega,0)_{\omega\rightarrow\infty} F_c \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{c,d}^{x,y,z} \gamma_{abcd}^{nr}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega\rightarrow\infty} F_c F_d \end{aligned} \tag{9}$$

and

$$\Delta\beta'_{abc}(0;0,0) = \sum_d^{x,y,z} \gamma_{abcd}^{nr}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega\rightarrow\infty} F_d. \tag{10}$$

Following exactly the same procedure that was used for $\Delta\mu'$ [i.e., steps (i) and (ii) above followed by expansion of α or β] we find

$$\beta_{abc}^{nr}(-\omega;\omega,0) = \sum_{i=1}^{3N-6} 2a_{12}^{i,ab} q_1^{i,c}, \tag{11}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{abcd}^{nr}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega\rightarrow\infty} &= \sum_i^{3N-6} P_{cd} (6a_{13}^{i,abc} q_1^{i,d} + 2a_{12}^{i,ab} q_2^{i,cd}) \\ &- \sum_{i,j}^{3N-6} P_{cd} (2a_{22}^{ij,ab} q_1^{i,c} q_1^{j,d} + 4a_{21}^{ij,c} q_1^{i,d} q_2^{j,ab}) \\ &+ \sum_{i,j,k}^{3N-6} P_{cd} 6a_{30}^{ijk} q_1^{i,c} q_1^{j,d} q_2^{k,ab}, \end{aligned} \tag{12}$$

and

$$\gamma_{abcd}^{nr}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega\rightarrow\infty} = \sum_i^{3N-6} (6a_{13}^{i,abc} q_1^{i,d}) \tag{13}$$

for the dynamic nuclear relaxation contributions in the infinite frequency approximation. Equations (11), (12), and (13) correspond, respectively, to the Pockels effect, Kerr effect, and electric field induced second-harmonic generation (ESHG). The expressions for these quantities can also be deduced directly from the BK perturbation treatment by taking the $\omega\rightarrow\infty$ limit of the terms listed in Table I of BHK.¹⁸

We note that $\alpha^{nr}(-\omega;\omega)$, $\beta^{nr}(-2\omega;\omega,\omega)$, and $\gamma^{nr}(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$ all vanish in the infinite frequency approximation. The only major nonlinear optical process that remains, therefore, is the intensity-dependent refractive index (IDRI). From the BK perturbation treatment the terms in IDRI that survive in the infinite frequency limit¹ have the form $[\alpha^2]$ or, in derivative notation, they contain the products $\alpha_{12}^{i,ab} q_2^{i,cd}$. Extracting these products from the formula for IDRI given in BHK we find

$$\gamma_{abcd}^{nr}(-\omega;\omega,-\omega,\omega)_{\omega\rightarrow\infty} = 8 \sum_i^{3N-6} (a_{12}^{i,aa} q_2^{i,aa}) \tag{14a}$$

with an analogous expression for the average value (see later). More generally, for an arbitrary component it can be demonstrated²¹ that

$$\gamma_{abcd}^{nr}(-\omega;\omega,-\omega,\omega) = 4 \sum_i^{3N-6} (a_{12}^{i,ab} q_2^{i,cd} + a_{12}^{i,ad} q_2^{i,bc}). \tag{14b}$$

Table I shows compactly how the individual terms in the property expansion formulas given here connect with the BK perturbation treatment. All of the terms in the static hyperpolarizability have already appeared in one place or another.^{7,9} However, the terms in $[\mu^4]^{0,2}$, i.e.,

$$\begin{aligned} &\sum_{i,j,k,l}^{3N-6} P_{abcd} a_{40}^{ijkl} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} q_1^{l,d}, \\ &\sum_{i,j,k,l,m}^{3N-6} P_{abcd} \frac{9a_{30}^{ijk} a_{30}^{klm}}{4a_{20}^k} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} q_1^{l,m,d} \end{aligned} \tag{15}$$

TABLE I. Contribution of individual nuclear relaxation terms in the property expansion formulas for static and dynamic hyperpolarizabilities and connection with BK perturbation treatment.

Property expansion term ^a	BK treatment	Hyperpolarizability
β^{nr}		
$a_{12}^{i,ab} q_1^{i,c}$	$[\mu\alpha]^{0,0}$	$\beta^{nr}(0;0,0); \beta^{nr}(-\omega; \omega, 0)$
$-a_{21}^{ij,a} q_1^{i,b} q_1^{j,c}$	$[\mu^3]^{1,0}$	$\beta^{nr}(0;0,0)$
$a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c}$	$[\mu^3]^{0,1}$	$\beta^{nr}(0;0,0)$
γ^{nr}		
$\frac{a_{12}^{i,ab}}{2} q_2^{i,c,d}$	$[\alpha^2]^{0,0}$	$\gamma^{nr}(0;0,0,0); \gamma^{nr}(-\omega; \omega, 0, 0); \gamma^{nr}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$
$a_{13}^{i,abc} q_1^{i,d}$	$[\mu\beta]^{0,0}$	$\gamma^{nr}(0;0,0,0); \gamma^{nr}(-\omega; \omega, 0, 0); \gamma^{nr}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$
$3a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_2^{k,c,d}$	$[\mu^2\alpha]^{0,1}$	$\gamma^{nr}(0;0,0,0); \gamma^{nr}(-\omega; \omega, 0, 0)$
$-2a_{21}^{ij,a} q_1^{i,b} q_2^{j,c,d} - a_{22}^{ij,ab} q_1^{i,c} q_1^{j,d}$	$[\mu^2\alpha]^{1,0}$	$\gamma^{nr}(0;0,0,0); \gamma^{nr}(-\omega; \omega, 0, 0)$
$-\frac{3a_{30}^{ijk} a_{21}^{kl,a}}{a_{20}^k} q_1^{i,b} q_1^{j,c} q_1^{k,d}$	$[\mu^4]^{1,1}$	$\gamma^{nr}(0;0,0,0)$
$\frac{a_{21}^{ij,a} a_{21}^{k,b}}{a_{20}^k} q_1^{i,r} q_1^{k,d} + a_{31}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,c} q_1^{k,d}$	$[\mu^4]^{2,0}$	$\gamma^{nr}(0;0,0,0)$
$\frac{9a_{30}^{ijk} a_{30}^{klm}}{4a_{20}^k} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} q_1^{m,d} - a_{40}^{ijkl} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} q_1^{l,d}$	$[\mu^4]^{0,2}$	$\gamma^{nr}(0;0,0,0)$

^aA sum over normal coordinates and permutation over field indices a, b, \dots , as in Eq. (7), is understood. For $\beta^{nr}(-\omega; \omega, 0)$, $\gamma^{nr}(-\omega; \omega, 0, 0)$, and $\gamma^{nr}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ the permutation over the field indices is limited to the static fields [see Eqs. (11), (12), and (13) respectively]. For $\gamma^{nr}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ see Eqs. (14a) and (14b).

have been presented just recently⁷ and have not yet been evaluated for any molecule. Each dynamic hyperpolarizability expression contains a subset of the derivative terms included in the static hyperpolarizability, but with different coefficients. In particular, the terms in Eq. (15) are present only in the static hyperpolarizability. As observed previously,^{6,22} for the diagonal tensor components and for the mean (isotropic) value each type of perturbation term that appears in the *dynamic* nuclear relaxation formula also occurs in the corresponding static formula, the only difference being a change in the multiplicative factor.

III. COMPUTATIONAL DETAILS

Calculations on HF, CH₄, CF₄, and SF₆ were carried out at the *ab initio* self-consistent field molecular-orbital level of theory using the Dunning–Huzinaga²³ basis set with (9s5p/4s)/(4s2p/2s) and (9s5p/4s)/(5s3p/3s) contractions for C, F, and H and (11s7p)/(6s4p) and (11s7p)/(7s5p) contractions for S. One set of polarization functions was included with exponents 0.532 for S, 0.75 for C, 0.90 for F, and 0.75 for H in the first contraction to yield the DZP basis; and two sets of polarization functions with exponents 0.532 and 0.133 for S, 0.75 and 0.15 for C, 0.90 and 0.15 for F, and 0.75 and 0.15 for H in the second contraction to yield the VTZ2P basis. Six Gaussians were used for each set of *d* orbitals.

Energy derivatives up to fourth order with respect to either normal coordinates, field strength, or a combination of the two are needed for the complete nuclear relaxation treatment. There is no commonly available computer program, as yet, from which all the derivatives can be obtained analyti-

cally. The GAUSSIAN94 suite of programs²⁴ that we use gives analytical results for a_{20} , a_{01} , a_{11} , a_{02} , a_{12} , and a_{03} . Then, numerical differentiation of a_{20} , a_{11} , a_{12} , and a_{03} with respect to the normal coordinates yields a_{30} , a_{21} , a_{22} , and a_{13} , respectively. By inspection of Eqs. (9)–(13) it is evident that these derivatives are sufficient to determine all of the dynamic (infinite frequency) contributions. However, for the static second hyperpolarizability a_{40} and a_{31} are needed as well. They were computed by double numerical differentiation of a_{20} and a_{11} . For CF₄ and SF₆, the derivatives a_{40}^{ijkl} and $a_{31}^{ijk,a}$ with all normal coordinates different were not computed. In several other molecules that were tested²⁵ this turns out to be an excellent approximation. The a_{40} and a_{31} terms that were computed here make only a small contribution to the static second hyperpolarizability. This suggests that the omitted terms are likely to be small as well. However, that has not been proved.

In this paper our focus will be on the static and dynamic second hyperpolarizability. We report mean values of γ^{nr} defined as

$$\bar{\gamma}^{nr} = \frac{1}{15} \sum_{a,b}^{x,y,z} (\gamma_{aabb}^{nr} + \gamma_{abab}^{nr} + \gamma_{abba}^{nr}) \quad (16)$$

and, for the Kerr effect, we also present the anisotropic values given by

$$\bar{\gamma}_k^{nr} = \frac{1}{10} \sum_{a,b}^{x,y,z} (3\gamma_{abab}^{nr} - \gamma_{aabb}^{nr}), \quad (17)$$

which is the experimentally measured quantity.

TABLE II. Nuclear relaxation contributions to the mean static second hyperpolarizability for HF and CH₄. All values are given in atomic units (1 a.u. = 6.235 38 × 10⁻⁶⁵ C⁴ m⁴ J⁻³).

Property expansion in a.m ²	BK treatment	HF			CH ₄		
		DZP	VTZ2P	Ref. 26 ^b	DZP	VTZ2P	Ref. 27 ^c
$\frac{a_{12}^{i,ab}}{2} q_2^{i,cd}$	$=[\alpha^2]_{\omega=0}^{0,0}$	25.6	29.8	31.9	862.1	679.5	750.5
$a_{13}^{i,abc} q_1^{i,d}$	$=[\mu\beta]_{\omega=0}^{0,0}$	-15.2	-12.0	-9.9	59.1	16.4	37.2
$3a_{30}^{i,jk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_2^{k,cd}$	$=[\mu^2\alpha]_{\omega=0}^{0,1}$	7.9	8.2		18.6	15.5	
$\left. \begin{array}{l} -2a_{21}^{j,a} q_1^{i,b} q_2^{j,cd} \\ -a_{22}^{i,ab} q_1^{i,c} q_1^{j,d} \end{array} \right\}$	$=[\mu^2\alpha]_{\omega=0}^{1,0}$	-0.2	1.2		-98.9	-34.8	
		2.6	2.4		43.9	18.6	
	$[\mu^2\alpha]_{\omega=0}^{0,1} + [\mu^2\alpha]_{\omega=0}^{1,0}$	10.3	11.8	12.2	-36.4	-0.7	6.6
$-\frac{3a_{30}^{i,jk} a_{21}^{kl,a}}{a_{20}^k} q_1^{i,b} q_1^{j,c} q_1^{k,d}$	$=[\mu^4]_{\omega=0}^{1,1}$	0.0	0.2		-0.6	-0.5	
$\left. \begin{array}{l} +\frac{a_{21}^{j,a} a_{21}^{jk,b}}{a_{20}^k} q_1^{i,c} q_1^{k,d} \\ +a_{31}^{i,jk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,d} \end{array} \right\}$	$=[\mu^4]_{\omega=0}^{2,0}$	0.0	0.1		10.1	5.8	
		0.0	0.0		-0.4	0.3	
	$[\mu^4]_{\omega=0}^{1,1} + [\mu^4]_{\omega=0}^{2,0}$	0.0	0.3	0.2	9.1	5.6	5.8
$\frac{9a_{30}^{i,jk} a_{30}^{kl,m}}{4a_{20}^k} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{l,c} q_1^{m,d}$		0.6	0.6		0.3	0.2	
$+a_{40}^{i,jk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} q_1^{l,d}$		-0.2	-0.2		0.6	0.0	
	$=[\mu^4]_{\omega=0}^{0,2}$	0.4	0.4	c	0.9	0.2	c
Total		21.1	30.1	34.4	894.8	701.1	800.1

^aA sum over normal coordinates and permutation over field indices a, b, \dots , as in Eq. (7), is understood.

^bFrom results reported in Ref. 6.

^cNot calculated.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

The first molecules that we considered were HF and CH₄. There are good recent treatments of both in the literature; see Ref. 26 for HF and Refs. 6 and 27 for CH₄ (in both cases earlier papers are cited therein). However, we had a dual purpose for doing these calculations. One reason was to determine the importance of the static $[\mu^4]_{\omega=0}^{0,2}$ term [see Eq. (15)], which has not previously been examined, and the other was to test our basis sets.

In Table II we give the contribution of each term in Eq. (7) to the mean static second hyperpolarizability of HF and CH₄. A comparison with larger basis set calculations carried out by Bishop and co-workers^{26,27} is also included. For HF the VTZ2P results are in good agreement with the modified McDowell²⁸ basis employed in Ref. 26. The DZP basis does not agree as well but, for significant terms, gives values within 35% in the worst case.

For CH₄ the $(a_{12}^{i,ab}/2)q_2^{i,cd} = [\alpha^2]_{\omega=0}^{0,0}$ term is dominant. The difference between the value obtained with the augmented Sadlej²⁹ basis in Ref. 27 and the VTZ2P basis is about 10% and rises to about 15% for the DZP basis. For the next most important term, i.e., $a_{13}^{i,abc}q_1^{i,d} = [\mu\beta]_{\omega=0}^{0,0}$ the percent disagreement is much larger. This is probably due to the effect of an inadequate hydrogen atom basis in calculating the first hyperpolarizability derivative. In this connection we

note that the major difference between the augmented Sadlej and the VTZ2P basis set is the presence, in the former, of two sets of d polarization functions on hydrogen. Since the other two molecules that we will consider do not contain hydrogen atoms this is not a significant disadvantage in those cases. There is also a sizable discrepancy (in percentage terms) for the $[\mu^2\alpha]_{\omega=0}^{0,1} + [\mu^2\alpha]_{\omega=0}^{1,0}$ term. This is due to a near cancellation of positive and negative contributions; in our opinion it probably does not reflect large errors in the individual terms calculated with the VTZ2P basis.

All things considered we conclude that, for carbon and fluorine, the VTZ2P basis is satisfactory whereas results obtained with the DZP basis must be used more cautiously. No tests of the sulfur basis could be carried out because there are no calculations available for the quantities of interest.

As noted above, for CH₄ the $[\alpha^2]_{\omega=0}^{0,0}$ term is dominant. For HF all terms where the total order in electrical and mechanical anharmonicity is >1 are negligible. In particular, the two terms that contribute to $[\mu^4]_{\omega=0}^{0,2}$ are very small in both molecules. These conclusions are independent of the basis set.

Next we turn to CF₄ and SF₆. Our results for the static second hyperpolarizability are presented in Table III. In contrast to HF and CH₄, static nuclear relaxation terms of order >1 in mechanical and/or electrical anharmonicity

TABLE III. Nuclear relaxation contributions to the mean static second hyperpolarizability for CF₄ and SF₆. All values are given in atomic units (1 a.u. = 6.235 38 × 10⁻⁶³ C⁴ m⁴ J⁻³).

Property expansion term ^a	BK treatment	CF ₄		SF ₆	
		DZP	VTZ2P	DZP	VTZ2P
$\frac{d_{12}^{i,ab}}{2} q_2^{i,c,d}$	$=[\alpha^2]_{\omega=0}^{0,0}$	239.1	254.7	745.8	
$a_{13}^{i,abc} q_1^{i,d}$	$=[\mu\beta]_{\omega=0}^{0,0}$	-199.1	-66.5	-485.6	-306.2
$3a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_2^{k,c,d}$	$=[\mu^2\alpha]_{\omega=0}^{0,1}$	480.3	510.5	1624.6	
$\left. \begin{array}{l} -2a_{21}^{ij,a} q_1^{i,b} q_2^{j,c,d} \\ -a_{22}^{ij,ab} q_1^{i,c} q_1^{j,d} \end{array} \right\}$	$=[\mu^2\alpha]_{\omega=0}^{1,0}$	100.9	84.8	-26.9	
	$[\mu^2\alpha]_{\omega=0}^{0,1} + [\mu^2\alpha]_{\omega=0}^{1,0}$	1199.9	1220.4	2391.7	
$-\frac{3a_{30}^{ijk} a_{21}^{kl,a}}{a_{20}^k} q_1^{i,b} q_1^{j,c} q_1^{l,d}$	$=[\mu^4]_{\omega=0}^{1,1}$	-166.9	-105.6	-36.4	
$\left. \begin{array}{l} +\frac{a_{21}^{ij,a} a_{21}^{kl,b}}{a_{20}^l} q_1^{i,c} q_1^{k,d} \\ +a_{31}^{ijk} q_1^{i,b} q_1^{j,c} q_1^{k,d} \end{array} \right\}$	$=[\mu^4]_{\omega=0}^{2,0}$	74.4	68.5	90.1	
	$[\mu^4]_{\omega=0}^{1,1} + [\mu^4]_{\omega=0}^{2,0}$	110.3	161.9	301.2	
$\frac{9a_{30}^{ijk} a_{30}^{klm}}{4a_{20}^k} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{l,c} q_1^{m,d}$		694.7	653.3	1493.4	
$+a_{20}^{ijkl} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{k,c} q_1^{l,d}$	$=[\mu^4]_{\omega=0}^{0,2}$	-35.2	-31.7	-55.1	
		659.5	621.6	1438.1	
Total		2009.8	2192.1	4391.1	4570.5 ^c

^aA sum over normal coordinates and permutation over field indices a, b, \dots , as in Eq. (7), is understood.

^bFor CF₄ and SF₆ the derivatives a_{40}^{ijkl} and $a_{31}^{ijkl,a}$ with all the normal coordinates different were not computed.

^cThe $[\mu\beta]_{\omega=0}^{0,0}$ contribution was calculated with the VTZ2P basis; the DZP basis was used for all other terms.

are quite important for CF₄. In particular, the $(9a_{30}^{ijk} a_{30}^{klm} / 4a_{20}^k) q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_1^{l,c} q_1^{m,d}$ contribution to $[\mu^4]_{\omega=0}^{0,2}$ is about 1/3 of the total value. We note that this term can be evaluated without having to calculate fourth derivatives. Its importance is clear in either basis. In fact, the differences between the DZP

and the VTZ2P basis sets are small except for $[\mu\beta]_{\omega=0}^{0,0}$ and, to a lesser extent, $[\mu^4]_{\omega=0}^{1,1}$. For SF₆ all the calculations except for $[\mu\beta]_{\omega=0}^{0,0}$ (see later) were done only in the DZP basis. In this case our conclusions are the same as for CF₄ and, from the comparison between basis sets made for the latter, we

TABLE IV. Nuclear relaxation contributions to the mean dynamic isotropic Kerr effect $\bar{\gamma}^0(-\omega; \omega, 0, 0)$ for HF, CH₄, CF₄, and SF₆. All values are given in atomic units (1 a.u. = 6.235 38 × 10⁻⁶⁵ C⁴ m⁴ J⁻³).

property expansion term ^a	BK treatment	HF		CH ₄		CF ₄		SF ₆	
		DZP	VTZ2P	DZP	VTZ2P	DZP	VTZ2P	DZP	VTZ2P
$2a_{12}^{i,ab} q_2^{i,c,d}$	$=[\alpha^2]_{\omega=\omega}^{0,0}$	8.5	9.9	287.4	226.5	79.7	84.9	248.6	
$6a_{13}^{i,abc} q_1^{i,d}$	$=[\mu\beta]_{\omega=\omega}^{0,0}$	-7.6	-6.0	29.6	8.2	-99.5	-33.2	-242.8	-153.1
$6a_{30}^{ijk} q_1^{i,a} q_1^{j,b} q_2^{k,c,d}$	$=[\mu^2\alpha]_{\omega=\omega}^{0,1}$	1.3	1.4	3.1	2.6	80.0	85.1	270.8	
$\left. \begin{array}{l} -4a_{21}^{ij,a} q_1^{i,b} q_2^{j,c,d} \\ -2a_{22}^{ij,ab} q_1^{i,c} q_1^{j,d} \end{array} \right\}$	$=[\mu^2\alpha]_{\omega=\omega}^{1,0}$	0.0	0.2	-16.5	-5.8	16.8	14.1	-4.5	
	$[\mu^2\alpha]_{\omega=\omega}^{0,1} + [\mu^2\alpha]_{\omega=\omega}^{1,0}$	0.4	0.4	7.3	3.1	103.1	104.2	132.3	
		1.7	2.0	-6.1	-0.1	199.9	203.4	398.6	
Total		2.6	5.9	310.9	234.6	180.2	255.1	404.4	494.1 ^b

^aA sum over normal coordinates and permutation over field indices c, d , as in Eq. (12), is understood.

^bThe $[\mu\beta]_{\omega=0}^{0,0}$ contribution was calculated with the VTZ2P basis; the DZP basis was used for all other terms.

TABLE V. Nuclear relaxation contributions to the mean dynamic anisotropic Kerr effect $\bar{\gamma}_K^{\text{nr}}(-\omega; \omega, 0, 0)$, IDRI $\bar{\gamma}^{\text{nr}}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ and ESHG $\bar{\gamma}^{\text{nr}}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ for HF, CH₄, CF₄, and SF₆. All values are given in atomic units (1 a.u. = 6.235 38 × 10⁻⁶⁵ C⁴ m⁴ J⁻³).

property expansion term ^a	BK treatment	HF		CH ₄		CF ₄		SF ₆	
		DZP	VTZ2P	DZP	VTZ2P	DZP	VTZ2P	DZP	VTZ2P
$\bar{\gamma}_K^{\text{nr}}(-\omega; \omega, 0, 0)$									
$2a_{12}^{i,ab} q_2^{j,cd}$	$= [\alpha^2]_{\omega-\omega}^{0,0}$	8.3	5.2	384.9	157.7	105.5	89.4	259.5	
$6a_{13}^{i,abc} q_1^{j,d}$	$= [\mu\beta]_{\omega-\omega}^{0,0}$	-7.6	-6.0	29.6	8.2	-99.5	-33.2	-242.8	-153.1
$6a_{30}^{i,ab} q_1^{j,a} q_1^{k,b} q_2^{l,cd}$	$= [\mu^2\alpha]_{\omega-\omega}^{0,1}$	1.3	1.0	6.7	4.0	76.6	72.0	260.5	
$\left. \begin{array}{l} -4a_{21}^{i,\alpha} q_1^{j,b} q_2^{k,cd} \\ -2a_{22}^{i,\alpha} q_1^{j,c} q_1^{k,d} \end{array} \right\}$	$= [\mu^2\alpha]_{\omega-\omega}^{1,0}$	0.0	0.4	-25.2	-5.6	54.4	52.4	91.9	
		0.4	1.0	3.8	-3.6	107.6	85.2	85.5	
	$[\mu^2\alpha]_{\omega-\omega}^{0,1} + [\mu^2\alpha]_{\omega-\omega}^{1,0}$	1.7	2.4	-14.7	-5.2	238.6	209.6	437.2	
Total		2.4	1.6	399.8	160.7	244.6	265.8	454.6	544.3 ^b
$\bar{\gamma}^{\text{nr}}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$									
$4a_{12}^{i,ab} q_2^{j,cd} + 4a_{12}^{i,ad} q_2^{j,bc}$	$= [\alpha^2]_{\omega-\omega}^{0,0}$	17.1	19.8	574.7	453.0	159.4	169.8	497.2	
$\bar{\gamma}^{\text{nr}}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$									
$6a_{13}^{i,abc} q_1^{j,d}$	$= [\mu\beta]_{\omega-\omega}^{0,0}$	-3.8	-3.0	14.8	4.1	-49.8	-16.6	-121.4	-76.5 ^b

^aA sum over normal coordinates and permutation over field indices *c, d*, as in Eq. (12), is understood for $\bar{\gamma}_K^{\text{nr}}(-\omega; \omega, 0, 0)$. A sum over normal coordinates is understood for $\bar{\gamma}^{\text{nr}}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ and $\bar{\gamma}^{\text{nr}}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$.

^bThe $[\mu\beta]_{\omega-\omega}^{0,0}$ contribution was calculated with the VTZ2P basis; the DZP basis was used for all other terms.

expect this to be true for the larger basis as well. For all four molecules the terms arising from the derivatives a_{40} and a_{31} are relatively small, as indicated above.

Table IV gives our results for the mean isotropic Kerr effect, while Table V gives the mean anisotropic Kerr effect as well as the IDRI and ESHG. There now appears a second key difference between CF₄ and SF₆ on the one hand, and CH₄ on the other. For the former pair of molecules the two doubly harmonic terms, $[\alpha^2]_{\omega-\omega}^{0,0}$ and $[\mu\beta]_{\omega-\omega}^{0,0}$, are of opposite sign and tend to cancel one another. This cancellation is even more pronounced for the Kerr effect (isotropic and anisotropic) than it is for the static hyperpolarizability (cf. Table III). As a result, the often-used doubly harmonic approximation is very poor. HF is similar to CF₄ and SF₆ but the effect is not as striking because the first-order anharmonicity terms are so small. However, even if the sign of $[\mu\beta]_{\omega-\omega}^{0,0}$ were positive, rather than negative, the first-order anharmonicity terms would play a major role for CF₄ and SF₆. For the latter two molecules the dominance of first-order anharmonicity terms in the nuclear relaxation contribution to the Kerr effect suggests that higher-order anharmonicity effects arising from curvature could be important.

It is known^{27,30} that the difference between the anisotropic Kerr effect and the ESHG dispersion curves is due to contributions from nuclear motions. Recently, Shelton and Palubinskas¹⁹ have made (anisotropic) Kerr effect measurements on CH₄, CF₄, and SF₆ from which they extracted the vibrational hyperpolarizability. For CH₄ the experimental high frequency limiting value of 289 a.u. turns out to be 45% higher than the value (200 a.u.) calculated by Bishop and Pipin.²⁷ The latter calculations were done at the Hartree-Fock level, which could account for the discrepancy. There is also the possibility that basis set limitations could be im-

portant and that a significant contribution could arise from higher-order curvature terms that were neglected. The curvature terms that were included increase the vibrational hyperpolarizability by about 22 a.u., as estimated from approximations B and C in Bishop and Dalskov.⁶ This gives an estimated nuclear relaxation/infinite frequency value of 178 a.u. from the calculations of Ref. 6, which may be compared with our value of 157 a.u. reported in Table VI. The agreement is reasonable.

According to the discussion earlier in this paper our estimate for the nuclear relaxation/infinite frequency hyperpolarizability of CH₄ probably suffers from deficiencies in the atomic hydrogen basis. On the other hand, the CF₄ calculations do not have this difficulty. However, our best approximation (VTZ2P basis) for the vibrational hyperpolarizability of CF₄ is still substantially less than the measured value (see Table VI) just as Bishop and Dalskov found for CH₄.

For CF₄ it was noted above that the primary difference in

TABLE VI. Comparison of experimental differences between the anisotropic Kerr effect and ESHG with the calculated nuclear relaxation approximation in the infinite frequency limit. All values are given in atomic units (1 a.u. = 6.235 38 × 10⁻⁶⁵ C⁴ m⁴ J⁻³).

Molecule	Experiment ^a	Calculated nuclear relaxation	
		DZP	VTZ2P
CH ₄	289	385	157
CF ₄	497	294	282
SF ₆	818	576	621 ^b

^aReference 19.

^bThe $[\mu\beta]_{\omega-\omega}^{0,0}$ contribution was calculated with the VTZ2P basis; the DZP basis was used for all other terms.

the results obtained with the two different basis sets lies in the $[\mu\beta]^{0,0}$ term. Since $[\mu\beta]^{0,0}$ makes a very substantial contribution to the difference between the anisotropic Kerr effect and ESHG (see Table V) it was decided, for SF₆, to compute just this one term in the VTZ2P basis. The result is given in Tables IV–VI. Again, the calculated difference between the anisotropic Kerr effect and ESHG is considerably smaller than the experimental value, although the agreement is much better than for CH₄ or CF₄. From our experience it is feasible that the disagreement could largely disappear when correlation effects are included. However, that remains to be seen. Of course, as observed above, basis set limitations and curvature contributions could also be significant.

V. CONCLUSIONS

Based on the treatment of BHK¹⁸ we have used electrical property expansions to obtain derivative expressions for the nuclear relaxation contribution to the most important NLO processes in the infinite (optical) frequency limit. These expressions, as well as the corresponding formulas for the static limit, were evaluated for HF, CH₄, CF₄, and SF₆ at the Hartree–Fock level. For CF₄ and SF₆ it was found that one particular higher-order static hyperpolarizability term, not previously calculated for any molecule, is quite important. For CH₄, CF₄, and SF₆ we were able to compare with experimental measurements of the difference between the anisotropic Kerr effect and ESHG. The nuclear relaxation values reproduce the experimental trend but are too small by a factor of 1.32–1.75. We hope to extend the treatment presented here to include the curvature contribution to the various NLO processes in the infinite frequency limit.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are indebted to Dr. J. Mestres and Professor D. M. Bishop for their fruitful comments. We also thank Benoit Champagne for sharing results prior to publication. Some of the calculations for this project were carried out at the Maui High Performance Computing Center. This work has been funded through the DGICYT Project No. PB95-0706. One of us (J.M.L.) acknowledges the financial help provided by the *Generalitat de Catalunya* through the CIRIT Project No. FI/95-5101.

- ¹D. M. Bishop, *Adv. Chem. Phys.* (to be published).
- ²B. Kirtman and B. Champagne, *Int. Rev. Phys. Chem.* (to be published).
- ³M. del Zoppo, C. Castiglioni, G. Zerbi, M. Rui, and M. Gussoni, *Synth. Met.* **51**, 135 (1992).
- ⁴See, for example, E. A. Perpète, B. Champagne, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **107**, 2463 (1997).
- ⁵See, for example, B. Kirtman and M. Hasan, *J. Chem. Phys.* **96**, 470 (1992).
- ⁶D. M. Bishop and E. K. Dalskov, *J. Chem. Phys.* **104**, 1004 (1996).
- ⁷J. M. Luis, M. Duran, and J. L. Andrés, *J. Chem. Phys.* **107**, 1501 (1997).
- ⁸D. M. Bishop and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **95**, 2646 (1991).
- ⁹D. M. Bishop and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **97**, 5255 (1992).
- ¹⁰J. Martí and D. M. Bishop, *J. Chem. Phys.* **99**, 3860 (1993).
- ¹¹J. Martí, J. L. Andrés, J. Bertrán, and M. Duran, *Mol. Phys.* **80**, 625 (1993).
- ¹²J. M. Luis, J. Martí, M. Duran, and J. L. Andrés, *J. Chem. Phys.* **102**, 7573 (1995).
- ¹³J. L. Andrés, J. Bertrán, M. Duran, and J. Martí, *J. Phys. Chem.* **98**, 2803 (1994).
- ¹⁴J. M. Luis, J. Martí, M. Duran, and J. L. Andrés, *Chem. Phys.* **217**, 29 (1997).
- ¹⁵M. J. Cohen, A. Willets, R. D. Amos, and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **100**, 4467 (1994).
- ¹⁶G. Papadopolous, A. Willets, N. C. Handy, and A. E. Underhill, *Mol. Phys.* **88**, 1063 (1996).
- ¹⁷B. Champagne, H. Vanderheoven, E. A. Perpète, and J. M. André, *Chem. Phys. Lett.* **248**, 301 (1996).
- ¹⁸D. M. Bishop, M. Hasan, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **103**, 4157 (1995).
- ¹⁹D. P. Shelton and J. J. Palubinskas, *J. Chem. Phys.* **104**, 2482 (1996).
- ²⁰A. Willets, J. E. Rice, D. M. Burland, and D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **97**, 7590 (1992).
- ²¹D. M. Bishop (private communication).
- ²²B. Kirtman, B. Champagne, and J.-M. André, *J. Chem. Phys.* **104**, 4125 (1996).
- ²³T. H. Dunning, Jr. and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer, III (Plenum, New York, 1976), pp. 1–28.
- ²⁴GAUSSIAN 94, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andrés, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. González, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (1995).
- ²⁵Unpublished calculations on ammonia, ethylene, acetylene, and water.
- ²⁶D. M. Bishop, J. Pipin, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **102**, 6778 (1995).
- ²⁷D. M. Bishop and J. Pipin, *J. Chem. Phys.* **103**, 4980 (1995).
- ²⁸S. A. C. McDowell, C. R. Le Sueur, A. D. Buckingham, and A. J. Stone, *Mol. Phys.* **77**, 823 (1992).
- ²⁹A. J. Sadlej, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **53**, 1995 (1988); *Theor. Chim. Acta* **79**, 123 (1992).
- ³⁰D. S. Elliott and J. F. Ward, *Mol. Phys.* **51**, 45 (1984).

3.5 Simple finite field method for calculation of static and dynamic vibrational hyperpolarizabilities: Curvature contributions

Bernard Kirtman, Josep Maria Luis, and David M. Bishop

J. Chem. Phys. **108**, 1008-10012 (1998)

Simple finite field method for calculation of static and dynamic vibrational hyperpolarizabilities: Curvature contributions

Bernard Kirtman and Josep M. Luis^{a)}

Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara, California 93106

David M. Bishop

Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa K1N 6N5, Canada

(Received 29 December 1997; accepted 20 March 1998)

In the *static* field limit, the vibrational hyperpolarizability consists of two contributions due to: (1) the shift in the equilibrium geometry (known as nuclear relaxation), and (2) the change in the shape of the potential energy surface (known as curvature). Simple finite field methods have previously been developed for evaluating these static field contributions and also for determining the effect of nuclear relaxation on *dynamic* vibrational hyperpolarizabilities in the infinite frequency approximation. In this paper the finite field approach is extended to include, within the infinite frequency approximation, the effect of curvature on the major *dynamic* nonlinear optical processes.

© 1998 American Institute of Physics. [S0021-9606(98)02224-7]

I. INTRODUCTION

The design of materials with large nonlinear optical (NLO) properties is currently of great interest,¹⁻³ mainly because of potential utilization in a variety of optical and electro-optical devices. At the molecular level these NLO properties are determined by the dynamic hyperpolarizabilities. Although one might, at first, think that dynamic hyperpolarizabilities are primarily electronic in origin, there is a growing body of evidence that, for materials with large NLO properties, the vibrations play an important role. Indeed, a number of cases exist⁴⁻⁷ where the vibrational hyperpolarizability far exceeds the electronic hyperpolarizability.

A perturbation treatment of dynamic vibrational hyperpolarizabilities has been given by Bishop and Kirtman^{8,9} (BK). This treatment is based on the general sum-over-states formulas¹⁰ for the total hyperpolarizability given in terms of vibronic energies and dipole moment matrix elements. The vibrational and electronic contributions are, then, separated by applying a canonical, or clamped nucleus, approximation¹¹ wherein the electronic and vibrational motions are considered sequentially rather than simultaneously. BK express the resulting vibrational terms using a double perturbation expansion in orders (n,m) of electrical and mechanical anharmonicity, respectively. In low order, i.e., $(n,m) = (0,0), (1,0), (0,1), (1,1),$ and $(2,0)$, this leads to a set of compact expressions⁹ for the dynamic vibrational hyperpolarizabilities.

Quite often the vibrational hyperpolarizability is estimated in the double harmonic approximation,^{4,5,12,13} i.e., $(n,m) = (0,0)$, but there are also a number of studies¹⁴⁻²⁹ where anharmonic contributions have been evaluated. Although these latter studies mostly pertain to the static hyperpolarizability, they do demonstrate that going beyond the

double harmonic approximation can be important and that the convergence behavior will vary dramatically from one system to another.

There have been two impediments to including anharmonicities in dynamic vibrational hyperpolarizability calculations. First, the BK compact formulas were, until now,³⁰ complete only through first order (i.e., $n+m=1$). Probably of more importance, particularly for NLO materials which usually involve large molecules or polymers, the anharmonicity constants that are required are often computationally burdensome to evaluate.

It is possible to circumvent these difficulties in two special cases through the use of finite field (FF) methods whereby various molecular properties are determined as a function of one or more static applied electric fields. One special case is the vibrational hyperpolarizability in the static limit,^{22,24} which satisfies the relation

$$\begin{aligned} &\text{vibrational hyperpolarizability} + \text{ZPVA} \\ &= \text{nuclear relaxation contribution} \\ &+ \text{curvature contribution.} \end{aligned} \quad (1)$$

Here the vibrational hyperpolarizability is the quantity discussed in BK, and ZPVA refers to the zero-point vibrational averaging correction for the electronic hyperpolarizability (which depends upon the nuclear coordinates). On the right-hand side (rhs) of Eq. (1), the nuclear relaxation contribution²⁴ arises from the change in the electronic energy, or dipole moment, due to the field-induced relaxation of the molecular geometry. The origin of the curvature contribution²⁴ is the change in zero-point vibrational energy caused directly by the field and indirectly by the geometry relaxation. For a diatomic molecule it has already been demonstrated³¹ that Eq. (1) is valid. The ZPVA term, in particular, is part of the curvature contribution. An extension of the proof for diatomics to an arbitrary polyatomic

^{a)}Permanent address: Institute of Computational Chemistry and Department of Chemistry, University of Girona, 17017 Girona, Catalonia, Spain.

molecule,³⁰ building on the treatment given recently by Luis *et al.*,¹⁶ is presented in the next paper. The relationship between the alternative approaches implied by the two sides of Eq. (1) has recently been reviewed.³²

The other special case is the infinite frequency limit. In that limit the nuclear relaxation contribution is obtained by considering the effect of field-induced geometry relaxation on the linear polarizability (α) and the first hyperpolarizability (β), rather than on the electronic energy or dipole moment. As Bishop, Hasan, and Kirtman (BHK) have shown,³³ this yields the leading perturbation terms of each type³⁴ in the formulas for the most common NLO processes. In the few examples that have been examined,³⁵ it has been found that the vibrational NLO property at a typical optical frequency is not very different from the value at the infinite frequency limit. Thus, the latter constitutes a useful approximation.

The primary purpose of the current paper is to extend the FF/infinite frequency method to include the analog of the curvature contribution in Eq. (1). We find that instead of the electronic α and β , which yield the nuclear relaxation contribution, one must now use the ZPVA correction to these properties. Our treatment then follows along exactly the same lines as BHK and gives entirely analogous results, as will be seen from the analysis carried out in the next section.

The leading terms in the ZPVA correction for α and β are first order in electrical or mechanical anharmonicity. However, the required anharmonicity constants have repeated indices and, therefore, can be determined with only slightly more computational effort than is necessary for the harmonic parameters. This is discussed in Sec. III, along with other approximate computational simplifications. In addition, the finite field approach has certain limitations from a theoretical and interpretive point of view. Methods to reduce these limitations are also considered in Sec. III and, finally, we close with a summary of our results.

II. ANALYSIS

We let the equilibrium geometry in an applied electric field, \mathbf{F} , be denoted by \mathbf{R}_F , while $P^e(\mathbf{F}', \mathbf{R}_F)$ is the value of the electronic property P^e calculated at \mathbf{R}_F in the presence of a field \mathbf{F}' . In the following, \mathbf{F} and \mathbf{F}' will always be the same, although this is not required. The field-dependent vibrationally averaged value of P^e is given by

$$\langle 0_F | P^e(\mathbf{F}, \mathbf{R}) | 0_F \rangle = P^e(\mathbf{F}, \mathbf{R}_F) + \Delta P^{ZPVA}(\mathbf{F}, \mathbf{R}_F), \quad (2)$$

where

$$\Delta P^{ZPVA}(\mathbf{F}, \mathbf{R}_F) = \langle 0_F | P^e(\mathbf{F}, \mathbf{R}) - P^e(\mathbf{F}, \mathbf{R}_F) | 0_F \rangle. \quad (3)$$

Here \mathbf{R} is an arbitrary geometry and $|0_F\rangle$ is the field-dependent ground-state vibrational wave function. The BHK FF/nuclear relaxation method is based on the first term on the rhs of Eq. (2). One defines the difference

$$(\Delta P^e)_{\mathbf{R}_F} = P^e(\mathbf{F}, \mathbf{R}_F) - P^e(\mathbf{0}, \mathbf{R}_0) \quad (4)$$

and expands this quantity as a Taylor series in \mathbf{F} . For $P^e = \mu^e, \alpha^e, \beta^e$, this leads to

$$(\Delta \mu^e)_{\mathbf{R}_F} = a_1^e F_\beta + \frac{1}{2} b_1^e F_\beta F_\gamma + \frac{1}{6} g_1^e F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots, \quad (5)$$

$$(\Delta \alpha^e)_{\mathbf{R}_F} = b_2^e F_\gamma + \frac{1}{2} g_2^e F_\gamma F_\delta + \dots, \quad (6)$$

$$(\Delta \beta^e)_{\mathbf{R}_F} = g_3^e F_\delta + \dots, \quad (7)$$

with

$$a_1^e = \alpha_{\alpha\beta}^e(0;0) + \alpha_{\alpha\beta}^{nr}(0;0),$$

$$b_1^e = \beta_{\alpha\beta\gamma}^e(0;0,0) + \beta_{\alpha\beta\gamma}^{nr}(0;0,0), \quad (8)$$

$$g_1^e = \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^e(0;0,0,0) + \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{nr}(0;0,0,0),$$

$$b_2^e = \beta_{\alpha\beta\gamma}^e(0;0,0) + \beta_{\alpha\beta\gamma}^{nr}(-\omega; \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty}, \quad (9)$$

$$g_2^e = \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^e(0;0,0,0) + \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{nr}(-\omega; \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty},$$

$$g_3^e = \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^e(0;0,0,0) + \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{nr}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty}. \quad (10)$$

In Eqs. (8)–(10) we have used the standard notation, e.g., $\gamma(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$, to designate the frequencies of the oscillating electric fields (in the order $F_\alpha, F_\beta, F_\gamma, \dots$) and, as usual, $\omega_\sigma = \sum_i \omega_i$. The value obtained for each quantity is that at the field-free equilibrium geometry \mathbf{R}_0 .

Although all the calculations are done with static fields, Eqs. (9) and (10) yield dynamic NLO properties in the nuclear relaxation infinite frequency ($nr/\omega \rightarrow \infty$) approximation. Thus, $\beta_{\alpha\beta\gamma}^{nr}(-\omega; \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ contributes to the Pockels effect, $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{nr}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ to the Kerr effect, and $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{nr}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$ to dc-second harmonic generation (dc-SHG). Analytical expressions for the terms included in the $nr/\omega \rightarrow \infty$ approximation can be obtained¹⁶ from a double expansion about $(0, \mathbf{R}_0)$ of the electronic energy, $V(\mathbf{F}, \mathbf{Q})$, in terms of the field vector $\mathbf{F} = (F_x, F_y, F_z)$ and the normal coordinate displacements, \mathbf{Q} . For a fixed \mathbf{F} this double expansion yields \mathbf{R}_F and, then, subsequent variations of F_x, F_y, F_z give the coefficients in Eqs. (5)–(7). Exactly the same expressions can be derived from the BK perturbation treatment by taking the lowest order terms of each type that survive after letting ω become infinite. These terms are listed in Table I of BHK and the connections with the double expansion method are given in Table I of Ref. 16. The two approaches together yield a definitive interpretation of the quantities in Eqs. (9) and (10).

From the BK perturbation treatment it is easy to demonstrate that the nuclear relaxation (and curvature) contribution to vibrational second and third harmonic generation (SHG and THG), i.e., $\beta_{\alpha\beta\gamma}^v(-2\omega; \omega, \omega)_{\omega \rightarrow \infty}$ and $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^v(-3\omega; \omega, \omega, \omega)_{\omega \rightarrow \infty}$, vanishes in the infinite frequency limit. Finally, in the $nr/\omega \rightarrow \infty$ approximation the vibrational intensity-dependent refractive index (IDRI), i.e., $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{nr}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)_{\omega \rightarrow \infty}$ contains just the $[\alpha^2]^{(0,0)}$ perturbation term (see Tables I and II of Ref. 30), which may be estimated through first order in the finite field method [see Eq. (12) of BHK] by combining $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{nr}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$, $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{nr}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$, and $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{nr}(0; 0, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty}$. In this way we account for the major NLO processes. However, the IDRI estimate is valid only for the diagonal tensor components or for the mean value.

Next we consider the second, or ZPVA, term in Eq. (2). In this case application of the finite field method as above

yields the vibrational curvature/ $\omega \rightarrow \infty$ contribution to the various NLO processes. Unlike nuclear relaxation, the curvature contribution is not limited to low orders of perturbation theory. It is convenient, however, to begin with the lowest order terms in Eq. (3) which are given by

$$\Delta P^{ZPVA} = [P]^{0,1} + [P]^{1,0}, \quad (11)$$

with

$$[P]^{0,1} = -\frac{\hbar}{4} \sum_a \left(\sum_b \frac{F_{abb}}{\omega_b} \right) \left(\frac{\partial P / \partial Q_a}{\omega_a^2} \right) \quad (12)$$

and

$$[P]^{1,0} = \frac{\hbar}{4} \sum_a \frac{(\partial^2 P / \partial Q_a^2)}{\omega_a}. \quad (13)$$

Now we take the difference

$$\Delta P^{ZPVA}(\mathbf{F}, \mathbf{R}_F) - \Delta P^{ZPVA}(\mathbf{0}, \mathbf{R}_0), \quad (14)$$

where $\Delta P^{ZPVA}(\mathbf{0}, \mathbf{R}_0)$ is defined by Eq. (3) with $\mathbf{F} = \mathbf{0}$, and expand that quantity as a power series in the field(s). This leads to a set of relations analogous to Eqs. (5)–(7) except that one must use $\Delta P^{ZPVA}(\mathbf{F}, \mathbf{R}_F) - \Delta P^{ZPVA}(\mathbf{0}, \mathbf{R}_0)$ instead of $(\Delta P^e)_{\mathbf{R}_F}$. Similarly, in Eqs. (8)–(10) we substitute ΔP^{ZPVA} for P^e and simultaneously replace "nr" by "curv." In replacing "nr" with "curv" it should be understood that the resulting quantity is the difference between the total curvature contribution and that due to ΔP^{ZPVA} . Of course, for α, β , etc., ΔP^{ZPVA} vanishes at the infinite frequency limit.

In order to verify that the ZPVA/curvature relations are correct we have, again, combined the double expansion and BK perturbation methods. In fact, using Eq. (11) it is easy to show (see the Appendix) that

$$\beta_{\alpha\beta\gamma}^{\text{curv}}(-\omega; \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} = [\mu\alpha]_{\omega \rightarrow \infty}^{\text{II}}, \quad (15)$$

$$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{curv}}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty} = [\alpha^2]_{\omega \rightarrow \infty}^{\text{II}} + [\mu\beta]_{\omega \rightarrow \infty}^{\text{II}} + [\mu^2\alpha]_{\omega \rightarrow \infty}^{\text{III}}, \quad (16)$$

$$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{curv}}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} = [\mu\beta]_{\omega \rightarrow \infty}^{\text{II}}, \quad (17)$$

where we have used the shorthand $[]^{\text{II}} = []^{2,0} + []^{1,1} + []^{0,2}$ and $[]^{\text{III}} = []^{3,0} + []^{2,1} + []^{1,2} + []^{0,3}$. Note that the square bracket quantities depend explicitly on the NLO process, although this has not been indicated. Thus, for example, $[\mu\beta]_{\omega \rightarrow \infty}^{\text{II}}$ in Eq. (16) is not the same as $[\mu\beta]_{\omega \rightarrow \infty}^{\text{II}}$ in Eq. (17).

Until recently,³⁰ the compact BK perturbation formulas of order (0,2) have not been available and formulas for total order $n+m \geq 3$ are still not known. One can, nonetheless,

verify Eqs. (15)–(17) with recourse to known formulas. If the static perturbation expression is available (as it always is), then the infinite frequency formula is readily obtained without knowing the general frequency-dependent result. As far as the diagonal tensor components (and the mean values) are concerned, the static and infinite frequency expressions are identical except for multiplicative constants, which depend only on the NLO process and the type of perturbation term. This means, for instance, that the $[\mu^2\alpha]_{\omega \rightarrow \infty}^{\text{III}}$ term in Eq. (16) can be found from the corresponding $[\mu^2\alpha]_{\omega=0}^{\text{III}}$, $[\mu^2\alpha]_{\omega \rightarrow \infty}^{\text{I}}$ and $[\mu^2\alpha]_{\omega=0}^{\text{I}}$ terms.

The next lowest order terms in ΔP^{ZPVA} are two orders higher than those given in Eq. (11), i.e.,

$$\Delta P^{ZPVA} = [P]^{\text{I}} + [P]^{\text{III}}. \quad (18)$$

Thus, the infinite frequency curvature results obtained by the finite field method are correct through the second (total) order of perturbation theory. It is unlikely that Eq. (18) will be utilized in the foreseeable future with standard quantum chemistry programs since the evaluation of $[P]^{0,3}$ requires quintic force constants and $[P]^{3,0}$ requires the fourth derivative of the electronic property. Without doing any further analysis we know that the additional terms in Eqs. (15)–(17) would be of the same type but two orders higher than those already discussed.

On the other hand, it may be feasible to evaluate the total ZPVA correction directly by techniques that sample the complete potential energy surface. Taking that idea one step further, one could determine the total electronic property as given by Eq. (2). Then the entire vibrational hyperpolarizability, including both the nuclear relaxation and curvature contributions, would be obtained at the same time rather than stepwise, as in the current procedure.

III. DISCUSSION

The starting point for a FF/curvature calculation is the ZPVA correction term given, in lowest order, by Eqs. (11)–(13). It is important to note that only a subset of the mechanical and electrical anharmonicity constants, i.e., those with repeated indices, are needed for evaluation of $[P]^{0,1}$ and $[P]^{1,0}$. Once the equilibrium geometry and normal coordinates have been determined, then the required anharmonic force constants can be obtained by taking the diagonal second derivatives of the energy gradients $\partial V / \partial Q_a = -F_a$,

$$F_{abb} = - \lim_{Q_b \rightarrow 0} \frac{[F_a(+Q_b) + F_a(-Q_b)]}{Q_b^2}. \quad (19)$$

From the numerical point of view, it is clear that the computational effort that must be expended to obtain the set of cubic force constants, F_{abb} , is similar to that involved in calculating the set of quadratic force constants, F_{ab} . A similar conclusion applies to analytical differentiation assuming

that an appropriate computer code is available. Essentially the same analysis also pertains to the anharmonic electronic property derivatives $\partial^2 P / \partial Q_a^2$.

Beyond the simplifications discussed above we can also consider various approximations that may reduce the computational effort. One possibility is to carry out preliminary calculations at a lower level than desired in terms of electronic structure method and/or basis set. These preliminary calculations could be used to specify the normal modes and, perhaps, to eliminate some of these modes as being relatively unimportant. An investigation³⁶ of this approach for the case of nuclear relaxation has given promising initial results.

The finite field approach to dynamic vibrational hyperpolarizabilities has certain limitations that should be borne in mind. First of all, it is only valid in the infinite frequency limit. In that limit the electronic properties and their zero-point vibrational averages vanish. In order to estimate the (zero-field) ΔP^{ZPVA} at an optical frequency, we can scale the static value in the same manner often used in treating electron correlation.³⁷ An example is afforded by a recent treatment³⁸ of the mean dc-second harmonic generation in methane. The error due to the difference between the frequency-dependent and the static ΔP^{ZPVA} was calculated to be 3.5% of the corresponding electronic property at $\omega = 0.06$ a.u. This error grows to 10.1% at $\omega = 0.10$ au, but is reduced by a factor of 2 when the static ΔP^{ZPVA} is scaled. From the few other examples available³⁹⁻⁴² it appears that, if anything, methane corresponds to a worst case scenario.

The error in the infinite frequency approximation for nuclear relaxation has been examined by Bishop and Dalskov.³⁵ For five small molecules they evaluated the mean dc-SHG, THG, and IDRI, as well as the isotropic and anisotropic Kerr effect at the He/Ne laser frequency ($\omega = 0.072$ a.u.) and compared them with the same properties at $\omega \rightarrow \infty$. In those cases where nuclear relaxation is important, the maximum error (NH₃; anisotropic Kerr effect) due to the infinite frequency approximation (i.e., their approximation B) turns out to be less than 12% of the $\omega = 0.072$ value.

Another aspect of the finite field approach, which is a limitation on the one hand and an advantage on the other, is the fact that one obtains the entire curvature (or nuclear relaxation) effect without knowing the contribution of individual terms (cf. Ref. 16). For purposes of analysis, however, there are (at least) three different ways of dividing up the total contribution that could prove useful: (1) $[P]^{0,1} + [P]^{1,0}$; (2) individual normal coordinates Q_a in Eqs. (12) and (13); and (3) individual normal (or internal) coordinates in the field-dependent geometry optimization. All three of these divisions can be carried out separately or in concert.

In implementing our FF/curvature procedure it should be borne in mind that all the quantities in Eqs. (12), (13), and (19) are field dependent. That includes the normal coordinates, Q_a , and the vibrational frequencies, ω_a , as well as the forces, F_a , and the electronic properties, P . For a given field one can use standard quantum chemistry programs to determine the field-dependent equilibrium geometry and all Q_a , ω_a and $P = \alpha$ or β (note that $F_a = 0$). Then, with the field fixed, the required derivatives of P and F_a can be calculated

using finite displacements of the Q_a . Finally, b_2^{ZPVA} , g_2^{ZPVA} , and g_3^{ZPVA} are found by varying the field and fitting the quantity in Eq. (14) to the analog of either Eq. (6) or Eq. (7).

In summary, the combination of this paper with BHK yields a simple, practical FF method for calculating vibrational NLO properties in the infinite frequency approximation. At the lowest level of treatment the results are complete through second-order perturbation theory (and include some of the higher-order terms), where we refer here to the total order in mechanical and electrical anharmonicity. An analysis of existing data suggests that the infinite frequency approximation will be adequate in most instances.

ACKNOWLEDGMENTS

D.M.B. acknowledges financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. J.M.L. was supported by the Generalitat de Catalunya through the CIRIT Project No. FI/95-5101.

APPENDIX

In this Appendix we outline the derivation of Eq. (15); Eqs. (16) and (17) may be obtained in an analogous fashion. Our starting point is the lowest order expression for the static $\Delta \alpha^{ZPVA} = \Delta \alpha^{ZPVA}(0;0)$ as given by Eqs. (11)-(13). In the notation of Ref. 17,

$$\Delta \alpha_{\alpha\beta}^{ZPVA}(0;0) = - \sum_{i=1}^{3N-6} (2a_{20}^{ii})^{-1/2} \times \left[a_{22}^{ii,\alpha\beta} - 3 \sum_{j=1}^{3N-6} a_{30}^{ij} q_2^{j,\alpha\beta} \right], \quad (A1)$$

where

$$a_{nm}^{i_1 \dots i_n, j_1 \dots j_m} = \frac{1}{n!m!} \left(\frac{\partial^{(n+m)} V(Q_1, \dots, Q_{3N-6}, F_x, F_y, F_z)}{\partial Q_{i_1} \dots \partial Q_{i_n} \partial F_{j_1} \dots \partial F_{j_m}} \right)_{Q,F}$$

and $q_2^{\lambda,\alpha\beta} = a_{12}^{\lambda,\alpha\beta} / 2a_{20}^{\lambda\lambda}$. (A2)

Instead of evaluating the potential energy derivatives in Eq. (A2) at $Q = 0, F = 0$ as done previously, we regard them as a function of the electric field, F , and the field-free normal coordinates, Q . In order to carry out an expansion in F at the field-dependent equilibrium geometry R_F , as desired, we follow the same two-step iterative procedure described in Refs. 16 and 17: (1) the stationary condition $(\partial V / \partial Q)_{R_F} = 0$ is applied to find R_F , and, then, (2) V is determined as a function of F at that geometry. In doing this it is important to correctly take into account the dependence of the vibrational force constants on F as discussed in the following article. Indeed, the same field-dependent unitary transformation that diagonalizes the harmonic force constant matrix must be applied to all the other a_{nm} coefficients. Then, straightforward algebra leads to the first derivative,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial[\Delta\alpha_{\alpha\beta}^{\text{ZPVA}}(0;0)]}{\partial F_{\gamma}} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} (2a_{20}^{ii})^{1/2} \left[6a_{23}^{ii,\alpha\beta\gamma} - 18 \sum_{j=1}^{3N-6} a_{30}^{ij} q_3^{j,\alpha\beta\gamma} - 6 \sum_{j=1}^{3N-6} a_{32}^{ij,\alpha\beta} q_1^{j,\gamma} - 6 \sum_{j=1}^{3N-6} a_{31}^{ij,\gamma} q_2^{j,\alpha\beta} \right. \\
& + 24 \sum_{j,k=1}^{3N-6} a_{40}^{ijk} q_1^{j,\gamma} q_2^{k,\alpha\beta} + 6 \sum_{j,k=1}^{3N-6} a_{30}^{ij} a_{22}^{jk,\alpha\beta} q_1^{k,\gamma} / a_{20}^{jj} + 6 \sum_{j,k=1}^{3N-6} a_{30}^{ij} a_{21}^{jk,\gamma} q_2^{k,\alpha\beta} / a_{20}^{jj} \\
& - 18 \sum_{j,k,l=1}^{3N-6} a_{30}^{ij} a_{30}^{jkl} q_2^{k,\alpha\beta} q_1^{l,\gamma} - 4 \sum_{j=1}^{3N-6} a_{22}^{ij,\alpha\beta} a_{21}^{ij,\gamma} / A_{20}^{ij} + 24 \sum_{j,k=1}^{3N-6} a_{22}^{ij,\alpha\beta} a_{30}^{ijk} q_1^{k,\gamma} / A_{20}^{ij} \\
& \left. + 24 \sum_{j,k=1}^{3N-6} a_{21}^{ij,\gamma} a_{30}^{ijk} q_2^{k,\alpha\beta} / A_{20}^{ij} - 72 \sum_{j,k,l=1}^{3N-6} a_{30}^{ijk} a_{30}^{ijl} q_2^{k,\alpha\beta} q_1^{l,\gamma} / A_{20}^{ij} \right], \quad (\text{A3})
\end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned}
A_{20}^{ij} &= 2(\sqrt{a_{20}^{ii}} + \sqrt{a_{20}^{jj}})^2, \\
q_1^{\lambda,\alpha} &= a_{11}^{\lambda,\alpha} / 2a_{20}^{\lambda\lambda}, \quad \text{and} \quad q_3^{\lambda,\alpha\beta\gamma} = a_{13}^{\lambda,\alpha\beta\gamma} / 2a_{20}^{\lambda\lambda}. \quad (\text{A4})
\end{aligned}$$

The first two terms on the rhs of Eq. (A3) constitute the static ZPVA correction for β , i.e., $\Delta\beta_{\alpha\beta}^{\text{ZPVA}}(0;0)$. By comparing with the BK perturbation treatment at infinite frequency, one can verify that the remaining terms on the rhs of Eq. (A3) are equal to $[\mu\alpha]_{\omega \rightarrow \infty}^{\text{II}}$. This completes the derivation of Eq. (15).

¹Theoretical and Computational Modeling of NLO and Electronic Materials, edited by S. P. Karna and A. T. Yeates, ACS Symposium Series Vol. 628 (ACS, Washington, DC, 1996).

²Chem. Rev., Thematic issue on Optical Nonlinearities in Chemistry, edited by J. Michl (1994).

³Molecular Nonlinear Optics, Materials, Physics and Devices, edited by J. Zyss (Academic, New York, 1993).

⁴B. Kirtman and M. Hasan, J. Chem. Phys. **96**, 470 (1992).

⁵E. A. Perpète, B. Champagne, and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **107**, 2463 (1997).

⁶D. M. Bishop, B. Champagne, and B. Kirtman (in preparation).

⁷B. Champagne and B. Kirtman (in preparation).

⁸D. M. Bishop and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **95**, 2646 (1991).

⁹D. M. Bishop and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **97**, 5255 (1992).

¹⁰B. J. Orr and J. F. Ward, Mol. Phys. **20**, 513 (1971).

¹¹D. M. Bishop, B. Kirtman, and B. Champagne, J. Chem. Phys. **107**, 5780 (1997).

¹²B. Champagne, E. A. Perpète, J.-M. André, and B. Kirtman, Synth. Met. **85**, 1047 (1997).

¹³M. del Zoppo, C. Castiglioni, G. Zerbi, M. Rui, and M. Gussoni, Synth. Met. **51**, 135 (1992).

¹⁴D. M. Bishop, J. Pipin, and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **102**, 6778 (1995).

¹⁵D. M. Bishop, B. Kirtman, H. A. Kurtz, and J. E. Rice, J. Chem. Phys. **98**, 8024 (1993).

¹⁶J. M. Luis, J. Martí, M. Duran, J. L. Andrés, and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **108**, 4123 (1998).

¹⁷J. M. Luis, M. Duran, and J. L. Andrés, J. Chem. Phys. **107**, 1501 (1997).

¹⁸J. M. Luis, J. Martí, M. Duran, and J. L. Andrés, J. Chem. Phys. **102**, 7573 (1995).

¹⁹B. Champagne, Chem. Phys. Lett. **287**, 185 (1998).

²⁰B. Kirtman, B. Champagne, and D. M. Bishop (in preparation).

²¹E. A. Perpète, J.-M. André, and B. Champagne (submitted).

²²J. M. Luis, J. Martí, M. Duran, and J. L. Andrés, Chem. Phys. **217**, 29 (1997).

²³J. L. Andrés, J. Bertrán, M. Duran, and J. Martí, J. Phys. Chem. **98**, 2803 (1994).

²⁴J. Martí, J. L. Andrés, J. Bertrán, and M. Duran, Mol. Phys. **80**, 625 (1993).

²⁵J. Martí, J. L. Andrés, J. Bertrán, and M. Duran, Int. J. Quantum Chem. **52**, 9 (1994).

²⁶B. Champagne, H. Vanderhoeven, E. A. Perpète, and J.-M. André, Chem. Phys. Lett. **248**, 301 (1996).

²⁷M. J. Cohen, A. Willetts, R. D. Amos, and N. C. Handy, J. Chem. Phys. **100**, 4467 (1994).

²⁸M. G. Papadopolous, A. Willetts, N. C. Handy, and A. D. Buckingham, Mol. Phys. **85**, 1193 (1995).

²⁹M. G. Papadopolous, A. Willetts, N. C. Handy, and A. E. Underhill, Mol. Phys. **88**, 1063 (1996).

³⁰D. M. Bishop, J. M. Luis, and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **108**, 10013 (1998), following paper.

³¹J. Martí and D. M. Bishop, J. Chem. Phys. **99**, 3860 (1993).

³²D. M. Bishop, Adv. Chem. Phys. (to be published).

³³D. M. Bishop, M. Hasan, and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **103**, 4157 (1995).

³⁴In BK the terms are divided into various types depending on the electrical property derivatives that are involved. See particularly, Eqs. (5)–(9) of Ref. 8.

³⁵D. M. Bishop and E. K. Dalskov, J. Chem. Phys. **104**, 1004 (1996).

³⁶J. M. Luis, M. Duran, J. L. Andrés, B. Champagne, and B. Kirtman (in preparation).

³⁷H. Sekino and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **94**, 3665 (1991).

³⁸D. M. Bishop and S. P. A. Sauer, J. Chem. Phys. **107**, 8502 (1997).

³⁹D. M. Bishop and J. Pipin, Phys. Rev. A **36**, 2171 (1987).

⁴⁰D. M. Bishop, J. Pipin, and S. M. Cybulski, Phys. Rev. A **43**, 4845 (1995).

⁴¹Y. Luo, H. Agren, O. Vabtras, P. Jørgensen, V. Spirko, and H. Hettema, J. Chem. Phys. **98**, 7159 (1993).

⁴²V. Spirko, Y. Luo, H. Agren, and P. Jørgensen, J. Chem. Phys. **99**, 9815 (1993).

Additional compact formulas for vibrational dynamic dipole polarizabilities and hyperpolarizabilities

David M. Bishop

Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa K1N 6N5, Canada

Josep M. Luis^{a)} and Bernard Kirtman

Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara, California 93106

(Received 29 December 1997; accepted 20 March 1998)

Compact expressions, complete through second order in electrical and/or mechanical anharmonicity, are given for the dynamic dipole vibrational polarizability and dynamic first and second vibrational hyperpolarizabilities. Certain contributions not previously formulated are now included. © 1998 American Institute of Physics. [S0021-9606(98)02324-1]

The past decade has seen an increasing number of calculations of vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities. At this time, some hundred-odd papers have touched on this subject, and it has recently been reviewed in detail by one of us.¹ For some systems and processes these vibrational properties are even more important than the corresponding electronic ones. Together both contributions govern nonlinear optical (NLO) behavior. A large number of the vibrational calculations have been based on one or both of two approximations: (a) the vibrations are assumed to be harmonic, and the electronic properties are assumed to be linear in the normal coordinates—this is the double-harmonic-oscillator approximation;² and (b) the optical frequencies are taken to be infinite²—this is the enhanced, or infinite frequency approximation.^{3,4} These approximations have been analyzed by Bishop and Dalskov.⁵ The only rigorous treatment of the dynamic vibrational (hyper)polarizabilities is that given by Bishop and Kirtman⁶ in the early nineties. The purpose here is to extend their general formulas so that they are complete through second order of perturbation theory in mechanical and/or electrical anharmonicity. All vibrational effects are included except for zero-point vibrational averaging of the electronic (hyper)polarizability.

We write the vibrational polarizability (α^v) and the first and second vibrational hyperpolarizability (β^v and γ^v) as a sum of terms derived from the sum-over-states expressions for the total (hyper)polarizability, which are given in terms of vibronic energies and dipole moment matrix elements over the vibronic wave functions,⁷

$$\alpha^v(-\omega_\sigma; \omega_1) = [\mu^2], \quad (1)$$

$$\beta^v(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = [\mu\alpha] + [\mu^3], \quad (2)$$

$$\gamma^v(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = [\alpha^2] + [\mu\beta] + [\mu^2\alpha] + [\mu^4]. \quad (3)$$

Here, the optical frequencies ($\omega_1, \omega_2, \omega_3$) define a particular NLO process and $\omega_\sigma = \sum_i \omega_i$. The square-bracket terms⁶ are sums over vibrational states of a quotient in which the nu-

merator introduces vibrational transition matrix elements of the electronic properties (μ, α, β) and the denominator involves the vibrational and optical frequencies. For example,

$$[\mu\alpha] = \frac{1}{2\hbar} \sum P_{\alpha\beta\gamma} \sum_k' (\mu_\alpha)_{0k} (\alpha_{\beta\gamma})_{k0} [(\omega_k + \omega_\sigma)^{-1} + (\omega_k - \omega_\sigma)^{-1}], \quad (4)$$

where $(\mu_\alpha)_{0k} = \langle 0 | \mu_\alpha | k \rangle$; $|k\rangle$ is the k th vibrational wave function with energy $\hbar\omega_k$; μ_α is the α component of the dipole moment ($\alpha, \beta, \gamma = \text{Cartesian coordinates } x, y, z$); $\sum P_{\alpha\beta\gamma}$ indicates a sum over the simultaneous permutations of frequencies and subscripts $(-\omega_\sigma, \alpha)$, (ω_1, β) , and (ω_2, γ) (an alternative equivalent notation is $\sum P_{-\sigma, 1, 2}$); and the prime on the second summation denotes exclusion of the vibrational ground state.

The electronic properties are, next, expanded in the normal coordinates (Q_a, Q_b, \dots), e.g.,

$$\mu_\alpha \equiv \mu_\alpha^0 + \sum_a \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_a} \right) Q_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \left(\frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial Q_a \partial Q_b} \right) Q_a Q_b + \frac{1}{6} \sum_{a,b,c} \left(\frac{\partial^3 \mu_\alpha}{\partial Q_a \partial Q_b \partial Q_c} \right) Q_a Q_b Q_c. \quad (5)$$

Here the quadratic term is considered to be first order in electrical anharmonicity and the cubic term is considered to be second order. Thus, it is sufficient for our purposes to truncate the expansion as above after the third derivatives. The vibrational potential, V , is expanded in a similar manner,

$$V \equiv V^0 + \frac{1}{2} \sum_a \omega_a^2 Q_a^2 + \frac{1}{6} \sum_{a,b,c} F_{abc} Q_a Q_b Q_c + \frac{1}{24} \sum_{a,b,c,d} F_{abcd} Q_a Q_b Q_c Q_d. \quad (6)$$

^{a)}Permanent address: Institute of Computational Chemistry and Department of Chemistry, University of Girona, 17017 Girona, Catalonia, Spain.

TABLE I. Formulas for the contributions to dynamic vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities.^a

Term	Formula
$[\mu^2]^{0,0}$	$\frac{1}{2} \Sigma P_{\alpha\beta} \Sigma_{\alpha} (\partial \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha}) (\partial \mu_{\beta} / \partial Q_{\alpha}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma}$
$[\mu^2]^{2,0}$	$(\hbar/8) \Sigma P_{\alpha\beta} \Sigma_{\alpha, \beta} [(\partial^2 \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}) (\partial^2 \mu_{\beta} / \partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}) (\omega_{\alpha}^{-1} + \omega_{\beta}^{-1}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} + (\partial^2 \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha}^2 \partial Q_{\beta}) (\partial \mu_{\beta} / \partial Q_{\beta}) \omega_{\alpha}^{-1} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} + (\partial \mu_{\alpha} / \partial Q_{\beta}) (\partial^2 \mu_{\beta} / \partial Q_{\alpha}^2 \partial Q_{\beta}) \omega_{\alpha}^{-1} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma}]$
$[\mu^2]^{1,1}$	$-(\hbar/4) \Sigma P_{\alpha\beta} \Sigma_{\alpha, \beta, c} [F_{abc} (\partial^2 \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}) (\partial \mu_{\beta} / \partial Q_{\beta}) \times (\omega_{\alpha}^{-1} + \omega_{\beta}^{-1}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} + F_{bcc} (\partial^2 \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}) \times (\partial \mu_{\beta} / \partial Q_{\alpha}) \omega_{\beta}^{-2} \omega_{\alpha}^{-1} \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma}]$
$[\mu^2]^{0,2}$	$-(\hbar/8) \Sigma P_{\alpha\beta} \Sigma_{\alpha, \beta, c} \omega_{\alpha}^{-1} [F_{abc} (\partial \mu_{\alpha} / \partial Q_{\beta}) \times (\partial \mu_{\beta} / \partial Q_{\alpha}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} - \Sigma_{\alpha} F_{aab} F_{bcd} (\partial \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha}) \times (\partial \mu_{\beta} / \partial Q_{\alpha}) \omega_{\beta}^{-2} \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} + 2F_{abc} F_{abd} (\partial \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha}) \times (\partial \mu_{\beta} / \partial Q_{\alpha}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma}]$
$[\mu^3]^{1,0}$	$\frac{1}{2} \Sigma P_{\alpha\beta\gamma} \Sigma_{\alpha, \beta} (\partial \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha}) (\partial^2 \mu_{\beta} / \partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}) \times (\partial \mu_{\gamma} / \partial Q_{\beta}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma}$
$[\mu^3]^{0,1}$	$-\frac{1}{6} \Sigma P_{\alpha\beta\gamma} \Sigma_{\alpha, \beta, c} F_{abc} (\partial \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha}) (\partial \mu_{\beta} / \partial Q_{\beta}) \times (\partial \mu_{\gamma} / \partial Q_{\alpha}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} \lambda_{\gamma}^{\pm\sigma}$
$[\mu^2\alpha]^{1,0}$	$\frac{1}{4} \Sigma P_{\alpha\beta\gamma\delta} \Sigma_{\alpha, \beta} [(\partial \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha}) (\partial^2 \mu_{\beta} / \partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}) \times (\partial \mu_{\delta} / \partial Q_{\beta}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} + 2(\partial \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha}) (\partial^2 \mu_{\beta} / \partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}) \times (\partial \mu_{\gamma} / \partial Q_{\beta}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma}]$
$[\mu^2\alpha]^{0,1}$	$-\frac{1}{4} \Sigma P_{\alpha\beta\gamma\delta} \Sigma_{\alpha, \beta, c} F_{abc} (\partial \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha}) (\partial \mu_{\beta} / \partial Q_{\beta}) \times (\partial \mu_{\gamma} / \partial Q_{\alpha}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} \lambda_{\gamma}^{\pm\sigma}$
$[\mu^4]^{2,0}$	$\frac{1}{6} \Sigma P_{\alpha\beta\gamma\delta} \Sigma_{\alpha, \beta, c} [3(\partial \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha}) (\partial^2 \mu_{\beta} / \partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}) \times (\partial^2 \mu_{\gamma} / \partial Q_{\beta} \partial Q_{\delta}) (\partial \mu_{\delta} / \partial Q_{\delta}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} \lambda_{\gamma}^{\pm\sigma} + (\partial^2 \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta} \partial Q_{\delta}) (\partial \mu_{\beta} / \partial Q_{\alpha}) (\partial \mu_{\gamma} / \partial Q_{\beta}) \times (\partial \mu_{\delta} / \partial Q_{\delta}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} \lambda_{\gamma}^{\pm\sigma}]$
$[\mu^4]^{1,1}$	$-\frac{1}{2} \Sigma P_{\alpha\beta\gamma\delta} \Sigma_{\alpha, \beta, c, d} F_{abc} (\partial \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha}) (\partial \mu_{\beta} / \partial Q_{\beta}) \times (\partial^2 \mu_{\gamma} / \partial Q_{\alpha} \partial Q_{\delta}) (\partial \mu_{\delta} / \partial Q_{\delta}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} \lambda_{\gamma}^{\pm\sigma} \lambda_{\delta}^{\pm\sigma}$
$[\mu^4]^{0,2}$	$-\frac{1}{24} \Sigma P_{\alpha\beta\gamma\delta} \Sigma_{\alpha, \beta, c, d} [F_{abcd} (\partial \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha}) (\partial \mu_{\beta} / \partial Q_{\beta}) \times (\partial \mu_{\gamma} / \partial Q_{\alpha}) (\partial \mu_{\delta} / \partial Q_{\alpha}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} \lambda_{\gamma}^{\pm\sigma} \lambda_{\delta}^{\pm\sigma} - 3\Sigma_{\alpha} F_{abc} F_{cde} (\partial \mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha}) (\partial \mu_{\beta} / \partial Q_{\beta}) \times (\partial \mu_{\gamma} / \partial Q_{\alpha}) \lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} \lambda_{\gamma}^{\pm\sigma} \lambda_{\delta}^{\pm\sigma}]$

^aAbbreviations:

(i) For the $[\mu^2]$ terms, $\omega_{\sigma} = \omega_1$; for the $[\mu^3]$ and $[\mu^2\alpha]$ terms, $\omega_{\sigma} = \omega_1 + \omega_2$; for the $[\mu^4]$ terms, $\omega_{\sigma} = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$.

(ii) $\Sigma P_{\alpha\beta}$ indicates the sum-over-terms generated by the permutation of the pairs of optical frequencies and indices: $(-\omega_{\sigma}, \alpha)$ and (ω_1, β) ; $\Sigma P_{\alpha\beta\gamma}$ indicates the permutations of $(-\omega_{\sigma}, \alpha)$, (ω_1, β) , and (ω_2, γ) ; $\Sigma P_{\alpha\beta\gamma\delta}$ indicates the permutations of $(-\omega_{\sigma}, \alpha)$, (ω_1, β) , (ω_2, γ) , and (ω_3, δ) .

(iii) $\lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} = (\omega_{\alpha}^2 - \omega_{\sigma}^2)^{-1}$; $\lambda_{\beta\gamma}^{\pm\sigma} = [(\omega_{\beta} + \omega_{\gamma})^2 - \omega_{\sigma}^2]^{-1}$; $\lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} = [\omega_{\alpha}^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2]^{-1}$.

but, in this case, the cubic term is taken to be first order in mechanical anharmonicity and the series is terminated after the (second-order) term involving the quartic force constants, F_{abcd} , which are fourth derivatives of V . Treating the electrical and mechanical anharmonicity by double perturbation theory and substituting into Eqs. (1)–(3) leads to

$$\alpha^{\nu}(-\omega_{\sigma}; \omega_1) = [\mu^2]^{0,0} + [\mu^2]^{1,1}, \quad (7)$$

$$\beta^{\nu}(-\omega_{\sigma}; \omega_1, \omega_2) = [\mu\alpha]^{0,0} + [\mu^3]^{1,1} + [\mu\alpha]^{1,1}, \quad (8)$$

$$\gamma^{\nu}(-\omega_{\sigma}; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = [\alpha^2]^{0,0} + [\mu\beta]^{0,0} + [\mu^2\alpha]^{1,1} + [\alpha^2]^{1,1} + [\mu\beta]^{1,1} + [\mu^4]^{1,1}, \quad (9)$$

where we have used the abbreviations $[]^0 = []^{0,0}$, $[]^1 = []^{1,0} + []^{0,1}$, and $[]^{1,1} = []^{2,0} + []^{1,1} + []^{0,2}$. The notation $[]^{n,m}$ indicates the order of electrical anharmonicity (n) and the order of mechanical anharmonicity (m).

As stated in our earlier work,⁶ we previously neglected the cubic term in Eq. (5) and all of the $[]^{0,2}$ contributions in $[]^{1,1}$. We now include these and, in order that there be a single source of information, we give the complete formulas in Tables I and II.

With the exception of that part of the $[\mu^4]^{0,2}$ term which contains two cubic force constants (F_{abc} and F_{cde}), our results were achieved by arduous algebraic manipulation. The “ $F^{2,1}$ ” part of $[\mu^4]^{0,2}$ was found by using a sequential pattern, as discussed in Ref. 1, together with the known static

TABLE II. Conversion of formulas for $[\mu^2]$ to those for $[\mu\alpha]$, $[\alpha^2]$, and $[\mu\beta]$.

Initial term	Multiply by	Permutation sum change	Electronic property change and frequency change	Final term
$[\mu^2]^{0,0}$	1	$P_{\alpha\beta} \rightarrow P_{\alpha\beta\gamma}$	$\mu_{\beta} \rightarrow \alpha_{\beta\gamma}$	$[\mu\alpha]^{0,0}$
$[\mu^2]^{0,0}$	$\frac{1}{4}$	$P_{\alpha\beta} \rightarrow P_{\alpha\beta\gamma\delta}$	$\mu_{\alpha} \rightarrow \alpha_{\alpha\beta}, \mu_{\beta} \rightarrow \alpha_{\gamma\delta}$ $\lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \rightarrow \lambda_{\alpha}^{\pm 23}$	$[\alpha^2]^{0,0}$
$[\mu^2]^{0,0}$	$\frac{1}{3}$	$P_{\alpha\beta} \rightarrow P_{\alpha\beta\gamma\delta}$	$\mu_{\beta} \rightarrow \beta_{\beta\gamma\delta}$	$[\mu\beta]^{0,0}$
$[\mu^2]^{2,0}$	1	$P_{\alpha\beta} \rightarrow P_{\alpha\beta\gamma}$	$\mu_{\beta} \rightarrow \alpha_{\beta\gamma}$	$[\mu\alpha]^{2,0}$
$[\mu^2]^{2,0}$	$\frac{1}{4}$	$P_{\alpha\beta} \rightarrow P_{\alpha\beta\gamma\delta}$	$\mu_{\alpha} \rightarrow \alpha_{\alpha\beta}, \mu_{\beta} \rightarrow \alpha_{\gamma\delta}$ $\lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \rightarrow \lambda_{\alpha}^{\pm 23}, \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} \rightarrow \lambda_{\beta}^{\pm 23}$	$[\alpha^2]^{2,0}$
$[\mu^2]^{2,0}$	$\frac{1}{3}$	$P_{\alpha\beta} \rightarrow P_{\alpha\beta\gamma\delta}$	$\mu_{\beta} \rightarrow \beta_{\beta\gamma\delta}$	$[\mu\beta]^{2,0}$
$[\mu^2]^{1,1}$	$\frac{1}{2}$	$P_{\alpha\beta} \rightarrow P_{\alpha\beta\gamma}$	Each term is replaced by two: in the first $\mu_{\beta} \rightarrow \alpha_{\beta\gamma}$ and in the second $\mu_{\alpha} \rightarrow \alpha_{\beta\gamma}$ and $\mu_{\beta} \rightarrow \mu_{\alpha}$	$[\mu\alpha]^{1,1}$
$[\mu^2]^{1,1}$	$\frac{1}{4}$	$P_{\alpha\beta} \rightarrow P_{\alpha\beta\gamma\delta}$	$\mu_{\alpha} \rightarrow \alpha_{\alpha\beta}, \mu_{\beta} \rightarrow \alpha_{\gamma\delta}$ $\lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \rightarrow \lambda_{\alpha}^{\pm 23}, \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} \rightarrow \lambda_{\beta}^{\pm 23}, \lambda_{\gamma}^{\pm\sigma} \rightarrow \lambda_{\gamma}^{\pm 23}$	$[\alpha^2]^{1,1}$
$[\mu^2]^{1,1}$	$\frac{1}{6}$	$P_{\alpha\beta} \rightarrow P_{\alpha\beta\gamma\delta}$	Each term is replaced by two: in the first $\mu_{\beta} \rightarrow \beta_{\beta\gamma\delta}$ and in the second $\mu_{\alpha} \rightarrow \beta_{\beta\gamma\delta}$ and $\mu_{\beta} \rightarrow \mu_{\alpha}$	$[\mu\beta]^{1,1}$
$[\mu^2]^{0,2}$	1	$P_{\alpha\beta} \rightarrow P_{\alpha\beta\gamma}$	$\mu_{\beta} \rightarrow \alpha_{\beta\gamma}$	$[\mu\alpha]^{0,2}$
$[\mu^2]^{0,2}$	$\frac{1}{4}$	$P_{\alpha\beta} \rightarrow P_{\alpha\beta\gamma\delta}$	$\mu_{\alpha} \rightarrow \alpha_{\alpha\beta}, \mu_{\beta} \rightarrow \alpha_{\gamma\delta}$ $\lambda_{\alpha}^{\pm\sigma} \rightarrow \lambda_{\alpha}^{\pm 23}, \lambda_{\beta}^{\pm\sigma} \rightarrow \lambda_{\beta}^{\pm 23}, \lambda_{\gamma}^{\pm\sigma} \rightarrow \lambda_{\gamma}^{\pm 23}$ $\lambda_{\delta}^{\pm\sigma} \rightarrow \lambda_{\delta}^{\pm 23}$	$[\alpha^2]^{0,2}$
$[\mu^2]^{0,2}$	$\frac{1}{3}$	$P_{\alpha\beta} \rightarrow P_{\alpha\beta\gamma\delta}$	$\mu_{\beta} \rightarrow \beta_{\beta\gamma\delta}$	$[\mu\beta]^{0,2}$

expression for $[\mu^4]^{0,2}$. To be more precise, with the abbreviations in the footnote to Table I and changing indices where appropriate, the essential form of $[\mu^4]^{2,0}$ is

$$(\partial\mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha})(\partial^2\mu_{\beta} / \partial Q_{\alpha}\partial Q_{\gamma})(\partial^2\mu_{\gamma} / \partial Q_{\gamma}\partial Q_{\delta}) \times (\partial\mu_{\delta} / \partial Q_{\delta})\lambda_{\alpha}^{\pm\sigma}\lambda_{\gamma}^{\pm 23}\lambda_{\delta}^{\pm 3},$$

whereas for $[\mu^4]^{1,1}$ it is

$$F_{abc}(\partial\mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha})(\partial\mu_{\beta} / \partial Q_{\beta})(\partial^2\mu_{\gamma} / \partial Q_{\gamma}\partial Q_{\delta}) \times (\partial\mu_{\delta} / \partial Q_{\delta})\lambda_{\alpha}^{\pm\sigma}\lambda_{\beta}^{\pm 1}\lambda_{\gamma}^{\pm 23}\lambda_{\delta}^{\pm 3}.$$

It is apparent that increasing the mechanical anharmonicity and decreasing the electrical anharmonicity simultaneously by one order introduces $\lambda_b^{\pm 1}$; changes the second derivative of μ_{β} (associated with ω_1) with respect to Q_{α} and Q_{γ} to a single derivative with respect to Q_{β} (note the recurrence of b); and introduces the cubic force constant F_{abc} . Repeating this step in a consistent way we have $\partial Q_{\gamma}\partial Q_{\delta} \rightarrow \partial Q_{\epsilon}$ and, then, introducing $\lambda_{\epsilon}^{\pm 2}$ and F_{cde} gives the essential form of $[\mu^4]^{0,2}$ as

$$F_{cde}F_{abc}(\partial\mu_{\alpha} / \partial Q_{\alpha})(\partial\mu_{\beta} / \partial Q_{\beta})(\partial\mu_{\gamma} / \partial Q_{\gamma}) \times (\partial\mu_{\delta} / \partial Q_{\delta})\lambda_{\alpha}^{\pm\sigma}\lambda_{\beta}^{\pm 1}\lambda_{\gamma}^{\pm 23}\lambda_{\delta}^{\pm 3}\lambda_{\epsilon}^{\pm 2}.$$

With the known numerical factor for the static quantity and with some rearrangement of the indices, the formula for the $''F^{2,0}$ part of $[\mu^4]^{0,2}$ given in Table I was obtained.

In deriving the general expressions it has been very helpful to compare with the static limit.⁸⁻¹⁰ This led us to discover that the diatomic formulas of Ref. 9 are only approximate because the anharmonic terms in Eq. (5) of that reference were not carried through in deriving Eqs. (11b) and (11c). These terms were included subsequently in the corresponding treatment of polyatomics.¹⁰ However, in the latter case the fact that the field-dependent harmonic force constant matrix contains off-diagonal elements, when expressed in terms of field-free normal coordinates, was ignored. One can determine the effect of these off-diagonal matrix elements on the field-dependent harmonic vibrational frequencies, which are the quantities of interest, by carrying out an appropriate perturbation treatment. Thus, we write

$$\mathbf{T}^{\dagger}(\mathbf{F})\mathbf{K}(\mathbf{F})\mathbf{T}(\mathbf{F}) = \omega^2(\mathbf{F}), \tag{10}$$

where $\mathbf{K}(\mathbf{F})$ is the field-dependent harmonic force constant matrix, $\omega(\mathbf{F})$ is the diagonal matrix of field-dependent harmonic frequencies, and $\mathbf{T}(\mathbf{F})$ is a unitary transformation,

$$\mathbf{T}^{\dagger}(\mathbf{F})\mathbf{T}(\mathbf{F}) = \mathbf{1}. \tag{11}$$

All quantities are, then, expanded as a power series in \mathbf{F} with $\mathbf{K}(0)$ being diagonal and $\mathbf{T}(0) = \mathbf{1}$. After some simplification it can be shown that the resulting formulas agree exactly with those given in Tables I and II when the static limit is taken (see the Appendix for an example). Thus, the equiva-

lence between the perturbation theory⁶ and finite field¹⁰ approaches to static vibrational hyperpolarizabilities demonstrated in Ref. 8 is now extended to polyatomic molecules. A similar extension can be made for the infinite frequency limit.

To conclude, we have presented general (dynamic) expressions, complete through second order in perturbation theory, for the vibrational polarizability (α^v), and the first and second vibrational hyperpolarizability (β^v and γ^v). The only additional contributions from the effects of vibration to this order arise from zero-point vibrational averaging.

ACKNOWLEDGMENTS

D.M.B. acknowledges financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

J.M.L. was supported by the Generalitat de Catalunya through the CIRIT Project No. FI/95-5101.

APPENDIX

If the vibrational potential is expanded in terms of field-free normal coordinates, \mathbf{Q} , then the off-diagonal quadratic force constants will no longer vanish when an external field is present. The effect of these force constants on the harmonic vibrational frequencies and, hence, on the linear and nonlinear vibrational polarizabilities, can be evaluated through a perturbation treatment of Eqs. (10) and (11). The purpose of this Appendix is to illustrate how this can be accomplished using the linear polarizability as an example.

Following the procedure of Ref. 10, the field-dependent quadratic force constant matrix for small vibrations about the field-dependent equilibrium geometry, \mathbf{R}_F , may be written as

$$K_{ij}(\mathbf{F}) = 2a_{20}^{ij} \delta_{ij} + \sum_{\alpha}^{x,y,z} \left[2a_{21}^{ij,\alpha} - 6 \sum_{k=1}^{3N-6} a_{30}^{ijk} q_1^{k,\alpha} \right] F_{\alpha} + \sum_{\alpha,\beta}^{x,y,z} \left[2a_{22}^{ij,\alpha\beta} - 6 \sum_{k=1}^{3N-6} a_{30}^{ijk} q_2^{k,\alpha\beta} - 6 \sum_{k=1}^{3N-6} a_{31}^{ijk,\alpha} q_1^{k,\beta} \right. \\ \left. + 12 \sum_{k,l=1}^{3N-6} a_{40}^{ijkl} q_1^{k,\alpha} q_1^{l,\beta} + 6 \sum_{k,l=1}^{3N-6} a_{30}^{ijk} a_{21}^{kl,\alpha} q_1^{l,\beta} (a_{20}^{kk})^{-1} - 9 \sum_{k,l,m=1}^{3N-6} a_{30}^{ijk} a_{30}^{klm} q_1^{l,\alpha} q_1^{m,\beta} (a_{20}^{kk})^{-1} \right] F_{\alpha} F_{\beta} + \dots \quad (\text{A1})$$

where

$$a_{nm}^{i_1 \dots i_n j_1 \dots j_m}$$

$$= \frac{1}{n!m!} \left(\frac{\partial^{n+m} V(Q_1, \dots, Q_{3N-6}, F_x, F_y, F_z)}{\partial Q_{i_1} \dots \partial Q_{i_n} \partial F_{j_1} \dots \partial F_{j_m}} \right)_{\mathbf{Q}=0, \mathbf{F}=0} \quad (\text{A2})$$

$$q_1^{\lambda,\alpha} = a_{11}^{\lambda,\alpha} / 2a_{20}^{\lambda\lambda} \quad \text{and} \quad q_2^{\lambda,\alpha\beta} = a_{12}^{\lambda,\alpha\beta} / 2a_{20}^{\lambda\lambda}$$

The term linear in \mathbf{F} is considered to be first order; the term quadratic in \mathbf{F} is second order; and so forth. Through second order the harmonic vibrational frequencies from Eq. (13) are given by,

$$\omega_i^2(\mathbf{F}) \cong \omega_i^2(0) + \sum_{\alpha} [\omega_i^2]^{\alpha} F_{\alpha} + \sum_{\alpha,\beta} [\omega_i^2]^{\alpha\beta} F_{\alpha} F_{\beta} \quad (\text{A3})$$

with

$$\omega_i^2(0) = K_{ii}(0) = 2a_{20}^{ii} \quad (\text{A4})$$

$$[\omega_i^2]^{\alpha} = K_{ii}^{\alpha} = 2a_{21}^{ii,\alpha} - 6 \sum_{k=1}^{3N-6} a_{30}^{iik} q_1^{k,\alpha} \quad (\text{A5})$$

and

$$[\omega_i^2]^{\alpha\beta} = K_{ii}^{\alpha\beta} + [\mathbf{T}^{\alpha} \mathbf{K}^{\beta}]_{ii} + [\mathbf{K}^{\alpha} \mathbf{T}^{\beta}]_{ii} + [\mathbf{T}^{\alpha} \mathbf{K}(0) \mathbf{T}^{\beta}]_{ii} \\ + 2T_{ii}^{\alpha\beta} K_{ii}(0) \quad (\text{A6})$$

In deriving Eqs. (A4)–(A6) we have used the fact that \mathbf{K} is Hermitian; $\mathbf{K}(0)$ is diagonal; and $\mathbf{T}(\mathbf{F}) = \mathbf{1} + \Sigma \mathbf{T}^{\alpha} F_{\alpha} + \Sigma \mathbf{T}^{\alpha\beta} F_{\alpha} F_{\beta} + \dots$ is unitary. Thus,

$$T_{ii}^{\alpha} = 0, \quad T_{ij}^{\alpha} = K_{ij}^{\alpha} [K_{jj}(0) - K_{ii}(0)]^{-1} \quad (j \neq i) \quad (\text{A7})$$

and

$$T_{ii}^{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} T_{ji}^{\alpha} T_{ji}^{\beta} \quad (\text{A8})$$

From Eqs. (A6)–(A8) one obtains

$$[\omega_i^2]^{\alpha\beta} = 2a_{22}^{ii,\alpha\beta} - 6 \sum_{j=1}^{3N-6} a_{30}^{ijj} q_2^{j,\alpha\beta} - 6 \sum_{j=1}^{3N-6} a_{31}^{ijj,\alpha} q_1^{j,\beta} + 12 \sum_{j,k=1}^{3N-6} a_{40}^{ijk} q_1^{j,\alpha} q_1^{k,\beta} + 6 \sum_{j,k=1}^{3N-6} a_{30}^{ijj} a_{21}^{kk,\alpha} q_1^{k,\beta} (a_{20}^{jj})^{-1} \\ - 9 \sum_{j,k,l=1}^{3N-6} a_{30}^{ijj} a_{30}^{kkl} q_1^{k,\alpha} q_1^{l,\beta} (a_{20}^{jj})^{-1} - 4 \sum_{j \neq i=1}^{3N-6} a_{21}^{ij,\alpha} a_{21}^{jj,\beta} (A_{20}^{jj})^{-1} + 24 \sum_{j \neq i,k=1}^{3N-6} a_{21}^{ij,\alpha} a_{30}^{ijk} q_1^{k,\beta} (A_{20}^{jj})^{-1} \\ - 36 \sum_{j \neq i,k,l=1}^{3N-6} a_{30}^{ijk} a_{30}^{ijl} q_1^{k,\alpha} q_1^{l,\beta} (A_{20}^{jj})^{-1} \quad (\text{A9})$$

$$\text{where } A_{20}^{jj} = 2(\sqrt{a_{20}^{jj}} + \sqrt{a_{20}^{jj}})^2.$$

The second-order correction to the static linear polarizability [i.e., $[\mu^2]^{II}$ in Eq. (7) of the main text with $\omega_\sigma = \omega_1 = 0$] may be found^{8,10} by taking the second derivative of the harmonic vibrational energy,

$$\frac{1}{2} \sum_i \left[\frac{\partial^2 \omega_i(\mathbf{F})}{\partial F_\alpha \partial F_\beta} \right]_{\mathbf{F}=0} = \frac{1}{4} \sum_i^{3N-6} \frac{1}{\omega_i(0)} \left[\left(\frac{\partial^2 \omega_i^2(\mathbf{F})}{\partial F_\alpha \partial F_\beta} \right)_{\mathbf{F}=0} - \frac{1}{2\omega_i^2(0)} \left(\frac{\partial \omega_i^2(\mathbf{F})}{\partial F_\alpha} \right)_{\mathbf{F}=0} \left(\frac{\partial \omega_i^2(\mathbf{F})}{\partial F_\beta} \right)_{\mathbf{F}=0} \right], \quad (\text{A10})$$

which (after changing sign) is equal to $\Delta \alpha^{\text{ZPVA}} + [\mu^2]^{II}$. Using $\omega_i^2(\mathbf{F})$ from Eqs. (A4), (A5), and (A9) in Eq. (A10) and

$$\Delta \alpha_{\alpha\beta}^{\text{ZPVA}} = - \sum_{i=1}^{3N-6} (2a_{20}^{ii})^{-1/2} \left[a_{22}^{ii,\alpha\beta} - 3 \sum_{j=1}^{3N-6} a_{30}^{ij} q_2^{j,\alpha\beta} \right], \quad (\text{A11})$$

the result is

$$\begin{aligned} [\mu^2]^{II} = & \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \sum_{i=1}^{3N-6} (2a_{20}^{ii})^{-1/2} \left[6 \sum_{j=1}^{3N-6} a_{31}^{ij,\alpha} q_1^{j,\beta} - 12 \sum_{j,k=1}^{3N-6} a_{40}^{ijk} q_1^{j,\alpha} q_1^{k,\beta} - 6 \sum_{j,k=1}^{3N-6} a_{30}^{ij} a_{21}^{jk,\alpha} q_1^{k,\beta} (a_{20}^{jj})^{-1} \right. \\ & + 9 \sum_{j,k,l=1}^{3N-6} a_{30}^{ij} a_{30}^{jkl} q_1^{k,\alpha} q_1^{l,\beta} (a_{20}^{jj})^{-1} + 4 \sum_{j=1}^{3N-6} a_{21}^{ij,\alpha} a_{21}^{j,\beta} (A_{20}^{ij})^{-1} - 24 \sum_{j,k=1}^{3N-6} a_{21}^{ij,\alpha} a_{30}^{jk} q_1^{k,\beta} (A_{20}^{ij})^{-1} \\ & \left. + 36 \sum_{j,k,l=1}^{3N-6} a_{30}^{ijk} a_{30}^{ijl} q_1^{k,\alpha} q_1^{l,\beta} (A_{20}^{ij})^{-1} \right]. \quad (\text{A12}) \end{aligned}$$

A comparison with the sum $[\mu^2]^{2,0} + [\mu^2]^{1,1} + [\mu^2]^{0,2}$ taken from Table I reveals that the two expressions are identical.

¹D. M. Bishop, Adv. Chem. Phys. (to be published).

²See Ref. 1 and B. Kirtman, J. M. Luis, and D. M. Bishop, J. Chem. Phys. **108**, 10008 (1998), preceding paper.

³D. S. Elliott and J. F. Ward, Mol. Phys. **51**, 45 (1984).

⁴D. M. Bishop, M. Hasan, and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **103**, 4157 (1995).

⁵D. M. Bishop and E. K. Dalskov, J. Chem. Phys. **104**, 1004 (1996).

⁶D. M. Bishop and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **95**, 2646 (1991); **97**, 5255 (1992).

⁷D. M. Bishop, B. Kirtman, and B. Champagne, J. Chem. Phys. **107**, 1501 (1997).

⁸J. Martí and D. M. Bishop, J. Chem. Phys. **99**, 3860 (1993).

⁹J. M. Luis, J. Martí, M. Duran, and J. L. Andrés, J. Chem. Phys. **102**, 7573 (1995).

¹⁰J. M. Luis, M. Duran, and J. L. Andrés, J. Chem. Phys. **107**, 1501 (1997).

3.7 Finite field treatment of vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities: On the role of the Eckart conditions, their implementation, and their use in characterizing key vibrations

Josep Maria Luis, Miquel Duran, and José Luis Andrés, Benoît Champagne and Bernard Kirtman

J. Chem. Phys., submitted

Finite field treatment of vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities: On the role of the Eckart conditions, their implementation, and their use in characterizing key vibrations

Josep M. Luis^{1,2}, Miquel Duran², Jose L. Andrés², Benoit Champagne¹, and Bernard Kirtman³

¹ Laboratoire de Chimie Théorique Appliquée, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix Rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgium.

² Institute of Computational Chemistry and Department of Chemistry University of Girona, Campus de Montilivi, 17017 Girona (Catalonia), Spain.

³ Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara, California 93106

Abstract

In the finite field (FF) treatment of vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities the field-free Eckart conditions must be enforced in order to prevent molecular reorientation during geometry optimization. These conditions are correctly implemented for the first time. Our implementation facilitates identification of field-induced internal coordinates that make the major contribution to the vibrational properties. Using only two of these coordinates quantitative accuracy for nuclear relaxation polarizabilities and hyperpolarizabilities is achieved in π -conjugated systems. From these two coordinates a single most efficient natural conjugation coordinate (NCC) can be extracted. The limitations of this one coordinate approach are discussed. It is shown that the Eckart conditions can lead to a significant isotope effect with different mass-dependence than zero-point vibrational averaging.

I. Introduction

Since the laser was discovered in the 1950s, interest in nonlinear optics (NLO) has grown continuously [1-3] and now ranges from fundamental studies of the interactions of light with matter to applications such as laser frequency conversion and optical switching. In the presence of (spatially uniform) static and dynamic electric fields both the electronic and nuclear motions of a molecule will be perturbed. If the overall rotations are considered separately, then the molecular response can be expressed in terms of electronic and vibrational contributions to the dipole moment, linear polarizability, and various NLO properties [4-6].

As far as NLO properties are concerned, it turns out that the vibrational contribution can be even more important than the corresponding electronic term [5, 7-10]. Until very recently [11], the only method available for calculating the vibrational contribution at an arbitrary optical frequency was the time-dependent perturbation treatment of Bishop and Kirtman (BK) [12-14], which is based on the general sum-over-states formulas [15] for dynamic hyperpolarizabilities. In the BK procedure the electronic and vibrational terms are separated by applying a canonical or clamped nucleus approximation, wherein the electronic and nuclear motions are considered sequentially, rather than simultaneously [16]. The resulting expressions, given in order of electrical and mechanical anharmonicity, contain first- and higher-order derivatives of static clamped nucleus electrical properties with respect to normal coordinates, as well as harmonic and anharmonic vibrational force constants. The determination of these parameters, particularly the higher property derivatives and anharmonic force constants, can be computationally demanding.

For the two limiting cases where the optical frequencies are formally either zero or infinite, one can circumvent explicit evaluation of the electrical property derivatives and vibrational force constants by using finite field (FF) techniques [17-19]. The latter, in principle, yield exactly the same results as those obtained analytically from a double expansion of the properties in terms of the field and the normal coordinates [18-22]. In the FF approach one, first, optimizes the molecular geometry in the presence of a static electric field and, then, calculates the electronic dipole moment (or energy), linear polarizability and first hyperpolarizability in that field. A detailed analysis, shows that the field-dependent change in the clamped nucleus electronic properties yields the nuclear relaxation (NR) contribution to the vibrational polarizability and hyperpolarizabilities. The electronic dipole moment (μ^e) gives the static value of the nuclear relaxation term whereas the values derived

from the linear polarizability (α^e) and first hyperpolarizability (β^e) correspond to the infinite optical frequency limit [18] (also known as the enhanced approximation [23]). This limit, it turns out, gives results similar to the exact frequency-dependent value at typical laser optical frequencies, at least in those cases that have been tested [24].

There is a second source of vibrational linear polarizability and hyperpolarizabilities that arises because of the static field-induced change in the vibrational potential. It is known as the curvature contribution and can be obtained from the zero-point vibrational averaging (ZPVA) correction due to motion about the field-dependent equilibrium geometry. The analysis [19] of the field-dependent ZPVA is exactly analogous to that of the clamped nucleus electronic property itself. As might be expected, the contributions to the ZPVA that arise from geometry relaxation are of higher-order than the corresponding vibrational contributions associated with the clamped nucleus electronic properties.

Very recently the FF scheme has been generalized [11] to yield the NR and curvature contributions over the entire frequency range. This formulation, like its predecessors, begins with a geometry optimization in the presence of a static electric field. The difference occurs in a later step where one must evaluate dynamic, rather than static, properties at the field-equilibrated geometry. Calculations based on this new technique have yet to be carried out. Indeed, even the earlier and simpler FF approach has been applied only in special cases. The main reason is that, in general, the molecule will rotate during the field-dependent geometry optimization. This causes the applied field to be no longer in the intended direction with respect to the molecular axes. The sole exception [6, 17, 25, 26] occurs when the permanent (if any) and field induced dipole moments are in the same direction as the field.

It is known in principle [18] that the above difficulty can be overcome by proper application of the Eckart conditions [27, 28]. To our knowledge, however, this has not heretofore been accomplished. In Sec. II we present a simple, yet successful, implementation of the Eckart conditions for geometry optimization in the presence of a static electric field.

Our computer code permits us to determine the contribution of any coordinate, or set of coordinates, to the vibrational polarizability and hyperpolarizability. In Sec. III we present a systematic method for determining the key internal vibrational coordinate(s) and apply this approach to three prototypical π -conjugated molecules. Although it has been widely speculated that the vibrational contribution to the electrical properties of such molecules is dominated by a single internal coordinate – sometimes referred to as the effective conjugation coordinate (ECC) [29] – there are also indications [30, 31] to the contrary. Our treatment of

the three π -conjugated molecules shows that, in fact, two internal coordinates are required to quantitatively reproduce the electrical properties. Furthermore, we are able to extract a single most efficient natural conjugation coordinate (NCC) from these calculations. The NCC has its limitations but is shown to be preferable to the ECC.

The Eckart conditions explicitly involve atomic masses and thereby give rise to orientational mass-dependent effects on the vibrational polarizability and hyperpolarizability that have not been generally recognized. We analyze these effects in Sec. IV using illustrative calculations for three isotopes of water (H_2O , D_2O and HDO). Finally, Sec. V contains a summary of this paper as well as some of our plans for future investigations based on the FF approach with the Eckart conditions included.

II. Implementation of Eckart Conditions

As discussed in the Introduction, the first step in calculating vibrational contributions to polarizabilities and hyperpolarizabilities by the FF method lies in determining field-dependent equilibrium geometries. This has limited the treatment because, except in a few special cases, the molecule will rotate with respect to the FF during geometry optimization. In order to prevent the molecule from rotating one must apply the Eckart conditions [27, 28]:

$$\sum_i m_i (\mathbf{a}_i \times \mathbf{r}_i) = 0 \quad (1)$$

Here \mathbf{r}_i is the vector from the center of mass to atom i , \mathbf{a}_i is the equilibrium value of that vector, and m_i is the atomic mass. (For convenience the translational condition is not explicitly displayed since it is not involved in the following analysis. However, it is rigorously enforced in our treatment.) A key point to recognize is that, according to the theory behind the FF method, it is the *field-free* Eckart conditions that are required even when an external field is imposed. Thus, the field-dependent geometry optimization may be carried out by the following procedure:

- (i) Using any standard quantum chemistry program a complete optimization of the field-free geometry is performed;
- (ii) at this geometry three rotation (two for linear molecules) and three translational Eckart coordinates are constructed;
- (iii) a set of variable coordinates is read as input. These coordinates may be of any type (internal, normal, etc.) and any number from one to $3N-6(5)$;

(iv) the input coordinates expressed in terms of mass-weighted cartesian displacements, are orthogonalized to the field-free translations and rotations; and

(v) a field-dependent geometry optimization is performed in this subspace of orthogonalized coordinates.

In our implementation, step (v) is carried out by means of the Broyden, Fletcher, Goldfarb and Shanno (BFGS) method [32]. The required field-dependent energy and gradients can be obtained from any standard quantum chemistry program. We developed our code in conjunction with GAUSSIAN 94 [33].

Our program was tested by determining fully optimized ($3N-6$ or $3N-5$ coordinates) field-dependent geometries and, then, calculating NR contributions to the vibrational polarizability and hyperpolarizabilities by means of the FF procedure of Bishop, Hasan and Kirtman (BHK) [18]. As noted above, exactly the same results for the vibrational properties can be obtained analytically. However, the latter computations are much more demanding because, in contrast with the FF approach, they require explicit input values of: (1) quadratic, cubic and quartic vibrational force constants; (2) first derivatives (with respect to nuclear coordinates) of μ^e , α^e and β^e ; (3) second derivatives of μ^e and α^e ; and (4) third derivatives of μ^e . The simplicity of the FF/relaxation procedure does not come without a price. In order to (implicitly) calculate the first, second and third derivatives of β^e , α^e and μ^e respectively, with sufficient accuracy, one needs to use tight thresholds in the field-dependent geometry optimization. Experience has taught us that the residual atomic forces must be no greater than 10^{-6} hartree/bohr or hartree/rad and that the thresholds on the energy (10^{-12} a.u.) and density matrix (max = 10^{-10} a.u.; rms = 10^{-12} a.u.) must be decreased accordingly. Nonetheless, except for small molecules, the FF method is far more efficient than the perturbation theory procedure for determining the complete NR contribution to the vibrational properties, particularly if the properties are longitudinally dominant.

III.Characterization of Most Important Vibrational Motions/Field-Induced Coordinates.

The results obtained from an FF calculation can also be determined by perturbation theory. In the perturbation treatment of α^{NR} , β^{NR} , and γ^{NR} one computes these quantities as a sum over normal modes (SOM). At the double harmonic level of approximation there is no coupling between modes and the contribution of each vibration can be immediately

determined. When anharmonicity is taken into account the assignment to individual modes can be accomplished [34] by equipartitioning. This provides a straightforward method of characterizing the vibrational coordinates that make the largest contributions to the NR polarizability and hyperpolarizabilities. There are, however, two important drawbacks to the SOM approach. One of these, is the difficulty of doing a complete perturbation calculation for medium/large systems. In fact, no such calculations have been reported with anharmonicity included. Equally significant is the non-intuitive and non-transferable nature of the normal coordinates. Both of these drawbacks can be overcome through use of the FF method.

It is often assumed for π -conjugated systems – which are of special interest in NLO applications – that there is a single coordinate [29,35], known as the effective conjugation coordinate (ECC) or bond length alternation (BLA) coordinate, which makes a dominant contribution to the NR properties. To our knowledge, however, this hypothesis has not been evaluated and, moreover, the ECC is usually not precisely defined. On the other hand, the FF method leads logically to field-induced coordinates (FICs), from which a most efficient natural conjugation coordinate (NCC) can be rigorously extracted and tested. In our first application to three prototype π -conjugated systems – hexatriene, $\text{NO}_2-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{NH}_2$, and *p*-nitroaniline (PNA) – we find that the NCC gives semi-quantitative results for the properties of both donor/acceptor (D/A) molecules but, beyond that, a second FIC is required. With two FICs one obtains almost exact agreement in all cases with the values calculated using a complete set of $3N-6$ coordinates.

The FICs are generated simply by taking the difference between the optimized geometry with and without an external field (F) being present. For the π -conjugated systems in this study F is chosen to lie in the longitudinal direction (parallel to the dipole moment for PNA and the donor-acceptor (D/A) butadiene; along the line that bisects the central and end double bonds for hexatriene) since α , β , and γ are all longitudinally dominant. The special significance of this type of coordinate is suggested by physical as well as mathematical considerations. From a mathematical perspective the zero field and field-dependent geometries determine a linear synchronous transit (LST) path [36] between the two structures. By moving along this path one can obtain a first approximation to the optimum geometry at any field from zero to $|F|$ and even somewhat larger. For PNA and $\text{NO}_2-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{NH}_2$, specifically, there is also an argument which suggests that this path has special *physical* significance. It is based on the assumption that the polarizability and hyperpolarizabilities

arise from electric dipole transitions between a primarily covalent ground state and one (or more) charge transfer excited states. An electric field applied to the ground state will induce the charge transfer state(s) and the accompanying geometry change will be that associated with the largest vibronic couplings [37-39]. Although this valence-bond charge-transfer model has serious deficiencies [9,40] *as currently formulated* the underlying concept is basically valid.

The choice that remains in defining a particular FIC is the magnitude and sign of the electric field. It seems clear that the field should be in the direction that induces the charge-transfer structure(s), which is also the alternative that leads to the larger geometry change. Based on both the mathematical and physical perspectives one is tempted to select the strongest field used in the FF calculation; this yields the strongest field-induced coordinate (SFIC). Our results for the NR polarizabilities and hyperpolarizabilities shown in Table I were obtained by *one-dimensional* field -dependent geometry optimizations. They may be contrasted with the reference values given in Table II, which were determined using a complete set of 3N-6 coordinates.

Typically, in FF calculations we employ fields of magnitude $2^k F$ where $k = 0, 1, 2, \dots$ and $F = 0.0004$ a.u.. The factor 2^k is introduced in order to apply the Romberg fitting procedure [41,42] which removes higher-order hyperpolarizability contaminants. In this case a maximum value of $k=5$ was employed; thus, the strongest field is 0.0128 a.u.

The geometry optimizations were done at the RHF/6-31G level and the electronic properties needed for the FF treatment were calculated by the CPHF/6-31G method. For the two D/A molecules the one vibrational degree of freedom SFIC model yields small errors (see Table I for the % error in parentheses) in the static $\alpha^{\text{NR}}(0; 0)$, the static $\gamma^{\text{NR}}(0; 0, 0, 0)$ and the optical kerr effect (OKE) $\gamma^{\text{NR}}(-\omega; \omega, 0, 0)$. The error in the remaining properties varies from about 8% to 16%. In the case of hexatriene the deviations from the complete 3N-6 coordinate treatment are more serious. This is consistent with the fact that, from the physical point of view, the SFIC model is less appropriate for hexatriene than for the two D/A molecules.

In order to improve on the SFIC model it was decided to add a second coordinate derived from a weak field geometry optimization. This weak field induced coordinate (WFIC) was obtained in the same manner as the SFIC except that we used the weakest field (0.0004 a.u.) from our FF calculations. The argument here is simply that the two limiting cases might be expected to provide the necessary flexibility over the entire range of fields.

Indeed, in a single coordinate treatment the WFIC gives results (see Table III) that are to a large extent, complementary to those found for the SFIC. In particular, for the D/A molecules the static $\beta^{\text{NR}}(0; 0, 0)$; the dc-Pockels (dc-P) effect $\beta^{\text{NR}}(-\omega; \omega, 0)$, and the dc-induced second harmonic generation (dc-SHG) $\gamma^{\text{NR}}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ are given quite well whereas the opposite is true in Table I. It turns out that the two coordinate WFIC/SFIC model is remarkably accurate for all three molecules, with a maximum error of 1.6% in every instance. Although this is quite satisfactory, one final improvement of the two coordinate model was undertaken.

Since there is some ambiguity with respect to the choice of the weakest and strongest fields the sensitivity of our results was tested by examining the additional pairs 0.0008/0.0064 a.u. and 0.0016/0.0032 a.u. Table IV summarizes the values obtained for the latter. Again, the agreement with the complete 3N-6 coordinate calculation is excellent. It is even better than for the WFIC/SFIC model and the same is true for the 0.0008/0.0064 a.u. pair. In order to avoid any ambiguity, then, we suggest that the 2-FIC treatment be employed with coordinates generated by the fields $F=0.0016/0.0032$ a.u., which will typically be in the middle of the range used in the FF procedure.

Our results imply that, at each field used in the FF calculations, one can find a linear combination of two mid-range FICs ($F=0.0016/0.0032$ a.u.) that accurately reproduces the fully optimized geometry. This linear combination varies, of course, from one FF to another. A simple average over all fields yields an overall *single* most effective coordinate, which we call the natural conjugation coordinate (NCC). When the NCC is used in a one coordinate FF treatment the polarizabilities and hyperpolarizabilities shown in Table V are obtained. The results are quite reasonable, with the most notable exceptions being $\gamma^{\text{NR}}(0; 0, 0, 0)$ and $\gamma^{\text{NR}}(-\omega; \omega, 0, 0)$ for hexatriene; in these cases the FF procedure is non-convergent. The convergence problem can be overcome by symmetrizing the hexatriene NCC on the grounds that $+F$ and $-F$ are degenerate for that molecule. This leads to the rows contained in square brackets in Table V. Unfortunately, when that is done the values of the polarizability and dc-SHG are seriously degraded. One other possibility considered for the NCC was to use a weighted average in which F^2 is the weighting factor. Although the errors in $\gamma^{\text{NR}}(0; 0, 0, 0)$ and $\gamma^{\text{NR}}(\omega; \omega, 0, 0)$ for the D/A molecules are, thereby, significantly reduced the errors in all the other properties increase. Thus, we define the NCC as being the simple average and at the same time note the limitations pointed out above.

Finally, it is of interest to compare the rigorously computed NCC with the *a priori* ECC. As observed earlier there is no strict definition of the ECC. Even for hexatriene, one can vary the CC bond lengths while keeping all angles fixed or move the CH groups (CH₂ at the chain ends as a rigid unit in the longitudinal direction. We make the latter choice, depicted in Fig.1 (a), since it turns out to give better results. For the two D/A molecules the ECC in Figs. 1(b) and 1(c) was drawn by alternating the longitudinal displacements as one proceeds from one atom to the next along the conjugated backbone (which includes the oxygen atoms of the NO₂ group). Again, the hydrogens move rigidly along with the heavy atom to which they are attached. When these coordinates are used in a one-dimensional FF treatment the NR polarizabilities and hyperpolarizabilities reported in Table VI are obtained. Our *a priori* ECC model is seen to give fair results. A comparison with Table V reveals that, on the whole, the NCC model is substantially better. Both have significant weaknesses that are overcome by the 2-FIC treatment.

Unlike the ECC, the NCC displayed in Fig.2 has a transverse as well as a longitudinal component (both shown separately using the same scale). That is why, for example, the latter gives a good value for the linear polarizability of hexatriene [cf. Ref. (34)]. The longitudinal component of the NCC is similar to the ECC in that both exhibit alternating displacements along the conjugated backbone. On the other hand, in the NCC the displacements are far from uniform in length and the attached hydrogen atoms are, for the most part, either stationary or nearly stationary. We have not attempted a further analysis of the NCC since that is beyond the scope of this paper, nor have we carried out any one-dimensional calculations using only the longitudinal component of the NCC.

IV. Analysis of Isotope Effect for NR Vibrational Polarizabilities and Hyperpolarizabilities

Although the perturbation theory calculation of α^{NR} , β^{NR} and γ^{NR} is equivalent to a FF treatment, the Eckart conditions appear in a more subtle way since the field does not occur explicitly and infinitesimal displacements are presumed. For example, consider the perturbation theory formula for the static α^{NR} given by [43]:

$$\alpha_{\xi\eta}^{\text{NR}}(0;0) = \sum_i \sum_j (\partial \mu_{\xi}^e / \partial R_i) (\mathbf{F}^{-1})_{ij} (\partial \mu_{\eta}^e / \partial R_j) \quad (2)$$

where R_i is a (non-redundant) internal coordinate, \mathbf{F} is the force constant matrix in terms of the R_i , and ξ, η are Cartesian directions. At first glance it might appear that the expression on the rhs of Eq. (2) is independent of atomic masses. However, one should recall that the dipole partial derivatives must be evaluated with the coordinates corresponding to infinitesimal rotations (and translations) held equal to zero, i.e. the Eckart conditions [cf. Eq. (1)] must be satisfied. As a result, although it is often not recognized, $\alpha^{\text{NR}}(0;0)$ will be mass-dependent; in particular, it will exhibit an isotope effect. In this section we analyze some of the factors that govern this mass-dependence not only for α^{NR} but for the first hyperpolarizability (β^{NR}) and second hyperpolarizability (γ^{NR}) as well. We also carry out illustrative calculations for three isotopes of water.

V. The expression on the rhs of Eq. (2) has been studied by vibrational spectroscopists [44-46] in connection with infrared isotope intensity rules. It has been shown that under certain circumstances some, or all, of the dipole first derivatives will be mass-independent. Three such instances, basically determined by symmetry, are: (1) R_i is a symmetry coordinate that cannot give rise to an infinitesimal molecular rotation; (2) the molecule does not have a permanent dipole moment (ordinarily due to inversion symmetry); (3) the dipole derivative is in the direction of the permanent moment. Apart from these cases, the remaining dipole derivatives will generally be mass-dependent.

Next, we extend the above analysis to hyperpolarizabilities treated at the double harmonic level. This level is sufficient to yield the complete NR contribution to several NLO processes in the infinite frequency approximation [4,18,20] – namely $\beta^{\text{NR}}(-\omega; \omega, 0)$,

$\gamma^{\text{NR}}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$, and the intensity-dependent refractive index (IDRI) $\gamma^{\text{NR}}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$. For these properties the derivatives of α^e and β^e are needed in addition to those of μ^e . Ordinarily, the derivatives of α^e and β^e are also mass-dependent. For α^e only exception (1) above applies; for β^e exception (2) is also valid, since inversion symmetry causes both μ^e and β^e to vanish. There is no simple analogue of (3) in the case of α^e and β^e since they are tensor, rather than vector, properties.

In order to obtain the NR contribution to other vibrational hyperpolarizabilities that are often of interest, including the static β^{NR} and γ^{NR} as well as the OKE, higher-order electronic property derivatives are necessary. As a general rule, these derivatives will also be mass-dependent due to the Eckart conditions unless the symmetry coordinate cannot lead to a molecular rotation.

Thus far we have focused on NR to the exclusion of contributions to α^v , β^v , and γ^v that are related to the ZPVA of the electronic properties. Besides the ZPVA *per se*, the latter category includes higher-order ‘curvature’ terms derivable from the ZPVA [19]. (The ZPVA is the lowest-order curvature term and is usually considered to be an electronic property but here, for convenience, we discuss it as part of the vibrational contribution.) In contrast with NR the isotope effect due to the ZPVA has been fairly well studied [47-49], at least for the linear polarizability of small molecules. A mass-dependence occurs in this case not only through the electronic property derivatives but, more importantly, through averaging over the vibrational coordinates. For the total isotope shift both NR and ZPVA-related contributions must be taken into account. In this paper our interest lies particularly in the, heretofore ignored, NR isotope shift and its analysis in terms of the Eckart conditions. However, in the example (below) we also compute the ZPVA terms in order to compare with NR.

For illustrative, and further analytical, purposes calculations were undertaken on the three (common) isotopes of water – H₂O, D₂O and HDO. Our results turn out to be revealing as to the role played by electronic vs. inertial symmetry in determining α^{NR} , β^{NR} , and γ^{NR} . They also shed light on the relationship between the mass-dependence due to NR and that due to ZPVA. The H₂O and D₂O isotopes have just one internal coordinate (asymmetric stretch) that has the same symmetry as a rotation (which, in this case, is within the molecular plane). From the lhs of Eq. (1) one can determine [28] the mass-dependent angle of rotation generated by any set of displacements having that symmetry. In order to satisfy the Eckart conditions the molecule must be rotated to restore the original orientation and that leads to a rotation of μ^e (as well as the α^e and β^e tensors). Therefore, the electronic properties with

respect to space-fixed axes will be isotope-dependent. HDO has the same C_{2v} electronic symmetry as the other two isotopes (the electronic properties of all three are identical) but its inertial symmetry is reduced to C_s . As a result, the two symmetric internal coordinates can also give rise to a mass-dependent rotation within the molecular plane.

Our NR results for H_2O , D_2O , and HDO are reported in Table VII. All calculations were carried out in the polarized [5s3p2d/3s2p] Sadlej basis [50] using six d functions. The permanent dipole moment lies along the z axis and yz is the molecular plane [51]. Completely optimized field-dependent geometries were determined at the Hartree-Fock level using the Eckart program. Then the electrical properties were evaluated at the optimum geometry by the coupled perturbed Hartree-Fock (CPHF) method. For H_2O our values agree very closely with those calculated by Bishop and Dalskov [24] using the same basis set; for D_2O and HDO there are no previous results.

The largest components are those in the yz plane. Consider, first, the diagonal planar components of the static polarizability given by Eq. (2). If the magnitude of μ^e is μ , then rotation in the molecular plane by an angle θ will generate the dipole components $\mu_y^e = \mu \times \sin \theta$ and $\mu_z^e = \mu \cos \theta$. Since θ is proportional to the internal coordinate displacement, δR , the power series expansion of $\sin \theta$ will give a leading term proportional to δR and a remainder of order $(\delta R)^3$. Similarly, μ_z has the form $\mu [1 + \theta (\delta R)^2]$. Thus, $\partial \mu_y^e / \partial R \neq 0$ and $\alpha_{yy}^{NR}(0; 0)$ exhibits an isotope effect, while $\partial \mu_z^e / \partial R$ vanishes and there is no mass-dependence for $\alpha_{zz}^{NR}(0; 0)$. Analogous arguments can be made to show that $\partial \alpha_{zz}^e / \partial R$ and $\partial \beta_{zz}^e / \partial R$ are zero, which accounts for the isotopic invariance of the dc-P effect and dc-SHG. Note that the above analysis applies to HDO even though not required by the *inertial* C_s symmetry.

It is evident from Table VII that the reduced inertial symmetry in HDO leads to an isotope effect (vs. H_2O and D_2O) for the diagonal z component when anharmonic terms are included – see $\beta^{NR}(0; 0, 0)$, $\gamma^{NR}(0; 0, 0, 0)$, and $\gamma^{NR}(-\omega, \omega, 0, 0)$. For HDO, unlike H_2O and D_2O , symmetric motions can generate a rotation and, indeed, that is the origin of the mass-dependent anharmonicity contributions in this isotope. Thus, we see that the effect upon α^{NR} , β^{NR} , and γ^{NR} of applying the Eckart conditions depends upon both the electronic and inertial asymmetry. In general, even in the absence of a significant electronic effect, substitutions

that cause a rotation of the inertial axes will alter these properties. Finally, the above arguments can easily be extended to explain all the other isotope variations in Table VII.

In order to compare with the ZPVA contributions and, ultimately, with experiment the various components given in Table VII were combined to form the mean properties (indicated by an overhead bar), the polarizability anisotropy ($\Delta\alpha$), and the Kerr anisotropies β_K and γ_K . For the polarizability we use the definitions of Ref. [49]; for the hyperpolarizabilities Ref. [4]. Our results for the separate NR and ZPVA contributions are reported in Table VIII. For the ZPVA of H₂O and D₂O these values agree well with previous work [48,52,53]. It is clear that the NR term behaves very differently from the corresponding ZPVA term as far as isotopic substitution is concerned. For NR the HDO value is either the largest or the smallest of all three isotopes. On the other hand, the ZPVA for HDO is almost exactly the average of the corresponding H₂O and D₂O values. Furthermore, while the magnitude of the ZPVA term decreases by $\sqrt{2}$ [48,49] from H₂O to D₂O the NR contribution typically increases. According to the numerical values in Table VIII, the range of isotope shifts in $\alpha(0;0)$ and $\beta(0;0,0)$ will be somewhat larger (by a factor of 1.5-2.5) for ZPVA than for NR. This is just a preliminary assessment because electron correlation has not been taken into account and the effects of the higher-order curvature (ZPVA-related) terms remain to be examined. Our main purpose has been to determine the relative differences in magnitude and isotopic pattern between the ZPVA and NR vibrational contributions in a typical case.

Recently [54] gas phase EFISH measurements have been reported which yield the $\bar{\beta}(-2\omega; \omega, \omega)$ and $\bar{\gamma}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ values for H₂O and D₂O. The NR contribution to both of these quantities is very small at optical frequencies. In order to emphasize the NR isotope effect it would be preferable to have measurements of the static properties, particularly α and β since it is difficult to calculate γ^{ZPVA} . From Table VIII it is clear that, in these instances, the total isotope shift will be quite different from that predicted for ZPVA alone. The theoretical NR contribution to $\beta(0;0,0)$ can also be checked, at least approximately, by means of infrared and Raman intensity measurements [55].

VI. Conclusions and Future Work

In the FF treatment of vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities a key step is determining the optimized molecular geometry in the presence of an external field. The major stumbling block in such a calculation is that the molecule will generally change its

orientation with respect to the field during optimization. In order to avoid this difficulty we have developed a convenient implementation of the field-free Eckart conditions on rotational motion. These conditions introduce a mass-dependence into the derivatives of μ^e , α^e , β^e with respect to internal coordinates. One consequence is an isotope effect for the NR polarizabilities and hyperpolarizabilities. Using the three common isotopes of water as an example we have analyzed the role of electronic and inertial asymmetry on NR polarizabilities and hyperpolarizabilities. Calculations show that the NR isotope effect can be comparable in magnitude to that due to ZPVA but the isotopic pattern is quite different.

Our implementation of the FF treatment with Eckart conditions rigorously enforced makes it very convenient to study the contribution of individual internal coordinates or sets of internal coordinates. The fundamental idea that undergirds the FF method has been used as the basis of a systematic approach to determining the most important vibrational motions. In this approach we derive field-induced coordinates (FICs) directly from field-dependent geometry optimizations. Calculations on three prototype π -conjugated molecules reveal that quantitative accuracy can be achieved by means of a 2-FIC treatment. The particular values of the field chosen to generate the two coordinate basis does not seem to be important but to avoid ambiguity we suggest the mid-range values $F = 0.0016/0.0032$ a.u. in all cases.

From the 2-FIC treatment one can extract a single well-defined natural conjugation coordinate (NCC). This NCC, which for these prototypical conjugated molecules is more accurate than the *a priori* ECC, provides semi-quantitative NR properties *where applicable* and also yields a physically intuitive picture.

We have initiated further studies based on the 2-FIC method. One such investigation relates to a recent paper [9] demonstrating that the two-state valence-bond charge-transfer (VB-CT) model is not valid, *in its current formulation*, for NR polarizabilities and hyperpolarizabilities. This conclusion was based on trial calculations for a set of ten molecules that cover the entire range of VB-CT mixing. The very same set of molecules should pose a strenuous test of our new 2-FIC treatment. We hope that this study will eventually lead to a new VB-CT model that will be both practical and generally applicable.

From the viewpoint of methods, as opposed to applications, we are working on a more detailed analysis of the 2-FIC treatment. The possibility that the two coordinate FF procedure can be combined with perturbation theory in a way that achieves ‘the best of both worlds’ is also under investigation.

Acknowledgments

The authors are indebted to Professor D.M. Bishop for many edifying discussions. BC thanks the Belgian National Fund for Scientific Research for his Research Associate position. JML acknowledges the financial help provided by the Generalitat de Catalunya through the CIRIT project No. FI/95-5101. Part of this work was also funded through DGICYT Project No. PB 95-0706. The calculations were performed on the IBM SP2 of the Namur Scientific Computing Facility (Namur-SCF) for which the authors gratefully acknowledge the financial support of the FNRS-FRFC, the 'Loterie Nationale' for the convention No. 2.4519.97 and the Belgian National Interuniversity Research Program on 'Sciences of Interfacial and Mesoscopic Structures' (PAI/IUAP No. P4/10).

References

1. *Theoretical and Computational Modeling of NLO and Electronic Materials*, edited by S. P. Karna and A. T. Yeates, ACS Symposium Series Vol. 628, (ACS, Washington DC, 1996).
2. Chem. Rev., thematic issue on *Optical Nonlinearities in Chemistry*, edited by J. Michl, **94** (1) (1994).
3. *Molecular Nonlinear Optics, Materials, Physics and Devices*. edited by J. Zyss (Academic Press, New York, 1993).
4. D. M. Bishop, Adv. Chem. Phys. **104**, 1 (1998)
5. B. Kirtman and B. Champagne, Int. Rev. Phys. Chem. **16**, 389 (1997).
6. J. Martí, J. L. Andrés, J. Bertrán and M. Duran, Mol. Phys. **80**, 625 (1993).
7. B. Kirtman and M. Hasan, J. Chem. Phys. **96**, 470 (1992).
8. E. A. Perpète, B. Champagne and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **107**, 2463 (1997).
9. D. M. Bishop, B. Champagne and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **109**, 9987 (1998)
10. B. Champagne, Th. Legrand, E.A. Perpète, O. Quinet and J.M. André, Coll. Czech. Chem. Commun. **63**, 1295 (1998).
11. See, D.M. Bishop and B. Kirtman, J.Chem Phys. **109**, 9674 (1998).
12. D. M. Bishop and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **95**, 2646 (1991).
13. D. M. Bishop and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **97**, 5255 (1992).
14. D. M. Bishop, J. M. Luis and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **108**, 10013 (1998).
15. B. J. Orr and J. F. Ward, Mol. Phys. **20**, 513 (1971).
16. D. M. Bishop, B. Kirtman, and B. Champagne, J. Chem. Phys. **107**, 5780 (1997).
17. J. M. Luis, J. Martí, M. Duran and J. L. Andrés, Chem. Phys. **217**, 29 (1997).
18. D. M. Bishop, M. Hasan and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **103**, 4157 (1995).
19. B. Kirtman, J. M. Luis and D. M. Bishop, J. Chem. Phys. **108**, 10008 (1998).
20. J. M. Luis, J. Martí, M. Duran, J. L. Andrés and B. Kirtman, J. Chem. Phys. **108**, 4123 (1998).
21. J. M. Luis, M. Duran and J. L. Andrés, J. Chem. Phys. **107**, 1501 (1997).
22. M. J. Cohen, A. Willets, R. D. Amos and N. C. Handy, J. Chem. Phys. **100**, 4467 (1994).
Although finite fields are used in this procedure it is fundamentally based on time-independent property expansions.
23. D.S. Elliott and J.F. Ward, Molec. Phys. **51**, 45 (1984).

24. D. M. Bishop and E. K. Dalskov, *J. Chem. Phys.* **104**, 1004 (1996); O. Quinet and B. Champagne, *J. Chem. Phys.* **109**, 10594 (1998).
25. J.L. Andrés, J. Martí, J Bertran and M.Duran, *J.Phys. Chem.* **98**, 2803 (1994).
26. J.L. Andrés, J Bertran , M.Duran and J. Martí, *Int. J. Quantum Chem.* **52**, 9 (1994).
27. C. Eckart, *Phys. Rev.* **47**, 552 (1935).
28. See also S. R. Polo, *J. Chem. Phys.* **24**, 1133 (1956).
29. M. Del Zoppo, C. Castiglioni, M. Veronelli, and G. Zerbi, *Synth. Met* **57**, 3919 (1993).
30. B. Kirtman, B. Champagne, and J.M. André, *J. Chem. Phys.* **104**, 4125 (1996); B. Champagne, E.A. Perpète, J.M. André, and B. Kirtman, *Synth. Met.* **85**, 1047 (1997).
31. E.A. Perpète, B. Champagne, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **107**, 2463 (1997).
32. C.G. Broyden, *J. Inst. Math. Appl.* **6**, 76 (1970); R. Fletcher, *Comput. J.* **13**, 317 (1970); D. Goldfarb, *Math. Comput.* **24**, 23 (1970); D.F. Shanno, *Math. Comput.* **24**, 647 (1970).
33. GAUSSIAN94, Revision E.2, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andrés, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
34. D.M. Bishop, J. Pipin, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **102**, 6778 (1995).
35. C. Castiglioni, M. Del Zoppo and G. Zerbi, *J. Raman Spectrosc.* **24**, 485 (1993).
36. T.A. Halgren and W.N. Lipscomb, *Chem. Phys Lett.* **49**, 225 (1977).
37. C. Castiglioni, M. Del Zoppo and G. Zerbi, *Phys. Rev. B* **53**, 13319 (1996).
38. H.-S. Kim, M. Cho and S.-J. Jeon, *J. Chem. Phys.* **107**, 1936 (1997).
39. A.Painelli, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 352 (1998)
40. D.M. Bishop and B. Kirtman, *Phys. Rev. B* **56**, 2273 (1997).
41. P.J. Davis and P. Rabinowitz, *Numerical Integration* (Blaisdell Publishing Company, London, 1967), p. 166.
42. D. Jacquemin, B. Champagne and J.M. André, *Int. J. Quantum Chem.* **68**, 679 (1997).
43. Kirtman, B. Champagne, and J.M. André, *J. Chem. Phys.* **104**, 4125 (1996).
44. B.L. Crawford, Jr., *J. Chem. Phys.* **20**, 977 (1952); J.C. Decius, *J. Chem. Phys.* **20**, 1039 (1952).

45. E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius and P.C. Cross, *Molecular Vibrations. The theory of infrared and raman vibrational spectra*, Dover publications, Inc. (New York, 1955), p. 192 ff.
46. M. Gussoni, M. Rui and G. Zerbi, THEOCHEM **447**, 163 (1998)..
47. A.T. Wong, G.B. Backsay, N.S. Hush and M.P. Bogaard, Molec. Phys. **74**, 1037 (1991).
48. A.J. Russell and M.A. Spackman, Molec. Phys. **84**, 1239 (1995).
49. A.J. Russell and M.A. Spackman, Molec. Phys. **90**, 251 (1997).
50. A.J. Sadlej, Coll. Czech. Chem. Comm. **53**, 1995 (1998).
51. For this small molecule it was convenient to calculate the components by perturbation theory rather than the FF method. In either case the results will be identical.
52. D.M. Bishop, B. Kirtman, H.A. Kurtz, and J.E. Rice, J. Chem. Phys. **98**, 8024 (1993).
53. Y. Luo, H. Ågren, O. Vahtras, P. Jorgensen, V. Spirko, and H. Hetttema, J. Chem. Phys. **98**, 7159 (1993).
54. P. Kaatz, E.A. Donley, and D.P. Shelton, J. Chem. Phys. **108**, 849 (1998).
55. M. Del Zoppo, C. Castiglioni and G. Zerbi, Nonlinear Opt. **9**, 73 (1995); C. Castiglioni, M. Del Zoppo, P. Zuliani and G. Zerbi, Synth. Met. **74**, 171 (1995); P. Zuliani, M. Del Zoppo, C. Castiglioni, G. Zerbi, C. Andraud, T. Brotin and A. Collet, J. Phys. Chem **99**, 16242 (1995).

Figure I

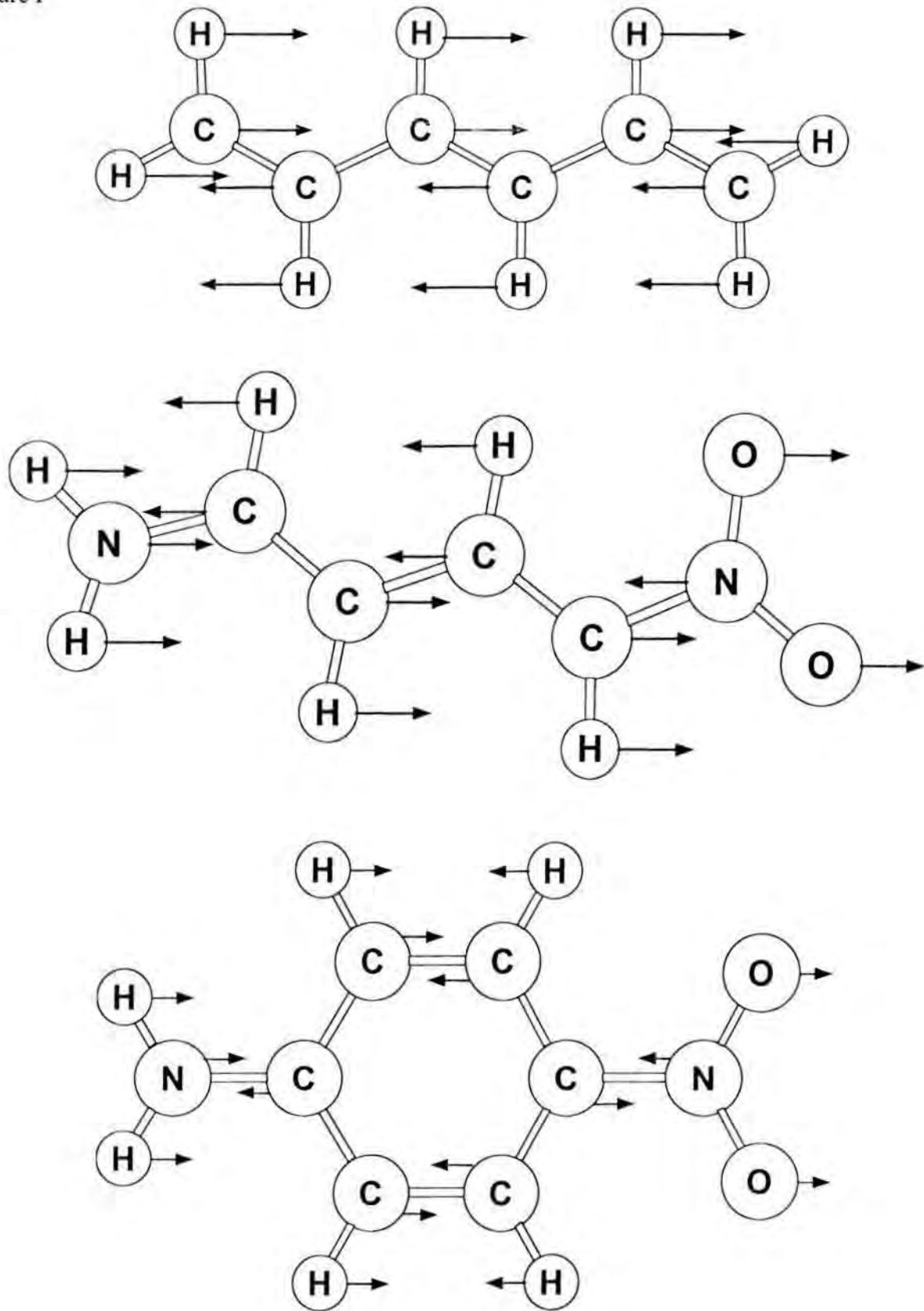


Figure II

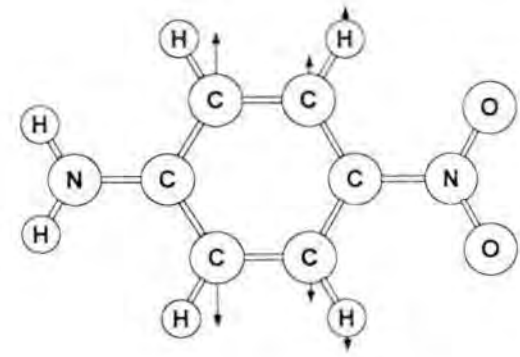
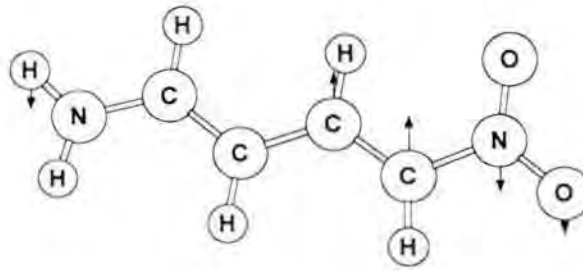
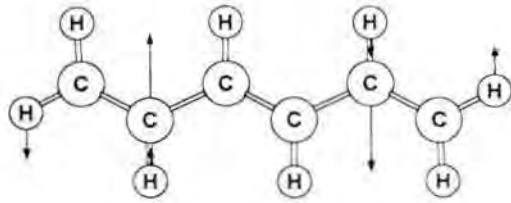
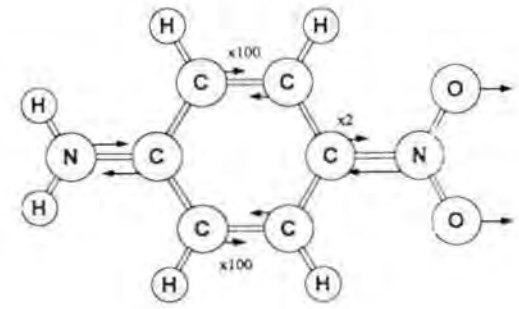
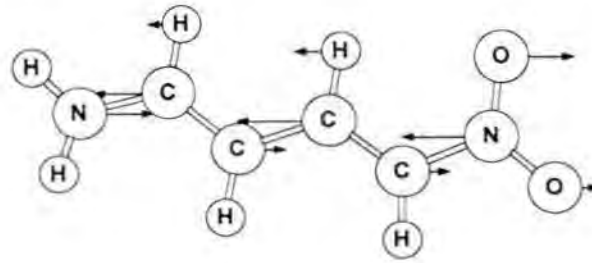
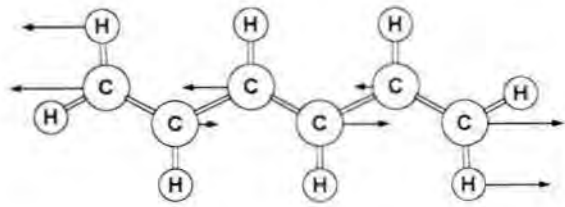


Table I. Nuclear relaxation (NR) polarizabilities and hyperpolarizabilities of prototype π -conjugated molecules calculated using the one vibrational degree of freedom SFIC model.

Molecule	Property ^a			
	$\alpha_{zz}^{NR}(0;0)$			
CH ₂ -(CH) ₄ -CH ₂	2.26	(-27.8)		
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	38.17	(-5.3)		
NH ₂ -C ₆ H ₆ -NO ₂	20.12	(-3.9)		
	$\beta_{zzz}^{NR}(0;0,0)$	$\beta_{zzz}^{NR}(-\omega;\omega,0)^b$		
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	5426	(11.3)	1217 (8.3)	
NH ₂ -C ₆ H ₆ -NO ₂	1965	(14.3)	494 (9.7)	
	$\gamma_{zzzz}^{NR}(0;0,0,0)$	$\gamma_{zzzz}^{NR}(-\omega;\omega,0,0)^b$	$\gamma_{zzzz}^{NR}(-2\omega;\omega,\omega,0)^b$	
CH ₂ -(CH) ₄ -CH ₂	1131 x 10 ²	(23.8)	3665 x 10 (23.9)	-275 (-38.2)
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	6744 x 10 ²	(5.4)	1350 x 10 ² (3.1)	2101 x 10 (16.1)
NH ₂ -C ₆ H ₆ -NO ₂	2126 x 10 ²	(2.5)	6050 x 10 (3.1)	1724 x 10 (12.9)

^a The percentage error compared to the complete 3N-6 coordinate treatment of Table II is given in parentheses.

^b Infinite frequency approximation.

Table II. Reference values for nuclear relaxation (NR) polarizabilities and hyperpolarizabilities of prototype π -conjugated molecules obtained using a complete set of 3N-6 coordinates.

Molecule	Property		
	$\alpha_{zz}^{NR}(0;0)$		
CH ₂ -(CH) ₄ -CH ₂	3.13		
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	40.30		
NH ₂ -C ₆ H ₄ -NO ₂	20.92		
	$\beta_{zzz}^{NR}(0;0,0)$	$\beta_{zzz}^{NR}(-\omega;\omega,0)^a$	
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	4877	1124	
NH ₂ -C ₆ H ₄ -NO ₂	1718	450	
	$\gamma_{zzzz}^{NR}(0;0,0,0)$	$\gamma_{zzzz}^{NR}(-\omega;\omega,0,0)^a$	$\gamma_{zzzz}^{NR}(-2\omega;\omega,\omega,0)^a$
CH ₂ -(CH) ₄ -CH ₂	9133 x 10	2957 x 10	-445
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	6400 x 10 ²	1310 x 10 ²	1810 x 10
NH ₂ -C ₆ H ₄ -NO ₂	2075 x 10 ²	5870 x 10	1527 x 10

^a Infinite frequency approximation

Table III. Nuclear relaxation (NR) polarizabilities are hyperpolarizabilities of prototype π -conjugated molecules calculated using the one vibrational degree of freedom WFIC model. .

Molecule	Property ^a		
	$\alpha_{zz}^{NR}(0,0)$		
CH ₂ -(CH) ₄ -CH ₂	3.13	(0.01)	
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	40.30	(0.00)	
NH ₂ -C ₆ H ₆ -NO ₂	20.92	(0.00)	
	$\beta_{zzz}^{NR}(0;0,0)$	$\beta_{zzz}^{NR}(-\omega;\omega,0)^b$	
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	4898	(0.44)	1128 (0.31)
NH ₂ -C ₆ H ₆ -NO ₂	1726	(0.42)	452 (0.31)
	$\gamma_{zzzz}^{NR}(0;0,0,0)$	$\gamma_{zzzz}^{NR}(-\omega;\omega,0,0)^b$	$\gamma_{zzzz}^{NR}(-2\omega;\omega,\omega,0)^b$
CH ₂ -(CH) ₄ -CH ₂	-	-	-443 (-0.51)
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	5012 x 10 ²	(-21.69)	1067 x 10 ² (-18.57) 1818 x 10 (0.45)
NH ₂ -C ₆ H ₆ -NO ₂	1633 x 10 ²	(-21.30)	5046 x 10 ² (-14.04) 1533 x 10 (0.37)

^a The percentage error compared to the complete 3N-6 coordinate treatment of Table II is given in parentheses.

^b Infinite frequency approximation.

Table IV. Nuclear relaxation (NR) polarizabilities and hyperpolarizabilities of prototype π -conjugated molecules calculated for the 2-FIC treatment with $F = 0.0016/0.0032$ a.u.

Molecule	Property ^a			
	$\alpha_{zz}^{NR}(0;0)$			
CH ₂ -(CH) ₄ -CH ₂	3.13	(0.00)		
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	40.30	(0.00)		
NH ₂ -C ₆ H ₆ -NO ₂	20.92	(0.00)		
	$\beta_{zzz}^{NR}(0;0,0)$	$\beta_{zzz}^{NR}(-\omega;\omega,0)^b$		
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	4877	(0.01)	1124 (0.01)	
NH ₂ -C ₆ H ₆ -NO ₂	1718	(0.00)	450 (0.02)	
	$\gamma_{zzzz}^{NR}(0;0,0,0)$	$\gamma_{zzzz}^{NR}(-\omega;\omega,0,0)^b$	$\gamma_{zzzz}^{NR}(-2\omega;\omega,\omega,0)^b$	
CH ₂ -(CH) ₄ -CH ₂	9136 x 10 ¹	(0.03)	2990 x 10 ¹ (1.09)	-445 (-0.03)
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	6390 x 10 ²	(-0.16)	1308 x 10 ² (-0.15)	1808 x 10 ¹ (-0.09)
NH ₂ -C ₆ H ₆ -NO ₂	2074 x 10 ²	(-0.02)	5837 x 10 (-0.55)	1527 x 10 ¹ (-0.01)

^a The percentage error compared to the complete 3N-6 coordinate treatment of Table II is given in parentheses.

^b Infinite frequency approximation.

Table V. Nuclear relaxation (NR) polarizabilities and hyperpolarizabilities of prototype π -conjugated molecules calculated using the one vibrational degree of freedom NCC model.

Molecule	Property ^a			
	$\alpha_{zz}^{NR}(0;0)$			
CH ₂ -(CH) ₄ -CH ₂	3.02 (3.59)	[0.000 (-100.00)]		
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	40.08 (-0.55)			
NH ₂ -C ₆ H ₆ -NO ₂	20.80 (-0.57)			
	$\beta_{zzz}^{NR}(0;0,0)$	$\beta_{zzz}^{NR}(-\omega;\omega,0)^b$		
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	5149 (5.6)	1170 (4.1)		
NH ₂ -C ₆ H ₆ -NO ₂	1835 (6.8)	472 (4.8)		
	$\gamma_{zzzz}^{NR}(0;0,0,0)$	$\gamma_{zzzz}^{NR}(-\omega;\omega,0,0)^b$		$\gamma_{zzzz}^{NR}(-2\omega;\omega,\omega,0)^b$
CH ₂ -(CH) ₄ -CH ₂	- [8424 x 10 (-7.76)]	- 2813 x 10 (-4.89)	- -3	(-7.01) (-99.32)]
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	5846 x 10 ² (-11.78)	1175 x 10 ² (-10.32)	1914 x 10	(5.78)
NH ₂ -C ₆ H ₆ -NO ₂	1827 x 10 ² (-11.96)	5451 x 10 (-7.13)	1616 x 10	(5.81)

^a The percentage error compared to the complete 3N-6 coordinate treatment of Table II is given in parentheses.

^b Infinite frequency approximation.

Table VI. Nuclear relaxation (NR) polarizabilities and hyperpolarizabilities of prototype π -conjugated molecules calculated from the one coordinate à priori ECC model.

Molecule	Property ^a			
	$\alpha_{zz}^{NR}(0;0)$			
CH ₂ -(CH) ₄ -CH ₂	0.00	(-100.00) ^a		
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	37.27	(-7.5)		
NH ₂ -C ₆ H ₈ -NO ₂	14.68	(29.8)		
	$\beta_{zzz}^{NR}(0;0,0)$	$\beta_{zzz}^{NR}(-\omega;\omega,0)^b$		
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	4686	(-3.9)	1088 (-3.2)	
NH ₂ -C ₆ H ₆ -NO ₂	1300	(-24.4)	350 (-22.2)	
	$\gamma_{zzzz}^{NR}(0;0,0,0)$	$\gamma_{zzzz}^{NR}(-\omega;\omega,0,0)^b$	$\gamma_{zzzz}^{NR}(-2\omega;\omega,\omega,0)^b$	
CH ₂ -(CH) ₄ -CH ₂	7655 x 10	(-16.2)	2552 x 10 (-13.7)	-3 (-99.3)
NH ₂ -(CH) ₄ -NO ₂	4847 x 10 ²	(-24.3)	1028 x 10 ² (-21.5)	1626 x 10 (-10.1)
NH ₂ -C ₆ H ₆ -NO ₂	1237 x 10 ²	(-40.4)	3993 x 10 (-32.0)	1226 x 10 (-19.7)

^a The percentage error compared to the complete 3N-6 coordinate treatment of Table II is given in parentheses.

^b Infinite frequency approximation.

Table VII. Nuclear relaxation (NR) polarizabilities and hyperpolarizabilities (in a.u.) for H₂O, D₂O and HDO. The frequency-dependent properties are obtained in the infinite frequency approximation.

Component	H ₂ O	D ₂ O	HDO	H ₂ O	D ₂ O	HDO	H ₂ O	D ₂ O	HDO
	$\alpha^{\text{NR}}(0,0)$								
xx	0.0000	0.0000	0.0000						
yy	0.1405	0.1546	0.2218						
zz	0.8584	0.8589	0.8589						
	$\beta^{\text{NR}}(0;0,0)$			$\beta^{\text{NR}}(\omega;\omega,0)$					
xxz	-0.436	-0.436	-0.436	-0.436	-0.436	-0.436			
xzx	-0.436	-0.436	-0.436	0.000	0.000	0.000			
yyy	0.000	0.000	1.767	0.000	0.000	0.461			
yyz	2.957	3.116	2.936	-0.070	-0.070	-0.070			
zyz	2.957	3.116	2.936	1.739	1.819	1.706			
zzz	4.379	4.379	4.131	2.917	2.917	2.917			
	$\gamma^{\text{NR}}(0;0,0,0)$			$\gamma^{\text{NR}}(-\omega;\omega,0,0)$			$\gamma^{\text{NR}}(-2\omega;\omega,\omega,0)$		
xxxx	20.2	20.2	20.2	6.7	6.7	6.7	0.0	0.0	0.0
xyyy	29.7	30.0	30.2	29.7	30.0	30.2	2.3	2.4	2.4
xxzz	23.9	23.9	24.1	23.9	23.9	24.1	1.6	1.6	1.6
xyxy	29.7	30.0	30.2	2.3	2.4	2.4	2.3	2.4	2.4
xzxx	23.9	23.9	24.1	1.6	1.6	1.6	0.0	0.0	0.0
yxyx	29.7	30.0	30.2	2.3	2.4	2.4	0.0	0.0	0.0
yyxx	29.7	30.0	30.2	23.8	23.8	23.8	0.0	0.0	0.0
yyyy	252.6	252.8	247.8	72.0	71.0	67.1	-10.2	-10.8	-13.0
yyzz	92.8	93.7	99.7	54.6	54.6	54.7	-3.1	-3.1	-3.1
zyyz	92.8	93.7	99.7	12.9	12.9	14.7	-3.1	-3.1	-3.1
zxzx	23.9	23.9	24.1	1.6	1.6	1.6	0.0	0.0	0.0
zyzy	92.8	93.7	99.7	12.9	12.9	14.7	-5.9	-6.1	-4.6
zzxx	23.9	23.9	24.1	11.8	11.8	11.8	0.0	0.0	0.0
zzyy	92.8	93.7	99.7	37.7	37.6	41.4	-5.9	-6.1	-4.6
zzzz	178.9	178.9	180.6	19.4	19.4	19.1	-13.0	-13.0	-13.0

Table VIII. Nuclear relaxation (NR) and zero-point vibrational averaging (ZPVA) contributions (in a.u.) to polarizabilities and hyperpolarizabilities of H₂O, D₂O and HDO. The frequency-dependent properties are obtained in the infinite frequency approximation.

Property ^a	H ₂ O	D ₂ O	HDO	H ₂ O	D ₂ O	HDO	H ₂ O	D ₂ O	HDO
<u>$\alpha(0;0)$</u>									
α ^{NR}	0.3331	0.3378	0.3602						
α ^{ZPVA}	0.2472	0.1799	0.2139						
$\Delta\alpha$ ^{NR}	0.3485	0.3549	0.3865						
$\Delta\alpha$ ^{ZPVA}	0.2677	0.1953	0.2313						
<u>$\beta(0;0,0)$</u> <u>$\beta(-\omega;\omega,0)$</u>									
β ^{NR}	4.141	4.236	3.978	2.345	2.377	2.331			
β ^{ZPVA}	-1.397	-1.014	-1.205	-	-	-			
β_K ^{NR}	4.141	4.236	3.978	3.467	3.539	3.437			
β_K ^{ZPVA}	-1.397	-1.014	-1.205	-	-	-			
<u>$\gamma(0;0,0,0)$</u> <u>$\gamma(-\omega;\omega,0,0)$</u> <u>$\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)$</u>									
γ	148.9	149.4	151.3	36.2	36.0	37.0	-5.6	-5.8	-5.9
γ_K ^{NR}	148.9	149.4	151.3	11.5	11.4	11.2	-5.6	-5.8	-5.9

^a See ref. [48] for definition of polarizabilities; ref. [4] for definition of hyperpolarizabilities.

Figure Captions

Figure 1. The *à priori* effective conjugation coordinate (ECC). All arrows are drawn to the same scale.

Figure 2. The natural conjugation coordinate (NCC). For each molecule the transverse and longitudinal components are shown separately. All arrows are drawn to the same scale except as indicated.

3.8 Effect of Anharmonicity on the Vibrational Second Hyperpolarizability of Conjugated Oligomers

Benoît Champagne, Josep Maria Luis, Miquel Duran, and José Luis Andrés and Bernard
Kirtman

J. Chem. Phys., submitted

Effect of Anharmonicity on the Vibrational Second Hyperpolarizability of Conjugated Oligomers

Benoît Champagne¹, Josep M. Luis^{1,2}, Miquel Duran², Jose Luis
Andrés², and Bernard Kirtman³

¹ Laboratoire de Chimie Théorique Appliquée, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgium.

² Institute of Computational Chemistry and Department of Chemistry, University of Girona, Campus de Montilivi, 17071 Girona, Catalonia, Spain.

³ Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara, California 93106

I. INTRODUCTION

It is now widely recognized that the vibrational contribution to the (hyper)polarizability must be considered in addressing NLO properties [1,2]. For small molecules this term (α^v , β^v , and γ^v) is often a correction to the dominant electronic contribution (α^e , β^e , and γ^e), although it may still be significant for comparison with experiment. In some cases, however, the vibrational contribution can be large, if not dominant, depending upon the specific NLO process. Examples include CF_4 [3], CCl_4 [3], and the HF dimer [4].

In contrast with small molecules, it is typical that the vibrational contribution will be as important as its electronic counterpart [5,6] for large conjugated organic (and other) molecules and oligomers [7-16] which are of interest as NLO materials. In fact, it has been observed [17,18] that the static vibrational and electronic hyperpolarizabilities of such systems are often approximately equal, although there are also important exceptions. Theoretical attempts [19-22] to rationalize the near equality in certain cases have run into difficulties [23,24]. Despite identifying some structural factors [6,12], which account for some of the exceptions [14,15,24] and for trends in the relative size of β^v vs. β^e and γ^v vs. γ^e , the situation remains unsettled at this time.

Virtually all the calculations which form the basis for understanding β^v and γ^v , as well as their relation to β^e and γ^e , in large NLO molecules have been limited to the double harmonic level of approximation. However, the treatment of small molecules indicates that electrical and mechanical anharmonicity effects can sometimes [3-4, 25-33] be important and these effects are the subject of the present paper. In particular, we will examine the second hyperpolarizability of eight different homologous series of conjugated oligomers.

Most previous anharmonicity results have been obtained using the perturbation theory method of Bishop and Kirtman [34-36]. This technique requires explicit evaluation of the derivatives of the electrical properties, with respect to vibrational normal coordinates, through a given order. The anharmonic (and harmonic) vibrational force constants must be determined through a given order as well. Because the calculations are computationally demanding it is difficult to apply the perturbation method directly to the molecules of interest here. Fortunately, there is an equivalent finite field (FF) approach that turns out to be more feasible for our purposes. It is based, firstly, on determining the change in equilibrium geometry - called nuclear relaxation - induced by a finite static electric field. By calculating various properties at the original and relaxed geometries for several field amplitudes one can obtain, through a fitting procedure, the nuclear relaxation contributions to the vibrational hyperpolarizabilities.

The nuclear relaxation hyperpolarizabilities contain the lowest-order anharmonicity contribution of each type in the perturbation approach of Bishop and Kirtman. Very recently, a general scheme [37] for doing this at an arbitrary optical frequency has been presented. However, we have adopted a more practical earlier version [38] which utilizes the « infinite optical frequency » approximation. In this version the properties that come into play are the static μ^e , α^e ($= \alpha^e(0,0)$) and β^e ($= \beta^e(0;0,0)$). For a complete treatment [37] the zero-point vibrational average (ZPVA) of these quantities would also be required. Currently, in order to evaluate the ZPVA it is necessary to explicitly determine the anharmonicity parameters mentioned above. We are, therefore, obliged to save that contribution for the future, leaving us with the so-called nuclear relaxation term. The merits of the infinite optical frequency approximation, as applied to that term, have been demonstrated by Bishop and Dalskov [28] and, subsequently, by Quinet and Champagne [33]. We refer to the FF procedure used to calculate the nuclear relaxation term in the infinite frequency approximation as the BHK method [38]. A successful implementation of the BHK method, including careful treatment of the Eckart conditions, has very recently been presented [39].

As in previous studies we characterize increasingly large oligomers in order to access the properties of long 'polymeric' chains. Our focus will be on the longitudinal component, γ_L , since it dominates the γ tensor due to electron conjugation along the chain [In this case, the orientationally-averaged $\bar{\gamma} = \sum_{\xi} \sum_{\eta} (\gamma_{\xi\xi\eta\eta} + \gamma_{\xi\eta\xi\eta} + \gamma_{\xi\eta\eta\xi}) / 15$ reduces to $\bar{\gamma} = \gamma_L / 5$]. Eight different series were selected to represent a spectrum of simple polymers that have been targetted in the past for their NLO properties. Polyacetylene (PA) is the prototype π -conjugated polymer with alternating single and double bonds; polyynes (PY) has alternating single and triple bonds; polydiacetylene (PDA), polybutatriene (PBT), and polycumulene (PC) present different combinations of single, double and triple bonds; polysilane (PSi) is the prototype σ -conjugated polymer; polymethineimine (PMI) is an analogue of PA with an asymmetric unit cell; and polypyrrole (PPy) belongs to the class of polyaromatic compounds. Although our primary focus is on anharmonic effects, in some of these cases the double harmonic results are also new.

This work is organized as follow : Section II summarizes the methodological and computational aspects; it is followed by the results and their discussion in Section III; and, finally, our conclusions are given along with further discussion in Section IV.

II. METHODOLOGICAL AND COMPUTATIONAL ASPECTS

The second hyperpolarizability is the third-order response of the dipole moment to an external electric field, which may have a different magnitude and frequency in each Cartesian direction :

$$\begin{aligned} \mu_{\zeta}(\omega_{\sigma}) = & \mu_{\zeta}^0 + \sum_{\eta} \alpha_{\zeta\eta}(-\omega_{\sigma}; \omega_1) E_{\eta}(\omega_1) + \frac{1}{2} K^{(2)} \sum_{\eta\xi} \beta_{\zeta\eta\xi}(-\omega_{\sigma}; \omega_1, \omega_2) E_{\eta}(\omega_1) E_{\xi}(\omega_2) \\ & + \frac{1}{6} K^{(3)} \sum_{\eta\xi\chi} \gamma_{\zeta\eta\xi\chi}(-\omega_{\sigma}; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_{\eta}(\omega_1) E_{\xi}(\omega_2) E_{\chi}(\omega_3) + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

Here the subscripts η , ξ and χ refer to the direction of the field; ω_1 , ω_2 , and ω_3 denote the frequency; and $\omega_{\sigma} = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$. $K^{(2)}$ and $K^{(3)}$ are such that the β and γ associated with different NLO processes converge towards the same static value.

Perturbation theory provides general sum-over-(vibronic) states (SOS) expressions for the molecular (hyper)polarizabilities [40]. The vibrational and electronic contributions are usually separated by applying a canonical or clamped nucleus (CN) approximation [41] wherein the two different types of motion are treated sequentially rather than simultaneously. Thus, the electronic (hyper)polarizabilities are calculated with the nuclei clamped so that only electronic motions are taken into account. Then the nuclei are released as far as those terms in the SOS expression involving vibrational motions on the ground state electronic potential energy surface are concerned. This gives rise to the vibrational hyperpolarizability. It is important to realize that the vibrational contribution will depend upon how the dipole moment and lower order hyper(polarizabilities) vary when the clamped nuclei are moved from one configuration to another. According to the definition just given the ZPVA correction term is part of the vibrational hyperpolarizability. Sometimes that term is separated off and grouped with the electronic hyperpolarizability. For our purposes it doesn't matter which convention is used since we ignore the ZPVA as stipulated earlier. The difference between the exact SOS formulas and the CN approximation have been analyzed [41]; a numerical study shows that the error is very small for typical second- and third-order NLO molecules. Therefore, in the present study we employ the CN approximation.

We are interested in the dominant longitudinal component of the nuclear relaxation γ associated with the static property and with the most important NLO processes. Following the BHK procedure (see later) only *static* longitudinal electronic properties are needed for this purpose. The required properties are μ^e , α^e , β^e for different static longitudinal fields as well as the field-free γ^e . Except for γ^e the values were obtained analytically by the coupled-perturbed Hartree-Fock (CPHF) scheme [42] implemented in the GAUSSIAN94 program [43]. γ^e was determined by numerical differentiation of the field-dependent

α^e , which is completely equivalent to an analytical CPHF calculation of the same quantity. The numerical differentiation was carried out by the Romberg procedure [44] using the fields $2^k \times E_0$ with $k = 0 - 3$ and $E_0 = 8 \times 10^{-4}$ a.u. .

The first step in the vibrational hyperpolarizability calculation is to determine the optimized geometry in the presence of a finite static longitudinal field $E_L = E$. Particular care must be exercised to satisfy the *field-free* Eckart conditions [45] in order to ensure that the molecule does not reorient during the optimization. This was done using the procedure described in Ref. 39. The longitudinal electronic properties μ_L^e , α_L^e and β_L^e are, then, evaluated at the field-dependent optimum geometry. If $P_L^e(E, R_E)$ is the property value obtained in this manner and $P_L^e(0, R_0)$ is the corresponding zero-field result, then it can be shown [38] that the difference between the two is given by :

$$\mu_L^e(E, R_E) - \mu_L^e(0, R_0) = a_1 E + \frac{1}{2} b_1 EE + \frac{1}{6} g_1 EEE + \dots \quad (2)$$

$$\alpha_L^e(E, R_E) - \alpha_L^e(0, R_0) = b_2 E + \frac{1}{2} g_2 EE + \dots \quad (3)$$

$$\beta_L^e(E, R_E) - \beta_L^e(0, R_0) = g_3 E + \dots \quad (4)$$

where g_1, g_2, g_3 contain the vibrational hyperpolarizabilities

$$g_1 = \gamma_L^e(0; 0, 0, 0) + \gamma_L^{v(r)}(0; 0, 0, 0) \quad (5)$$

$$g_2 = \gamma_L^e(0; 0, 0, 0) + \gamma_L^{v(r)}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty} \quad (6)$$

$$g_3 = \gamma_L^e(0; 0, 0, 0) + \gamma_L^{v(r)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} \quad (7)$$

The superscript (r) added on the vibrational hyperpolarizability in Eqs.(5) - (7) indicates that just the nuclear relaxation contribution is included and the subscript $\omega \rightarrow \infty$ denotes the infinite optical frequency approximation.

Values for g_1, g_2 and g_3 were obtained by numerical differentiation. In this case the usual fitting errors are exacerbated by inaccuracies in the field-dependent geometry optimizations. For this reason it was necessary to lower the default threshold on the residual atomic forces to 10^{-6} a.u., along with an SCF threshold of 10^{-12} a.u. This gives us an accuracy of $10^{-5} - 10^{-6}$ in the bond lengths. Despite the very tight

geometry optimization, and varying the choice of E_0 in the Romberg fits, the uncertainty in g_1 was often fairly large (see later). As expected, g_2 is better determined and g_3 is obtained even more precisely.

Taking the limit $\omega \rightarrow \infty$ in the perturbation treatment of Bishop and Kirtman [34-36] one can show that the $\gamma_L^{v(r)}$ in Eqs.(5) - (7) can be written as:

$$\gamma_L^{v(r)}(0;0,0,0) = [\alpha^2]_{L,\omega=0}^{0,0} + [\mu\beta]_{L,\omega=0}^{0,0} + [\mu^2\alpha]_{L,\omega=0}^I + [\mu^4]_{L,\omega=0}^{II} \quad (8)$$

$$\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega \rightarrow \infty} = \frac{1}{3}[\alpha^2]_{L,\omega=0}^{0,0} + \frac{1}{2}[\mu\beta]_{L,\omega=0}^{0,0} + \frac{1}{6}[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0}^I \quad (9)$$

$$\gamma_L^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega \rightarrow \infty} = \frac{1}{4}[\mu\beta]_{L,\omega=0}^{0,0} \quad (10)$$

Here the quantity in square brackets identifies the type of term (e.g. $[\mu\beta]$ involves products of a normal coordinate derivative of μ multiplied by a normal coordinate derivative of β) and the superscript is the total order of perturbation theory. That is to say, if (n,m) denotes the order in electrical (n) and mechanical (m) anharmonicity, then I is the sum $(0,1) + (1,0)$ while $II = (0,2) + (2,0) + (1,1)$. Eqs.(8) - (10) have also been derived by the property expansion method of Luis, *et al.* [29-31]. Except for the lowest-order ZPVA correction, the difference between the (infinite frequency) total γ^v and $\gamma^{v(r)}$ given here involves only terms of order III or higher [36]. For the static $\gamma^{v(r)}$ (cf. Eq.(8)) terms through order II are required; for $\gamma^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)$ the highest-order is reduced to I (see Eq.(9)); while for $\gamma^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)$ zeroth-order is sufficient (cf. Eq.(10)). From this pattern it is not surprising that $\gamma^{v(r)}(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$ vanishes in the infinite frequency limit. We note that $[\mu^2\alpha]^I$ is the lowest-order non-vanishing term of that type and the same may be said of $[\mu^4]^{II}$.

The vibrational hyperpolarizability $\gamma^{v(r)}(-\omega;\omega,-\omega,\omega)$ associated with the intensity-dependent refractive index (IDRI) may be considered as a special case. For the (infinite frequency) longitudinal component it follows from the perturbation treatment that [34-36]

$$\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,\omega,-\omega)_{\omega \rightarrow \infty} = \frac{2}{3}[\alpha^2]_{L,\omega=0}^{0,0} = 2 \sum_a \frac{\left(\frac{\partial \alpha_r^e}{\partial Q_a}\right)^2}{\omega_a^2} \quad (11)$$

In the summation on the far rhs, known as the sum-over-modes (SOM), Q_a is a normal coordinate and ω_a is the corresponding vibrational circular frequency. By combining Eqs.(8) - (10) one can obtain the alternative expression

$$\gamma_L^{v(r)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)_{\omega \rightarrow \infty} = 4 \left[\gamma_L^{v(r)}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty} - \frac{4}{3} \gamma_L^{v(r)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} - \frac{1}{6} \gamma_L^{v(r)}(0; 0, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty} \right] \quad (12)$$

which is valid through the first-order of perturbation theory. In this work we will use the exact relation, *i.e.* Eq.(11).

The split valence 6-31G basis [46] has been employed in this study. Although this basis may be insufficient for small molecules, it becomes more adequate as the size of the quasilinear oligomer is increased because the deficiencies are compensated by cooperative effects due to functions located on neighboring atoms. This phenomenon has already been reported for PA [47] and PSi [7], while a more complete investigation has been undertaken by Champagne and collaborators [48]. Thus, we can anticipate that for the longer oligomers the 6-31G results will be in good agreement (within a few percent) with those obtained using extended basis sets containing diffuse and polarized functions. Although the errors for the small oligomers are expected to be larger the long chain length behavior, which is our interest, can be adequately determined using the same basis for the entire homologous series.

Of more serious consequence is the omission of electron correlation. For several of the oligomeric series considered here it has been found [49] that the ratio of the correlated to the Hartree-Fock electronic hyperpolarizability can be large but it converges much more rapidly with chain length than either calculation by itself. It is very likely that the relative importance of the various vibrational hyperpolarizability terms, with respect to each other and/or the static electronic hyperpolarizability, will exhibit a similar behavior as far as the correlated vs. Hartree-Fock value is concerned. In order to take account of correlation, then, the first step is to determine the Hartree-Fock results; that is the task we have undertaken here. On this basis one can draw initial conclusions and, then, decide which of the various computationally demanding correlation calculations should be pursued.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The eight homologous series of oligomers that we have examined are displayed in Scheme 1 where z is the longitudinal axis. Since PY and PC are linear the choice of the z direction is obvious. For PA, PDA, PBT and PSi the longitudinal axis is determined by the line connecting the midpoint of the central bond in the monomer (enclosed in square brackets) with the midpoint of the corresponding bond at the end of the chain. Finally, we employ the longitudinal principal inertial axis for PMI and PPy, which are both helical. An additional set of calculations was carried out with PMI and PPy restricted to the planar (all trans) configuration.

In Tables I-VIII we summarize our results for the oligomers shown in Figure 1. The $\gamma_L^{v(i)}$ of Eqs.(5) - (7) were determined by the FF method. In order to obtain the breakdown into square bracket quantities, the SOM expression given by Eq.(11) was utilized for $[\alpha^2]_{L,\omega=0}^{0,0}$ and, then, Eqs.(8) - (10) were solved for $[\mu\beta]_{L,\omega=0}^{0,0}$, $[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0}^I$ and $[\mu^4]_{L,\omega=0}^I$. Finally, the values in parentheses give the ratio of the particular quantity (multiplied by 100) with respect to $\gamma_L^e(0;0,0,0)$.

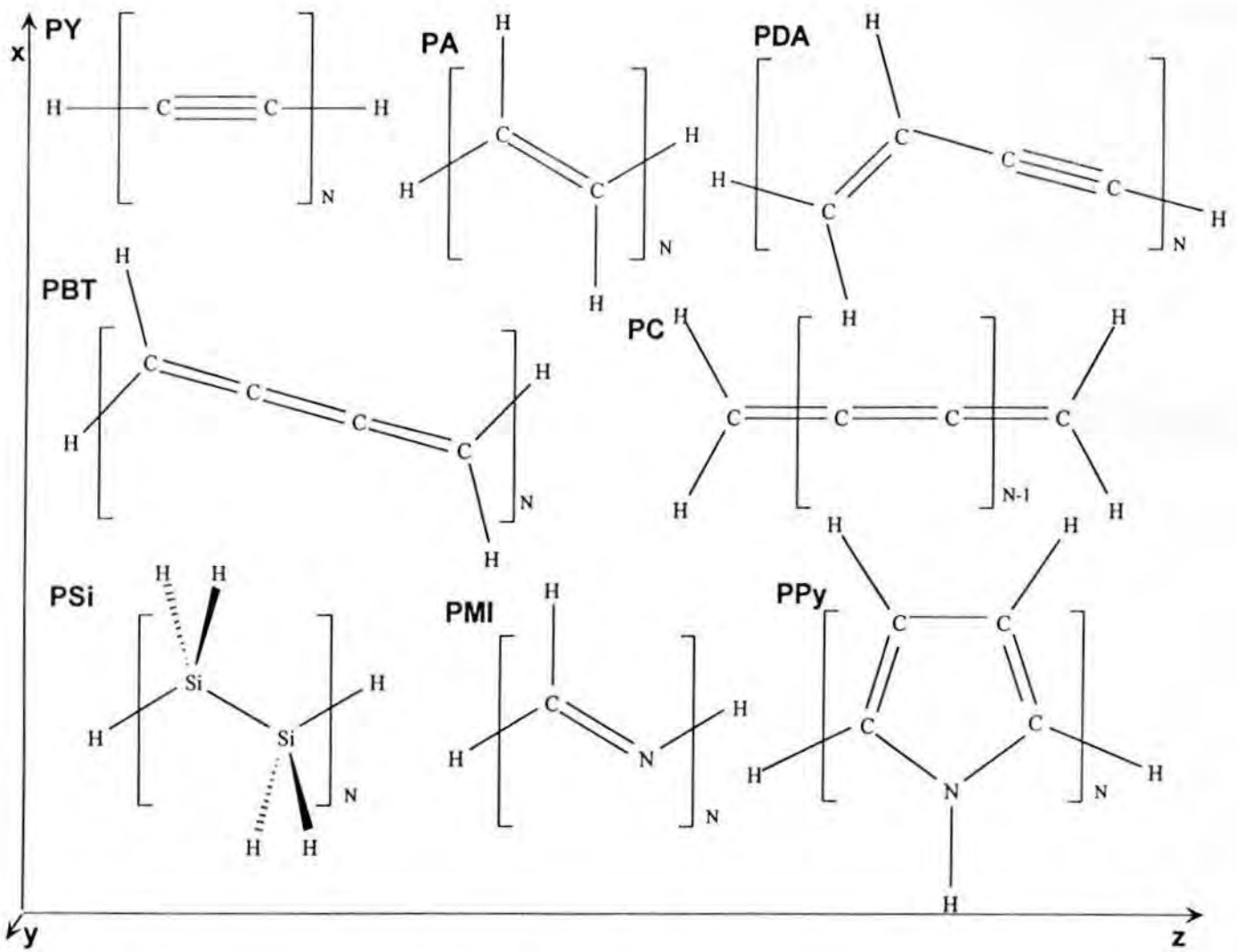


Figure 1 : Representation of the oligomers in the Cartesian space.

	$\gamma_L^e(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega \rightarrow \infty}$	$\gamma_L^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega \rightarrow \infty}$
H-(C \equiv C) ₂ -H	6099	9079 (149)	2962 (49)	-21 (-0.3)
H-(C \equiv C) ₃ -H	40779	44205 (108)	146 x 10 ² (36)	38 (0.1)
H-(C \equiv C) ₄ -H	145511	1455 x 10 ² (100)	486 x 10 ² (33)	221 (0.2)
H-(C \equiv C) ₅ -H	372802	3644 x 10 ² (98)	1209 x 10 ² (32)	598 (0.2)
H-(C \equiv C) ₆ -H	771259	739 x 10 ³ (96)	2469 x 10 ² (32)	1195 (0.2)
	$[\alpha^2]_{L,\omega=0}^{0,0}$	$[\mu\beta]_{L,\omega=0}^{0,0}$	$[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0}^I$	$[\mu^4]_{L,\omega=0}^I$
H-(C \equiv C) ₂ -H	8857 (145)	-85 (-1.4)	31 x 10 (5.0)	-7 (-0.1)
H-(C \equiv C) ₃ -H	43305 (106)	152 (0.4)	2 x 10 ² (0.6)	5 x 10 ² (1.2)
H-(C \equiv C) ₄ -H	143122 (98)	882 (0.6)	29 x 10 ² (2.0)	-14 x 10 ² (-1.0)
H-(C \equiv C) ₅ -H	357463 (96)	2391 (0.6)	33 x 10 ² (0.9)	12 x 10 ² (0.3)
H-(C \equiv C) ₆ -H	731420 (95)	478 x 10 (0.6)	4 x 10 ³ (0.5)	-1 x 10 ³ (-0.2)

Table I. Electronic versus vibrational contributions to the RHF/6-31G longitudinal second hyperpolarizability of polyene chains of increasing size. The quantity in parentheses is the ratio x 100 (or the percentage) with respect to $\gamma_L^e(0;0,0,0)$. All the values are given in a.u. (1.0 a.u. of second hyperpolarizability = $6.235377 \times 10^{-65} \text{ C}^4\text{m}^4\text{J}^{-3} = 7.0423 \times 10^{-54} \text{ m}^5\text{V}^{-2} = 5.0367 \times 10^{-40} \text{ esu}$).

	$\gamma_L^e(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega \rightarrow \infty}$	$\gamma_L^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega \rightarrow \infty}$
H-(CH=CH) ₂ -H	6306	1674 x 10 (266)	55 x 10 ² (87)	-92 (-1.5)
H-(CH=CH) ₃ -H	54435	890 x 10 ² (164)	297 x 10 ² (55)	-443 (-0.8)
H-(CH=CH) ₄ -H	21745 x 10	338 x 10 ³ (155)	106 x 10 ³ (49)	-9 x 10 ² (-0.4)
H-(CH=CH) ₅ -H	60035 x 10	87 x 10 ⁴ (144)	280 x 10 ³ (47)	-8 x 10 ² (-0.1)
H-(CH=CH) ₆ -H	131682 x 10	19 x 10 ⁵ (141)	605 x 10 ³ (46)	18 x 10 ² (0.1)
	$[\alpha^2]_{L,\omega=0}^{p,0}$	$[\mu\beta]_{L,\omega=0}^{p,0}$	$[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0}^I$	$[\mu^4]_{L,\omega=0}^{II}$
H-(CH=CH) ₂ -H	16741 (265)	-368 (-5.8)	6 x 10 ² (10)	-3 x 10 ² (-4)
H-(CH=CH) ₃ -H	89449 (164)	-1771 (-3.3)	4 x 10 ³ (8)	-3 x 10 ³ (-6)
H-(CH=CH) ₄ -H	31524 x 10 (145)	-35 x 10 ² (-1.7)	16 x 10 ³ (7)	1 x 10 ⁴ (5)
H-(CH=CH) ₅ -H	83007 x 10 (138)	-32 x 10 ² (-0.5)	3 x 10 ⁴ (5)	1 x 10 ⁴ (2)
H-(CH=CH) ₆ -H	177948 x 10 (135)	72 x 10 ² (0.6)	5 x 10 ⁴ (4)	2 x 10 ⁴ (1)

Table II. The same as in Table I for polyacetylene chains

	$\gamma_L^e(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega \rightarrow \infty}$	$\gamma_L^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega \rightarrow \infty}$
H-(CH=CH-C≡C)-H	6299	1699 x 10 (270)	555 x 10 (88)	-55 (-0.9)
H-(CH=CH-C≡C) ₂ -H	160526	1759 x 10 ² (110)	592 x 10 ² (37)	266 (0.2)
H-(CH=CH-C≡C) ₃ -H	846831	71 x 10 ⁴ (84)	284 x 10 ³ (34)	4175 (0.5)
	$[\alpha^2]_{L,\omega=0}^{p,0}$	$[\mu\beta]_{L,\omega=0}^{p,0}$	$[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0}^I$	$[\mu^4]_{L,\omega=0}^{II}$
H-(CH=CH-C≡C)-H	17732 (282)	-221 (-3.5)	-149 x 10 (-24)	10 x 10 ² (15)
H-(CH=CH-C≡C) ₂ -H	177327 (110)	1062 (0.7)	-2 x 10 ³ (-1)	-1 x 10 ² (-0.1)
H-(CH=CH-C≡C) ₃ -H	802853 (95)	1670 x 10 (2.0)	5 x 10 ⁴ (6)	-16 x 10 ⁴ (-19)

Table III. The same as in Table I for polydiacetylene chains

	$\gamma_L^e(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega \rightarrow \infty}$	$\gamma_L^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega \rightarrow \infty}$
H-(CH=C=C=CH)-H	-9020	18485 (205)	601×10^{-67}	-135 (1.5)
H-(CH=C=C=CH) ₂ -H	83996	5813×10^2 (692)	18230×10 (217)	-7191 (-8.6)
H-(CH=C=C=CH) ₃ -H	114839×10	4762×10^3 (415)	14888×10^2 (130)	-5090×10 (-4.4)
	$[\alpha^2]_{L,\omega=0}^{0,0}$	$[\mu\beta]_{L,\omega=0}^{0,0}$	$[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0}$	$[\mu^4]_{L,\omega=0}^I$
H-(CH=C=C=CH)-H	18798 (-208)	-540 (-6.0)	1×10^2 (-1.1)	2×10^2 (-2.2)
H-(CH=C=C=CH) ₂ -H	571526 (680)	-2876×10 (-34)	370×10^2 (44)	15×10^2 (1.8)
H-(CH=C=C=CH) ₃ -H	4608413 (401)	-2036×10^2 (-18)	327×10^3 (28)	30×10^3 (2.6)

Table IV. The same as in Table I for polybutatriene chains

	$\gamma_L^e(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega \rightarrow \infty}$	$\gamma_L^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega \rightarrow \infty}$
H ₂ -(C=C) ₂ -H ₂	-10634	20070 (-189)	6556 (-62)	-202 (1.9)
H ₂ -(C=C) ₃ -H ₂	-61342	87245 (-142)	2836×10 (-46)	-1107 (1.8)
H ₂ -(C=C) ₄ -H ₂	-257473	27251×10 (-106)	880×10^2 (-34)	-396×10 (1.5)
H ₂ -(C=C) ₅ -H ₂	-883758	696×10^3 (-79)	2246×10^2 (-25)	-1129×10 (1.3)
H ₂ -(C=C) ₆ -H ₂	-2635043	155×10^4 (-59)	499×10^3 (-19)	-2856×10 (1.1)
	$[\alpha^2]_{L,\omega=0}^{0,0}$	$[\mu\beta]_{L,\omega=0}^{0,0}$	$[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0}$	$[\mu^4]_{L,\omega=0}^I$
H ₂ -(C=C) ₂ -H ₂	20840 (-196)	-809 (7.6)	8×10 (-0.8)	-4×10 (0.4)
H ₂ -(C=C) ₃ -H ₂	91952 (-150)	-4428 (7.2)	-5×10^2 (0.8)	2×10^2 (-0.3)
H ₂ -(C=C) ₄ -H ₂	290399 (-113)	-1583×10 (6.1)	-5×10^3 (1.9)	3×10^3 (-1.2)
H ₂ -(C=C) ₅ -H ₂	747728 (-85)	-4515×10 (5.1)	-12×10^3 (1.4)	6×10^3 (-0.7)
H ₂ -(C=C) ₆ -H ₂	1682887 (-64)	-1142×10^2 (4.3)	-3×10^4 (1.1)	1×10^4 (-0.4)

Table V. The same as in Table I for polycumulene chains

	$\gamma_L^e(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(0;0,0,0)^a$	$\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega \rightarrow \infty}^a$	$\gamma_L^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega \rightarrow \infty}$
H-(SiH ₂ -SiH ₂) ₂ -H	35075	218 x 10 ³ (622)	319 x 10 ² (91)	-1264 x 10 (-36)
H-(SiH ₂ -SiH ₂) ₃ -H	137392	57 x 10 ⁴ (418)	79 x 10 ³ (57)	-3162 x 10 (-23)
H-(SiH ₂ -SiH ₂) ₄ -H	335709	108 x 10 ⁴ (321)	137 x 10 ³ (41)	-6010 x 10 (-18)
H-(SiH ₂ -SiH ₂) ₅ -H	620245	16 x 10 ⁵ (258)	204 x 10 ³ (33)	-947 x 10 ² (-15)
H-(SiH ₂ -SiH ₂) ₆ -H	967513	22 x 10 ⁵ (226)	279 x 10 ³ (29)	-1313 x 10 ² (-14)
	$[\alpha^2]_{L,\omega=0}^{p,0}$	$[\mu\beta]_{L,\omega=0}^{p,0}$	$[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0}^I{}^a$	$[\mu^4]_{L,\omega=0}^I{}^a$
H-(SiH ₂ -SiH ₂) ₂ -H	95374 (272)	-5055 x 10 (-144)	152 x 10 ³ (434)	21 x 10 ³ (60)
H-(SiH ₂ -SiH ₂) ₃ -H	243094 (177)	-1265 x 10 ² (-92)	37 x 10 ⁴ (266)	9 x 10 ⁴ (67)
H-(SiH ₂ -SiH ₂) ₄ -H	443940 (132)	-24039 x 10 (-72)	655 x 10 ³ (195)	22 x 10 ⁴ (66)
H-(SiH ₂ -SiH ₂) ₅ -H	680742 (110)	-3799 x 10 ² (-61)	1000 x 10 ³ (161)	3 x 10 ⁵ (48)
H-(SiH ₂ -SiH ₂) ₆ -H	940616 (97)	-5292 x 10 ² (-55)	138 x 10 ⁴ (142)	4 x 10 ⁵ (41)

Table VI. The same as in Table I for polysilane chains. a) see Ref. 52.

	$\gamma_L^e(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega \rightarrow \infty}$	$\gamma_L^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega \rightarrow \infty}$
H-(CH=N) ₂ -H	4508	12 x 10 ⁴ (26 x 100)	1031 x 10 (229)	35 (1.9)
H-(CH=N) ₃ -H	17269	264 x 10 ³ (150 x 10)	262 x 10 ² (152)	712 (4.0)
H-(CH=N) ₄ -H	48315	92 x 10 ⁴ (19 x 100)	843 x 10 ² (174)	270 x 10 (5.6)
H-(CH=N) ₅ -H	102715	20 x 10 ⁵ (19 x 100)	175 x 10 ³ (170)	50 x 10 ² (4.9)
H-(CH=N) ₆ -H	182714	36 x 10 ⁵ (20 x 100)	33 x 10 ⁴ (18 x 10)	107 x 10 ² (5.9)
	$[\alpha^2]_{L,\omega=0}^{0,0}$	$[\mu\beta]_{L,\omega=0}^{0,0}$	$[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0}^I$	$[\mu^4]_{L,\omega=0}^I$
H-(CH=N) ₂ -H	10839 (240)	340 (7.6)	392 x 10 ² (869)	7 x 10 ⁴ (14 x 100)
H-(CH=N) ₃ -H	29148 (165)	2850 (16.2)	885 x 10 ² (502)	143 x 10 ³ (813)
H-(CH=N) ₄ -H	80476 (167)	108 x 10 ² (22.4)	312 x 10 ³ (646)	51 x 10 ⁴ (11 x 100)
H-(CH=N) ₅ -H	168016 (164)	201 x 10 ² (19.6)	651 x 10 ³ (634)	11 x 10 ⁵ (11 x 100)
H-(CH=N) ₆ -H	324272 (177)	428 x 10 ² (23.4)	12 x 10 ⁵ (65 x 10)	21 x 10 ⁵ (11 x 100)

Table VII. The same as in Table I for polymethineimine chains

	$\gamma_L^e(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(0;0,0,0)$	$\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega \rightarrow \infty}$	$\gamma_L^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega \rightarrow \infty}$
H-(C ₄ H ₃ N)-H	3738	400 x 10 (107)	136 x 10 (37)	69 (1.9)
H-(C ₄ H ₃ N) ₂ -H	42631	692 x 10 ² (162)	227 x 10 ² (53)	-454 (-1.1)
H-(C ₄ H ₃ N) ₃ -H	17788 x 10	289 x 10 ³ (163)	1048 x 10 ² (59)	-23 x 10 (-0.1)
	$[\alpha^2]_{L,\omega=0}^{0,0}$	$[\mu\beta]_{L,\omega=0}^{0,0}$	$[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0}^I$	$[\mu^4]_{L,\omega=0}^I$
H-(C ₄ H ₃ N)-H	3590 (96)	276 (7.4)	2 x 100 (5)	-4 x 10 (-1)
H-(C ₄ H ₃ N) ₂ -H	73193 (172)	-1817 (-4.3)	-45 x 10 ² (-11)	24 x 10 ² (5.6)
H-(C ₄ H ₃ N) ₃ -H	35461 x 10 (199)	-91 x 10 (-0.5)	-777 x 10 ² (-44)	13 x 10 ³ (7.5)

Table VIII. The same as in Table I for polypyrrole chains

In passing we note that PC has the largest value of $|\gamma_L^e(0;0,0,0)|$ if one compares the longest chain in each series. This is not terribly surprising in view of Morley's [50] semiempirical results. However, it is premature to conclude that this will remain true for long oligomers since the value for PBT is also large and grows very rapidly with chain length as shown elsewhere [11].

Figs. 2-5 show the static and most important NLO $\gamma^{v(r)}$ values in relation to the static electronic hyperpolarizability as a function of N_A . Except for PBT and, perhaps, PMI it appears that qualitative (or semiquantitative) conclusions can already be drawn about the behavior of the limiting infinite chain ratio from the results through $N_A = 12$. Even for PBT the values reported here are more nearly converged than one might be willing to surmise from the figures. We know this on the basis of SOM calculations [11] that have been done for the IDRI and dc-SHG properties. In the case of IDRI, chain lengths up to 28 carbon atoms were considered. They show a slow decrease of the ratio ($\times 100$) from 267 at $N_A = 12$ to 224 at 28 carbons. In the case of dc-SHG a value of -32.3 is available for 16 carbons compared to -44.5 at $N_A = 12$ (cf. Table IV). Thus, in the infinite polymer limit, $\gamma^{v(r)}$ will be substantially more important than the static electronic property as far as the IDRI process is concerned, whereas exactly the opposite is true for dc-SHG. Assuming similar convergence behavior for $\gamma_L^{v(r)}(0;0,0,0)$ and $\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega \rightarrow \infty}$ of PBT, then the former will be considerably larger than $\gamma_L^e(0;0,0,0)$ in the infinite polymer limit while the latter will be comparable in size. For PMI the curves wiggle slightly in the region $N_A = 8-12$. This is probably due to numerical round-off errors and/or conformational effects rather than a harbinger of unusual long chain length behavior [51].

Before moving on to discuss anharmonicities a few observations are in order regarding the two $\gamma^{v(r)}$ that are completely determined at the doubly harmonic level of approximation, namely for IDRI and dc-SHG. For the longest oligomer in each series the magnitude of the $\gamma^{v(r)}$ contribution to the IDRI varies between 43% and 267% of the static electronic term and, therefore, should always be taken into account. The largest value occurs for PBT which has the smallest average BLA [11] along the backbone with the exception of PC. It is due primarily to intense Raman-active $k=0$ modes which create substantial variations of the bond length alternation pattern along the conjugated backbone [8, 10-11, 13]. Other oligomers over 100% are PMI and PPy. It will be shown further on that, in these two instances, the large value is due to torsional motions. In contrast with IDRI, the magnitude of $\gamma_L^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega \rightarrow \infty}$ is always less than 14% (PSi), which means that for most purposes the latter is negligible compared to the electronic term. In PSi $\gamma_L^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega \rightarrow \infty}$ has been attributed, for the most part, to H-wagging modes which induce substantial electron density polarization along the chain [16]. The $\gamma_L^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega \rightarrow \infty} /$

$\gamma_L^e(0;0,0,0)$ ratio decreases in the order PSi > PMI > PBT > PC > PDA > PA > PY, which follows more or less the increasing order of the homogeneity of the charge distribution.

From Eqs. (10) and (11) $\gamma_L^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega \rightarrow \infty} / \gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,\omega,-\omega)_{\omega \rightarrow \infty} = 3/8 [\mu\beta]_{L,\omega=0}^{0,0} / [\alpha^2]_{L,\omega=0}^{0,0}$.

For the longest chain in each oligomer series, other than PSi, the maximum value of $[\mu\beta]_{L,\omega=0}^{0,0} / [\alpha^2]_{L,\omega=0}^{0,0}$ is 0.14, *i.e.* the maximum value of $\gamma_L^{v(r)}(-2\omega;\omega,\omega,0)_{\omega \rightarrow \infty} / \gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,\omega,-\omega)_{\omega \rightarrow \infty}$ is about 0.05. If one writes $\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega \rightarrow \infty}$ in the form [cf. Eq.(9)]:

$$\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega \rightarrow \infty} = \frac{1}{3} [\alpha^2]_{L,\omega=0}^{0,0} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{[\mu\beta]_{L,\omega=0}^{0,0}}{[\alpha^2]_{L,\omega=0}^{0,0}} + \frac{1}{2} \frac{[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0}}{[\alpha^2]_{L,\omega=0}^{0,0}} \right] \quad (13)$$

then it is clear that the $[\mu\beta]_{L,\omega=0}^{0,0}$ term will make a relatively small contribution to the dc-Kerr $\gamma^{v(r)}$ (*i.e.* $\lesssim 20\%$) at the double harmonic level except, again, for PSi. In the case of PSi there is a high degree of cancellation between the first two terms on the rhs of Eq. (13) which causes the anharmonic term to predominate. This is consistent with results found earlier by Perpète, *et al.* [16,52].

As we have just seen, anharmonicity plays a crucial role in the vibrational dc-Kerr of PSi due to the near-cancellation of two large zeroth-order terms. This situation does not occur in the π -conjugated oligomers. Nonetheless, anharmonicity could still be very important. The fractional contribution of the $[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0}$ term to $\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega \rightarrow \infty}$ is given by $[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0} / 6\gamma_L^{v(r)}(-\omega;\omega,0,0)_{\omega \rightarrow \infty}$. For the longest oligomer ($N_A = 12$) in each series the magnitude of this ratio is less than 0.075 except for PSi (0.87), PMI (0.60) and PPy (0.12). Although the PPy value for $N_A = 12$ is not very large, it is still increasing rapidly with chain length at that point and, therefore, we cannot assume it will be inconsequential for longer oligomers. One question of interest is whether the relatively large values for PMI and PPy arise as a result of torsional motions. In order to determine the answer we undertook a set of calculations with the oligomers restricted to σ_h symmetry. Our results are reported in Tables IX - X.

Finally, we examine the contribution of anharmonicity to $\gamma_L^{v(r)}(0;0,0,0)$. In the expression for the static property there is both a first-order term, $[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0}$, and a second-order term, $[\mu^4]_{L,\omega=0}^{11}$. The importance of these terms is determined by the ratios $[\mu^2\alpha]_{L,\omega=0} / \gamma_L^{v(r)}(0;0,0,0)$ and $[\mu^4]_{L,\omega=0}^{11} / \gamma_L^{v(r)}(0;0,0,0)$, respectively. Again it is convenient to look at the largest oligomer in each series. Then, as might have been anticipated, the former ratio is small in magnitude (less than 0.075) except for

PSi (0.63), PMI (0.33) and PPy (0.27). The latter ratio is substantial for PMI (0.55) but is less than 0.23 in magnitude for all other species. [Besides PMI the largest second-order ratios are PDA (0.23) and PSi (0.18)]. Once more the σ_h symmetry-restricted calculations shed light on the role of torsional motions in PSi, PMI and PPy.

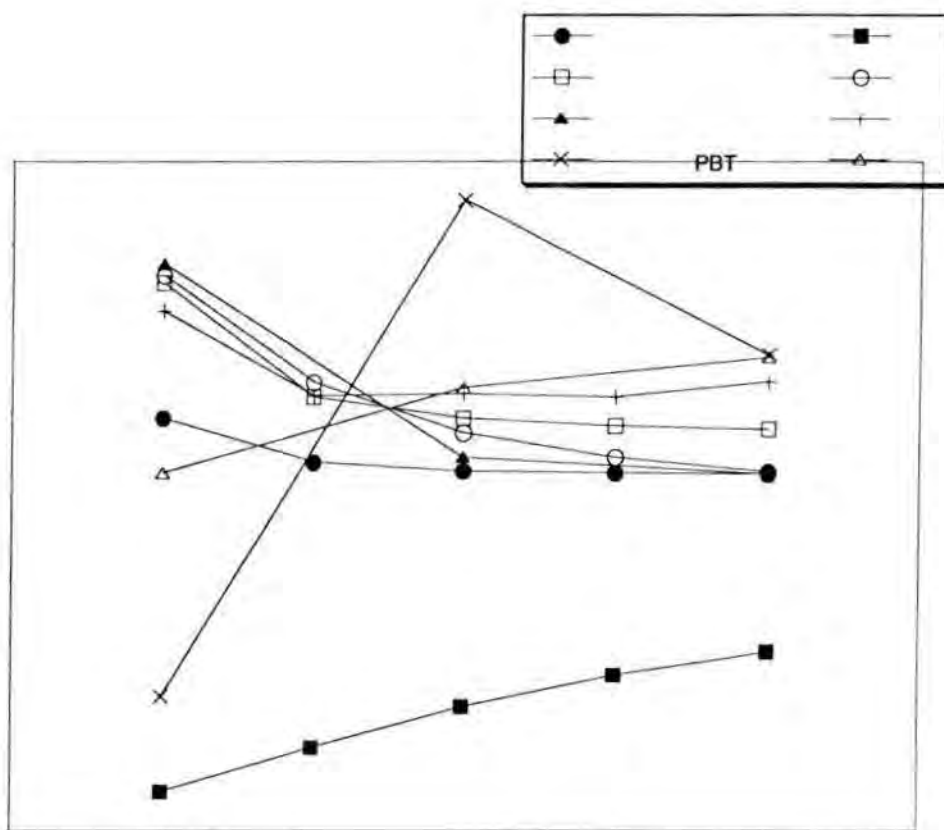


Figure 2 : Evolution with N_A , the number of heavy atoms in the backbone, of the $\gamma_L^{v(r)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)_{\omega \rightarrow \infty} / \gamma_L^e(0; 0, 0, 0)$ ratio for the different oligomeric series.

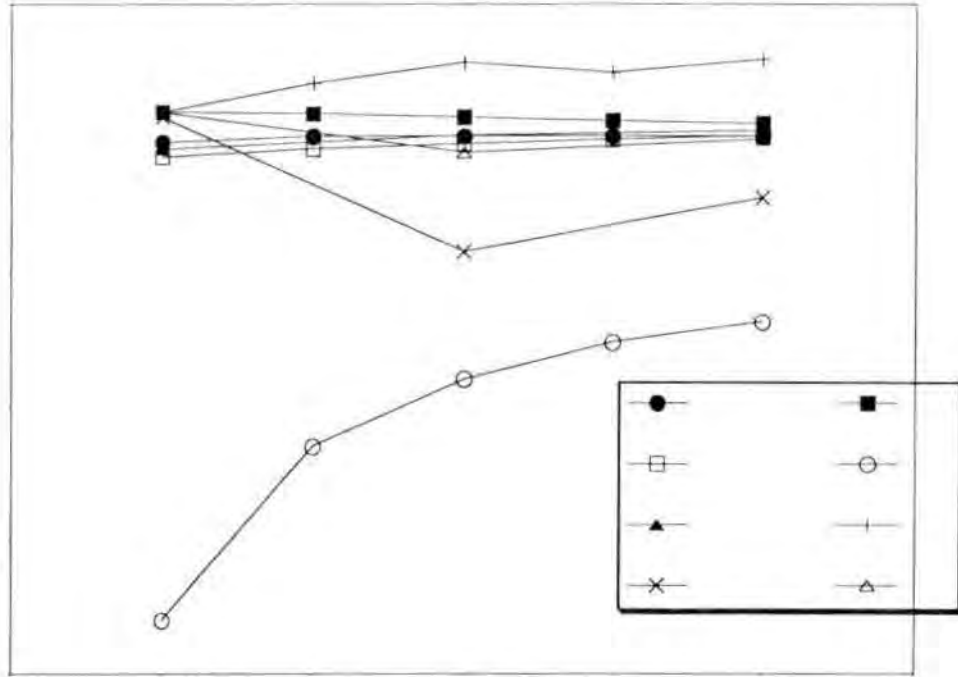


Figure 3 : Evolution with N_A , the number of heavy atoms in the backbone, of the $\gamma_L^{y(r)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)_{\omega \rightarrow \infty} / \gamma_L^e(0; 0, 0, 0)$ ratio for the different oligomeric series.

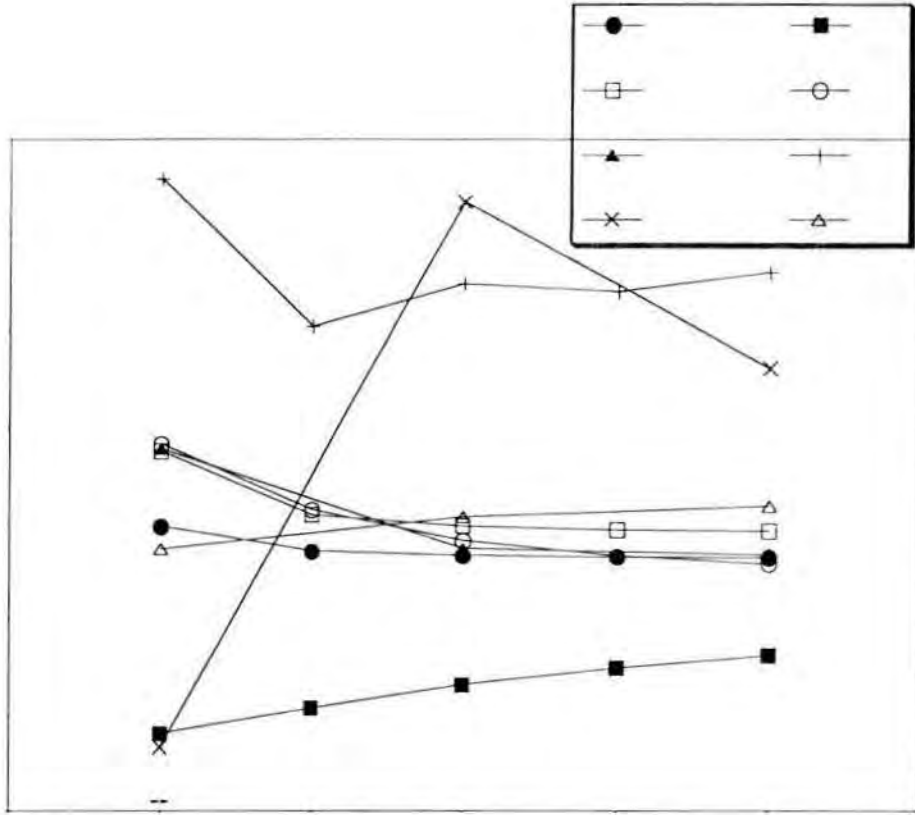


Figure 4 : Evolution with N_A , the number of heavy atoms in the backbone, of the $\gamma_L^{v(r)}(-\omega; \omega, 0, 0)_{\omega \rightarrow \infty} / \gamma_L^e(0; 0, 0, 0)$ ratio for the different oligomeric series.

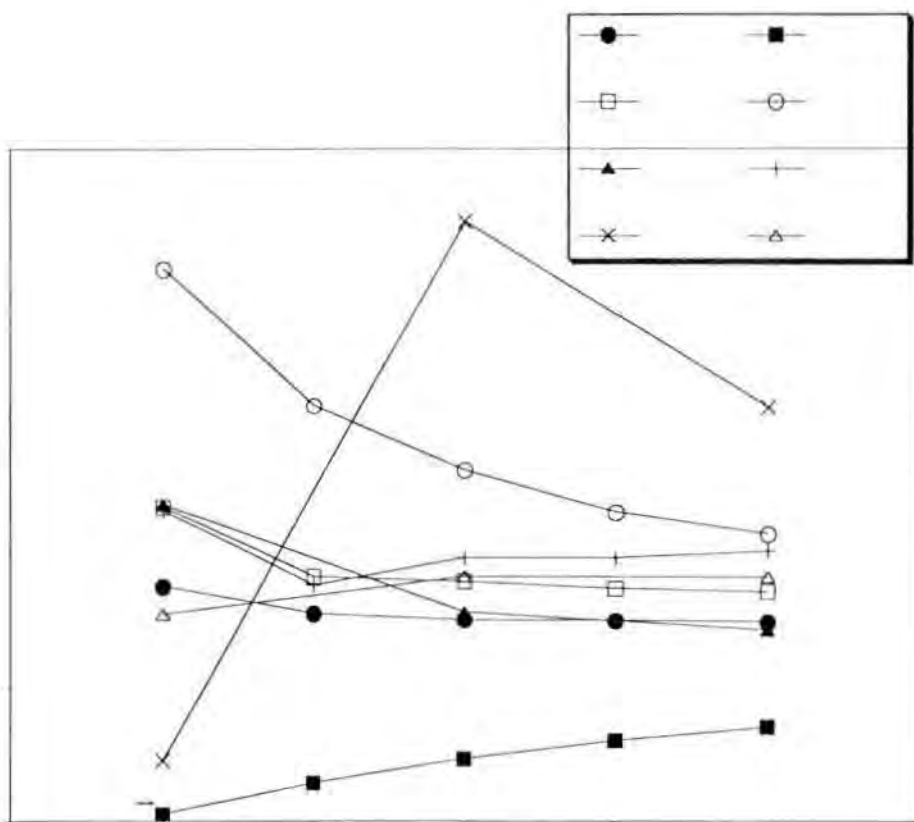


Figure 5 : Evolution with N_A , the number of heavy atoms in the backbone, of the $\gamma_L^{v(r)}(0;0,0,0)/\gamma_L^e(0;0,0,0)$ ratio for the different oligomeric series.

V. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Dr. E.A. Perpète and O. Quinet for discussions and sharing results prior to publication. B.C. thanks the Belgian National Fund for Scientific Research for his Research Associate position. The calculations have been performed on the IBM SP2 of the Namur Scientific Computing Facility (Namur-SCF) for which the authors gratefully acknowledge the financial support of the FNRS-FRFC, the 'Loterie Nationale' for the convention N° 2.4519.97 and the Belgian National Interuniversity Research Program on 'Sciences of Interfacial and Mesoscopic Structures' (PAI/IUAP N° P4/10). J.M. Luis thanks, ... B. Kirtman thanks, ...

REFERENCES

- 1 D.M. Bishop, *Adv. Chem. Phys.* **104**, 1 (1998).
- 2 B. Kirtman in *Theoretical and Computational Modeling of NLO and Electronic Materials*, American Chemical Society Series, Vol. 628, edited by S.P. Karna and A.T. Yeates (Washington, D.C., American Chemical Society, New York 1996), p. 58.
- 3 D.M. Bishop, F.L. Gu, and S.M. Cybulski, *J. Chem. Phys.* **109**, 8407 (1998).
- 4 D.M. Bishop, J. Pipin, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **102**, 6778 (1995).
- 5 B. Kirtman and B. Champagne, *Int. Rev. Phys. Chem.* **16**, 389 (1997).
- 6 B. Champagne and B. Kirtman, *Chem. Phys.*, submitted.
- 7 B. Kirtman and M. Hasan, *J. Chem. Phys.* **96**, 470 (1992).
- 8 B. Kirtman, B. Champagne and J.-M. André, *J. Chem. Phys.* **104**, 4125 (1996).
- 9 B. Champagne, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 57 (1996).
- 10 B. Champagne, E.A. Perpète, J.-M. André and B. Kirtman, *Synth. Met.* **85**, 1047 (1997). B. Champagne, unpublished.
- 11 E.A. Perpète, B. Champagne and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **107**, 2463 (1997).
- 12 B. Champagne, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 689 (1997).
- 13 E.A. Perpète, B. Champagne, J.-M. André and B. Kirtman, *J. Mol. Struct.* **425**, 115 (1998).
- 14 B. Champagne, E.A. Perpète, Th. Legrand, D. Jacquemin, and J.M. André, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 1547 (1998).
- 15 B. Champagne, Th. Legrand, E.A. Perpète, O. Quinet, and J.M. André, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **63**, 1295 (1998).
- 16 E.A. Perpète, J.M. André, and B. Champagne, *J. Chem. Phys.* **109**, 4624 (1998).
- 17 P. Zuliani, M. Del Zoppo, C. Castiglioni, G. Zerbi, S.R. Marder, and J.W. Perry, *J. Chem. Phys.* **103**, 9935 (1995).
- 18 P. Zuliani, M. Del Zoppo, C. Castiglioni, G. Zerbi, C. Andraud, T. Brotin, and A. Collet, *J. Phys. Chem.* **99**, 16242 (1995).

- 19 C. Castiglioni, M. Del Zoppo, and G. Zerbi, *Phys. Rev.* **B53**, 13319 (1996).
- 20 H.S. Kim, M. Cho, and S.J. Jeon, *J. Chem. Phys.* **107**, 1936 (1997).
- 21 A. Painelli, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 352 (1998).
- 22 H. Torii, K. Furuya, and M. Tasumi, *J. Phys. Chem.* **102**, 8422 (1998).
- 23 D.M. Bishop and B. Kirtman, *Phys. Rev.* **B56**, 2273 (1997).
- 24 D.M. Bishop, B. Champagne, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **109**, 9987 (1998).
- 25 J. Martí, J.L. Andrés, J. Bertrán, and M. Duran, *Mol. Phys.* **80**, 625 (1993).
- 26 D.M. Bishop, B. Kirtman, H.A. Kurtz, and J.E. Rice, *J. Chem. Phys.* **98**, 8024 (1993).
- 27 D.M. Bishop and J. Pipin, *J. Chem. Phys.* **103**, 4980 (1995).
- 28 D.M. Bishop and E.K. Dalskov, *J. Chem. Phys.* **104**, 1004 (1996).
- 29 J.M. Luis, M. Duran, and J.L. Andrés, *J. Chem. Phys.* **107**, 1501 (1997).
- 30 J.M. Luis, J. Martí, M. Duran, and J.L. Andrés, *Chem. Phys.* **217**, 29 (1997).
- 31 J.M. Luis, J. Martí, M. Duran, J.L. Andrés, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **108**, 4123 (1998).
- 32 B. Champagne, *Chem. Phys. Lett.* **287**, 185 (1998).
- 33 O. Quinet and B. Champagne, *J. Chem. Phys.* **109**, 10594 (1998).
- 34 D.M. Bishop and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **95**, 2646 (1991).
- 35 D.M. Bishop and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **97**, 5255 (1992).
- 36 D.M. Bishop, J.M. Luis, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **108**, 10013 (1998).
- 37 D.M. Bishop and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **109**, 9674 (1998).
- 38 D.M. Bishop, M. Hasan and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **103**, 4157 (1995).
- 39 J.M. Luis, J. Martí, M. Duran, J.L. Andrés, B. Champagne, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, to be submitted.
- 40 B.J. Orr and J.F. Ward, *Mol. Phys.* **20**, 513 (1971). D.M. Bishop, *J. Chem. Phys.* **100**, 6535 (1994).
- 41 D.M. Bishop, B. Kirtman, and B. Champagne, *J. Chem. Phys.* **107**, 5780 (1997).
- 42 P.W. Langhoff, M. Karplus, and R.P. Hurst, *J. Chem. Phys.* **44**, 505 (1966); T.C. Caves and M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **50**, 3649 (1969). C.E. Dykstra and P.G. Jasien, *Chem. Phys. Lett.* **109**, 388 (1984). H. Sekino and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **85**, 976 (1986). S.P. Karna and M. Dupuis, *J. Comp. Chem.* **12**, 487 (1991).

- 43 Gaussian 94, Revision B.1, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- 44 P.J. Davis and P. Rabinowitz *Numerical Integration* (Blaisdell Publishing Company, London, 1967), p. 166. D. Jacquemin, B. Champagne, and J.M. André, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 679 (1997).
- 45 C. Eckart, *Phys. Rev.* **47**, 552 (1935). S.R. Polo, *J. Chem. Phys.* **24**, 1133 (1956).
- 46 W.J. Hehre, R. Ditchfield and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- 47 G.J.B. Hurst, M. Dupuis and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **89**, 385 (1988).
- 48 B. Champagne, E.A. Perpète, D. Jacquemin, K. Robins, and B. Kirtman, unpublished.
- 49 J.L. Toto, T.T. Toto, C.P. de Melo, M. Hasan and B. Kirtman, *Chem. Phys. Lett.* **244**, 59 (1995). J.L. Toto, T.T. Toto and C.P. de Melo, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 660 (1995). J.L. Toto, T.T. Toto, C.P. de Melo and K. Robins, *J. Chem. Phys.* **102**, 8048 (1995).
- 50 J.O. Morley, *J. Phys. Chem.* **99**, 10166 (1995).
- 51 E.A. Perpète and D. Jacquemin, unpublished.
- 52 The $[\mu^2\alpha]_{\omega=0}$ and $[\mu^4]_{\omega=0}$ results for PSi differ from those reported in Ref. 16 because in the later case, the finite field optimization procedure has been carried out by blocking the central Si-Si bond in a way to align the field-free geometry along the growing longitudinal axis. Blocking the central bond prevents a full satisfaction of the Eckart conditions and therefore, in that case, the FF results do not match anymore the SOM values. Nevertheless, when the chain grows this « blocking » approach becomes suitable because the direction of the field-induced dipole moment coincides with the longitudinal axis and no Eckart rotation needs to be performed anymore.

3.9 Theoretical Study of the Second-Order Vibrational Stark Effect

Josep Martí, Josep Maria Luis and Miquel Duran

Mol. Phys., submitted

MS#84061

Theoretical Study of the Second-Order Vibrational Stark Effect

Josep Martí, Josep M. Luis and Miquel Duran

Institute of Computational Chemistry and Department of Chemistry

University of Girona, 17017 Girona, Catalonia, Spain

Running title

Second-Order Vibrational Stark Effect

Corresponding author

Josep Martí

Institut de Química Computacional

Campus de Montilivi

Universitat de Girona

17071 Girona, Catalonia, Spain.

Abstract

The behavior of the harmonic infrared frequency of diatomic molecules submitted to the influence of moderate static uniform electric fields is analyzed. For this purpose, we have used the development of the potential energy expression as a function of a static uniform electric field, which brings about a formulation describing the frequency versus field strength curve. With the help of the first and second derivatives of the function expressions obtained, which correspond to the first- and second-order Stark effects, we are able to find the maxima of the frequency vs. field strength curve for a series of molecules using a Newton-Raphson search. For that purpose we propose to use a method which requires only the calculation of a few energy derivatives at a particular value of the field strength. At the same time, the expression of the dependence of the interatomic distance on the electric field strength is also derived and the minimum of this curve is found for the same species. Derived expressions and numerical results are compared and discussed with previous works found in the literature.

Introduction

The vibrational Stark Effect (VSE) has become an important subject of study in the field of heterogeneous catalysis and surface chemistry. The behavior of the vibrational spectra of species chemisorbed on certain metallic surfaces or in other materials like zeolites can be partially explained by considering that in these situations the main perturbation affecting the adsorbed molecules is a static uniform electric field.

There have been many theoretical studies dealing with the calculation of the parameters related to VSE[1-10]. Experimental evaluation of these parameters has also been carried out by several authors using special spectroscopic techniques[11-16].

There are two main parameters related with the experimental study of the VSE: the Stark tuning rate ($\delta_{\nu E}$), and the Infrared cross section change (δ_{SE}). The first one ($\delta_{\nu E}$) represents the rate change of the position of the infrared bands with the electric field strength, while the second one (δ_{SE}) is the rate change of the intensity of the infrared bands with the electric field strength.

In general, the VSE is commonly related to the parameter $\delta_{\nu E}$. One can express this value as the first derivative of the infrared frequency with respect to the field strength.

$$\delta_{\nu E} = \left(\frac{d\nu}{dF} \right)_{F=0} \quad (1)$$

Knowledge of this parameter allows to obtain the frequency shift experienced by the particular vibrational mode for which it has been calculated, provided that the field strength is small enough. It is very important to emphasize that this approximation is only valid for low values of the field strength and that the behavior of the frequency vs. field strength curve is not linear in the range of fields found in certain experimental situations.

Various studies have dealt with frequency calculations of molecules influenced by strong electric fields[17-20]. The trend of the infrared frequency value of certain species to increase or decrease in the presence of a uniform electric field is shown to depend on the strength of this field. As an example of this phenomenon,

Hermansson[17] carried out a theoretical study of the OH stretching frequency of bounded OH⁻ ion considering various interacting species (water, different metallic cations, and a uniform electric field) In spite of the fact that the electric fields involved in the chemical bond are far from being uniform, even for weak bonds, frequency up- and downshifts are found depending on the molecular interaction strength. Thus, this author[17] performed ab initio calculations of the frequency vs. field strength curves which show them to have a parabolic shape with a maximum located not far from the origin, i.e., from low to moderate field strengths (between 0.01 and 0.1 au of field strength). In later papers, Hermansson[18-20] tried also to establish a correlation between the behavior of frequencies and that of the dipole moment derivative (w.r.t. atom displacements along a normal mode Q), arguing that, within an appropriate theoretical approach, $\frac{d\mu}{dQ}$ vanishes when the frequency maximum is reached.

In the last years our group has developed a methodology for the study of the vibrational contributions to the electrical properties which allows to obtain compact expressions for these contributions[21-23]. This formulation can be also used for the study of the vibrational Stark effect. In fact, such a methodology has already been used for this purpose by other authors; for instance, Lambert[15], in an early study, combined experimental work with theoretical development based in the expansion of the energy in terms of the field strength and the internuclear distance in the case of the CO molecule. A different approach was used by Bishop[24], who obtained the same set of formulae using perturbation theory. Finally, our group studied the basis set and level of calculation dependence of the electrical properties of CO molecule using the series expansion model where first-order Stark effect results were also reported[21]. Both approaches, perturbational and expansion in Taylor series, were compared and discussed by Martí and Bishop[25].

The aim of the present paper is thus to use the methodology developed in refs. 21 and 22 to analyze the vibrational Stark effect when moderate fields are present, and to establish the condition, in terms of molecular properties, holding at the maximum of the frequency vs. field curve. In a similar way, condition for the minimum of the internuclear distance vs. field curve will be studied in order to compare the nature of

these two singular points. Moreover, we try to limit the effort of calculating high-order energy derivatives, thus allowing for fast and accurate determination of maxima of v_e .

In the methodological section, the basic theory related to the interaction of a uniform electric field with a diatomic molecule will be outlined, and expressions connected with the Stark effect will be extracted from this theory. In the results section, we will take four selected diatomic molecules in order to apply the developed formulation.

Methodology

The energy of a molecule submitted to the effect of a uniform electric field can be expressed by the following expansion:

$$V = V_0 - \sum_i^{x,y,z} \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \sum_{i,j}^{x,y,z} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k}^{x,y,z} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \dots \quad (2)$$

where F_i represents the component of the static, uniform electric field applied along the i co-ordinate axis, and the coefficients μ , α , β stand for the electrical properties of the molecule, namely, dipole moment, polarizability and first hyperpolarizability. Every electrical property is in turn a function of the molecular geometry. Taking this into account, one can expand the potential energy of a molecule as a power series of the field strength and the geometrical parameters. For the simplest case, i.e., for a diatomic molecule under the effect of an electric field applied along its molecular axis, one can write the molecular energy as a double power series:

$$\begin{aligned} V(Q, F) = & a_{00} + a_{10}Q + a_{20}Q^2 + a_{30}Q^3 + a_{40}Q^4 + \dots \\ & + (a_{01} + a_{11}Q + a_{21}Q^2 + a_{31}Q^3)F + \dots \\ & + (a_{02} + a_{12}Q + a_{22}Q^2)F^2 + \dots \\ & + (a_{03} + a_{13}Q)F^3 + \dots \\ & + a_{04}F^4 + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

where F stands for the electric field strength, Q is the displacement of the stretching normal co-ordinate from its field-free equilibrium position, and the a_{ij} coefficients are the derivatives of the energy with respect to the coordinate displacement and to the electric field strength. These coefficients respond to the following notation:

$$a_{ij} = \frac{1}{i!j!} \left(\frac{\partial^{(i+j)} V}{\partial Q^i \partial F^j} \right)_{Q=0, F=0} \quad (4)$$

It is very important to take in mind that this last derivative might also be evaluated at F and Q different from zero, this is, the expansion 3 can also be performed at any field strength and position.

Applying the equilibrium condition $\left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial Q} \right)_F = 0$ to equation 3, one can find the expression of the equilibrium internuclear distance with the field strength, which, to second order in the field strength happens to be:

$$Q_{eq}(F) = -\frac{a_{11}}{2a_{20}} F - \left(\frac{a_{12}}{2a_{20}} - \frac{a_{11}a_{21}}{2a_{20}^2} + \frac{3a_{30}a_{11}^2}{8a_{20}^3} \right) F^2 + \dots \quad (5)$$

Where a_{10} has been set to zero because the expansion is performed at the optimized interatomic distance. Substitution of $Q_{eq}(F)$ in the general potential expansion 3 yields the expression of the equilibrium geometry of the molecule with respect to the field strength. This new expansion is of utmost importance for the study of the nuclear contributions to the electrical properties. In the coefficients of the different powers of F , one finds not only the electronic part of the electrical properties (a_{ij} coefficients), but also expressions corresponding to the so-called nuclear relaxation contributions[21-22].

Another part of the nuclear contributions to electrical properties is that arising from the vibrational energy of the molecule. Derivation of the harmonic force constant expression from equation 3 and substitution of the general coordinate Q by the equilibrium one given in equation 5 results in the expression of the force constant as a function of the field strength at the equilibrium position (otherwise such a calculation would lack physical sense).

$$k_e(F) = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q^2} \right)_{Q_e(F)} = 2a_{20} + \left(2a_{21} - \frac{3a_{11}a_{30}}{a_{20}} \right) F + \left(2a_{22} - \frac{3a_{12}a_{30}}{a_{20}} - \frac{3a_{11}a_{31}}{a_{20}} + \frac{3a_{11}a_{21}a_{30}}{a_{20}^2} + \frac{3a_{11}^2a_{40}}{a_{20}^2} - \frac{9a_{11}^2a_{30}^2}{4a_{20}^3} \right) F^2 + \dots \quad (6)$$

Equation 6 would be enough to accomplish the main goal of this work. However, one can go further and calculate the expression of the harmonic frequency ν_e by simply recalling the relation between this parameter and the force constant k_e :

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}} \quad (7)$$

where μ stands for the reduced mass of the system. From this last expression, it is possible to obtain the successive derivatives of ν_e from the derivatives of k_e . In particular, the first and second derivatives of ν_e read:

$$\frac{d\nu_e}{dF} = \frac{\nu_e}{2k_e} \frac{dk_e}{dF} \quad (8a)$$

$$\frac{d^2\nu_e}{dF^2} = \frac{\nu_e}{2k_e} \left(\frac{d^2k_e}{dF^2} - \frac{1}{2k_e} \left(\frac{dk_e}{dF} \right)^2 \right) \quad (8b)$$

Taking into account the expression of the first derivative of ν_e (equation 8a), it is obvious that the maxima of k_e and ν_e with respect to the field strength will coincide. Considering the two derivatives of equation 8, an expression of $\nu_e(F)$ analogous to that of $k_e(F)$ can be derived:

$$\nu_e(F) = \nu_e^0 + \frac{\nu_e^0}{2k_e^0} \left(2a_{21} - \frac{3a_{11}a_{30}}{a_{20}} \right) F + \frac{\nu_e^0}{2k_e^0} \left(2a_{22} - \frac{3a_{12}a_{30}}{a_{20}} - \frac{3a_{11}a_{31}}{a_{20}} - \frac{a_{21}^2}{2a_{20}} + \frac{9a_{11}a_{21}a_{30}}{2a_{20}^2} + \frac{3a_{11}^2a_{40}}{a_{20}^2} - \frac{27a_{11}^2a_{30}^2}{8a_{20}^3} \right) F^2 + \dots \quad (9)$$

where ν_e^0 and k_e^0 stand respectively for the harmonic frequency and the force constant in absence of any electric field. This last expression is the key for the study of the vibrational Stark effect. The coefficient in F represents the classic first-order Stark effect, while the coefficient in F^2 is what can be labelled as second-order Stark effect.

A point worth being remarked is that all this methodology is based on the assumption that the definition of the force constant is harmonic. Previous calculations of the vibrational Stark effect found in the literature[15] which take into account the anharmonicity, demonstrate that differences with the harmonic approximation are negligible, at least, in the level of approximation where we work. Even though the force constant definition is not anharmonic, the methodology does include anharmonicity in the potential energy through expression 3. This anharmonicity is represented by the a_{30} and a_{40} terms (mechanical anharmonicity) and the a_{ij} terms with $i > 1$ and $j \neq 0$ (electrical anharmonicity).

In order to calculate the maximum of the $k=k(F)$ curve one can indeed make use of eq. 6 which involves the set of coefficients a_{ij} calculated by expanding the energy expression about $F=0$ and $Q=0$. However, this involves the calculation of high-order a_{ij} coefficients, which can be very expensive depending on the polynomial truncation.

In this paper we propose a slightly different, yet mathematically equivalent, approach. If one generalizes the potential energy expansion 3 considering as the equilibrium geometry not that of $F_e=0$, but that of a given field F_e , once the molecular geometry is optimized in presence of this new field, the expansion of the energy about this point can be expressed as:

$$V(Q, F) = \sum_{i,j} a_{ij}^e Q^i F^j \quad (10)$$

where F represents now the difference between the total field ($F+F_e$) and the equilibrium field (F_e), and Q is the difference between the equilibrium geometry at a field F_e ($R_{F=F_e}$) and the current geometry R . The new a_{ij} coefficients correspond exactly to the definition 4, although now the derivatives are not evaluated at $F=0$, $R=R_{F=0}$, but at $F=F_e$ and $R_{F=F_e}$. In order to better account for these changes, the new coefficients will be labeled as a_{ij}^e . Given that all the theory developed for the case $F=0$ (eqs. 5-9) is

still valid for the general case, the condition for the k curve to have a maximum, i.e.,

$\frac{dk}{dF} = 0$, can be written:

$$2a_{21}^e = \frac{3a_{11}^e a_{30}^e}{a_{20}^e} \quad (11)$$

Knowledge of the first and second derivative values of the k_e vs. field strength curve at any field strength value permits the exact location of the maximum of this curve using the Newton-Raphson iterative procedure.

One must note that condition 11 holding for the maximum of the k vs. F curve is not the same as that proposed in references 18-20, where the condition for the existence of a maximum consists of the derivative of the dipole moment with respect to the nuclear displacement vanishing. In the formulation that we propose this translates into the condition: $a_{11}^e = 0$. Differences with Hermansson's paper[19] may be due to his misleading of one of the terms taking part in the first-order Stark effect expression. The first derivative of the force constant with respect to the field can be expressed as the sum of two terms. One of these terms represents the variation of the force constant with respect to the field by taking the geometry constant, while the other term represents the change of the force constant with respect to the field due to the change of geometry at a constant field. This can be mathematically expressed as follows:

$$\frac{dk}{dF} = \left(\frac{\partial k}{\partial F} \right)_Q + \left(\frac{\partial k}{\partial Q} \right)_F \frac{dQ}{dF} \quad (12)$$

In the notation proposed, the first partial derivative in equation 12 corresponds to the term $2a_{21}^e$, which is not taken into account in Hermansson's formulation. The second partial derivative in equation 12 corresponds to the first term accounting for mechanical anharmonicity in the energy expansion, which is equivalent to $6a_{30}^e$ in our notation. The total derivative of the normal coordinate with respect to the field strength can be extracted from Equation 5, and given that a_{20}^e and a_{30}^e do not vanish in the range

of fields studied, the only possibility for this term to be null is that a_{11}^e becomes zero, which is the maximum condition proposed by Hermansson[19].

The condition holding for the existence of a minimum of the equilibrium internuclear distance vs. field strength can be determined in a way similar to that of the maximum of the force constant. Indeed, one can make use of eq. 5, and truncate the polynomial properly. However, one can make use of the same technique as done in the case of k and use the expansion of the equilibrium Q at a field F different from zero. The minimum condition for the internuclear distance curve will be that the first derivative of this curve vanishes:

$$\frac{a_{11}^e}{2a_{20}^e} = 0 \quad (13)$$

As the denominator has a non-zero value in the range of fields studied, this last equality is equivalent to $a_{11}^e = 0$, i.e., the dipole moment derivative is equal to zero at the minimum of the equilibrium geometry vs. field curve. This condition can be checked in table 4 of reference 20, where the field strengths that make the dipole moment derivative equal to zero are in general closer to the minimum of the bond length vs. field strength curve than to the maximum of the corresponding frequency curve. As in the k_r case, the minimum of the R_r curve can be located following a Newton-Raphson search as long as we know the first and second derivatives of this curve at any field strength value.

Computational details

All calculations reported in this work have been performed at an *ab initio* SCF level with a 6-311++G(3df,3pd) basis set from the Gaussian 94 program[26], taking 6 gaussians for the description of d orbitals and 10 for f orbitals. Molecular geometry has been optimized for every field using an extremely tight convergence criterion (r.m.s. force $< 10^{-6}$ Hartree/Bohr). This program yields analytical results for $a_{20}^e, a_{01}^e, a_{11}^e, a_{02}^e, a_{12}^e$ and a_{03}^e (through non standard routes). Then, numerical differentiation of $a_{20}^e, a_{11}^e, a_{12}^e$ and a_{03}^e with respect to normal coordinates yields

$a_{30}^e, a_{21}^e, a_{22}^e$ and a_{13}^e respectively. a_{40}^e and a_{31}^e are obtained by double numerical differentiation of a_{20}^e and a_{11}^e . Since the main goal of the following sections is to apply the theoretical methodology developed, which is independent of the quality of wavefunctions used, the changes caused by inclusion of electron correlation would not modify the overall conclusions.

Results and discussion

The theory developed in the preceding section has been applied to molecules HF, BH, HLi and CO. The first three species have been chosen because they have already been used in the study by Hermansson and Tepper[20], thus allowing for proper comparisons, while CO has been elected due to its relevance in experimental and theoretical vibrational Stark effect studies [4-5], [7], [10-11], [15-16], [21], [24]. In general, the electric field orientation has been taken to stabilize the molecule, considering its dipole moment at zero field. This has been not the case of CO molecule where, as it is well known, at the SCF level its dipole moment is inverted in sign with respect to experiment. However, as demonstrated elsewhere[7], the molecule reverses the sign of its dipole moment upon application of an electric field, thus behaving correctly, like in the experimental situation; furthermore, $\frac{d\mu}{dR}$ is quite well reproduced at the Hartree-Fock level. In figure 1, orientations with respect to the electric field vector of the different species studied are outlined, together with the sign convention used for the field.

Figure 1

Numerical results (tables 1-4) consist of the first and second total derivatives of the force constant and the equilibrium distance with respect to the electric field strength (Equations 5,6). These values are reported for every field strength in the Newton-Raphson search of the maximum of k_e and the minimum of R_e (condition 11). Field strengths at the critical points are obtained within the maximum precision permitted by the Gaussian Program[26] default keywords, this is, 0.0001 atomic units.

Tables 1-4

In the case of the search for the maximum k_e , the first order Stark effect is listed together with its field and geometric contributions as exposed in the methodological section (Equation 12). It is important to remark that in the present work we are only interested in the study of the maximum of the force constant and the minimum of the internuclear distance with respect to the field. In order to locate these points the only required equations are Eqs. 5, 6, and 11. Another possibility to calculate the maximum of the force constant would have been choosing equation 9 and proceeding in a way analogous to equation 6. In this case we would have calculated the maximum of the harmonic frequency which, in fact, coincides with the maximum of the force constant (equation 8a). As a consequence of the use of the force constant expansion instead of the frequency expansion, what we call the Stark effect is not actually the classical Stark effect reported in the literature (Equation 1). The conversion between these parameters (first order Stark effect) is given by equation 8a. Taking k_e and the first derivative of k_e in atomic units, and ν_e in cm^{-1} , the expression has to be divided by the value $5.14218 \cdot 10^9$, which is the conversion factor from atomic units of electric field strength to V/cm, to obtain the Stark effect in the most common units $\text{cm}^{-1}/(\text{V/cm})$. For instance, in the case of zero field, values for the Stark effect are $-9.85 \cdot 10^{-7}$, $23.3 \cdot 10^{-7}$, $-21.4 \cdot 10^{-7}$ and $6.23 \cdot 10^{-7}$ in $\text{cm}^{-1}/(\text{V/cm})$ respectively for HF, BH, HLi, and CO.

Frequency maxima of the HF, BH and HLi molecules lie in the same sign region of electric field as predicted by HT[20]. This position depends on the value of the first order Stark effect at zero field and thus it is a function of some molecular parameters which are difficult to predict *a priori* for a given molecule. Function curvatures for the plots of the force constant vs. field agree also with those presented by HT[20], e.g., for the case of the HLi molecule, where the curve is very sharp compared to those of the other species (large value of the second order Stark effect).

In table 5, we report the values of the field strength at the maximum of k_e and the minimum of R_e curves for every molecule studied. In the same table, the respective values obtained by Hermansson and Tepper[20] are listed. Here we must note that these authors worked at the MP4 level with large basis sets and that, as it has been already shown[21], a_{ij} parameters have a basis set and level of calculation dependence which in

some cases can be important. Therefore, only trends followed by these numbers are actually comparable.

It is also interesting to comment on the sign of the electric field strength where the critical points are achieved. In particular, only two molecules reach the maximum of the force constant at positive fields. In the electric field convention that we have chosen (Figure 1), this corresponds to stable situations because the field has a sign opposite to the molecular dipole moment. One way to confirm this situation is by looking at the so-called pseudorotations[6-9], i.e., the two rotations about axes perpendicular to the field direction appearing in the frequency analysis; those frequencies are nonzero when an external perturbation is present. If these two pseudorotations are positive (real frequencies), the molecule is in a stable situation with respect to the field, while a negative force constant (imaginary frequency) means that the molecule has the tendency to rotate in order to acquire the most stable orientation. In the species studied, the analysis of pseudorotations confirms the predictions of the stability made from the electric field polarity with respect to the dipole moment at zero field. The most direct conclusion from this analysis is that the maximum of the force constant can only be detected experimentally in the case of the BH and CO molecules. The same arguments are valid for the minimum of the interatomic distance, where the same two molecules can, in theory, reach this point.

Table V

Table V reveals that maxima of HF, BH and HLi follow the same trends as in the HT work[20]. The relative coincidence of the results in the case of the HLi molecule can be attributed to the fact that, due to the size of this system, correlation effects are less important. In this particular question we can conclude that the level of calculation does affect the position of the maximum to a large extent. It is also worth noting the close proximity of the two critical points ($k_{max}(F)$ and $R_{min}(F)$). The largest separation between these points is ca. 0.01 au of electric field strength in the case of the HF molecule. The near coincidence of these two critical points is due to the relationship between the force constant and the equilibrium distance. In principle, a large force constant corresponds to a small interatomic distance. However, the two points would

coincide if the only effect of the field were geometric (second term r.h.s in Eq. 12 or r.h.s. term in Eq. 11), but there is also the effect of the electric field on the electronic cloud, which will also modify the force constant (first term r.h.s in Eq. 12 or l.h.s term in Eq. 11).

Conclusions

In the formulation of the vibrational Stark effect obtained from the expansion in power series of the potential energy of a molecule in the presence of an electric field, we have found the expressions of the first- and second-order Stark effects together with the first and second derivatives of the interatomic distance with respect to the electric field strength for a diatomic molecule. A novel approach has been proposed involving the reexpansion of the energy about different field-optimized geometries. This approach, yet bringing about no truncation of the expansions, requires only the calculation of a few low-order energy derivatives. The derived expressions have been used to find the maximum of the frequency vs. field curve and the minimum of the interatomic distance vs. field curve for four selected diatomic molecules. The expression found for the first order Stark effect corrects that found in the literature, which is found to be incomplete. Experimental location of the critical points studied seems to be difficult in some cases, when they are found for field strength values making the molecule unstable to rotation.

Acknowledgements

We acknowledge Professor Bernard Kirtman for his kind suggestions. Financial help has been provided by the "Dirección General de Investigación Científica y Técnica" under contract PB95-0333.

Table 1- Evolution of different molecular parameters in the Newton-Raphson search of the maximum of the force constant (k_e) and the minimum of the interatomic distance (R_e) with the electric field strength (F) for the FH molecule. 1S stands for the first order Stark effect, 2S represents the second order Stark effect, whereas ν_e is the harmonic frequency. FS and GS are the first and second terms in eq. 11. NR represents the strength of the field to be applied in the next search step. 1R and 2R stand respectively for the first and second derivatives of the interatomic distance with respect of the field strength. All quantities are expressed in au, except the interatomic distances in Å, and the frequencies in cm^{-1} .

Maximum of k_e search

F	R_e	k_e	ν_e	FS	GS	1S	2S	NR
0.0000	0.89758	1.45116	4476	-0.25376	3.02958	-3.28334	-53.70927	-0.0611
-0.0611	0.88819	1.53856	4609	0.85055	0.11579	0.73476	-86.20110	-0.0526
-0.0526	0.88847	1.54180	4614	0.64486	0.60695	0.03791	-78.07295	-0.0521
-0.0521	0.88850	1.54181	4614	0.63348	0.63451	-0.00102	-77.64974	-0.0521

Minimum of R_e search

F	R_e	1R	2R	NR
0.0000	0.89758	-0.38528	-5.96060	-0.0646
-0.0646	0.88819	0.01189	-7.46315	-0.0630
-0.0630	0.88819	0.00006	-7.32383	-0.0630

Table 2- Evolution of different molecular parameters in the Newton-Raphson search of the maximum of the force constant (k_e) and the minimum of the interatomic distance (R_e) with the electric field strength (F) for the BH molecule. 1S stands for the first order Stark effect, 2S represents the second order Stark effect, whereas ν_e is the harmonic frequency. FS and GS are the first and second terms in eq. 11. NR represents the strength of the field to be applied in the next search step. 1R and 2R stand respectively for the first and second derivatives of the interatomic distance with respect of the field strength. All quantities are expressed in au, except the interatomic distances in Å, and the frequencies in cm^{-1} .

Maximum of k_e search

F	R_e	k_e	ν_e	FS	GS	1S	2S	NR
0.0000	1.22016	0.43201	2486	0.83770	-3.32009	4.15780	-115.88604	0.0359
0.0359	1.19117	0.51560	2716	0.00879	-0.51234	0.52113	-117.90282	0.0403
0.0403	1.19064	0.51669	2719	-0.13313	-0.09252	-0.04061	-138.92461	0.0400
0.0400	1.19065	0.51669	2719	-0.12261	-0.12342	0.00081	-137.19724	0.0400

Minimum of R_e search

F	R_e	1R	2R	NR
0.0000	1.22016	2.04075	-73.35508	0.0278
0.0278	1.19391	0.62463	-41.63841	0.0428
0.0428	1.19068	-0.09474	-60.40975	0.0412
0.0412	1.19062	-0.00132	-56.46291	0.0412

Table 3- Evolution of different molecular parameters in the Newton-Raphson search of the maximum of the force constant (k_e) and the minimum of the interatomic distance (R_e) with the electric field strength (F) for the **HLi** molecule. 1S stands for the first order Stark effect, 2S represents the second order Stark effect, whereas ν_e is the harmonic frequency. FS and GS are the first and second terms in eq. 11. NR represents the strength of the field to be applied in the next search step. 1R and 2R stand respectively for the first and second derivatives of the interatomic distance with respect of the field strength. All quantities are expressed in au, except the interatomic distances in Å, and the frequencies in cm^{-1} .

Maximum of k_e search

F	R_e	k_e	ν_e	FS	GS	1S	2S	NR
0.0000	1.60562	0.13655	1431	-0.31841	1.77922	-2.09763	-72.43060	-0.0290
-0.0290	1.70748	0.06678	1001	2.22864	-16.68431	18.91296	-3048.37543	-0.0228
-0.0228	1.57177	0.14784	1489	3.35677	-2.59285	5.94961	-3475.10324	-0.0211
-0.0211	1.56689	0.15429	1521	1.40575	-0.89962	2.30537	-1161.27467	-0.0191
-0.0191	1.56517	0.15721	1535	0.70160	-0.13650	0.83810	-479.29492	-0.0174
-0.0174	1.56537	0.15804	1539	0.42797	0.24383	0.18414	-313.36895	-0.0168
-0.0168	1.56570	0.15810	1540	0.35745	0.35064	0.00681	-279.02044	-0.0168

Minimum of R_e search

F	R_e	1R	2R	NR
-0.0185	1.56510	-0.03446	-572.08818	-0.0186
-0.0186	1.56510	0.02338	-584.81931	-0.0186

Table 4- Evolution of different molecular parameters in the Newton-Raphson search of the maximum of the force constant (k_e) and the minimum of the interatomic distance (R_e) with the electric field strength (F) for the CO molecule. 1S stands for the first order Stark effect, 2S represents the second order Stark effect, whereas ν_e is the harmonic frequency. FS and GS are the first and second terms in eq. 11. NR represents the strength of the field to be applied in the next search step. 1R and 2R stand respectively for the first and second derivatives of the interatomic distance with respect of the field strength. All quantities are expressed in au, except the interatomic distances in Å, and the frequencies in cm^{-1} .

Maximum of k_e search

F	R_e	k_e	ν_e	FS	GS	1S	2S	NR
0.0010	1.1023	3.0585	2428	0.8512	-7.2213	8.0725	-84.8439	0.0951
0.0951	1.0858	3.4183	2567	-1.4952	0.0339	-1.5291	-176.8805	0.0865
0.0865	1.0860	3.4254	2569	-1.0196	-0.8395	-0.1801	-139.9675	0.0852
0.0852	1.0860	3.4255	2569	-0.9592	-0.9583	-0.0009	-135.8760	0.0852

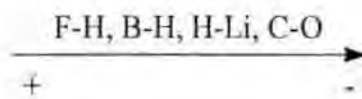
Minimum of R_e search

F	R_e	k_e	1R	2R	NR
0.0951	1.0858	3.4183	-0.0020	-6.5071	0.0948
0.0948	1.0858	3.4187	0.0000	-6.4540	0.0948

Table 5- Field strengths (in atomic units) at the maximum of the force constant (k_e) and the minimum of the interatomic distance (R_e) curves for the different molecules studied. Results labeled as HT correspond to results in reference 20. $1 \text{ uaF} = 5.14218 \cdot 10^9 \text{ V/cm}$

Molecule	Property	HT	This work
FH	k_{\max}	-0.039	-0.0521
	R_{\min}	-0.048	-0.0630
BH	k_{\max}	0.036	0.0400
	R_{\min}	0.026	0.0412
Hli	k_{\max}	-0.012	-0.0168
	R_{\min}	-0.014	-0.0186
CO	k_{\max}	-	0.0852
	R_{\min}	-	0.0948

Figure 1- Relative orientations of the studied molecules with respect to the electric field vector.



4 Conclusions generals

a) Desenvolupament de nova metodologia

PRIMERA S'ha desenvolupat un nou mètode, anomenat TIPE (*Time-independent property expansion*), que permet l'obtenció de les fórmules necessàries pel càlcul analític de totes les components dels tensors associats a les contribucions de relaxació nuclear i de curvatura a les propietats elèctriques de qualsevol molècula poliatòmica.

SEGONA El mètode TIPE permet la deducció de les fórmules corresponents a les contribucions vibracionals a les propietats elèctriques estàtiques i *dinàmiques* (a freqüència infinita). En ambdós casos, el càlcul de les hiperpolaritzabilitats vibracionals només requereix l'avaluació prèvia de les derivades de l'energia electrònica respecte a les coordenades dels nuclis i a la intensitat d'un camp elèctric extern i *estàtic*. El mètode TIPE permet conèixer a priori quines derivades de l'energia electrònica són necessàries pel càlcul analític complert de qualsevol contribució de relaxació nuclear o de curvatura a les propietats òptiques no lineals.

TERCERA La contribució vibracional obtinguda pel mètode TIPE consta de les contribució de relaxacions nuclear i de curvatura. Aquesta última es pot millorar sistemàticament augmentant l'ordre de la correcció d'ordre zero utilitzada com a punt de partida en la seva deducció. L'ordenació dels termes en funció del seu origen físic, donada pel mètode TIPE, permet triar de manera lògica i coherent quins termes s'han d'incloure en el càlcul pràctic de les hiperpolaritzabilitats vibracionals.

QUARTA Els termes d'alt ordre a les contribucions vibracionals estàtiques i dinàmiques (a freqüència infinita) obtingudes amb el mètode TIPE, es poden utilitzar com a referència per obtenir els corresponents termes dinàmics amb el mètode pertorbacional de Bishop-Kirtman.

CINQUENA S'ha desenvolupat la metodologia necessària per avaluar les contribucions vibracionals complertes (i.e. relaxació nuclear + curvatura) a les propietats

elèctriques dinàmiques (a freqüència infinita) utilitzant el mètode del camp finit. Com en el cas del mètode TIPE, les hiperpolaritzabilitats vibracionals *dinàmiques* (a freqüència infinita) s'obtenen utilitzant només camps elèctrics *estàtics*.

b) Implementació de la nova metodologia

SISENA La codificació en FORTRAN-90 del mètode TIPE permet el càlcul analític rutinari de les següents contribucions vibracionals a les propietats elèctriques: a) les contribucions de relaxació nuclear estàtiques i dinàmiques (a freqüència infinita) a la polaritzabilitat i a la primera i segona hiperpolaritzabilitats; i b) les contribucions de curvatura al moment dipolar i a la polaritzabilitat, així com els termes d'ordre més baix de la contribució de curvatura a la primera hiperpolaritzabilitat. El programa obté de manera automàtica totes les derivades de l'energia necessàries pel càlcul de les hiperpolaritzabilitats vibracionals a partir del programa GAUSSIAN94.

SETENA S'ha implementat en FORTRAN-90 un codi que permet el càlcul rutinari de totes les components dels tensors associats a les contribucions de relaxació nuclear estàtiques i dinàmiques (a freqüència infinita) utilitzant el tractament del camp finit. Aquest programa utilitza de manera automàtica i transparent a l'usuari el programa GAUSSIAN94 per calcular la funció d'ona i el gradient.

c) Aplicació de la nova metodologia.

VUITENA S'ha estudiat l'efecte del conjunt de funcions de base atòmiques en el càlcul de les propietats elèctriques de la molècula de CO, comprovant que tant les funcions de polarització com funcions difuses són necessàries per obtenir resultats teòrics acurats. Mentre que les funcions difoses milloren especialment les contribucions electròniques, l'efecte de les funcions de polarització és més important en les contribucions vibracionals.

- NOVENA** L'efecte de la correlació electrònica en les hiperpolaritzabilitats pot arribar a doblar el seu valor teòric. Respecte al mètode QCISD, MP2 inclou bona part de l'efecte de la correlació electrònica en el càlcul de les propietats elèctriques, i és computacionalment molt més assequible. Per altra banda, el mètode MP4 pràcticament no millora els resultats MP2, i per tant resulta una mala elecció com a via per introduir la correlació electrònica en l'avaluació de les propietats òptiques no lineals.
- DESENA** L'efecte de la correlació electrònica en les propietats òptiques es concentra sobretot en la contribució electrònica, de manera que la inclusió de la correlació només en aquesta contribució fa disminuir en molts casos un ordre de magnitud l'error dels resultats SCF respecte als resultats QCISD.
- ONZENA** La comparació entre els resultats teòrics i els experimentals mostra que la contribució vibracional a les propietats elèctriques és imprescindible per reproduir correctament les dades experimentals. En el cas de les hiperpolaritzabilitats estàtiques aquesta contribució pot suposar més del 50% del resultat teòric total. Excepte en el cas del moment dipolar, com a norma general la contribució de relaxació nuclear sempre és més important que la contribució de curvatura, fet que es justifica teòricament amb l'argument que la contribució de curvatura conté els mateixos termes que la contribució de relaxació nuclear, però amb dos ordres més d'anharmonicitat.

5 Apèndixs

5.1 Conjunt de programes AEEP

```

module counter
  integer npas
  double precision step
  logical noprimera,mem,mp2
end module counter
!
! Program to generate the necessary Gaussian94 inputs to compute
! the numerical Energy derivatives
!
program geom
use counter
implicit double precision(a-h,o-z)
!
allocatable catm(:),nz(:),a20c(:,:),cncor0(:,:),cncor1(:,:),cncor(:,:)
allocatable a200(:,:),a20(:),xm(:),scr(:),scr2(:)
dimension cm(3),eixiner(3,3)
character mol*12,rut*20,dat*20,fch*20,text*80,res*80,ans*1,nom*20
logical lin,cnormal
!
write(*,Advance='no',fmt='(a)') ' Nom del fitxer = '
read(*,*) mol
fch=trim(mol)//'.fch'
open(1,file=fch,status='old',err=902)
OPEN(3,FILE='f.com',STATUS='unknown',ERR=904)
rut=trim(mol)//'.rut'
!
read(1,'(a80)') res
mp2=.false.; iun=index(res,'mp2'); if (iun/=0) mp2=.true.
text=res
!
call s_locate(1,'Number of atoms '); BACKSPACE 1; read(1,'(45x,i17)')
nat
ncor=nat*3; ntri=(ncor*ncor+ncor)/2
if(ntri < ncor*6) ntri=ncor*6
allocate
(catm(ncor),nz(nat),xm(ncor),scr(ntri),scr2(ncor),cncor0(ncor,ncor),a20c
(ncor,ncor))
call s_locate(1,'Atomic numbers '); read(1,*) (nz(i), i=1,nat)
call s_locate(1,'Current cartesian coordinates '); read(1,*)
(catm(i), i=1,ncor)
!
! Cartesian coordinates o normal modes
!
1111 write(*,Advance='no',fmt='(a)') ' Coordenades normals o
coordenades cartesianes? n/c '
READ(*,*) ans
if (ans=='n') then
  cnormal=.true.
else if (ans=='c') then
  GOTO 1111
else
  cnormal=.false.
end if
grand: if (cnormal) then
!

```

```

! Calculation of the mass center and the inertia axis and
! reading of the second derivatives
!
write(*,*) ' Calcul de les coordenades normals'
call assignmass(nz,xm,scr,nat,ncor)
call s_locate(1,'Cartesian Force Constants ')
call read2ds(a20c,scr,ncor,ntri)
call ponderar2d(a20c,xm,ncor)
call inereix(catm,xm,cm,eixiner,ncor)
!
! Building of the rotations and translations.
!
call trvect(catm,cm,eixiner,nrt,cncor0,ncor,lin,xm)
!
! Working only with a subgroup of coordinates which are entered
! as a input file
!
2222 write(*,advance='no',fmt='(a)') 'Do you want to use a subset of
coordinates? y/n '
read(*,*) res
if (res /= 'n' .and. res /= 'y') GOTO 2222
if (res == 'y') then
  2223 write(*,advance='no',fmt='(a)') 'Are this subset of coordinates
mass-weighted?'
  read(*,*) res
  if (res /= 'n' .and. res /= 'y') GOTO 2223
  nom=trim(mol)//'.vib'
  open(15,file=nom,status='old',err=903)
  READ(15,*) nmn
  allocate (cncor1(nmn,ncor),cncor(ncor,nmn),a200(nmn,nmn),a20(ncor))
! Reading the vectors in free-format, and one above the other
do i=1,nmn
  do j=1,ncor
    read(15,*) cncor(j,i)
  end do
  read(15,*)
end do
if (res == 'n') then
  do i=1,nmn
    call desponderar1d(cncor(1,i),xm,ncor)
  end do
end if
do i=1,nmn
  do j=1,ncor
    cncor0(j,nrt+i)=cncor(j,i)
  end do
end do
nfet=nrt+nmn
call shmdt(cncor0,scr,.false.,nfet,ncor)
! Make the subset perpendicular to Rot.and Tras.
do i=1,nmn
  do j=1,ncor
    cncor(j,i)=cncor0(j,nrt+i)
  end do
end do
CLOSE(15)

```

```

!)
else
! Building the perpendicular vectors to the trans. and rot.
!
! call shmdt(cnor0,scr,.true.,nrt,ncor)
!
! Translation of the trans. i rot. to the end of the matrix cnor0
!
! call trasllat(cnor0,scr,ntri,nrt,ncor)
!
! Change of second derivatives basis set
! from cartesian to pseudovibrations
!
nmn=ncor-nrt
allocate (cnor1(nmn,nmn),cnor(ncor,nmn),a200(nmn,nmn),a20(ncor))
call canvibase2d(a20c,a200,cnor0,ncor,nmn)
!
! Diagonalization of the second derivatives in the
! basis set of the pseudovibrations
!
! call jadiag(a200,scr,cnor1,a20,.false.,nmn)
!
! Transformation from nvib-nvib to cartesian coordiantes
! and calculation of the mass associated to each normal coordinate
!
! call norcor(cnor0,cnor1,cnor,nmn,ncor)
!
! Quality control of the process
!
call qualit(a20,a20c,cnor0,cnor,scr,scr2,nmn,ncor)
end if
end if grand
!
! generation of the geometries
!
call gen(cnormal,text,mol,rut,catm,cnor,nz,scr,nat,ncor,nmn,xm)
!
! the broccoli is over
!
! close(1)
! CLOSE(3)
! stop
!
902 write(*,*) 'This file doesn't exist ',fch
! stop
903 write(*,*) 'This file doesn't exist ',nom
! stop
904 write(*,*) 'The f.com file already exists'
! stop
!
! end
!

```

```

!
! Program to read all the numerical energy derivatives
!
Program readfchk
!
!   implicit double precision(a-h,o-z)
!
character mol*8, fch*20, inp*20, text*80, anum*4
! character si*2
!
write(*,Advance='no',fmt='(a)')'Nom del fitxer: '
read(*,*) mol
fch=trim(mol)//'.fch'
inp=trim(mol)//'.inp'
write(*,*) inp
open(1,file=fch,status='old',err=902)
open(2,file=inp,status='new',err=903)
!
read(1,'(a80)') text ; write(2,'(a80)') text
read(1,'(a80)') text
read(1,'(a80)') text ; write(2,'(a80)') text
read(text,'(45x,i17)') nat
!
call s_locate(1,'Atomic numbers          ')
backspace 1 ; read(1,'(a80)') text ; iun=0
do WHILE (iun == 0)
write(2,'(a80)') text ; read(1,'(a80)') text
iun=(index(text,'Nuclear charges      '))
end do
!
call s_locate(1,'Current cartesian coord') ; backspace 1
read(1,'(a80)') text ; iun=0
do WHILE (iun == 0)
write(2,'(a80)') text ; read(1,'(a80)') text
iun=(index(text,'Cartesian Gradient  '))
end do
!
WRITE(2,*) 'step =',istep
call s_locate(1,'Cartesian Force Constants') ; backspace 1
;read(1,'(a80)') text ; iun=0
do WHILE (iun == 0)
write(2,'(a80)') text ; read(1,'(a80)') text
iun=(index(text,'HyperPolarizability '))
end do
write(2,'(a80)') text ; read(1,'(a80)') text
write(2,'(a80)') text ; read(1,'(a80)') text
write(2,'(a80)') text
close (1)
!
nstep=nat*3 ! 2*nrt
!
nstep=nstep*nstep+nstep
! Always cross cartesian is assumed
WRITE(*,*) 'nstep ',nstep
!
do istep=1,nstep

```

```

WRITE(anum,'(i4)') istep
anum=adjustl(anum)
fch=trim(mol)//anum
fch=TRIM(fch)//'.fch'
WRITE(*,*) fch
open(1,file=fch,status='old',err=902)
!
WRITE(2,*) 'step =',istep
call s_locate(1,'Cartesian Force Constants') ; backspace 1
;read(1,'(a80)') text ; iun=0
do WHILE (iun == 0)
write(2,'(a80)') text ; read(1,'(a80)') text
iun=(index(text,'HyperPolarizability '))
end do
write(2,'(a80)') text ; read(1,'(a80)') text
write(2,'(a80)') text ; read(1,'(a80)') text
write(2,'(a80)') text
CLOSE(1)
end do
!
close(2)
stop
902 write(*,*) 'This file doesn't exist ',fch; stop
903 write(*,*) ' This file already exists ',inp; stop
!
end

```

```

! module cartesiander
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
  allocatable a20c(:,:),a30c(:,:),a13c(:,:,:),
  allocatable a11c(:,:),a12c(:,:,:),a23c(:,:,:),
  a32c(:,:,:),
  allocatable a21c(:,:,:),a22c(:,:,:),a31c(:,:,:),a40c(:,:,:),
  target a20c,a30c,a13c,a11c,a12c,a23c,a21c,a22c,a31c,a40c !,a32c
end module cartesiander
!
module normalder
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
  allocatable a30(:,:,:)
  allocatable a20(:)
  allocatable qnr(:,:)
  allocatable qnr1(:,:,:)
  allocatable a200(:,:)
  allocatable a21(:,:); allocatable a11(:,:)
  allocatable a12(:,:,:)
  allocatable a23(:,:,:) !,a32(:,:,:)
  allocatable a40(:,:,:)
  allocatable a31(:,:,:)
  allocatable a22(:,:,:)
  allocatable a13(:,:,:)
  target a30,a200,a21,a11,a12,a23,a40,a31,a22,a13 !,a32
  allocatable mtri(:,:); integer mtrifi
end module normalder
!
module propelec
  implicit double precision(a-h,o-z)
  dimension elm(3),ael(3,3),bel(3,3,3)
  dimension anr(3,3),bnr(3,3,3),gnr(3,3,3,3)
  dimension gnrk(3,3,3,3),gnreshg(3,3,3,3),bnrpockels(3,3,3)
  dimension vibm(3),avib(3,3) ! They are also used as scratch vectors
  dimension avbishop(3,3),azpva(3,3),gnvbishop(3,3,3,3),gvib(3,3,3,3)
  dimension bvib(3,3,3),bvbishop(3,3,3),bzipva(3,3,3)
  double precision totm,aelan,anran,aviban,atot,belpa,bnrpa,bvibpa,btpa
  double precision ygnr,agnr,ygnrk,agnrk,ygnreshg,agnreshg,ygnridri,zbnrpockels
  double precision ygnvbishop,agnvbishop,ygvib,agvib
  double precision belpamu,bnrpamu,bvibpamu,btpamu,bvbishoppamu,bzipvapamu
  double precision belper,bnrper,bvipper,btper,bvbishopper,bzipvaper,bnrpockelsper
  double precision bvbishoppa,bzipvapa,avbishopan,azpvaan,bnrpockelspamu
end module propelec
module termes
  implicit double precision(a-h,o-z)
  double precision, dimension(3,3,3,3) :: ht1,ht2,ht3,ht4,ht5, &
  ht6,ht7,ht8,ht9,ht10
  double precision, dimension(3,3,3) :: hb1,hb2,hb3
  double precision rb1,rb2,rb3
  double precision rtl,rt2,rt3,rt4,rt5,rt6,rt7,rt8,rt9,rt10
end module termes
module numeric
  implicit double precision(a-h,o-z)

```

```

  allocatable a20cp(:,:),a20cn(:,:),a20p(:,:),a20n(:,:)
  allocatable a11cp(:,:),a11cn(:,:),a11p(:,:),a11n(:,:)
  allocatable a12cp(:,:),a12cn(:,:),a12p(:,:),a12n(:,:)
  target
  a20cp,a20cn,a20p,a20n,a11cp,a11cn,a11p,a11n,a12cp,a12cn,a12p,a12n
end module numeric
module pointerder
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
  pointer p30,p20,p21,p11,p12,p23,p40,p31,p22,p13
  p32
  pointer p20p,p20n,p11p,p11n,p12p,p12n
  dimension p20(:,:),p30(:,:,:),p13(:,:,:),
  dimension p11(:,:),p12(:,:),p23(:,:,:),
  p32(:,:,:),
  dimension p21(:,:),p22(:,:,:),p31(:,:,:),p40(:,:,:)
  dimension
  p20p(:,:),p20n(:,:),p11p(:,:),p11n(:,:),p12p(:,:),p12n(:,:)
end module pointerder
module variables
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
  integer opcio,natom,nmax,ntri,nmn,nrt
  logical scf, mp2, lin, mnormal, minim, tipus, first
  allocatable scr(:);allocatable xm(:) ;allocatable catm(:);
  allocatable nz(:)
  allocatable cnor(:,:)
  allocatable cnor1(:,:)
  allocatable xmmn(:)
end module variables
!
! Program to analytically compute the vibrational contribution
! to the electrical properties
!
program elecpro4
!
  use cartesiander
  use normalder
  use propelec
  use variables
  use numeric
!
! Variables definition
!
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
!
  dimension cm(3),eixiner(3,3) ! they are also used as scratch vectors
!
  character mol*8, afile*12, comentari*80, res*1
  character*12 nom(5)
!
! open the input and output files
!
  write(*,Advance='no',fmt='(a)') ' Nom del fitxer = '
  read(*,*) mol
  afile=trim(mol)//'.inp'
  nom(1)=trim(mol)//'.kkk'
  nom(2)=trim(mol)//'.out'

```



```

nom(3)=trim(mol)//'.kk2'
nom(4)=trim(mol)//'.kk3'
write(*,*) nom(2)
open(1,file=afile,status='old',err=901)
i1=1
open(10,file=nom(2),status='unknown',err=902)
i2=10
open(13,file=nom(3),status='unknown')
open(14,file=nom(4),status='unknown')
! reading and writing of logical variables: scf,mp2,d6 & character:
nivell
!
! write(*,*) ' reading and writing of variables '
! call readvariable1(Comentari,i1,i2)
!
! reading and writing of the geometry, atomic number and number of
! atoms
! call writekeyw(Comentari,i1,i2)
!
! dynamic allocate (1)
!
ntri=(nmax**3+3*nmax**2+2*nmax)/6
allocate (a20cp(nmax,nmax)) ! It is also used as scratch
allocate (xm(nmax),scr(ntri))
allocate (a20c(nmax,nmax),a11c(nmax,3),a12c(nmax,3,3))
select case(opcio); case(5,6)
  allocate (a21c(nmax,nmax,3),a30c(nmax,nmax,nmax))
end select
select case(opcio); case(1:4)
  allocate (a11cp(nmax,3),a12cp(nmax,3,3))
  allocate (a20cn(nmax,nmax),a11cn(nmax,3),a12cn(nmax,3,3))
end select
!
! assignation of the atomic mass (--- with uma !!!!)
! call assignmass(nz,scr,xm,natom,nmax)
!
! reading the derivative block
! call l1egirmd(elm,ael,bel,a11c,a12c,a20c,i1)
!
! Mass-weighting the cartesian derivatives
! call ponderarmd(a11c,a12c,a20c)
!
! write(*,*) ' Calculation of the normal coordinates '
!
! Calculation of the mass center and inertia axes
! call inereix(catm,xm,cm,eixiner,avib,scr,vibm,nmax)
!
! avib=0.0d0; vibm=0.0d0 ! Scratch vectors
!
! Building of the rotations and translations

```

```

!
! call trvect(catm,cm,eixiner,nrt,a20cp,nmax,lin,xm)
!
! working only with a subgroup of coordinates which are entered
! as a input file
!
2222 write(*,advance='no',fmt='(a)') 'Do you want to use a subset of
coordinates? y/n '
read(*,*) res
if (res /= 'n' .and. res /= 'y') GOTO 2222
if (res == 'y') then
  2223 write(*,advance='no',fmt='(a)') 'Are this subset of coordinates
mass-weighted?'
  read(*,*) res
  if (res /= 'n' .and. res /= 'y') GOTO 2223
  nom(5)=trim(mol)//'.vib'
  open(15,file=nom(5),status='old',err=903)
  READ(15,*) nm
  if (mnormal) then
    select case(opcio); case(1:4)
      allocate (a20p(nm,nm),a11p(nm,3),a12p(nm,3,3))
      allocate (a20n(nm,nm),a11n(nm,3),a12n(nm,3,3))
    end select
  end if
  allocate
  (cnor1(nm,nm),cnor(nmax,nm),a200(nm,nm),a20(nmax),xmn(nm))
! Reading the vectors in free-format, and one above the other
do i=1,nm
  do j=1,nmax
    read(15,*) cnor(j,i)
  end do
  read(15,*)
end do
if (res == 'n') then
  do i=1,nm
    call desponderar1d(cnor(1,i),xm,nmax)
  end do
end if
do i=1,nm
  do j=1,nmax
    a20cp(j,nrt+i)=cnor(j,i)
  end do
end do
nfet=nrt+nm
call shmdt(a20cp,scr,.false.,nfet,nmax)
! Make the subset perpendicular to Rot.and Tras.
do i=1,nm
  do j=1,nmax
    cnor(j,i)=a20cp(j,nrt+i)
  end do
end do
! calculation of a20
call canvibase2d(a20c,cnor1,cnor,nmax,nm)
do i=1,nm
  a20(i)=cnor1(i,i)
end do

```

```

CLOSE(15)
!)
else
!
! alocament dinamic (2)
!
nmn=nmax-nrt
if (mnormal) then
select case(opcio); case(1:4)
allocate (a20p(nmn,nmn),a11p(nmn,3),a12p(nmn,3,3))
allocate (a20n(nmn,nmn),a11n(nmn,3),a12n(nmn,3,3))
end select
end if
!
! Building the perpendicular vectors to the trans. and rot.
!
call shmdt(a20cp,scr,.true.,nrt,nmax)
!
! Translation of the trans. i rot. to the end of the matrix a20cp
!
call trasllat(a20cp,scr,ntri,nrt,nmax)
!
! Change of second derivatives basis set
! from cartesian to pseudovibrations
!
allocate
(cnor1(nmn,nmn),cnor(nmax,nmn),a200(nmn,nmn),a20(nmax),xmmn(nmn))
call canvibase2d(a20c,a200,a20cp,nmax,nmn)
!
! Diagonalization of the second derivatives in the
! basis set of the pseudovibrations
!
call jadiag(a200,scr,cnor1,a20,.false.,nmn)
!
! Transformation from nvib-nvib to cartesian coordiantes
! and calculation of the mass associated to each normal coordinate
!
call norcor(a20cp,cnor1,cnor,scr,xm,xmmn,nmn,nmax)
!
! Quality control of the process
!
call qualitat(a20,a20c,a20cp,cnor,scr,catm,nmn,nmax)
!
end if
!
! Change of basis set (cartesianes --> c. nor)
write(*,*) ' Canvi de base de les derivades'
first=.true.
call basenova
first=.false.
!
! Reading the derivatives and numeric calculation
! of the high-order derivatives
!
select case(opcio); case(1:5)

```

```

write(*,*) ' Lectura de derivades i calculs num5ric de les quartes'
call calcul4d(iil)
end select
!
close(1)
!
! Calculation of the anm coefficients from the derivatives
! (Change of the sign of the electric properties
! Change the sign of bel due to a Gaussian94 error
! Division by 2 of a20 due to in the diagonalization a*20 is obtained
! Change of the basis (cartesian --> c. nor)
write(*,*) ' Canvi de base de les derivades'
call basenova
call deramn(bel,nmn)
!
allocate (qnr(nmn,3),qnr1(nmn,3,3))
!
! calculation of nuclear relaxation alpha and beta
!
call calcqnr(nmn)
call canr(a11,qnr,anr,nmn)
call cbnr(elm,a12,a21,a30,qnr,bnr,nmn)
!
! Calculation of curvature contribution
!
select case(opcio); case(1:6)
call cavib(xmmn,nmn)
end select
select case(opcio); case(1:3)
call cbvibt1a; call cbvibt1b(xmmn,nmn)
call cbvibt2(xmmn,nmn); call cbvibt3(xmmn,nmn)
call cbvbishop(xmmn,nmn); call cbzpva
! call cgvib(xmmn,nmn)
end select
call cgnr
call cgnrk_eshg(nmn)
close(14)
!
! Calculation of the total electrical properties
!
call idemvec(elm,scr,3)
call sumvec(scr,vibm,3)
call pan(elm,ael,bel,elmm,aelan,belpa,belpamu,belper)
call pan(elm,anr,bnr,elmm,anran,bnrpa,bnrpamu,bnrper)
call pan(elm,azpva,bzpva,elmm,azpvaan,bzpvapa,bzpvapamu,bzpvaper)
avib=avib-azpva; bvib=bvib-bzpva
call pan(elm,avib,bvib,elmm,aviban,bvibpa,bvibpamu,bvibper)
call
pan(elm,anr,bnrpockels,elmm,anran,zbnrpockels,bnrpockelspamu,bnrpockels
per)
call
pan(scr,avbishop,bvbishop,totm,avbishopan,bvbishoppa,bvbishoppamu,bvbis
hopper)
!
call i_agnr(gnr,ygnr,agnr)

```

```
call i_agnr(gnrk,ygnrk,agnrk)
call i_agnr(gnreshg,ygnreshg,agnreshg)
call i_agnr(gnvbishop,ygnvbishop,agnvbishop)
call i_agnr(gvib,ygvib,agvib)
!
atot=aelan+anran+azpvaan+aviban
btpa=belpa+bnrpa+bzpvapa+bvibpa
btpamu=belpamu+bnrpamu+bzpvapamu+bvibpamu
!
! Printing the output
!
open(l1,file=nom(1),status='unknown')
call wmer(cm,eixiner)
call wmact(nmn)
close(l1); close(l3)

!
call wfi(ii2)
!
!
close(10)
stop
!
901 write(*,*) 'I cannot open the input file'
stop
902 write(*,*) 'I cannot open the output file'
stop
903 write(*,*) 'I cannot read the output file '
stop
end
```

5.2 Conjunt de programes Eckart

```

!
! List of keywords: subset, nomass, restart, polar, cgradient, BFGS,
genbasis
!
module vectors
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
  allocatable p(:),g(:),h(:)
  allocatable
  catm(:),nz(:),a20c(:,:),cnor0(:,:),cnor1(:,:),cnor(:,:),cnornrt(:,:)
  allocatable
  a200(:,:),a20(:),xm(:),scr(:),scr2(:),forcesc(:),forces(:),catmxt(:)
  TARGET p,forces,a200
end module vectors
!
module dades
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
  INTEGER ncor,natom,nnm,iter,icamp
  character chmod*80, rut1*80, rut2*80, rm*80, out*80, kkk*30
  CHARACTER mol*20, fchk*30, eix*1, route*80, res*1, mol2*20, fchk2*30
  character kkco*30, vibra*30, word*14, keywords*80, scratch*80
  DOUBLE PRECISION ener, ftol
  TARGET nnm,ftol
  logical polar,genbasis
end module dades
!
module BFGS
  implicit double precision(a-h,o-z)
  allocatable dg(:),pnew(:),hdg(:)
  pointer xi,hessin,n,gtol
  dimension xi(:),hessin(:,:)
end module BFGS
!
module opt
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
  INTEGER ncom
  POINTER pcom,xicom,ncom
  dimension pcom(:),xicom(:)
end module opt
!
module opt2
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
  allocatable xt(:)
  allocatable df(:)
end module opt2
!
module counter
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
  INTEGER npas
  CHARACTER fitxer*30
end module counter
!
! Program to perform field-dependent optimizations in the subspace
! of the vibrations
!
program eckart
!

```

```

USE dades
USE vectors
!
  implicit double precision(a-h,o-z)
!
  dimension cm(3),eixiner(3,3)
  logical lin
!
! write(*,advance='no',fmt='(a)')'Name of the *.fchk file: '
  read(*,*) mol
  fchk=trim(mol)//'.fchk'      ! Open the *.fchk (freq calculation in
the
  kkco=trim(mol)//'.com'      ! field-free 'verytight' equilibrium
geometry
  chmod='chmod +x '//kkco
  rm='rm '//kkco
  ! field-free 'verytight' equilibrium geometry
  open(1,file=fchk,status='old',err=902)
!
! Read the data of the first point without field
!
  read(*,*) word
  word='%mem='//word
  read(*,'(a80)') route
  read(*,'(a80)') keywords
!write(*,advance='no',fmt='(a)') 'axis? '
  read(*,'(a)') eix
!write(*,advance='no',fmt='(a)') 'field? '
  read(*,*) icamp
!write(*,advance='no',fmt='(a)') 'accuracy?'
  read(*,*) ftol ! ftol=1.0d-10
  read(*,'(a)') rut1
  rut1=trim(rut1)//kkco
  write(*,'(a)') rut1
!
  call s_locate(1,'Number of atoms '); BACKSPACE 1; read(1,'(45x,i17)')
natom
  ncor=natom*3; ntri=(ncor*ncor+ncor)/2
  if(ntri < ncor*6) ntri=ncor*6
  allocate
  (nz(natom),xm(ncor),scr2(ncor),scr(ntri),cnor0(ncor,ncor),a20c(ncor,ncor)
r)
  allocate (catm(ncor),catmxt(ncor),forcesc(ncor),cnornrt(ncor,ncor))
  call s_locate(1,'Total Energy ');BACKSPACE 1;
  read(1,'(49x,d22.15)') ener
  call s_locate(1,'Atomic numbers '); read(1,*) (nz(i), i=1,natom)
  call s_locate(1,'Current cartesian coordinates '); read(1,*)
(catm(i), i=1,ncor)
!
  call assignmass(nz,xm,scr,natom,ncor) ! Assignment of the mass to each
atom
  ! Calculation of the Mass center and the inertia axis
  call inereix(catm,xm,cm,eixiner,ncor)
  ! Build the rotations and translations
  call trvect(catm,cm,eixiner,nrt,cnor0,ncor,lin,xm)
  call desponderar1d(catm,xm,ncor)

```



```

call s_locate(1,'Cartesian Force Constants ')
call read2ds(a20c,scr,ncor,ntri) ! read the second derivatives
call ponderar2d(a20c,xm,ncor)
! subset of coordinates
!
! 'Do you want to use a subset of coordinates? y/n '
iun=index(keywords,'subset')
!
if (iun /= 0) then
! Are the input coordinates mass-weighted?
iun=index(keywords,'nomass')
!
vibra=trim(mol)//'.vib'
open(3,file=vibra,status='old',err=904)
READ(3,*) nmn
allocate (forces(nmn),p(nmn),cnor(ncor,nmn))
do i=1,nmn
do j=1,ncor
read(3,*) cnor(j,i)
end do
read(3,*)
end do
if (iun /= 0) then
do i=1,nmn
call desponderar1d(cnor(1,i),xm,ncor)
end do
end if
do i=1,nmn
do j=1,ncor
cnor0(j,nrt+i)=cnor(j,i)
end do
end do
call shmdt(cnor0,scr,.false.,nrt+nmn,ncor)
! Make the subset perpendicular to Rot.and Tras.
do i=1,nmn
do j=1,ncor
cnor(j,i)=cnor0(j,nrt+i)
end do
end do
do i=1,ncor-nrt
do j=1,ncor
cnornt(j,i)=cnor0(j,i+nrt)
end do
end do
do i=1,nrt
do j=1,ncor
cnornt(j,i+ncor-nrt)=cnor0(j,i)
end do
end do
CLOSE(3)
allocate (a200(nmn,nmn),a20(nmn))
call canvibase2d(a20c,a200,cnor,ncor,nmn)
do i=1,nmn
a20(i)=a200(i,i)

```

```

end do
else
nmn=ncor-nrt
allocate (forces(nmn),p(nmn),cnor(ncor,nmn))
! Build perpendiculars vectors to trans. and rot.
call shmdt(cnor0,scr,.true.,nrt,ncor)
! Take the rot. and trans. to the end of the cnor0 matrix
call trasllat(cnor0,scr,ntri,nrt,ncor)
cnornt=cnor0
!
! Change the basis set of second derivatives from cartesian to pseudo-
vibrations
!
allocate (cnor1(nmn,nmn),a200(nmn,nmn),a20(ncor))
call canvibase2d(a20c,a200,cnor0,ncor,nmn)
!
! Diagonalization of the second derivatives in the pseudo-vibrations
basis set.
!
call jadiag(a200,scr,cnor1,a20,.false.,nmn)
! Change the basis set from nvib-nvib to cartesian
call norcor(cnor0,cnor1,cnor,nmn,ncor)
! Check the quality of the process
call qualitat(a20,a20c,cnor0,cnor,scr,scr2,nmn,ncor)
!
end if
close (1)
!
! restart
!
iun=index(keywords,'restart')
if (iun /= 0) then
! write(*,advance='no',fmt='(a)')Name of the restarting *.fchk file:
!
fchk2=trim(mol)//'ini'//'.fchk'
open(9,file=fchk2,status='old',err=903) ! Open the restarting
*.fchk
call s_locate(9,'Current cartesian coordinates ')
read(9,*) (catmxt(i), i=1,ncor)
call desponderar1d(catmxt,xm,ncor)
CLOSE(9)
catmxt=catmxt-catm
do i=1,nmn
do j=1,ncor
cnornt(j,i)=cnor(j,i)
end do
end do
m=1
call gaussj(cnornt,ncor,catmxt,m) !solve the linear equation system
ri=0.0d0
do i=1,nmn
ri=ri+catmxt(i)
end do
er=0.0d0
do i=nmn+1,ncor

```

```

    er=catmxt(i)+er
    end do
    cri=ri*0.0001 ! check that the rotations and the translations of
the restarting
    if(abs(er) > abs(cri) .and. ABS(ri) > 1.0d-8) then
        write(*,*) 'catmxt',catmxt ! geometry are zero
        WRITE(*,*) 'The restarting geometry don t follow the Eckart
conditions!'
        stop
    end if
    do i=1,nmn
        p(i)=catmxt(i)
    end do
    else
        p=0.0d0
    end if

!
! optimization using conjugate gradient method or BFGS method.
!
out=trim(mol)//'.out'
kkk=trim(mol)//'.kkk'
open(8,file=out,status='unknown',err=905)
open(5,file=kkk,status='unknown',err=906)
write(5,*) ' vibrational coordinates '
call escriure2db(cnor,5,ncor,nmn)
! Do you want to use general basis
genbasis=.false.
iun=index(keywords,'genbasis')
if (iun /= 0) genbasis=.true.
! 'Do you want to use conjugate gradient method?'
iun=index(keywords,'cgradient')
if (iun /= 0) then
    call frprmn
else
    ! 'Do you want to use a subset of coordinates? y/n '
    iun=index(keywords,'BFGS')
    if(iun /= 0) then
        call dfpmin
    else
        write(*,*) 'The cgradient or BFGS keywords must be used'
        stop
    end if
end if
!
iun=index(keywords,'polar')
if (iun /= 0) then
    polar=.true.
    call func(p)
end if
write(8,*) 'Normal termination of eckart'
close(8)
!
! End 'The broccoli is over'
!
stop

```

```

!
902 write(*,*) ' This file doesn't exist: ',fchk
    stop
903 write(*,*) ' This file doesn't exist: ',fchk2
    stop
904 write(*,*) ' This file doesn't exist: ',vibra
    stop
905 write(*,*) ' I cannot open the file ',out
    stop
906 write(*,*) ' I cannot open the file ',kkk
    stop
!
end

```

5.3 Subrutines comunes

```

-----
subroutine printar(text,mol,rut,catm,nz,imem,nat,ncor,xm,genbasis)
-----
use counter
implicit double precision(a-h,o-z)
dimension catm(ncor),nz(nat),xm(ncor)
character dat*16, rut*12, text*80, mol*8, scratch*80
logical genbasis
!
if (noprimera) call ponderar1d(catm,xm,ncor)
!
if (npas < 10) then
  write(dat,'(a,i1,a)') trim(mol),npas,'.com'
  write(3,'(a,a,i1)') 'nice /home/local/ctalib/bin/g9411.exe
  ,trim(mol),npas
  write(3,'(a,a,i1,a)') 'mv Test.Fchk ',trim(mol),npas,'.fch'
  write(3,'(a,a,i1,a)') '/bin/rm ',trim(mol),npas,'.log'
else if (npas < 100) then
  write(dat,'(a,i2,a)') trim(mol),npas,'.com'
  write(3,'(a,a,i2)') 'nice /home/local/ctalib/bin/g9411.exe
  ,trim(mol),npas
  write(3,'(a,a,i2,a)') 'mv Test.Fchk ',trim(mol),npas,'.fch'
  write(3,'(a,a,i2,a)') '/bin/rm ',trim(mol),npas,'.log'
else if (npas < 1000) then
  write(dat,'(a,i3,a)') trim(mol),npas,'.com'
  write(3,'(a,a,i3)') 'nice /home/local/ctalib/bin/g9411.exe
  ,trim(mol),npas
  write(3,'(a,a,i3,a)') 'mv Test.Fchk ',trim(mol),npas,'.fch'
  write(3,'(a,a,i3,a)') '/bin/rm ',trim(mol),npas,'.log'
else
  write(dat,'(a,i4,a)') trim(mol),npas,'.com'
  write(3,'(a,a,i4)') 'nice /home/local/ctalib/bin/g9411.exe
  ,trim(mol),npas
  write(3,'(a,a,i4,a)') 'mv Test.Fchk ',trim(mol),npas,'.fch'
  write(3,'(a,a,i4,a)') '/bin/rm ',trim(mol),npas,'.log'
end if
open(2,file=dat,status='unknown',err=903)
if (noprimera) write(2,'(a)') '--link1--'
IF (imem < 10000000) then ; write(2,'(a,i7)') '%mem=',imem
else ; write(2,'(a,i8)') '%mem=',imem; end if
write(2,'(a,a60)') '# ',text
write(2,'(a)') 'freq iop(10/8=1) nosymm units=au fchk=(forcecart,efield)'
if (genbasis) write(2,'(a)') 'gen'
write(2,'(a)') 'amo=npas; amo=amo/2+0.5; nmo=amo
write(2,'(i3,i3,a40,f8.5)') nmo,npas,text,step
write(2,'(a)') '
write(2,'(a)') '0 1'
do iatom=1,nat
  write(2,101) nz(iatom),(catm(i), i=3*(iatom-1)+1,3*(iatom))
end do
write(2,'(a)') '
! genbasis keyword
do while (genbasis)
  open(4,file='genbasis',status='old',err=901)
  read(4,fmt='(a)',end=112) scratch
  write(2,'(a)') scratch

```

```

end do
112 if (genbasis) close(4)
write(2,'(a)') '
!
if (mp2) then
  if (noprimera) write(4,'(a)') '--link1--'
  if (mem) then
    IF (imem < 10000000) then ; write(2,'(a,i7)') '%mem=',imem
    else ; write(2,'(a,i8)') imem; end if
  end if
  write(4,'(a9)') '#p nonstd'
  write(4,'(a1,a12)') '@',rut
  write(4,'(a)') '
  write(4,'(i3,i3,a34,f8.5)') nmo,npas,' generacio de geometries pel
  geom ',step
  write(4,'(a)') '
  write(4,'(a)') '0 1'
  do iatom=1,nat
    write(4,101) nz(iatom),(catm(i), i=3*(iatom-1)+1,3*(iatom))
  end do
  write(4,'(a)') '
end if
!
npas=npas+1
close(2)
return
!
101 format(i3,f15.8,f15.8,f15.8)
901 write(*,*) 'Ya existeix el fitxer genbasis ' ; stop
903 write(*,*) 'Ya existeix el fitxer ',dat ; stop
end
-----
subroutine gen(cnormal,text,mol,rut,catm,ncor,nz,xcor,nat,ncor,nmn,xm)
-----
use counter
implicit double precision(a-h,o-z)
dimension catm(ncor),nz(nat),cncor(ncor,nmn),xcor(ncor),xm(ncor)
character mol*8, text*80,si*2,rut*12, res*1
logical creu,cnormal,genbasis
!
npas=1
!
! write(*,*) ' Factor del step per defecte?'
! read(*,*) step
! write(*,*) step
if (cnormal) then ; step=0.02d0; ifi=nmn
else; step=1.0d1*1.8897259886d-03; ifi=ncor; end if
!
genbasis=.false.
write(*,Advance='no',fmt='(a)') 'Do you want to use general basis? y/n'
!
read(*,*) res
if (res=='y') genbasis=.true.
!
write(*,Advance='no',fmt='(a)') 'How many memory do you want to use? '
read(*,*) imem
!

```

```

creu=.false
if (nmn/=1) then
write(*,Advance='no',fmt='(a)') 'Calcul de les creuades? si/no '
read(*,'(a2)') si
if (si == 'si') creu=.true.
end if

! no cal calcular el punt zero ya existeix calcular el punt zero ya
existeix
! el fitxer *.fch

noprimer=.true.
call despenderar1d(catm,xm,ncor)
if (cnormal) then; cnor=step*cnor; else; xcor=catm; end if
do iatom=1,ifi
if (cnormal) then; xcor=catm+cnor(:,iatom)
else; xcor(iatom)=catm(iatom)+step; end if
call printar(text,mol,rut,xcor,nz,imem,nat,ncor,xm,genbasis)
if (cnormal) then; xcor=catm-cnor(:,iatom)
else; xcor(iatom)=catm(iatom)-step; end if
call printar(text,mol,rut,xcor,nz,imem,nat,ncor,xm,genbasis)
if (.not. cnormal) then; xcor(iatom)=catm(iatom); end if
end do
!
if (creu) then
do iatom=1,ifi
do iatom2=1,iatom-1
if (cnormal) then; xcor=catm+cnor(:,iatom)+cnor(:,iatom2)
else; xcor(iatom)=catm(iatom)+step; xcor(iatom2)=catm(iatom2)+step;
end if
call printar(text,mol,rut,xcor,nz,imem,nat,ncor,xm,genbasis)
if (cnormal) then; xcor=catm-cnor(:,iatom)-cnor(:,iatom2)
else; xcor(iatom)=catm(iatom)-step; xcor(iatom2)=catm(iatom2)-step;
end if
call printar(text,mol,rut,xcor,nz,imem,nat,ncor,xm,genbasis)
if (.not. cnormal) then; xcor(iatom)=catm(iatom)
xcor(iatom2)=catm(iatom2); end if
end do
end do
end if
return
end
! Last change: JML 2 Feb 98 7:36 pm

```



```

-----
subroutine cbvbishop(xmmn,nmn)
-----
use normalder
use propelec

! calcul de les components vibracionals aprox. de la beta

implicit double precision(a-h,o-z)
dimension xmmn(nmn)
dimension ia(3,6),ib(3),ivf(6),d1(3)
!
write(*,*)
nct=nmn*10
nc=0
do i=1,3; do j=1,i; do k=1,j
  ib(1)=i; ib(2)=j; ib(3)=k
  bvbishop(i,j,k)=0.0d0
  do l=1,nmn
    t1a=1/(dsqrt(2.0d0*a20(1))) ! *xmmn(1))) vell no ponserat
!
call perturnew(ib,ia,1,3,3)
call pertuop(ia,1,np,ivf,3,3)
!
t31=0.0d0
do ni=1,np
  a=0.0d0
  do m=1,nmn
    if(dabs(a30(1,1,m)) <= 1.0d-8) cycle
    b=0.0d0
    do n=1,nmn
      b=b+a22(m,n,ia(2,ni),ia(3,ni))*qnr(n,ia(1,ni))
    end do
    a=a+b*a30(1,1,m)/a20(m)
  end do
  t31=t31+a*ivf(ni)
end do
t31=6.0d0*t31
!
t22=0.0d0
do ni=1,np
  b=0.0d0
  do m=1,nmn
    if(dabs(a30(1,1,m)) <= 1.0d-8) cycle
    a=0.0d0
    do n=1,nmn
      a=a+a21(m,n,ia(1,ni))*qnr1(n,ia(2,ni),ia(3,ni))
    end do
    b=b+a*a30(1,1,m)/a20(m)
  end do
  t22=t22+b*ivf(ni)
end do
t22=6.0d0*t22
!
t1ab=1.0d0/(4.0d0*a20(1))

```

```

camp: do ic=1,3
  t12=0.d0
  do m=1,nmn
    t12=t12+a30(1,1,m)*qnr(m,ic)
  end do
  t12=t12*6.0d0
  d1(ic)=2.0d0*a21(1,1,ic)-t12
end do camp
!
t18=0.0d0
do ni=1,np
  t18=t18+a22(1,1,ia(2,ni),ia(3,ni))*d1(ia(1,ni))*ivf(ni)
end do
t18=t18*2.0d0
!
t15=0.0d0
do ni=1,np
  a=0.0d0
  do m=1,nmn
    a=a+a30(1,1,m)*qnr1(m,ia(2,ni),ia(3,ni))
  end do
  t15=t15+a*ivf(ni)*a21(1,1,(ia(1,ni)))
end do
t15=-1.2d1*t15
!
t22a=t22+t31
t22b=t1ab*(t18+t15)
bvbishop(i,j,k)=bvbishop(i,j,k)+t1a*(t22a-t22b)
nc=nc+1
write(*, '(A12,i4,A,i4,A)') '+ He calculat',nc,' de',nct, ' en
bvbishop'
end do
bvbishop(i,k,j)=bvbishop(i,j,k); bvbishop(j,i,k)=bvbishop(i,j,k)
bvbishop(j,k,i)=bvbishop(i,j,k)
bvbishop(k,i,j)=bvbishop(i,j,k); bvbishop(k,j,i)=bvbishop(i,j,k)
end do; end do; end do
!
fc=sqrt(1822.860455)
bvbishop=-bvbishop/(2.0d0*fc)
!
return
end
!
-----
subroutine cbvibt1b(xmmn,nmn)
-----
use normalder
use propelec

! calcul de les components vibracionals aprox. de la beta

implicit double precision(a-h,o-z)
dimension xmmn(nmn)
dimension ia(3,6),ib(3),ivf(6)
!
write(*,*)
nct=nmn*10
nc=0

```

```

do i=1,3; do j=1,i; do k=1,j
  ib(1)=i; ib(2)=j; ib(3)=k
  do l=1,nmn
    tla=1/(dsqrt(2.0d0*a20(1))) ! *xmmn(1)) ve11 no ponderades
  
```

```

! aquí comencen les que permuten 6

```

```

call perturnew(ib,ia,2,3,6)
call pertuop(ia,2,np,ivf,3,6)

```

```

!
t23=0.0d0
do ni=1,np
  c=0.0d0
  do m=1,nmn
    if(dabs(a30(1,1,m)) <= 1.0d-8) cycle
    b=0.0d0
    do n=1,nmn
      if(dabs(a21(m,n,ia(3,ni))) <= 1.0d-8) cycle
      a=0.0d0
      do ll=1,nmn
        a=a+a21(n,ll,ia(2,ni))*qnr(ll,ia(1,ni))
      end do
      b=b+a21(m,n,ia(3,ni))/a20(n)
    end do
    c=c+a30(1,1,m)*b/a20(m)
  end do
  t23=t23+ivf(ni)*c
end do
t23=3.0d0*t23

```

```

!
t25=0.0d0
do ni=1,np
  d=0.0d0
  do m=1,nmn
    if(dabs(a30(1,1,m)) <= 1.0d-8) cycle
    c=0.0d0
    do n=1,nmn
      if(dabs(qnr(n,ia(3,ni))) <= 1.0d-8) cycle
      b=0.0d0
      do ll=1,nmn
        if(dabs(a30(m,n,ll)) <= 1.0d-8) cycle
        a=0.0d0
        do ln=1,nmn
          a=a+a21(ll,ln,ia(1,ni))*qnr(ln,ia(2,ni))
        end do
        b=b+a*a30(m,n,ll)/a20(ll)
      end do
      c=c+b*qnr(n,ia(3,ni))
    end do
    d=d+a30(1,1,m)*c/a20(m)
  end do
  t25=t25+ivf(ni)*d
end do
t25=9.0d0*t25

```

```

!
t29=0.0d0
do ni=1,np

```

```

  a=0.0d0
  do m=1,nmn
    if(dabs(a31(1,1,m,ia(3,ni))) <= 1.0d-8) cycle
    b=0.0d0
    do n=1,nmn
      b=b+a21(m,n,ia(1,ni))*qnr(n,ia(2,ni))
    end do
    a=a+b*a31(1,1,m,ia(3,ni))/a20(m)
  end do
  t29=t29+a*ivf(ni)
end do
t29=3.0d0*t29

```

```

!
t33=0.0d0
do ni=1,np
  a=0.0d0
  do m=1,nmn
    if(dabs(a31(1,1,m,ia(3,ni))) <= 1.0d-8) cycle
    b=0.0d0
    do n=1,nmn
      if(dabs(a40(1,1,m,n)) <= 1.0d-8) cycle
      c=0.0d0
      do ll=1,nmn
        c=c+a21(n,ll,ia(1,ni))*qnr(ll,ia(2,ni))
      end do
      b=b+c*a40(1,1,m,n)/a20(n)
    end do
    a=a+b*qnr(m,ia(3,ni))
  end do
  t33=t33+a*ivf(ni)
end do
t33=1.2d1*t33

```

```

!
write(13,*) i,j,k
write(13,*) 't23',t23; write(13,*) 't25',t25; write(13,*) 't29',t29
write(13,*) 't33',t33

```

```

!
ttta=-t23+t25+t29-t33

```

```

!
bvib(i,j,k)=bvib(i,j,k)+tla*ttta
nc=nc+1
write(*,'(A12,i4,A,i4,A)') '+ He calculat',nc,' de',nct,' en

```

```

bvibt1b'
end do
end do; end do; end do
!
return
end

```

```

! -----
subroutine cbvibt2(xmmn,nmn)
! -----

```

```

use normalder
use propelec

```

```

!
! calcul de les components vibracionals aprox. de la beta
!

```

```

implicit double precision(a-h,o-z)
dimension xmmn(nmn)
dimension ia(3,6),ib(3),ivf(6),d1(3)
!
write(*,*)
nct=nmn*10
nc=0
do i=1,3; do j=1,i; do k=1,j
!
  ib(1)=i; ib(2)=j; ib(3)=k
  do l=1, nmn
    t1a=1/(dsqrt(2.0d0*a20(l)))      ! *xmmn(l))) vell no poderades
    tlab=1.0d0/(4.0d0*a20(l))
!
    camp: do ic=1,3
      t12=0.d0
      do m=1, nmn
        t12=t12+a30(l,1,m)*qnr(m,ic)
      end do
      t12=t12*6.0d0
      d1(ic)=2.0d0*a21(l,1,ic)-t12
    end do camp
!
    call perturnew(ib,ia,1,3,3)
    call pertuop(ia,1,np,ivf,3,3)
!
    t18=0.0d0
    do ni=1,np
      t18=t18+a22(l,1,ia(2,ni),ia(3,ni))*d1(ia(1,ni))*ivf(ni)
    end do
    t18=t18*2.0d0
!
    t15=0.0d0
    do ni=1,np
      a=0.0d0
      do m=1, nmn
        a=a+a30(l,1,m)*qnr1(m,ia(2,ni),ia(3,ni))
      end do
      t15=t15+a*ivf(ni)*d1(ia(1,ni))
    end do
    t15=-6.0d0*t15
!
    t20=0.0d0
    do ni=1,np
      a=0.0d0
      do m=1, nmn
        if (dabs(qnr(m,ia(3,ni))) <= 1.0d-10) cycle
        b=0.0d0
        do n=1, nmn
          b=b+a40(l,1,m,n)*qnr(n,ia(2,ni))
        end do
        a=a+b*qnr(m,ia(3,ni))
      end do
      t20=t20+a*ivf(ni)*d1(ia(1,ni))
    end do
    t20=t20*1.2d1
!
    t17=0.0d0

```

```

do ni=1,np
  a=0.0d0
  do m=1, nmn
    b=0.0d0
    if (dabs(a30(l,1,m)) <= 1.0d-10) cycle
    do n=1, nmn
      if (dabs(qnr(n,ia(3,ni))) <= 1.0d-10) cycle
      c=0.0d0
      do ll=1, nmn
        c=c+a30(m,n,ll)*qnr(ll,ia(2,ni))
      end do
      b=b+c*qnr(n,ia(3,ni))
    end do
    a=a+a30(l,1,m)*b/a20(m)
  end do
  t17=t17+a*ivf(ni)*d1(ia(1,ni))
end do
t17=-9.0d0*t17
!
! aqui comencen les que permuten 6
!
call perturnew(ib,ia,2,3,6)
call pertuop(ia,2,np,ivf,3,6)
!
t19=0.0d0
do ni=1,np
  a=0.0d0
  do m=1, nmn
    a=a+a31(l,1,m,ia(1,ni))*qnr(m,ia(2,ni))
  end do
  t19=t19+a*ivf(ni)*d1(ia(3,ni))
end do
t19=-3.0d0*t19
!
t16=0.0d0
do ni=1,np
  a=0.0d0
  do m=1, nmn
    if (dabs(a30(l,1,m)) <= 1.0d-10) cycle
    b=0.0d0
    do n=1, nmn
      b=b+a21(m,n,ia(1,ni))*qnr(n,ia(2,ni))
    end do
    a=a+b*a30(l,1,m)/a20(m)
  end do
  t16=t16+a*ivf(ni)*d1(ia(3,ni))
end do
t16=3.0d0*t16
!
!
write(13,*) i,j,k
write(13,*) 't15',t15; write(13,*) 't16',t16; write(13,*) 't17',t17
write(13,*) 't18',t18; write(13,*) 't19',t19; write(13,*) 't20',t20
!
!
tttb=tlab*(t15+t16+t17+t18+t19+t20)
!
!
bvib(i,j,k)=bvib(i,j,k)+t1a*(-tttb)

```

```

      nc=nc+1
      write(*,'(A12,i4,A,i4,A)') '+ He calculat',nc,' de',nct, ' en
bvibt2'
      end do
    end do; end do; end do
  !
  ! return
  ! end
  ! -----
  ! subroutine cbvibt3(xmmn,nmn)
  ! -----
  use normalder
  use propelec
  !
  ! calcul de les components vibracionals aprox. de la beta
  !
  implicit double precision(a-h,o-z)
  dimension xmmn(nmn)
  dimension d1(3)
  !
  write(*,*)
  nct=nmn*10
  nc=0
  do i=1,3; do j=1,i; do k=1,j
  !
  do l=1,nmn
    t1a=1/(dsqrt(2.0d0*a20(l))) ! *xmmn(l))) vell no ponderada
    t1aa=3.0d0/(8.0d0*a20(l)*a20(l))
  !
  camp: do ic=1,3
    t12=0.d0
    do m=1,nmn
      t12=t12+a30(l,l,m)*qnr(m,ic)
    end do
    t12=t12*3.0d0
    d1(ic)=21(l,l,ic)-t12
  end do camp
  !
  t13=4.0d0*d1(i)*d1(j)*d1(k)
  !
  write(13 *) i,j,k; write(13,*) 't13',t13
  !
  tttc=t1aa*t13
  !
  bvib(i,j,k)=bvib(i,j,k)+t1a*tttc
  !
  nc=nc+1
  write(*,'(A12,i4,A,i4,A)') '+ He calculat',nc,' de',nct, ' en
bvibt3'
  end do
  bvib(i,k,j)=bvib(i,j,k);          bvib(j,i,k)=bvib(i,j,k);
  bvib(j,k,i)=bvib(i,j,k)
  bvib(k,i,j)=bvib(i,j,k); bvib(k,j,i)=bvib(i,j,k)
  end do; end do; end do
  !
  fc=sqrt(1822.860455)
  bvib=-bvib/(2.0d0*fc)

```

```

  !
  ! return
  ! end
  ! -----
  ! subroutine cgnrk_eshg
  ! -----
  use normalder; use propelec; use termes; use variables
  !
  implicit double precision(a-h,o-z)
  !
  ! C...lcul de la bnr pockels, i de la gnr Kerr i eshg a fre. infinita
  !
  write(*,*)
  do i=1,3
    do j=1,3
      do k=1,3
        bnrpockels(i,j,k)=0.0d0
        do l=1,nmn
          bnrpockels(i,j,k)=bnrpockels(i,j,k)+qnr(l,k)*a12(l,i,j)
        end do
        bnrpockels(i,j,k)=2.0d0*bnrpockels(i,j,k)
      end do
    end do
  end do
  !
  nc=0
  nct=81
  do i=1,3
    do j=1,3
      do k=1,3
        do ii=1,3
          gnrk(i,j,k,ii)=0.0d0
          gnreshg(i,j,k,ii)=0.0d0
        !
        t1=0.0d0
        t1b=0.0d0
        select case(opcio); case(1:5)
          do l=1,nmn
            t1b=t1b+a13(l,i,j,k)*qnr(l,ii)
            t1=t1+a13(l,i,j,ii)*qnr(l,k)
          end do
          t1=t1+t1b
          t1b=t1b*6.0d0
          t1=t1*6.0d0
        end select
        ht1(i,j,k,ii)=t1
        !
        t4=0.0d0
        do l=1,nmn
          t4=t4+a12(l,i,j)*qnr1(l,k,ii)
        end do
        t4=t4*4.0d0
        ht4(i,j,k,ii)=t4
        !
        t5=0.0d0
        select case(opcio); case(1:4)

```

```

do l=1,nmn
  if (dabs(qnr(l,ii)) <= 1.0d-10) cycle
  tt1=0.0d0
  do m=1,nmn
    tt1=tt1+a22(l,m,i,j)*qnr(m,k)
  end do
  t5=t5+tt1*qnr(l,ii)
end do
t5=-t5*4.0d0
end select
ht5(i,j,k,ii)=t5

  t6=0.0d0
  select case(opcio); case(1:6)
  do l=1,nmn
    if (dabs(qnr1(l,i,j)) <= 1.0d-10) cycle
    tt2=0.0d0
    do m=1,nmn
      if (dabs(qnr(m,k)) <= 1.0d-10) cycle
      tt1=0.0d0
      do n=1,nmn
        tt1=tt1+a30(l,m,n)*qnr(n,ii)
      end do
      tt2=tt2+tt1*qnr(m,k)
    end do
    t6=t6+tt2*qnr1(l,i,j)
  end do
  t6=t6*1.2d1
  ht6(i,j,k,ii)=t6

  t3=0.0d0
  do l=1,nmn
    tt1=0.0d0
    tt1b=0.0d0
    do m=1,nmn
      tt1=tt1+a21(l,m,k)*qnr1(m,i,j)
      tt1b=tt1b+a21(l,m,ii)*qnr1(m,i,j)
    end do
    t3=t3+tt1*qnr(l,ii)
    t3=t3+tt1b*qnr(l,k)
  end do
  t3=-t3*4.0d0
  end select
  ht3(i,j,k,ii)=t3

  gnreshg(i,j,k,ii)=t1b
  gnrk(i,j,k,ii)=t1+t3+t4+t5+t6
  nc=nc+1
  write(*,'(A13,i4,A,i4,A)') '+ He calculat',nc,' de',nct,' en
gnrk_esgh'
  end do
  end do
  end do
  end do

call i_agnr(ht1,rt1c,rt1b); call i_agnr(ht3,rt3c,rt3b)
call i_agnr(ht4,rt4c,rt4b); call i_agnr(ht5,rt5c,rt5b)
call i_agnr(ht6,rt6c,rt6b)

```

```

call i_agnr(gnreshg,rt1e,cc)
!
call idrignr(rt1d,rt1c,rt1e,rt1); call idrignr(rt3d,rt3c,0.0d0,rt3)
call idrignr(rt4d,rt4c,0.0d0,rt4); call idrignr(rt5d,rt5c,0.0d0,rt5)
call idrignr(rt6d,rt6c,0.0d0,rt6)
ygnridri=rt4d
!
write(13,*)
write(13,*) 'rt1c= ',rt1c; write(13,*) 'rt3c= ',rt3c; write(13,*)
'rt4c= ',rt4c
write(13,*) 'rt5c= ',rt5c; write(13,*) 'rt6c= ',rt6c
write(13,*)
write(13,*) 'rt1b= ',rt1b; write(13,*) 'rt3b= ',rt3b; write(13,*)
'rt4b= ',rt4b
write(13,*) 'rt5b= ',rt5b; write(13,*) 'rt6b= ',rt6b
write(13,*)
write(13,*) 'rt1d= ',rt1d; write(13,*) 'rt3d= ',rt3d
write(13,*) 'rt4d= ',rt4d; write(13,*) 'rt5d= ',rt5d; write(13,*)
'rt6d= ',rt6d
!
return
end

! -----
!      subroutine cgvib(xmmn,nmn)
! -----
use normalder
use propelec
!
! calcul de les components vibracionals que surten a la bv de bishop
! Tots els termes estan dividits per 2 perque al final dividim per 2 no
!
!
! implicit double precision(a-h,o-z)
! dimension xmmn(nmn),ia(4,24),ib(4),ivf(24)
!
! write(*,*)
! nct=nmn*15
! nc=0
! do i=1,3; do j=1,i; do k=1,j; do ii=1,k
!
!   gvib(i,j,k,ii)=0.0d0
!   ib(1)=i; ib(2)=j; ib(3)=k; ib(4)=ii
!
!   do l=1,nmn
!     t1a=1/(dsqrt(2.0d0*a20(l))) ! *xmmn(l))) vell no ponderat
!     t1ab=1.0d0/(4.0d0*a20(l))
!
!     call perturnew(ib,ia,11,4,6) ! genera 6 vectors
!     call pertuop(ia,2,np,ivf,4,6)
!
!     t1=0.0d0
!     do ni=1,np
!       t1=t1+ivf(ni)*a22(1,1,ia(1,ni),ia(2,ni))*a22(1,1,ia(3,ni),ia(4,ni))
!     end do
!     t1=4.0d0*t1
!
!     t2=0.0d0

```



```

do ni=1,np
  a=0.0d0
  do m=1,nmn
    a=a+a30(1,1,m)*qnr1(m,ia(1,ni),ia(2,ni))
  end do
  t2=t2+a*ivf(ni)*a22(1,1,ia(3,ni),ia(4,ni))
end do
t2=-t2*3.6d1
!
call perturnew(ib,ia,1,4,4)
call pertuop(ia,1,np,ivf,4,4)
!
t3=0.0d0
do ni=1,ni
  a=0.0d0
  do m=1,nmn
    a=a+a30(1,1,m)*a13(m,ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))
  end do
  t13=t13+a*ivf(ni)*a21(1,1,ia(1,ni))
end do
t3=-t3*7.2d1
!
tttb=t1ab*(t1+t2+t3)
!
gvib(i,j,k,ii)=gvib(i,j,k,ii)+t1a*(-tttb)
!
nc=nc+1
write(*, '(A12,i4,A,i4,A)') '+ He calculat',nc,' de',nct,' en gvib'
end do
call perturnew(ib,ia,3,4,24)
call pertuop(ia,3,np,ivf,4,24)
!
do ni=1,np
  gvib(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))=gvib(i,j,k,ii)
end do
!
end do; end do; end do; end do
fc=sqrt(18.2.860455)
gvib=-gvib/(2.0d0*fc)
!
return
end
!
Last change: JML 4 Feb 98 10:44 am
-----
subroutine calcul4d(ii1)
-----
use variables
use normalier
use cartesianer
use pointerder
use propolec
use numeric
!
! - En aquesta versio es treballa en moduls normals. Primer es
! llegeixen
! les derivades en cartesianes, es fa el canvi de base i despres es
! fa

```

```

! les derivades numeriques
!
! - S'ha obviat la simetria entre els modus 1 i 11 (diferencials
! finites)
! i els modus m i n (analitics) de les terceres i
! quartes derivades per minimitzar al m...xim possibles errors deguts
! al calcul numeric+no aprofitar la simetria
!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
!
dimension belp(3,3,3),beln(3,3,3),aelp(3,3),aeln(3,3)
dimension cm(3) les fan servir de vectors de scratch
logical resp(2)
!
write(*,*) ' Factor del step per defecte? '
read(*,*) fac
!
if (mnormal) then
  p30=>a30; p20=>a200; p21=>a21; p11=>a11; p12=>a12
  if (.not. mp2) p23=>a23 !; p32=>a32
  p40=>a40; p31=>a31; p22=>a22; p13=>a13
  p20p=>a20p; p20n=>a20n; p11p=>a11p; p11n=>a11n; p12p=>a12p;
p12n=>a12n
else
  p30=>a30c; p20=>a20c; p21=>a21c; p11=>a11c; p12=>a12c
  if (.not. mp2) p23=>a23c !; p32=>a32c
  p40=>a40c; p31=>a31c; p22=>a22c; p13=>a13c
  p20p=>a20cp; p20n=>a20cn; p11p=>a11cp; p11n=>a11cn; p12p=>a12cp;
p12n=>a12cn
end if
select case(opcio); case(1:3)
p40=0.0d0;p31=0.0d0;end select
select case(opcio); case(1:4)
p30=0.0d0;p21=0.0d0;p22=0.0d0
if (.not. mp2) p23=0.0d0;end select !p32=0.0d0;end select
select case(opcio); case(1:5)
p13=0.0d0 ;end select
!
if (mnormal) then; cte=0.02d0; ifi=nmn; else; cte=1.0d1*1.8897259886d-
03; ifi=nmax; end if
!
if (minim) then
  read(ii1,*) mtrifi
  allocate(mtri(mtrifi,2))
  mtri=0.0d0
  do l=1,mtrifi
    read(ii1,*) mtri(1,1), mtri(1,2)
    if (mtri(1,2)/=1 .and. mtri(1,2)/=0) then
      write(*, '(a5,i3,a24)') 'mtri(','1,',2) es diferent de 1 i 0e'; stop
    end if
  end do
end if
!
write(*,*)
ncoord: do l=1,ifi
write(*, '(A,i3,A,i3)') '+ Calculant el block de derivades',l,' de',ifi
!
! lectura del punt+step i ponderacio i canvi de base

```

```

!
if (minim) then
  call igual(1,resp)
  if( tipus .and. .not. resp(1) ) cycle
end if
!
read(ii1,*)
call llegirmd(cm,aelp,belp,allcp,a12cp,a20cp,ii1)
call ponderarmd(allcp,a12cp,a20cp)
if (mnormal) then
  !canvi de base
  do i=1,3
    call canvibase1d(allcp(:,i),allp(:,i),cnor,nmax,nmn)
  end do
  if (.not. mp2) then
    do i=1,3; do j=1,i
      call canvibase1d(a12cp(1,i,j),a12p(1,i,j),cnor,nmax,nmn)
      call idemvec(a12p(1,i,j),a12p(1,j,i),nmn)
    end do; end do
  end if
  call canvibase2d(a20cp,a20p,cnor,nmax,nmn)
end if
!
! lectura del punt-step, ponderacio i canvi de base
!
read(ii1,*)
call llegirmd(cm,aeln,beln,allcn,a12cn,a20cn,ii1)
call ponderarmd(allcn,a12cn,a20cn)
if (mnormal) then
  do i=1,3
    call canvibase1d(allcn(:,i),alln(:,i),cnor,nmax,nmn)
  end do
  if (.not. mp2) then
    do i=1,3; do j=1,i
      call canvibase1d(a12cn(1,i,j),a12n(1,i,j),cnor,nmax,nmn)
      call idemvec(a12n(1,i,j),a12n(1,j,i),nmn)
    end do; end do
  end if
  call canvibase2d(a20cn,a20n,cnor,nmax,nmn)
end if
if ( (minim .and. .not. resp(1) .and. .not. tipus) .or. &
      (minim .and. .not. resp(2) .and. tipus)) cycle
!
! calcul de primeres derivades de a11
!
do i=1,3
  do m=1,ifi
    p21(1,m,i)=fder(p11p(m,i),p11n(m,i),cte)
  end do
end do
!
! calcul de segones derivades diagonals de a11
!
select case (opcion);case(1:3)
  do i=1,3
    do m=1,ifi
      p31(1,1,m,i)=sdder(p11p(m,i),p11n(m,i),p11(m,i),cte)
      p31(1,m,1,i)=p31(1,1,m,i);p31(m,1,1,i)=p31(1,1,m,i) !tots els

```

```

casos
  end do
end do
end select
!
! calcul de primeres derivades de a02
!
if (mp2) then
  select case (opcion);case(1:4)
    do i=1,3
      do j=1,i
        p12(1,i,j)=fder(aelp(i,j),aeln(i,j),cte)
        p12(1,j,i)=p12(1,i,j)
      end do
    end do
  end select
!
! calcul de segones derivades de a02
!
  do i=1,3
    do j=1,i
      p22(1,1,i,j)=sdder(aelp(i,j),aeln(i,j),ael(i,j),cte)
      p22(1,1,j,i)=p22(1,1,i,j)
    end do
  end do
end select
!
! calcul de primeres derivades de a12
!
else
  select case (opcion);case(1:4)
    do i=1,3
      do j=1,i
        do m=1,ifi
          p22(1,m,i,j)=fder(p12p(m,i,j),p12n(m,i,j),cte)
          p22(1,m,j,i)=p22(1,m,i,j)
        end do
      end do
    end do
  end select
!
! calcul de segones derivades de a12
!
  do i=1,3
    do j=1,i
      do m=1,ifi
        p32(1,1,m,i,j)=sdder(p12p(m,i,j),p12n(m,i,j),p12(m,i,j),cte)
        p32(1,m,1,i,j)=p32(1,1,m,i,j);p32(m,1,1,i,j)=p32(1,1,m,i,j)
      end do
    end do
  end do
!tots els casos
  do i=1,3
    do m=1,ifi
      p32(1,1,m,j,i)=p32(1,1,m,i,j)
    end do
  end do
end select
end if
!
! calcul de primeres derivades de a20
!
do m=1,ifi

```

```

do n=1,if1
  p30(1,m,n)=fder(p20p(m,n),p20n(m,n),cte)
end do
end do
!
! calcul de segones derivades diagonals de a20
!
select case (opcio); case(1:3)
do m=1,if1
do n=1,if1
  p40(1,1,m,n)=sdder(p20p(m,n),p20n(m,n),p20(m,n),cte)
  p40(1,m,1,n)=p40(1,1,m,n);p40(1,m,n,1)=p40(1,1,m,n)
  p40(m,1,1,n)=p40(1,1,m,n);p40(m,1,n,1)=p40(1,1,m,n)
  p40(m,n,1,1)=p40(1,1,m,n) !comprovat tots els casos
end do
end do
end select
!
! calcul de primeres derivades de bel
!
if (opcio/=6) then
do i=1,3
do j=1,i
do k=1,i
  p13(1,i,j,k)=fder(belp(i,j,k),beln(i,j,k),cte)
  p13(1,i,k,j)=p13(1,i,j,k);p13(1,j,i,k)=p13(1,i,j,k)
  p13(1,j,k,i)=p13(1,i,j,k);p13(1,k,i,j)=p13(1,i,j,k)
  p13(1,k,j,i)=p13(1,i,j,k)
end do
end do
end do
end if
!
! calcul de les segones derivades de bel
!
if (.not. mp2) then; select case (opcio);case(1:4)
do i=1,j
do j=1,i
do k=1,j
  p23(1,1,i,j,k)=sdder(belp(i,j,k),beln(i,j,k),bel(i,j,k),cte)
  p23(1,1,i,k,j)=p23(1,1,i,j,k);p23(1,1,j,i,k)=p23(1,1,i,j,k)
  p23(1,1,j,k,i)=p23(1,1,i,j,k);p23(1,1,k,i,j)=p23(1,1,i,j,k)
  p23(1,1,k,j,i)=p23(1,1,i,j,k)
end do
end do
end do
end select; end if
!
end do ncoord
!
select case (opcio);case(1,2)
write(*,*) 'Calcul de les creuades'
call creuades(cte,if1,ifi)
end select
!
select case(opcio); case(1,3)
write(*,*) 'Calcul del soroll de fons'

```

```

call szero(ifi)
call szero2(ifi)
end select
return
end
!
!-----
! subroutine cavib
!-----
use normalder
use propelec
use variables
use termes
!
! calcul de les components vibracionals del moment dipolar i alfa.
!
implicit double precision(a-h,o-z)
dimension ia(2,2),ib(2),s(3),ivf(2)
!
! fc es pel canvi d'unitats de uma a u.a. de massa
!
fc=sqrt(1822.860455)
camp: do i=1,3
  vibm(i)=0.0
  primer: do l=1,nmn
    t1=1/(dsqrt(2.0d0*a20(1))) ! *xnmn(1))) vell sense
ponderar
    t12=0.d0
    do m=1,nmn
      t12=t12+a30(1,1,m)*qnr(m,i)
    end do
    t12=t12*3.0d0
    vibm(i)=vibm(i)+(t1*(a21(1,1,i)-t12))
  end do primer
  vibm(i)=-vibm(i)/(2.0d0*fc)
end do camp
!
ht2=0.0d0; ht3=0.0d0; ht4=0.0d0; ht5=0.0d0; ht6=0.0d0; ht7=0.0d0;
ht8=0.0d0
ht9=0.0d0; ht10=0.0d0
camp1: do i=1,3
  camp2: do j=1,i
    avib(i,j)=0.0d0; avbishop(i,j)=0.0d0; azpva(i,j)=0.0d0
    ib(1)=i
    ib(2)=j
    global: do l=1,nmn
      t1a=1/(dsqrt(2.0d0*a20(1))) ! *xnmn(1))) vell sense
ponderar
    t12=0.0d0
    do m=1,nmn
      A=(2.0d0*(sqrt(a20(1))+sqrt(a20(m)))*(sqrt(a20(1))+sqrt(a20(m))))
      t12=t12+a21(1,m,i)*a21(1,m,j)/A
    end do
    t12=4.0d0*t12
    ht2(i,j,1,1)=ht2(i,j,1,1)+t1a*t12
  end do
end do
!

```

```

select case(opcio); case(1:4)
t18=2.0d0*a22(1,1,i,j) !ZPVA term
ht8(i,j,1,1)=ht8(i,j,1,1)+t1a*t18; end select
!
call perturnew(ib,ia,1,2,2)
call perturop(ia,1,np,ivf,2,2)
!
t13=0.0d0
do ni=1,np
c=0.0d0
do m=1,nmn
b=0.0d0
do n=1,nmn
b=b+a30(1,m,n)*qnr(n,ia(2,ni))
end do
A=(2.0d0*(sqrt(a20(1))+sqrt(a20(m)))*(sqrt(a20(1))+sqrt(a20(m))))
c=c+b*a21(1,m,ia(1,ni))/A
end do
t13=t13+c*ivf(ni)
end do
t13=1.2d1*t13
ht3(i,j,1,1)=ht3(i,j,1,1)-t1a*t13
!
t14=0.0d0
do m=1,nmn
b=0.0d0
c=0.0d0
do n=1,nmn
b=b+a30(1,m,n)*qnr(n,i)
c=c+a30(1,m,n)*qnr(n,j)
end do
A=(2.0d0*(sqrt(a20(1))+sqrt(a20(m)))*(sqrt(a20(1))+sqrt(a20(m))))
t14=t14+b*c/A
end do
t14=3.6d1*t14
ht4(i,j,1,1)=ht4(i,j,1,1)+t1a*t14
!
t15=0.0d0 ! ZPVA term
do m=1,nmn
t15=t15+a30(1,1,m)*qnr1(m,i,j)
end do
t15=6.0d0*t15
ht5(i,j,1,1)=ht5(i,j,1,1)-t1a*t15
!
t19=0.0d0
select case(opcio); case(1:3)
do ni=1,np
a=0.0d0
do m=1,nmn
a=a+a31(1,1,m,ia(1,ni))*qnr(m,ia(2,ni))
end do
t19=t19+a*ivf(ni)
end do
t19=3.0d0*t19
ht9(i,j,1,1)=ht9(i,j,1,1)-t1a*t19
end select
!
t16=0.0d0

```

```

do ni=1,np
do m=1,nmn
if (dabs(a30(1,1,m)) <= 1.0d-10) cycle
a=0.0d0
do n=1,nmn
a=a+a21(m,n,ia(1,ni))*qnr(n,ia(2,ni))
end do
t16=t16+ivf(ni)*a*a30(1,1,m)/a20(m)
end do
end do
t16=3.0d0*t16
ht6(i,j,1,1)=ht6(i,j,1,1)+t1a*t16
!
t20=0.0d0
select case(opcio); case(1:3)
do m=1,nmn
if (dabs(qnr(m,i)) <= 1.0d-10) cycle
a=0.0d0
do n=1,nmn
a=a+a40(1,1,m,n)*qnr(n,j)
end do
t20=t20+a*qnr(m,i)
end do
t20=t20*1.2d1
ht10(i,j,1,1)=ht10(i,j,1,1)+t1a*t20
end select
!
t17=0.0d0
if (opcio/=4) then
do m=1,nmn
b=0.0d0
if (dabs(a30(1,1,m)) <= 1.0d-10) cycle
do n=1,nmn
if (dabs(qnr(n,i)) <= 1.0d-10) cycle
a=0.0d0
do ll=1,nmn
a=a+a30(m,n,ll)*qnr(ll,j)
end do
b=b+a*qnr(n,i)
end do
t17=t17+a30(1,1,m)*b/a20(m)
end do
t17=9.0d0*t17
ht7(i,j,1,1)=ht7(i,j,1,1)-t1a*t17
end if
!
ttta=t18-t19+t20-t15+t16-t17; ttta2=t16; ttta3=t18-t15
tttb=t12-t13+t14; tttb2=t12-t13
avib(i,j)=avib(i,j)+t1a*(ttta-tttb)
avbishop(i,j)=avbishop(i,j)+t1a*(ttta2-tttb2)
azpva(i,j)=azpva(i,j)+t1a*(ttta3)
write(13,*) i,j
write(13,*) 't12= ',t12; write(13,*) 't13= ',t13; write(13,*) 't14= ',t14
write(13,*) 't15= ',t15; write(13,*) 't16= ',t16; write(13,*) 't17= ',t17
write(13,*) 't18= ',t18; write(13,*) 't19= ',t19; write(13,*) 't20= ',t20

```

```

end do (j)bal
avib(j,i)=avib(i,j);
azpva(j,i)=azpva(i,j)
end do camp2
end do camp1
fc=2.0d0*fi
avib=-avib/fc; avbishop=-avbishop/fc; azpva=-azpva/fc
ht2=-ht2/fc; ht3=-ht3/fc; ht4=-ht4/fc; ht5=-ht5/fc; ht6=-ht6/fc; ht7=-
ht7/fc
ht8=-ht8/fc; ht9=-ht9/fc; ht10=-ht10/fc
|
t12=0.0d0; t13=0.0d0; t14=0.0d0; t15=0.0d0; t16=0.0d0; t17=0.0d0;
t18=0.0d0
t19=0.0d0; t20=0.0d0
do i=1,3
t12=t12+ht2(i,i,1,1)/3.0d0;
t13=t13+ht3(i,i,1,1)/3.0d0;
t14=t14+ht4(i,i,1,1)/3.0d0
t15=t15+ht5(i,i,1,1)/3.0d0;
t16=t16+ht6(i,i,1,1)/3.0d0;
t17=t17+ht7(i,i,1,1)/3.0d0
t18=t18+ht8(i,i,1,1)/3.0d0;
t19=t19+ht9(i,i,1,1)/3.0d0;
t20=t20+ht10(i,i,1,1)/3.0d0
end do
|
write(13,*)
write(13,*) 't12= ',t12; write(13,*) 't13= ',t13; write(13,*) 't14=
',t14
write(13,*) 't15= ',t15; write(13,*) 't16= ',t16; write(13,*) 't17=
',t17
write(13,*) 't18= ',t18; write(13,*) 't19= ',t19; write(13,*) 't20=
',t20
|
return
end

```

Last change: JML 3 Feb 98 4:00 pm

subroutine cbvibtla

```

use normalder
use propelec
use variables

```

calcul de les components vibracionals aprox. de la beta

```

implicit double precision(a-h,o-z)
dimension ia(3,6),ib(3),ivf(6)

```

```

write(*,*)
nct=nmn*10
nc=0

```

```

do i=1,3; do j=1,i; do k=1,j
ib(1)=i; ib(2)=j; ib(3)=k
bvib(i,j,k)=0.0d0
do l=1, nmn

```

```

t1a=1/(dsqrt(2.0d0*a20(1))) ! *xmmn(1)) vell no poderat

```

```

if (.not. mp2) t37=6.0d0*a23(1,1,i,j,k)

```

```

t28=0.0d0
do m=1, nmn
t28=t28+a30(1,1,m)*a13(m,i,j,k)/(2.0d0*a20(m))
end do
t28=t28*1.8d1

```

```

t36=0.0d0
do m=1, nmn
if(dabs(a30(1,1,m)) <= 1.0d-8) cycle
b=0.0d0
do n=1, nmn
if(dabs(qnr(n,i)) <= 1.0d-8) cycle
c=0.0d0
do ll=1, nmn
if(dabs(qnr(ll,j)) <= 1.0d-8) cycle
d=0.0d0
do lm=1, nmn
d=d+a40(m,n,ll,lm)*qnr(lm,k)
end do
c=c+d*qnr(ll,j)
end do
b=b+c*qnr(n,i)
end do
t36=t36+b*a30(1,1,m)/a20(m)
end do
t36=3.6d1*t36

```

```

call perturnew(ib,ia,1,3,3)
call pertuop(ia,1,np,ivf,3,3)

```

```

t27=0.0d0
do ni=1,np
a=0.0d0
do m=1, nmn
a=a+a31(1,1,m,ia(1,ni))*qnr1(m,ia(2,ni),ia(3,ni))
end do
t27=t27+ivf(ni)*a
end do
t27=6.0d0*t27

```

```

t30=0.0d0
do ni=1,np
a=0.0d0
do m=1, nmn
if(dabs(qnr(m,ia(1,ni))) <= 1.0d-8) cycle
b=0.0d0
do n=1, nmn
b=b+a40(1,1,m,n)*qnr1(n,ia(2,ni),ia(3,ni))
end do
c=c+b*qnr(m,ia(1,ni))
end do
t30=t30+c*ivf(ni)
end do
t30=2.4d1*t30

```

```

t31=0.0d0
do ni=1,np
a=0.0d0

```



```

do m=1,nmn
  if(dabs(a30(1,1,m)) <= 1.0d-8) cycle
  b=0.0d0
  do n=1,nmn
    b=b+a22(m,n,ia(2,ni),ia(3,ni))*qnr(n,ia(1,ni))
  end do
  a=a+b*a30(1,1,m)/a20(m)
end do
t31=t31+a*ivf(ni)
end do
t31=6.0d0*t31

```

```

!
t32=0.0d0
do ni=1,np
  a=0.0d0
  do m=1,nmn
    if(dabs(a31(1,1,m,ia(1,ni))) <= 1.0d-8) cycle
    b=0.0d0
    do n=1,nmn
      if(dabs(qnr(n,ia(2,ni))) <= 1.0d-8) cycle
      c=0.0d0
      do ll=1,nmn
        c=c+a30(m,n,ll)*qnr(ll,ia(3,ni))
      end do
      b=b+c*qnr(n,ia(2,ni))
    end do
    a=a+b*a31(1,1,m,ia(1,ni))/a20(m)
  end do
  t32=t32+a*ivf(ni)
end do
t32=9.0d0*t32

```

```

!
t34=0.0d0
do ni=1,np
  a=0.0d0
  do m=1,nmn
    if(dabs(a30(1,1,m)) <= 1.0d-8) cycle
    b=0.0d0
    do n=1,nmn
      if(dabs(qnr(n,ia(3,ni))) <= 1.0d-8) cycle
      c=0.0d0
      do ll=1,nmn
        c=c+a31(m,n,ll,ia(1,ni))*qnr(ll,ia(2,ni))
      end do
      b=b+c*qnr(n,ia(3,ni))
    end do
    a=a+b*a30(1,1,m)/a20(m)
  end do
  t34=t34+a*ivf(ni)
end do
t34=9.0d0*t34

```

```

!
t35=0.0d0
do ni=1,np
  a=0.0d0
  do m=1,nmn
    if(dabs(qnr(m,ia(1,ni))) <= 1.0d-8) cycle
    b=0.0d0

```

```

do n=1,nmn
  if(dabs(a40(1,1,m,n)) <= 1.0d-8) cycle
  c=0.0d0
  do ll=1,nmn
    if(dabs(qnr(ll,ia(2,ni))) <= 1.0d-8) cycle
    d=0.0d0
    do lm=1,nmn
      d=d+a30(n,ll,lm)*qnr(lm,ia(3,ni))
    end do
    c=c+d*qnr(ll,ia(2,ni))
  end do
  b=b+c*a40(1,1,m,n)/a20(n)
end do
a=a+b*qnr(m,ia(1,ni))
end do
t35=t35+a*ivf(ni)
end do
t35=3.6d1*t35

```

```

!
t22=0.0d0
do ni=1,np
  b=0.0d0
  do m=1,nmn
    if(dabs(a30(1,1,m)) <= 1.0d-8) cycle
    a=0.0d0
    do n=1,nmn
      a=a+a21(m,n,ia(1,ni))*qnr1(n,ia(2,ni),ia(3,ni))
    end do
    b=b+a*a30(1,1,m)/a20(m)
  end do
  t22=t22+b*ivf(ni)
end do
t22=6.0d0*t22

```

```

!
t24=0.0d0
do ni=1,np
  c=0.0d0
  do m=1,nmn
    if(dabs(a30(1,1,m)) <= 1.0d-8) cycle
    b=0.0d0
    do n=1,nmn
      if(dabs(qnr(n,ia(1,ni))) <= 1.0d-8) cycle
      a=0.0d0
      do ll=1,nmn
        a=a+a30(m,n,ll)*qnr1(ll,ia(2,ni),ia(3,ni))
      end do
      b=b+a*qnr(n,ia(1,ni))
    end do
    c=c+a30(1,1,m)*b/a20(m)
  end do
  t24=t24+c*ivf(ni)
end do
t24=1.8d1*t24

```

```

!
t25b=0.0d0
do ni=1,np
  d=0.0d0
  do m=1,nmn

```

```

if(dabs(a30(1,1,m)) <= 1.0d-8) cycle
c=0.0d0
do n=1, nm
  if(dabs(a21(m,n,ia(1,ni))) <= 1.0d-8) cycle
  b=0.0d0
  do l=1, nm
    if(dabs(qnr(l,ia(2,ni))) <= 1.0d-8) cycle
    a=0.0d0
    do ln=1, nm
      a=a+a30(n,l,ln)*qnr(ln,ia(3,ni))
    end do
    b=b+a*qnr(l,ia(2,ni))
  end do
  c=c+b*a21(m,n,ia(1,ni))/a20(n)
end do
d=d+a30(1,1,m)*c/a20(m)
end do
t25b=t25b+ivf(ni)*d
end do
t25b=9.0d0*t25b

t26=0.0d0
do ni=1, np
  e=0.0d0
  do m=1, nm
    if(dabs(a30(1,1,m)) <= 1.0d-8) cycle
    d=0.0d0
    do n=1, nm
      if(dabs(qnr(n,ia(1,ni))) <= 1.0d-8) cycle
      c=0.0d0
      do l=1, nm
        if(dabs(a30(m,n,l)) <= 1.0d-8) cycle
        b=0.0d0
        do ln=1, nm
          if(dabs(qnr(ln,ia(2,ni))) <= 1.0d-8) cycle
          a=0.0d0
          do ln=1, nm
            a=a+a30(l,ln,ln)*qnr(ln,ia(3,ni))
          end do
          b=b+a*qnr(ln,ia(2,ni))
        end do
        c=c+b*a30(m,n,l)/a20(l)
      end do
      d=d+c*qnr(n,ia(1,ni))
    end do
    e=e+d*a30(1,1,m)/a20(m)
  end do
  t26=t26+e*ivf(ni)
end do
t26=2.7d1*t26

write(13,*) i,j,k
write(13,*) 't22',t22; write(13,*) 't24',t24
write(13,*) 't25b',t25b; write(13,*) 't26',t26; write(13,*) 't27',t27
write(13,*) 't28',t28; write(13,*) 't30',t30
write(13,*) 't31',t31; write(13,*) 't32',t32
write(13,*) 't34',t34; write(13,*) 't35',t35; write(13,*) 't36',t36
write(13,*) 't37',t37

```

```

!
! tttt=t22-t24+t25b-t26-t27-t28+t30+t31-t32-t34+t35+t36+t37
!
! bvib(i,j,k)=bvib(i,j,k)+t1a*tttt
! nc=nc+1
! write(*,'(A12,i4,A,i4,A)') '+ He calculat',nc,' de',nct, ' en
bvib(t1a)
end do
end do; end do; end do
!
return
end

! Last change: JML 3 Feb 98 4:01 pm
! -----
! subroutine cbzpva
! -----
use normalder
use propelec
use variables
!
! calcul de les components vibracionals aprox. de la beta
!
implicit double precision(a-h,o-z)
!
write(*,*)
nct=nmn*10
nc=0
do i=1,3; do j=1,i; do k=1,j
  bzpva(i,j,k)=0.0d0
  do l=1, nm
    t1a=1/(dsqrt(2.0d0*a20(l))) ! *xmn(1)) vell no poderat
  end do
  if (.not. mp2) t37=6.0d0*a23(1,1,i,j,k)
  !
  t28=0.0d0
  do m=1, nm
    t28=t28+a30(1,1,m)*a13(m,i,j,k)/(2.0d0*a20(m))
  end do
  t28=t28*1.8d1
  !
  tttt=-t28+t37
  !
  bzpva(i,j,k)=bzpva(i,j,k)+t1a*tttt
  nc=nc+1
  write(*,'(A12,i4,A,i4,A)') '+ He calculat',nc,' de',nct, ' en
bzpva'
end do
!
bzpva(i,k,j)=bzpva(i,j,k);bzpva(j,i,k)=bzpva(i,j,k);bzpva(j,k,i)=bzpva(
i,j,k)
bzpva(k,i,j)=bzpva(i,j,k);bzpva(k,j,i)=bzpva(i,j,k)
end do; end do; end do
!
fc=sqrt(1822.860455)
bzpva=-bzpva/(2.0d0*fc)
!
return

```

```

end
! Last change: JML 3 Feb 98 4:02 pm
! -----
! subroutine cgnr
! -----
use normalder
use propelec
use termes
use variables
! C...lcul de la gnr anharmonica exacte
!
implicit double precision(a-h,o-z)
dimension ia(4,24),ib(4),ivf(24)
logical dia,par,resp(2),simul,escriu
character mo*2
!
simul=.false.
!
! 10 write(*,Advance='no',fmt='(a)') ' Simular mp2? si/no '
! read(*,*) mo; write(*,*) mo
! if (mo=='si') then; simul=.true.; else; if(mo/='no') goto 10; end if
!
mo='tt'
! 100 write(*,Advance='no',fmt='(a)') ' Tot o un eix? tt/xx/yy/zz '
! read(*,*) mo; write(*,*) mo
! if(mo/='tt' .and. mo/='xx' .and. mo/='yy' .and. mo/='zz') goto 100
!
write(*,*)
write(14,*) nmn
nc=0
nct=15
do i=1,3
do j=1,i
do k=1,j
do ii=1,k
gnr(i,j,k,ii)=0.0d0; gnvbishop(i,j,k,ii)=0.0d0
escriu=.false.
if (mo=='tt') escriu=.true.
if (mo=='xx' .and. i==1) escriu=.true.
if (mo=='yy' .and. i==2 .and. ii==2) escriu=.true.
if (mo=='zz' .and. ii==3) escriu=.true.
dia=.false.; par=.false.
if(i==j .and. j==k .and. k==ii) dia=.true.
if((i==j .and. k==ii) .or. (i==k .and. j==ii) .or. (i==ii .and. j==k))
par=.true.
!
t10=0.0d0
select case(opcio); case(1:3)
do l=1,nmn
if (dabs(qnr(l,i)) <= 1.0d-06) cycle
tt3=0.0d0
do m=1,nmn
if (dabs(qnr(m,j)) <= 1.0d-06) cycle
tt2=0.0d0
do n=1,nmn

```

```

if (dabs(qnr(n,k)) <= 1.0d-06) cycle
tt1=0.0d0
do ll=1,nmn
tt1=tt1+a40(l,m,n,ll)*qnr(ll,ii)
end do
tt2=tt2+tt1*qnr(n,k)
end do
tt3=tt3+tt2*qnr(m,j)
end do
cc=tt3*qnr(l,i)
t10=t10+cc
if ((dabs(cc) >= 1.0d-4) .and. par .and. escriu) then
if (.not. dia) cc=cc*2.0d0
cc=-cc*2.4d1; write(14,*) l,cc
end if
end do
t10=-t10*2.4d1
end select
ht10(i,j,k,ii)=t10

```

```
ib(1)=i;ib(2)=j;ib(3)=k;ib(4)=ii
```

```
call perturnew(ib,ia,1,4,4)
call pertuop(ia,1,np,ivf,4,4)
```

```
write(14,*) "a13"
```

```

t1=0.0d0
select case(opcio); case(1:5)
do ni=1,np
tt1=0.0d0
do l=1,nmn
cc=al3(l,ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))*qnr(l,ia(1,ni))
tt1=tt1+cc
if ((dabs(cc) >= 1.0d-4) .and. par .and. escriu) then
if (.not. dia) cc=cc*2.0d0
cc=cc*ivf(ni)*6.0d0; write(14,*) l,cc
end if
end do
t1=t1+tt1*ivf(ni)
end do
t1=t1*6.0d0
end select
ht1(i,j,k,ii)=t1

```

```
t2=0.0d0
select case(opcio); case(1:3)
```

```

do ni=1,np
tt3=0.0d0
do l=1,nmn
if (dabs(qnr(l,ia(4,ni))) <= 1.0d-06) cycle
tt2=0.0d0
do m=1,nmn
if (dabs(qnr(m,ia(3,ni))) <= 1.0d-06) cycle
tt1=0.0d0
do n=1,nmn
tt1=tt1+a31(l,m,n,ia(1,ni))*qnr(n,ia(2,ni))
end do
tt2=tt2+tt1*qnr(m,ia(3,ni))

```

```

end do
cc=tt2*qnrl(1,ia(4,ni))
tt3=tt3+cc
if ((dabs(cc) >= 1.0d-4) .and. par .and. escriu) then
  if (.not. dia) cc=cc*2.0d0
  cc=cc*ivf(ni)*6.0d0; write(14,*) 1,cc
end if
end do
t2=t2+tt3*ivf(ni)
end do
t3=t2*6.0d0
end select
ht2(i,j,k,ii)=t2
!
call perturnew(ib,ia,11,4,6)
call perturop(ia,2,np,ivf,4,6)
!
t4=0.0d0
do ni=1,np
  tt1=0.0d0
  do l=1,nmn
    resp=.true.; if (minim .and. simul) call igual(1,resp)
!estudi mp2
    if (.not. resp(2) .and. simul) cycle
    cc=a12(1,ia(1,ni),ia(2,ni))*qnrl(1,ia(3,ni),ia(4,ni))
    tt1=tt1+cc
    if (simul .and. (dabs(cc) >= 1.0d-4) .and. par .and. escriu)
then
      if (.not. dia) cc=cc*2.0d0
      cc=cc*ivf(ni)*2.0d0; write(14,*) 1,cc
    end if
  end do
  t4=t4+tt1*ivf(ni)
end do
t4=t4*2.0d0
ht(i,j,k,ii)=t4
!
t5=0.0d0
select case(opcio); case(1:4)
do ni=1,np
  tt2=0.0d0
  do l=1,nmn
    resp=.true.; if (minim .and. simul) call igual(1,resp)
!estudi mp2
    if (.not. resp(2) .and. simul) cycle
    if (dabs(qnr(1,ia(4,ni))) <= 1.0d-06) cycle
    tt1=0.0d0
    do m=1,nmn
      if (simul .and. m/=1) cycle
      tt1=tt1+a22(1,m,ia(1,ni),ia(2,ni))*qnr(m,ia(3,ni))
    end do
    cc=tt1*qnrl(1,ia(4,ni))
    tt2=tt2+cc
    if ( (dabs(cc) >= 1.0d-4) .and. par .and. escriu) then
      if (.not. dia) cc=cc*2.0d0
      cc=-cc*ivf(ni)*4.0d0
      write(14,*) 1,cc
    end if
  end do

```

```

end do
t5=t5+tt2*ivf(ni)
end do
t5=-t5*4.0d0
end select
ht5(i,j,k,ii)=t5
!
t6=0.0d0
select case(opcio); case(1:6)
do ni=1,np
  tt3=0.0d0
  do l=1,nmn
    if (dabs(qnr(1,ia(1,ni),ia(2,ni))) <= 1.0d-06) cycle
    tt2=0.0d0
    do m=1,nmn
      if (dabs(qnr(m,ia(3,ni))) <= 1.0d-06) cycle
      tt1=0.0d0
      do n=1,nmn
        tt1=tt1+a30(1,m,n)*qnr(n,ia(4,ni))
      end do
      tt2=tt2+tt1*qnrl(m,ia(3,ni))
    end do
    cc=tt2*qnrl(1,ia(1,ni),ia(2,ni))
    tt3=tt3+cc
    if ((dabs(cc) >= 1.0d-4) .and. par .and. escriu) then
      if (.not. dia) cc=cc*2.0d0
      cc=cc*ivf(ni)*1.2d1; write(14,*) 1,cc
    end if
  end do
  t6=t6+tt3*ivf(ni)
end do
t6=t6*1.2d1
end select
ht6(i,j,k,ii)=t6
!
t8=0.0d0
select case(opcio); case(1:3,5,6)
do ni=1,np
  tt5=0.0d0
  do l=1,nmn
    if (dabs(qnr(1,ia(1,ni))) <= 1.0d-06) cycle
    tt4=0.0d0
    do m=1,nmn
      if (dabs(qnr(m,ia(2,ni))) <= 1.0d-06) cycle
      tt3=0.0d0
      do n=1,nmn
        if (dabs(a30(1,m,n)) <= 1.0d-06) cycle
        tt2=0.0d0
        do ll=1,nmn
          if (dabs(qnr(ll,ia(3,ni))) <= 1.0d-06) cycle
          tt1=0.0d0
          do lm=1,nmn
            tt1=tt1+a30(n,ll,lm)*qnr(lm,ia(4,ni))
          end do
          tt2=tt2+tt1*qnrl(ll,ia(3,ni))
        end do
        tt3=tt3+(tt2*a30(1,m,n))/a20(n)
      end do
    end do
  end do

```

```

        tt4=tt4+tt3*qnz(m,ia(2,ni))
    end do
    cc=tt4*qnz(l,ia(1,ni))
    tt5=tt5+cc
    if ((dabs(cc) >= 1.0d-4) .and. par .and. escriu) then
        if (.not. dia) cc=cc*2.0d0
        cc=cc*ivf(ni)*9.0d0; write(14,*) l,cc
    end if
    end do
    t8=t8+tt5*ivf(ni)
end do
t8=t8*9.0d0
end select
ht8(i,j,k,ii)=t8

```

```

call perturnew(ib,ia,2,4,12)
call pertuop(ia,2,np,ivf,4,12)

```

```
write(14,*) "a21*a12"
```

```

t3=0.0d0
select case(opcio); case(1:6)
do ni=1,np
    tt2=0.0d0
    do l=1,nmn
        if (dabs(qnr(l,ia(2,ni))) <= 1.0d-06) cycle
        tt1=0.0d0
        do m=1,nmn
            tt1=tt1+a21(l,m,ia(1,ni))*qnz(m,ia(3,ni),ia(4,ni))
        end do
        cc=tt1*qnz(l,ia(2,ni))
        tt2=tt2+cc
        if ((dabs(cc) >= 1.0d-4) .and. par .and. escriu) then
            if (.not. dia) cc=cc*2.0d0
            cc=-cc*ivf(ni)*4.0d0; write(14,*) l,cc
        end if
    end do
    t3=t3+tt2*ivf(ni)
end do
t3=-t3*4.0d0
end select
ht3(i,j,k,ii)=t3

```

```

t9=0.0d0
select case(opcio); case(1:6)
do ni=1,np
    tt4=0.0d0
    do l=1,nmn
        if (dabs(qnr(l,ia(3,ni))) <= 1.0d-06) cycle
        tt3=0.0d0
        do m=1,nmn
            if (dabs(qnr(m,ia(4,ni))) <= 1.0d-06) cycle
            tt2=0.0d0
            do n=1,nmn
                if (dabs(a30(l,m,n)) <= 1.0d-06) cycle
                tt1=0.0d0
                do ll=1,nmn
                    tt1=tt1+a21(n,ll,ia(1,ni))*qnz(ll,ia(2,ni))
                end do
                tt2=tt2+(tt1*a30(l,m,n))/a20(n)
            end do
        end do
    end do

```

```

    end do
    tt3=tt3+tt2*qnz(m,ia(4,ni))
end do
cc=tt3*qnz(l,ia(3,ni))
tt4=tt4+cc
if ((dabs(cc) >= 1.0d-4) .and. par .and. escriu) then
    if (.not. dia) cc=cc*2.0d0
    cc=-cc*ivf(ni)*6.0d0; write(14,*) l,cc
end if
end do
t9=t9+tt4*ivf(ni)
end do
t9=-t9*6.0d0
end select
ht9(i,j,k,ii)=t9

```

```

call perturnew(ib,ia,3,4,24)
call pertuop(ia,3,np,ivf,4,24)

```

```
write(14,*) "a21*a21"
```

```

t7=0.0d0
select case(opcio); case(1:6)
do ni=1,np
    tt3=0.0d0
    do l=1,nmn
        if (dabs(qnr(l,ia(3,ni))) <= 1.0d-06) cycle
        tt2=0.0d0
        do m=1,nmn
            if (dabs(a21(l,m,ia(1,ni))) <= 1.0d-06) cycle
            tt1=0.0d0
            do n=1,nmn
                tt1=tt1+a21(m,n,ia(2,ni))*qnz(n,ia(4,ni))
            end do
            tt2=tt2+tt1*a21(l,m,ia(1,ni))/a20(m)
        end do
        cc=tt2*qnz(l,ia(3,ni))
        tt3=tt3+cc
        if ((dabs(cc) >= 1.0d-4) .and. par .and. escriu) then
            if (.not. dia) cc=cc*2.0d0
            cc=cc*ivf(ni);write(14,*) l,cc
        end if
    end do
    t7=t7+tt3*ivf(ni)
end do
end select
ht7(i,j,k,ii)=t7

```

```

gnr(i,j,k,ii)=t1+t2+t3+t4+t5+t6+t7+t8+t9+t10
gnvbishop(i,j,k,ii)=t2+t8+t10
do ni=1,np
    gnr(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))=gnr(i,j,k,ii)
end do
gnvbishop(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))=gnvbishop(i,j,k,ii)
ht1(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))=ht1(i,j,k,ii)
ht2(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))=ht2(i,j,k,ii)
ht3(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))=ht3(i,j,k,ii)
ht4(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))=ht4(i,j,k,ii)
ht5(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))=ht5(i,j,k,ii)
ht6(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))=ht6(i,j,k,ii)

```



```

        ht7(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))=ht7(i,j,k,ii)
        ht8(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))=ht8(i,j,k,ii)
        ht9(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))=ht9(i,j,k,ii)
        ht10(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni),ia(4,ni))=ht10(i,j,k,ii)
    end do
    nc=nc+1
    write(*,'(A13,i4,A,i4,A)') '+ He calculat',nc,' de',nct,' en
gnr'
    end do
    end do
    end do
    end do
    call i_agnr(ht1,rt1,cc);    call i_agnr(ht2,rt2,cc);    call
i_agnr(ht3,rt3,cc)
    call i_agnr(ht4,rt4,cc);    call i_agnr(ht5,rt5,cc);    call
i_agnr(ht6,rt6,cc)
    call i_agnr(ht7,rt7,cc);    call i_agnr(ht8,rt8,cc);    call
i_agnr(ht9,rt9,cc)
    call i_agnr(ht10,rt10,cc)
    write(13,*)
    write(13,*) 'rt1= ',rt1; write(13,*) 'rt2= ',rt2
    write(13,*) 'rt3= ',rt3; write(13,*) 'rt4= ',rt4; write(13,*) 'rt5=
',rt5
    write(13,*) 'rt6= ',rt6; write(13,*) 'rt7= ',rt7; write(13,*) 'rt8=
',rt8
    write(13,*) 'rt9= ',rt9; write(13,*) 'rt10= ',rt10
!
    write(13,*) 'ht1xxxx= ',ht1(1,1,1,1); write(13,*) 'ht2xxxx=
',ht2(1,1,1,1)
    write(13,*) 'ht3xxxx= ',ht3(1,1,1,1); write(13,*) 'ht4xxxx=
',ht4(1,1,1,1)
    write(13,*) 'ht5xxxx= ',ht5(1,1,1,1); write(13,*) 'ht6xxxx=
',ht6(1,1,1,1)
    write(13,*) 'ht7xxxx= ',ht7(1,1,1,1); write(13,*) 'ht8xxxx=
',ht8(1,1,1,1)
    write(13,*) 'ht9xxxx= ',ht9(1,1,1,1); write(13,*) 'ht10xxxx=
',ht10(1,1,1,1)
!
    write(13,*) 'ht1yyyy= ',ht1(2,2,2,2); write(13,*) 'ht2yyyy=
',ht2(2,2,2,2)
    write(13,*) 'ht3yyyy= ',ht3(2,2,2,2); write(13,*) 'ht4yyyy=
',ht4(2,2,2,2)
    write(13,*) 'ht5yyyy= ',ht5(2,2,2,2); write(13,*) 'ht6yyyy=
',ht6(2,2,2,2)
    write(13,*) 'ht7yyyy= ',ht7(2,2,2,2); write(13,*) 'ht8yyyy=
',ht8(2,2,2,2)
    write(13,*) 'ht9yyyy= ',ht9(2,2,2,2); write(13,*) 'ht10yyyy=
',ht10(2,2,2,2)
!
    write(13,*) 'ht1zzzz= ',ht1(3,3,3,3); write(13,*) 'ht2zzzz=
',ht2(3,3,3,3)
    write(13,*) 'ht3zzzz= ',ht3(3,3,3,3); write(13,*) 'ht4zzzz=
',ht4(3,3,3,3)
    write(13,*) 'ht5zzzz= ',ht5(3,3,3,3); write(13,*) 'ht6zzzz=
',ht6(3,3,3,3)
    write(13,*) 'ht7zzzz= ',ht7(3,3,3,3); write(13,*) 'ht8zzzz=
',ht8(3,3,3,3)
    write(13,*) 'ht9zzzz= ',ht9(3,3,3,3); write(13,*) 'ht10zzzz=
',ht10(3,3,3,3)

```

```

',ht10(3,3,3,3)
!
return
end

! ----- Last change: JML 4 Feb 98 10:44 am -----
! -----
subroutine creuades(cte,iil,ifi)
! -----
use normalder
use cartesiander
use pointerder
use propelec
use numeric
use variables
!
    IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
!
    dimension belp(3,3,3),beln(3,3,3),aelp(3,3),aeln(3,3)
    dimension cm(3),eixiner(3,3) !es fan servir de vectors de scratch
!
    intent (in) cte,iil
!
    ncoord: do l=2,ifi
    ncoord2: do ll=1,l-1
!
! lectura del punt+step i canvi de base
!
    read(iil,*)
    call llegirmd(cm,eixiner,belp,a1lcp,a2lcp,a20cp,iil)
    call ponderarmd(a1lcp,a2lcp,a20cp)
    if (mnormal) then
        do i=1,3
            call canvibase1d(a1lcp(:,i),a1p(:,i),cnor,nmax,nmn)
        end do
        do i=1,3
            do j=1,i
                call canvibase1d(a2lcp(1,i,j),a2p(1,i,j),cnor,nmax,nmn)
                call idemvec(a2p(1,i,j),a2p(1,j,i),nmn)
            end do
        end do
        call canvibase2d(a20cp,a20p,cnor,nmax,nmn)
    end if
!
! lectura del punt-step i canvi de base
!
    read(iil,*)
    call llegirmd(cm,eixiner,beln,a1lcn,a2lcn,a20cn,iil)
    call ponderarmd(a1lcn,a2lcn,a20cn)
    if (mnormal) then
        do i=1,3
            call canvibase1d(a1lcn(:,i),a1n(:,i),cnor,nmax,nmn)
        end do
        do i=1,3
            do j=1,i
                call canvibase1d(a2lcn(1,i,j),a2n(1,i,j),cnor,nmax,nmn)
                call idemvec(a2n(1,i,j),a2n(1,j,i),nmn)
            end do
        end do
    end if

```

```

end do
call canvibase2d(a20cn,a20n,cnor,nmax,nm)
end if
!
! calcul de segones derivades de fora de la diagonal de a11
do i=1,3
do m=1,ifi
if(l==m .or. ll==m) cycle
p31(1,11,m,i)=sdder(p11p(m,i),p11n(m,i),p11(m,i),cte)
p31(1,11,m,i)=(p31(1,11,m,i)-p31(1,1,m,i)-p31(11,11,m,i))/2.0d0
p31(11,1,m,i)=p31(1,11,m,i) !comprovat que tots els casos inclosos
end do
end do
!
! calcul de segones derivades de fora de la diagonal de a02
if (mp2) then
do i=1,3
do j=1,i
p22(1,11,i,j)=sdder(ae1p(i,j),ae1n(i,j),ae1(i,j),cte)
p22(1,11,i,j)=(p22(1,11,i,j)-p22(1,1,i,j)-p22(11,11,i,j))/2.0d0
p22(11,1,i,j)=p22(1,11,i,j) !comprovat que tots els casos inclosos
p22(11,1,j,i)=p22(1,11,i,j); p22(1,11,j,i)=p22(1,11,i,j)
end do
end do
!
! calcul de segones derivades de fora de la diagonal de a12
else
do i=1,3
do j=1,i
do m=1,ifi
if(l==m .or. ll==m) cycle
p32(1,11,m,i,j)=sdder(p12p(m,i,j),p12n(m,i,j),p12(m,i,j),cte)
p32(1,11,m,i,j)=(p32(1,11,m,i,j)-p32(1,1,m,i,j)-
p32(11,11,m,i,j))/2.0d0
p32(11,1,m,i,j)=p32(1,11,m,i,j) !comprovat que tots els casos
inclosos
p32(11,1,m,j,i)=p32(1,11,m,i,j); p32(1,11,m,j,i)=p32(1,11,m,i,j)
end do
end do
end do
end if
!
! calcul de segones derivades diagonals de a20
do m=1,ifi
do n=1,ifi
if(l==m .or. ll==m .or. n==m) cycle
p40(1,11,m,n)=sdder(p20p(m,n),p20n(m,n),p20(m,n),cte)
p40(1,11,m,n)=(p40(1,11,m,n)-p40(1,1,m,n)-p40(11,11,m,n))/2.0d0
p40(11,1,m,n)=p40(1,11,m,n) !comprovat tots els casos
end do
end do
!
! calcul de segones derivades diagonals de bel

```

```

if (.not. mp2) then
do i=1,3
do j=1,i
do k=1,j
p23(1,11,i,j,k)=sdder(belp(i,j,k),beln(i,j,k),bel(i,j,k),cte)
p23(1,11,i,j,k)=(p23(1,11,i,j,k)-p23(1,1,i,j,k)-
p23(11,11,i,j,k))/2.0d0
p23(1,11,i,k,j)=p23(1,11,i,j,k); p23(1,11,j,i,k)=p23(1,11,i,j,k)
p23(1,11,j,k,i)=p23(1,11,i,j,k); p23(1,11,k,i,j)=p23(1,11,i,j,k)
p23(1,11,k,j,i)=p23(1,11,i,j,k)
p23(11,1,i,k,j)=p23(1,11,i,j,k); p23(11,1,j,i,k)=p23(1,11,i,j,k)
p23(11,1,j,k,i)=p23(1,11,i,j,k); p23(11,1,k,i,j)=p23(1,11,i,j,k)
p23(11,1,k,j,i)=p23(1,11,i,j,k)
end do
end do
end do
end if
!
end do ncoord2
end do ncoord
!
return
end
!
! Last change: JML 7 Apr 98 7:23 pm
!-----
subroutine llegirmd(elm,ae1,be1,a11,a12,a20,ii)
!-----
use variables
use cartesiander
!
! subrotina que llegeix el totxo de dades del moment
! dipolar i les seves derivades en cartesianes del qfi.
! Les dades referides al moment dipolar estan a
! tres columnes mx,my i mz respectivament.
! Les dades referides a la alfa estan ordendes
! xx,yx,yy,zx,zy,zz.
! Les derivades de les alfas, primer totes
! les derivades respecte a x1, despres...
!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
dimension elm(3),ae1(3,3),be1(3,3,3)
dimension a11(nmax,3),a12(nmax,3,3),a20(nmax,nmax)
!
intent (in) ii
intent (out) elm,ae1,be1,a11,a12
!
call s_locate(1,'Cartesian Force Constants ') ; call
read2ds(a20,scr,nmax,ntri)
!dipole moment
read(ii,*)
read(ii,*,err=1) (elm(i), i=1,3)
!dipole deriv
read(ii,*)
nfi=nmax*3
read(ii,*,err=3) (scr(i), i=1,nfi)
kk=1
do l=1,nmax ; do i=1,3

```

```

    all(1,i)=scr(kk); kk=kk+1
end do ; END do
! polariza
read(ii,*)
read(ii,*,err=5) (scr(i), i=1,6)
kk=1
do i=1,3 ; do j=1,i
    ael(i,j)=scr(kk) ; ael(j,i)=ael(i,j) ; kk=kk+1
end do ; end do
! polar deriv
read(ii,*)
nfi=nmax*6
read(ii,*,err=9) (scr(i), i=1,nfi)
kk=1
do l=1,nmax ; do i=1,3 ; do j=1,i
    al2(l,i,j)=scr(kk) ; al2(l,j,i)=al2(l,i,j) ; kk=kk+1
end DO ; end DO
! hiperpolar
read(ii,*)
read(ii,*,err=11) (scr(i), i=1,10)
kk=1
do i=1,3 ; do j=1,i ; do k=1,j
    bel(i,j,k)=scr(kk)
    bel(i,k,j)=bel(i,j,k); bel(j,i,k)=bel(i,j,k); bel(j,k,i)=bel(i,j,k)
    bel(k,i,j)=bel(i,j,k); bel(k,j,i)=bel(i,j,k); kk=kk+1
end DO ; end DO ; end DO
return
!
111 forma (16x,3015.8)
1 write(*,*) 'No puc llegir el moment dipolar'
stop
11 write(*,*) 'No puc llegir les hiperpolaritzabilitats'
stop
9 write(*,*) 'No puc llegir les polarderiv'
stop
5 write(*,*) 'No puc llegir les polaritzabilitats'
stop
3 write(*,*) 'No puc llegir les dipolederiv'
stop
end
!-----
subroutine readvariable1(comentari,ii1,ii2)
!-----
use variables
!
implicit double precision(a-h,o-z)
!
logical d6
character nivell*20,comentari*80, me*1
!
intent (in, ii1,ii2)
!
    read(ii1,'(a80)') comentari
!
scf=.false. ; mp2=.false. ; d6=.false. ; minim=.false. ; tipus=.false.
iun=index(comentari,'6d')
if (iun /= 0) d6=.true.
iun=index(comentari,'hf')

```

```

if (iun /= 0) then
    scf=.true.
    goto 3
end if
iun=index(comentari,'mp2')
if (iun /= 0) then
    mp2=.true.
    goto 3
end if
iun=index(comentari,'svwn')
if (iun /= 0) then
    goto 3
end if
iun=index(comentari,'blyp')
if (iun /= 0) then
    goto 3
end if
iun=index(comentari,'bp86')
if (iun /= 0) then
    goto 3
end if
iun=index(comentari,'qcisd')
if (iun /= 0) then
    mp2=.true.
    goto 3
end if
if (iun == 0) then
    write(*,*) 'No he trobat el metode'
    stop
end if
!
3 continue
idos=index(comentari(iun:80),' ')
itres=iun+idos+1
idos=index(comentari(itres:80),' ')
itres=itres+idos-1
nivell=comentari(iun:itres)
!
write(ii2,*)
if (d6) then
    write(ii2,*) 'nivell de calcul: ',nivell,' 6d'
else
    write(ii2,*) 'nivell de calcul: ',nivell
end if
write(ii2,*)

write(*,Advance='no',fmt='(A)') ' Opcio cartesianes o modus normals
c/m ? '
112 read(*,*) me; write(*,*) me
if (me == 'c') then
1 mnormal=.false.; else; mnormal=.true.
end if
if (me /= 'c'.and. me /= 'm') then
    write(*,*) ' c/m collons!!!'; goto 112
end if

write(*,*) ' Quin mstode vols? a/b/c/d/e/f/g/h'
write(*,*) ' a = calcul de totes les quartes sense opcio zero'

```

```

write(*,*) ' b = calcul de totes les quartes'
write(*,*) ' c = calcul de les quartes diagonals'
write(*,*) ' d = calcul sota la primera aproximacio anharmonica'
write(*,*) ' e = cubic + a13'
write(*,*) ' f = nomes calcul de les terceres'
write(*,*) ' g = freq'
write(*,*) ' h = diagonal minim'
write(*,*) ' i = diagonal minim fitxer petit'
write(*,*)
111 read(*,*) me
if (me == 'a') then
  opcio=1
end if
if (me == 'b') then
  opcio=2
end if
if (me == 'c') then
  opcio=3
end if
if (me == 'd') then
  opcio=4
end if
if (me == 'e') then
  opcio=5
end if
if (me == 'f') then
  opcio=6
end if
if (me == 'g') then
  opcio=7
end if
if (me == 'h') then
  opcio=3
  minim=.true.
end if
if (me == 'i') then
  opcio=3
  minim=.true.
  tipus=.true.
end if
if (me /= 'a'.and. me /= 'b'.and. me /= 'c'.and. me /= 'd' &
  .and. me/= 'e'.and. me/= 'f'.and. me/= 'g'.and. me/= 'h' &
  .and. me/= 'i') then
  write(*,*) ' a/b/c/d/e/f/g/h/i collons!!!'
  goto 111
end if
!
return
end
!-----
subroutine writekeyw(comentari,i11,i12)
!
!   escriptura de keywords
!
USE variables
!
implicit double precision(a-h,o-z)
!

```

```

character comentari*80
!
! intent (in) i11,i12
!
!   lectura i escriptura de les coordenades cartesines
!
call s_locate(1,'Number of atoms '); BACKSPACE 1; read(i11,'(45x,i17)')
natom
nmax=natom*3 ; allocate (catm(nmax),nz(natom))
call s_locate(1,'Atomic numbers '); read(i11,*) (nz(i), i=1,natom)
call s_locate(1,'Current cartesian coordinates '); read(i11,*)
(catm(i), i=1,nmax)
!
write (i12,*) 'Coordenades en u.a.'
DO i=1,natom
  write (i12,'(5x,i4,3d18.8)') nz(i),(catm(j)), j=3*(i-1)+1,3*i)
end do
!
return
end
!-----
subroutine assignmass(nz,scr,xm,natom,nmax)
!-----
!
implicit double precision(a-h,o-z)
DIMENSION scr(natom),nz(natom),xm(nmax)
!
where (nz==1) scr=1.007825035
where (nz==6) scr=12.0000
where (nz==7) scr=14.003241982
where (nz==8) scr=15.99491463
where (nz==9) scr=18.99840322
where (nz==14) scr=27.9769271
where (nz==15) scr=30.9737620
where (nz==16) scr=31.97207070
where (nz==17) scr=34.968852721
where (nz==2001) scr=2.01410
where (nz==2001) nz=1
where (nz==3001) scr=3.01605
where (nz==3001) nz=1
where (nz==18008) scr=17.99916
where (nz==18008) nz=8
!
i=MINVAL(scr)
if (i <= 0) THEN; WRITE(*,*) 'massa no definida';stop ; end if
do i=1,natom; do j=3*(i-1)+1,3*i
  xm(j)=scr(i)
end DO; end do
return
!
end
!-----
double precision function fder(fn,bn,sn)
!-----
!
implicit double precision(a-h,o-z)
!
! calcul de la primera derivada dels puns fn i bn seperats per sn de 0
!

```

```

fder=(fn-bn)/(2.0d0*sn)
end
-----
subroutine escriure2d(a,ii,ndim)
-----
!
! definició de variables
!
! n      la dimensio de la matriu
! ii     ,s el numero del fitxer ouput
! a      ,s la matriu a escriure
!
! IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
! dimension a(ndim,ndim)
! integer r
!
! intent (in) ii,ndim
!
! escritura de la matriu per rectangles
!
! valmax=maxval(a)
! valmin=minval(a)
! valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
! valmax=valmax*1.d-5
!
! do i=1,ndim
!   do j=1,ndim
!     if (valmax .gt. dabs(a(i,j))) a(i,j)=0.0d0
!     if (1.0d-10 .gt. dabs(a(i,j))) a(i,j)=0.0d0
!   end do
! end do
!
! nr=(ndim-1)/5
! do r=0,nr
!   do i=(r*5+1),ndim
!     if (i .gt. (5*(r+1))) then
!       maxim=5*(r+1)
!     else
!       maxim=i
!     end if
!     write(ii,100) (a(i,j), j=5*r+1,maxim )
!   end do
!   write(ii,*)
! end do
!
! 100 format(5(1x,D14.7))
! return
! end
!
! -----
! subroutine escriure1d(a,ii,ndim)
! -----
!
! a      vector
! ii     n  del fitxer ouput
! ndim   dimensió
!
! implicit double precision(a-h,o-z)
! dimension a(ndim)

```

```

!
! intent (in) ii,ndim
!
! valmax=maxval(a)
! valmin=minval(a)
! valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
! valmax=valmax*1.d-5
!
! write(ii,*)
! do i=1,ndim
!   if (valmax .gt. dabs(a(i))) a(i)=0.0d0
!   if (1.0d-10 .gt. dabs(a(i))) a(i)=0.0d0
!   write(ii,111) a(i)
! end do
!
! 111 format(d14.7)
! return
! end
!
! -----
! subroutine read2ds(a,scr,nmax,ntri)
! -----
!
! Definir variables
!
! IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
! dimension a(nmax,nmax),scr(ntri)
!
! intent (in) nmax
! intent (out) a
!
! llegir una matriu simetrica nmax x nmax de .fchk
!
! ntri=(nmax*nmax+nmax)/2
! READ(1,*) (scr(i), i=1,ntri)
! K=1
! do i=1,nmax; do j=1,i
!   a(i,j)=scr(k); a(j,i)=a(i,j); k=k+1
! end do; end do
! return
! end
!
! -----
! subroutine escriure3d(a,ii,ndim)
! -----
!
! a es la hipermatriu
! n es la dimensio
!
! IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
! dimension a(ndim,ndim,ndim)
! integer r
!
! intent (in) ii,ndim
!
! escritura de la matriu per rectangles
!
! valmax=maxval(a)
! valmin=minval(a)
! valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
! valmax=valmax*1.d-5

```



```

do i=1,ndim
do j=1,ndim
do k=1,ndim
if (valmax .gt. dabs(a(i,j,k))) a(i,j,k)=0.0d0
if (1.0d-10 .gt. dabs(a(i,j,k))) a(i,j,k)=0.0d0
end do
end do
end do

do k=1,ndim
nr=(k-1)/5
write(ii,*) 'bloc ',k
do r=0,nr
write(ii,*)
do i=(r*5+1),k
if (i .gt. (5*(r+1))) then
maxim=5*(r+1)
else
maxim=i
end if
write(ii,100) (a(i,j,k), j=5*r+1,maxim)
end do
write(ii,*)
end do
end do
100 format(5(1x,D14.7))
return
end

```

```
-----
subroutine perturnew(ib,ia,nnp,nop,nmax)
-----
```

```

Aquesta subrutina calcula totes les permutacions
i permutacions-combinacions d'un vector de 2,3 o 4 unitats

```

```

ib vector original
ia matriu de permutacions
nop dimensio dels vectors
nmax n de vectors
nnp nombre de unitats del vector sotmeses a permutacions

```

```

implicit double precision(a-h,o-z)
dimension ib(nop),ia(nop,nmax)
intent (in) nop,nmax,ib,nnp
intent (out) ia

```

```

nc=1
if (nnp /= 11) then
first: do i=1,nop
second: do j=1,nop
if (i == j) cycle
if (nop == 2) then
ia(1,nc)=ib(i)
ia(2,nc)=ib(j)
nc=nc+1
end if
third: do k=1,nop

```

```

if (nop < 3) exit
if (k == j .or. k == i) cycle
if (nop == 3) then
ia(1,nc)=ib(i)
ia(2,nc)=ib(j)
ia(3,nc)=ib(k)
nc=nc+1
if (nnp == 1) exit second
end if
fourth: do l=1,nop
if (nop < 4) exit
if (l == k .or. l == j .or. l == i) cycle
ia(1,nc)=ib(i)
ia(2,nc)=ib(j)
ia(3,nc)=ib(k)
ia(4,nc)=ib(l)
nc=nc+1
if (nnp == 1) exit second
if (nnp == 2) exit third
end do fourth
end do third
end do second
end do first
else
firstb: do i=1,4
secondb: do j=i,4
if (i == j) cycle
thirdb: do k=1,4
if (k == j .or. k == i) cycle
fourthb: do l=k,4
if (l == k .or. l == j .or. l == i) cycle
ia(1,nc)=ib(i)
ia(2,nc)=ib(j)
ia(3,nc)=ib(k)
ia(4,nc)=ib(l)
nc=nc+1
end do fourthb
end do thirdb
end do secondb
end do firstb
end if
nc=nc-1
if (nc /= nmax) then
write(*,*) 'hi ha errors en la generaci6 de newpertorbacions'
write(*,*) 'ia'
write(*,*) ia
write(*,*) 'ib'
write(*,*) ib
write(*,*) 'nc= ',nc,'nmax= ',nmax
end if
return
end

```

```
-----
subroutine perturop(ia,nnp,np,ivf,nop,nmax)
-----
```

```

Aquesta subrutina elimina les permutacions que
s6n iguals i les te en compte amb el factor multiplicatiu ivf

```

```

!
! ia matriu de permutacions
! nop dimensio dels vectors
! nmax n de vectors inicials
! np n de permutacions finals
! ivf vector dels factor multiplicatius
! nnp nombre de unitats del vector sotmeses a permutacions
!
! implicit double precision(a-h,o-z)
! logical iguais,diferents
! dimension ia(nop,nmax),ivf(nmax)
! intent (in) nop,nmax,ia,nnp
! intent (out) np,ivf
!
! ivf=1
! np=1
! do i=2,nmax
!   call idemvecenter(ia(1,i),ia(1,np+1),nop)
!   diferents=.true.
!   do j=1,np
!     iguais=.true.
!     do k=1,nnp
!       if (ia(k,np+1) /= ia(k,j)) then
!         iguais=.false.
!         exit
!       end if
!     end do
!     if (iguais) then
!       ivf(j)=ivf(j)+1
!       diferents=.false.
!       exit
!     end if
!   end do
!   if (diferents) np=np+1
! end do
! return
! end
!
!-----
! double precision function sdder(fn,bn,zn,sn)
!-----
! implicit double precision(a-h,o-z)
! calcul de la segona derivada dels puns fn, bn i zn seperats per sn
! sdder=(fn-2.0d0*zn+bn)/(sn*sn)
! end
!
!-----
! subroutine idemvecenter(ia,ib,ndim)
!-----
!
! implicit double precision(a-h,o-z)
! dimension ia(ndim),ib(ndim)
!
! intent (in) ia
! intent (out) ib
!
! ib=ia
!

```

```

return
end
!-----
! Subroutine TRVect(C,CMCoor,RotEig,NTrRo,Vect,Nat3,lin,xm)
!-----
!
! Implicit Double precision(A-H,O-Z)
!
! Generate the vectors corresponding to translations and
! infinitesimal rotations given the coordinates, center
! of mass, and eigenvectors of the inertia tensor for a molecule.
! NTrRo is set to 5 or 6, depending on how many such vector there
! are. Lin is .true. if the molecule is lineal and .false. if
! the molecule is non-linear.
!
! Dimension C(nat3), CMCoor(3), RotEig(3,3),Vect(nat3,6),xm(nat3)
! Logical lin
! Save One, Cutoff
! Data One/1.0d0/, Cutoff/1.d-12/
!
! intent (in) c,cmcoor,roteig,nat3
! intent (out) Ntrro,vect,lin
!
! vect=0.0d0
! Do I = 1,nat3,3
!   SqrtMI = Sqrt(xm(I))
!   CX = C(I) - CMCoor(1)
!   CY = C(I+1) - CMCoor(2)
!   CZ = C(I+2) - CMCoor(3)
!   CXP = CX*RotEig(1,1) + CY*RotEig(1,2) + CZ*RotEig(1,3)
!   CYP = CX*RotEig(2,1) + CY*RotEig(2,2) + CZ*RotEig(2,3)
!   CZP = CX*RotEig(3,1) + CY*RotEig(3,2) + CZ*RotEig(3,3)
!   Vect(I,1) = SqrtMI
!   Vect(I+1,2) = SqrtMI
!   Vect(I+2,3) = SqrtMI
!   Vect(I,4) = (CYP*RotEig(3,1)-CZP*RotEig(2,1))*SqrtMI
!   Vect(I+1,4) = (CYP*RotEig(3,2)-CZP*RotEig(2,2))*SqrtMI
!   Vect(I+2,4) = (CYP*RotEig(3,3)-CZP*RotEig(2,3))*SqrtMI
!   Vect(I,5) = (CZP*RotEig(1,1)-CXP*RotEig(3,1))*SqrtMI
!   Vect(I+1,5) = (CZP*RotEig(1,2)-CXP*RotEig(3,2))*SqrtMI
!   Vect(I+2,5) = (CZP*RotEig(1,3)-CXP*RotEig(3,3))*SqrtMI
!   Vect(I,6) = (CXP*RotEig(2,1)-CYP*RotEig(1,1))*SqrtMI
!   Vect(I+1,6) = (CXP*RotEig(2,2)-CYP*RotEig(1,2))*SqrtMI
!   Vect(I+2,6) = (CXP*RotEig(2,3)-CYP*RotEig(1,3))*SqrtMI
! end do
!
! NTrRo = 6
! I = 1
! 110 If(I.gt.NTrRo) goto 120
!   call proescvec(Vect(1,I),Vect(1,I),x,Nat3)
!   If(X.lt.Cutoff) NTrRo = NTrRo - 1
!   If(X.lt.Cutoff) Call idemvec(Vect(1,NTrRo+1),Vect(1,I),nat3)
!   If(X.lt.Cutoff) goto 110
!   X = dsqrt(X)
!   Call deraln(Vect(1,I),x,nat3)
!   I = I + 1
!   Goto 110
!

```

```

120 If(NTrRo == 6) then ; lin=.false.
    else IF( NTrro == 5) then ; lin=.true.
    else if(NTrRo.ne.5.and.NTrRo.ne.6) then
        write(*,*) 'La molecula t, ',ntrro
        stop
    endif
Return
End
-----
SUBROUTINE SHMDT(A,SCR,COMP,norb1,nbasis)
-----
IMPLICIT Double precision(A-H,O-Z)

SCHMIDT ORTHOGONALIZE THE NORB VECTORS IN A. IF COMP IS
.TRUE., A IS COMPLETED TO THE FULL MATRIX.
SCR MUST BE DIMENSIONED NBASIS.

DIMENSION A(nbasis,nbasis), SCR(NBASIS)
LOGICAL COMP
Save One, RMIN1
DATA One/1.0D0/, RMIN1/1.D-1/

NOW ORTHOGONALIZE, ADDING EIGENVECTORS OF S AS NEEDED.

NOUT = 0
Rmin = Rmin1
Norb = NORB1
1 LIM = NORB
IF(COMP) LIM = NORB + NBASIS
DO IORB = 1, LIM
    IF(NOUT.GE.NBASIS) GOTO 50
    IF(IORB.LE.NORB) Call idemvec(A(1,IORB),A(1,NOUT+1),nbasis)
    IF(IORB.GT.NORB) Call clearvec(A(1,NOUT+1),nbasis)
    IF(IORB.GT.NORB) A(IORB-NORB,NOUT+1) = One
    IF(NOUT.LE.0) GOTO 30
    DO JORB = 1, NOUT
        call proescvec(A(1,JORB),A(1,NOUT+1),scr(jorb),nbasis)
    End do
    DO JORB = 1, NOUT
        do i=1,nbasis
            a(i,nout+1)=a(i,nout+1)-(a(i,jorb)*scr(jorb))
        end do
    end do
30 call proescvec(a(1,nout+1),a(1,nout+1),sprod,nbasis)
R = DSQRT(SPROD)
IF(R.GE.RMIN) then
    NOUT = NOUT + 1
    Call deraln(A(1,NOUT),R,nbasis)
    else if(.not. comp) then
        if(r < 1.0d-3) then
            write(*,*) 'The initial vector ',nout, &
                ' is a linear combination of the others'
            stop
        end if
        Nout=Nout+1
        Call deraln(A(1,NOUT),R,nbasis)
    end if
END DO

```

```

RMin = RMin / 10.0d0
Norb = NOUT
If(Comp.and.NOrb.lt.NBasis) goto 1
50 Return
END
-----
subroutine clearvec(a,ndim)
-----
implicit double precision(a-h,o-z)
dimension a(ndim)

intent (out) a

a=0.0d0

return
end
-----
subroutine proescvec(vec1,vec2,ps,ndim)
-----
producte escalar vec1*vec2

implicit double precision(a-h,o-z)
dimension vec1(ndim),vec2(ndim)

intent (in) ndim,vec1,vec2
intent (inout) ps

ps=0.0d0
do i=1,ndim
    ps=ps+vec1(i)*vec2(i)
end do

return
end
-----
Subroutine NorCor(Orthog,VV,VecOut,TrialV,xm,xmn,Nvib,Nat3)
-----
Implicit Double precision(A-H,O-Z)

Transform normal coordinates from Nvib,Nvib to cartesian
coordinates. Simultaneously, form the normal coordinate
dipole and polarizability derivatives from the !artesian ones.
I calcul de la massa reduida.

Nat3 ... 3*NAtoms, for dimensioning.
Nvib ... Number of vibrational modes.
Orthog ... (Nat3,Nvib) array giving transformation from
coordinates used to mass-weighted cartesian.
VV ... Normal modes in the coordinates used in diagonalization.
VecOut ... Output normalized normal modes in cartesian
coordinates. (Nat3,Nvib).
TrialV ... Nat3 scratch array.
xm ... Masses dels atoms (Nat3)
xmn ... Masses dels modus normals (Nvib)

```

```

! Dimension Orthog(Nat3,Nvib),VW(Nvib,Nvib),VecOut(Nat3,Nvib) &
,TrialV(Nat3),xm(nat3),xmn(nvib)
Save Zero
Data Zero/0.0d0/

!
Do 30 I = 1, NVib
  Do 20 K1 = 1, NAT3
    X = Zero
    Do 10 J = 1, NVib
      X = X + Orthog(K1,J)*VW(J,I)
10     xmas=x/dsqrt(xm(k1))
      vecout(k1,i) = x
25     TrialV(K1) = Xmas
    call proescvec(trialv,trialv,xmn(i),nat3)
30     xmn(i)=1.0d0/xmn(i)
  Continue

Return
End

```

```
-----
Subroutine Inereix(C,AtMass,COM,Eixiner,T,scr1,scr2,nat3)
-----
```

```
Implicit double precision(A-H,O-Z)
```

```
Compute the principal eixos of inertia.
```

```

C      Coordenades dels atoms
atmass masses atomiques
COM    Centre de masses
Eixiner Eixos d'inercia
T      Matriu d'inercia
scr(n) vectors d'escratch

```

```

Dimension
C(Nat3),AtMass(Nat3),COM(3),T(3,3),eixiner(3,3),scr1(6),scr2(3)
Save Zero
Data Zero/0.0d0/

```

```
Compute the position of the center of mass and translate
it to the origin.
```

```

intent (in) C,atmass,nat3
intent (out) com,eixiner,t,scr1,scr2
COM(1) = Zero
COM(2) = Zero
COM(3) = Zero
Totwt = Zero
Do IAt = 1,Nat3,3
  Wt = AtMass(IAt)
  Totwt = Totwt + Wt
  COM(1) = COM(1) + Wt*C(IAt)
end do
Do IAt = 2,Nat3,3
  Wt = AtMass(IAt)
  COM(2) = COM(2) + Wt*C(IAt)
end do

```

```

Do IAt = 3,Nat3,3
  Wt = AtMass(IAt)
  COM(3) = COM(3) + Wt*C(IAt)
end do
COM(1) = COM(1) / Totwt
COM(2) = COM(2) / Totwt
COM(3) = COM(3) / Totwt

```

```
Compute the principal moments.
```

```

T = Zero
Do IAt = 1,Nat3,3
  Wt = AtMass(IAt)
  X = C(IAt) - COM(1)
  Y = C(IAt+1) - COM(2)
  Z = C(IAt+2) - COM(3)
  T(1,1) = T(1,1) + Wt * (Y*Y+Z*Z)
  T(2,2) = T(2,2) + Wt * (X*X+Z*Z)
  T(3,3) = T(3,3) + Wt * (X*X+Y*Y)
  T(2,1) = T(2,1) - Wt * X * Y
  T(3,1) = T(3,1) - Wt * X * Z
  T(3,2) = T(3,2) - Wt * Y * Z

```

```

end do
do i=2,3
  do j=1,(i-1)
    t(j,i)=t(i,j)
  end do
end do
Call JADIAG(T,scr1,Eixiner,scr2,.False.,3)
Return
End

```

```
-----
subroutine sumvec(a,b,ndim)
-----
```

```

a=a+b

implicit double precision(a-h,o-z)
dimension a(ndim),b(ndim)

do i=1,ndim
  a(i)=a(i)+b(i)
end do

return
end

```

```
-----
SUBROUTINE JADIAG(O,A,V,D,ordre,N)
-----
```

```

SYMMETRIC MATRIX DIAGONALIZATION BY JACOBI'S METHOD
Fortran-90

```

```

! O(N,N) MATRIX TO BE DIAGONALIZED
! A(NN) Vector d'scratch
! V(N,N) EIGENVECTOR MATRIX
! D(N) EIGENVALUE MATRIX
! N MATRIX DIMENSION
! ordre .true. vectors i valors propis ordenat

```

```

! ----- .false. no s'ordedenen -----
!
implicit double precision(A-H,O-Z)
integer p,q
logical ordre
!
parameter (zero=0.0d0,one=1.0d0)
parameter (half=.50d0,potwo=.20d0)
!
intent (in) O,n ; intent (out) V,D
!
dimension O(n,n),V(n,n),D(n),A((n**2+n)/2),Z(n)
!
IF (N.LE.0) STOP ' Bad dimension in JADIAG'
!
Trobar el valor de filtre adient
!
valmax=maxval(O)
valmin=minval(O)
filtre=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
filtre=filtre/1.0d9
!
Transfers matrix
!
inn=0
do i=1,n
  do j=1,i
    inn=inn+1
    A(inn)=O(i,j)
  end do
end do
!
N1=N-1
IPP=0
do P=1,N
  do Q=1,N
    V(P,Q)=ZERO
  end do
  V(P,P)=ONE
  IPP=IPP+P
  D(P)=A(IPP)
  Z(P)=ZERO
end do
!
if (N.eq.1) RETURN
i=0
sm=one
!
69 if (sm.gt.filtre.and.i.lt.100) then
i=i+1
!
CONVERGENCE CRITERION
!
ipp=0
SM=ZERO
DO P=2,N
  DO Q=1,P-1

```

```

  ipp=ipp+1
  SM=SM+ABS(A(IPQ))
end do
end do
TRESH=ZERO
IF (I.LT.4) TRESH=POTWO*SM/(N*N)
!
GET OFF-DIAGONAL ELEMENTS BELOW THRESHOLD
!
ipp=0
do P=1,N1
  iqq=ipp+p
  do Q=P+1,N
    IPQ=iqq+p
    G=100*ABS(A(IPQ))
    IF (I.gt.4 .and. (ABS(D(P))+G) <= ABS(D(P)) &
      .and. (ABS(D(Q))+G) <= ABS(D(Q))) then
      A(IPQ)=ZERO
    else
      IF (ABS(A(IPQ)).gt.TRESH) then
        H=D(Q)-D(P)
        IF ((ABS(H)+G).le.ABS(H)) then
!
GENERATE THE SHIFT FOR THE JACOBI ROTATION
!
          T=A(IPQ)/H
        else
          THETA=HALF*H/A(IPQ)
          T=ONE/(ABS(THETA)+SQRT(ONE+THETA*THETA))
          IF (THETA.LT.ZERO)T=-T
        end if
        C=ONE/SQRT(ONE+T*T)
        S=T*C
        TAU=S/(ONE+C)
        H=T*A(IPQ)
        Z(P)=Z(P)-H
        Z(Q)=Z(Q)+H
        D(P)=D(P)-H
        D(Q)=D(Q)+H
        A(IPQ)=ZERO
        jj=0
        do J=1,N
          if (j.ne.p) then
            if (j.lt.p) then
              jp=ipp+j
            else
              jp=jj+p
            endif
            if (j.ne.q) then
              if (j.lt.q) then
                jq=iqq+j
              else
                jq=jj+q
              endif
              G=A(JP)
              H=A(JQ)
              A(JP)=G-S*(H+G*TAU)
              A(JQ)=H+S*(G-H*TAU)

```



```

        endif
      endif
      jj=jj+j
!
! STORE ORTHOGONAL TRANSFORMATION IN EIGENVECTOR MATRIX
!
      G=V(J,P)
      H=V(J,Q)
      V(J,P)=G-S*(H+G*TAU)
      V(J,Q)=H+S*(G-H*TAU)
    end do
  endif
endif
  iqq=iqq+q
end do
  ipp=ipp+p
end do
!
! ADD INCREMENTS TO DIAGONAL ELEMENTS TO PRESERVE PRECISION
!
  IPP=0
  do P=1,N
    IPP=IPP+P
    D(P)=A(IPP)+Z(P)
    A(IPP)=D(P)
    Z(P)=ZERO
  end do
  go to 69
end if
!

```

! ORDER EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

```

if (ordre) then
  DO P=1,N
    DO Q=P,N
      if (D(Q).gt.D(P)) then
        G=D(P)
        D(P)=D(Q)
        D(Q)=G
        DO J=1,N
          j=V(j,p)
          V(j,p)=V(j,q)
          V(j,q)=G
        end do
      endif
    end do
  end do
end if
END

```

Last change: JML 3 Feb 98 4:31 pm

subroutine canvibase1d(u,f,o,ndim,nmn)

! ndim s la dimensi4 del vector input

```

! ndim s la dimensi4 del vector ouput
! u s el vector d'entrada
! o s la matriu canvi de base
! f es el vector de sortida
!
! dimensions de les variables
!
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
  dimension u(ndim), o(ndim,nmn), f(nmn)
!
  intent (in) u,o,ndim,nmn
  intent (out) f
!

```

```

f=0.0d0
  do l=1,nmn
    do i=1,ndim
      f(l)=u(i)*o(i,l)+f(l)
    end do
  end do
!
  return
end

```

subroutine canvibase2d(u,f,o,ndim,nmn)

```

! ndim es la dimensi4 de la matriu input
! nm es la dimensi4 de la matriu ouput
! u es la matriu d'entrada
! f es la matriu de sortida
! o es la matriu canvi de base
!
! dimensions de les variables
!
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
  dimension u(ndim,ndim), o(ndim,nmn), f(nmn,nmn)
!
  intent (in) u,o,ndim,nmn
  intent (out) f
!
  canvi de base de una hipermatriu
!

```

```

f=0.0d0
  do l=1,nmn
    do nh=1,l
      do i=1,ndim
        do j=1,ndim
          f(l,nh)=f(l,nh)+o(i,l)*u(i,j)*o(j,nh)
        end do
      end do
    end do
  end do
!

```

```

do i=1,nmn
  do j=1,i
    if (dabs(f(i,j)) <= 1.0d-10) then
      f(i,j)=0.0d0 ; cycle
    end if
    f(j,i)=f(i,j)
  end do
end do

```

```

end do
end do
!
return
end
!-----
subroutine canvibase3d(u,f,o,ndim,nmn)
!-----
ndim es la dimensió de la hipermatriu input
nmn es la dimensió de la hipermatriu ouput
u es la hipermatriu d'entrada
f es la hipermatriu de sortida
o es la matriu canvi de base

dimensions de les variables

IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
dimension u(ndim,ndim,ndim),o(ndim,nmn), f(nmn,nmn,nmn)

intent (in) u,o,ndim,nmn
intent (out) f

canvi de base de una hipermatriu

f=0.0d0
first: do l=1,nmn
second: do nh=1,l
third: do m=1,nh !
fourth: do i=1,ndim
if (dabs(o(i,l)) <= 1.0d-10) cycle
ti=0
fifth: do j=1,ndim
if (dabs(o(j,nh)) <= 1.0d-10) cycle
tj=0
sixth: do k=1,ndim
tj=tj+o(k,m)*u(i,j,k)
end do sixth
ti=ti+o(j,nh)*tj
end do fifth
f(l,nh,m)=f(l,nh,m)+o(i,l)*ti
end do fourth
end do third
end do second
end do first
!
do i=1,nmn
do j=1,i
do k=1,j
if (dabs(f(i,j,k)) <= 1.0d-10) then
f(i,j,k)=0.0d0 ; cycle
end if
f(i,k,j)=f(i,j,k)
f(j,i,k)=f(i,j,k)
f(j,k,i)=f(i,j,k)
f(k,i,j)=f(i,j,k)
f(k,j,i)=f(i,j,k)
end do
end do
end do

```

```

end do
return
end
!-----
subroutine canvibase4d(u,f,o,ndim,nmn)
!-----
ndim es la dimensió de la hipermatriu input
nmn es la dimensió de la hipermatriu ouput
u es la hipermatriu d'entrada
f es la hipermatriu de sortida
o es la matriu canvi de base

dimensions de les variables

IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
dimension u(ndim,ndim,ndim,ndim),o(ndim,nmn), f(nmn,nmn,nmn,nmn)
dimension ib(4),ia(4,24),ivf(24)

intent (in) u,o,ndim,nmn
intent (out) f

canvi de base de una hipermatriu

f=0.0d0
first: do l=1,nmn
second: do nh=1,l
third: do m=1,nh !
fourth: do ll=1,m !
fifth: do i=1,ndim
if (dabs(o(i,l)) <= 1.0d-10) cycle
ti=0
sixth: do j=1,ndim
if (dabs(o(j,nh)) <= 1.0d-10) cycle
tj=0
seventh: do k=1,ndim
if (dabs(o(k,m)) <= 1.0d-10) cycle
tk=0
eighth: do ii=1,ndim
tk=tk+o(ii,ll)*u(i,j,k,ii)
end do eighth
tj=tj+o(k,m)*tk
end do seventh
ti=ti+o(j,nh)*tj
end do sixth
f(l,nh,m,ll)=f(l,nh,m,ll)+o(i,l)*ti
end do fifth
end do fourth
end do third
end do second
end do first
!
do i=1,nmn
ib(1)=i
do j=1,i
ib(2)=j
do k=1,j
ib(3)=k

```

```

do ii=1,k
  ib(4)=ii
  if (dabs(f(i,j,k,ii)) <= 1.0d-10) then
    f(i,j,k,ii)=0.0d0 ; cycle
  end if
  call perturnew(ib,ia,3,4,24)
  call perturop(ia,3,np,ivf,4,24)
  do ip=1,np
    f(ia(1,ip),ia(2,ip),ia(3,ip),ia(4,ip))=f(i,j,k,ii)
  end do
end do
end do
end do
end do
!
  return
end
!-----
subroutine deraIn(a,x,ndim)
!-----
! divisió del vector a per el numero x
!
! implicit double precision(a-h,o-z)
! dimension a(ndim)
!
do i=1,ndim
  a(i)=a(i)/x
end do
return
end
!-----
subroutine idemvec(a,b,ndim)
!-----
! implicit double precision(a-h,o-z)
! dimension a(ndim),b(ndim)
!
! intent (in) a
! intent (out) b
!
b=a
!
return
end
!-----
subroutine deramn(bel)
!-----
! use variables
! use normalder
!
! implicit double precision(a-h,o-z)
!
! les derivades de a03 no es canvien de signe perquè gaussina dona el
! signe
! de beta malament
!
! dimension bel(3,3,3)
!
a20=a20/2.0d0; a11=a11/(-1.0d0)

```

```

select case(opcio); case(1:6); a30=a30/6.0d0; a21=a21/(-2.0d0); end
select
a12=a12/(-2.0d0)
select case(opcio); case(1:3); a40=a40/2.4d1; a31=a31/(-6.0d0); end
select
select case(opcio); case(1:4); a22=a22/(-4.0d0); end select
select case(opcio); case(1:5); a13=a13/6.0d0; end select
if (.not. mp2) then; select case(opcio); case(1:4); a23=a23/1.2d1; end
select; end if
! select case(opcio); case(1:3); a32=a32/(-1.2d1); end select
bel=bel/(-1.0d0)
!
return
end
!-----
subroutine calcqnr(nmn)
!-----
! use normalder
!
! C...lcul de qnr (a11/(2*a20))
!
! implicit double precision(a-h,o-z)
!
! intent (in) nmN
!
do i=1,3
  do l=1,nmn
    qnr(l,i)=a11(l,i)/(2.0d0*a20(l))
  end do
end do
!
do i=1,3
  do j=1,i
    do m=1,nmn
      qnr1(m,i,j)=a12(m,i,j)/(2.0d0*a20(m))
      qnr1(m,j,i)=qnr1(m,i,j)
    end do
  end do
end do
!
return
end
!-----
subroutine canr(a11,qnr,anr,nmn)
!-----
! C...lcul de la anr i anharmonica exacte
!
! implicit double precision(a-h,o-z)
! dimension qnr(nmn,3),a11(nmn,3),anr(3,3)
!
! intent (in) a11,qnr,nmn
! intent (out) anr
!
do i=1,3
  do j=1,i
    anr(i,j)=0.0d0
    do l=1,nmn
      anr(i,j)=anr(i,j)+a11(l,i)*qnr(l,j)
    end do
  end do
end do

```

```

        end do
        anr(j,i)=anr(i,j)
    end do
end do
!
return
end
-----
subroutine pan(elm,ael,bel,elmm,aelan,belpa,belpamu,belper)
-----
!
c...lcul de les propietats elSctriques elSctroniques anisotro.
!
implicit double precision(a-h,o-z)
dimension elm(3),ael(3,3),bel(3,3,3)
!
intent (in) elm,ael,bel
intent (out) elmm,aelan,belpa,belpamu,belper
!
aelan=0.0d0
do i=1,3
    aelan=aelan+ael(i,i)
end do
aelan=aelan/3.0d0
!
call z_bnr(bel,belpa)
!
call dimu(elm,elmm,bel,belpamu,belper)
return
end
-----
subroutine dimu(elm,elmm,bel,belpamu,belper)
-----
!
c...lcul de les propietats elSctriques elSctroniques anisotro.
!
implicit double precision(a-h,o-z)
dimension elm(3),bel(3,3,3)
!
intent (in) elm,bel
intent (out) belpamu,belper,elmm
!
elmm=0.0d0
do i=1,3
    elmm=elmm+elm(i)*elm(i)
end do
elmm=dsqrt(elmm)
!
belpamu=0.0d0
do i=1,3
    do j=1,3
        belpamu=belpamu+elm(i)*(bel(i,j,j)+bel(j,i,j)+bel(j,j,i))
        belper=belper+elm(i)*(3.0d0*bel(j,i,j)-bel(j,j,i))
    end do
end do
belpamu=belpamu/(5.0d0*elmm)
belper=(belper*3.0d0)/(1.0d1*elmm)
!
return
end

```

```

-----
subroutine z_bnr(bnr,bnrpa)
-----
!
implicit double precision(a-h,o-z)
!
dimension bnr(3,3,3)
!
bnrpa=0.0d0
do i=1,3
    bnrpa=bnrpa+bnr(3,i,i)+bnr(i,3,i)+bnr(i,i,3)
end do
bnrpa=bnrpa/5.0d0
return
end
-----
subroutine cbnr(elm,a12,a21,a30,qnr,bnr)
-----
!
use termes
use variables
!
c...lcul de Bnr anharmonica exacte
!
implicit double precision(a-h,o-z)
dimension a30(nmn,nmn,nmn),qnr(nmn,3),ib(3),ia(3,6),ivf(6)
dimension a12(nmn,3,3),a21(nmn,nmn,3),bnr(3,3,3),elm(3)
!
intent (in) a12,a21,a30,qnr,elm
intent (out) bnr
!
do i=1,3
    do j=1,i
        do k=1,j
            bnr(i,j,k)=0.0d0
        end do
    end do
!
    ib(1)=i; ib(2)=j; ib(3)=k
!
    t1=0.0d0
    call perturnew(ib,ia,1,3,3)
    call pertuop(ia,1,np,ivf,3,3)
    do l=1,nmn
        do ni=1,np
            t1=t1+ivf(ni)*qnr(l,ia(1,ni))*a12(l,ia(2,ni),ia(3,ni))
        end do
    end do
    hb1(i,j,k)=t1*2.0d0
!
    t2=0.0d0
    select case(opcio); case(1:6)
        do ni=1,np
            do l=1,nmn
                if (dabs(qnr(l,ia(3,ni))) <= 1.0d-10) cycle
                a1=0.0d0
                do m=1,nmn
                    a1=a1+ivf(ni)*a21(l,m,ia(1,ni))*qnr(m,ia(2,ni))
                end do
                t2=t2+a1*qnr(l,ia(3,ni))
            end do
        end do
    end do
end do

```

```

end select
hb2(i,j,k)=-t2*2.0d0
!
tt=0.0d0
select case(opcio); case(1:6)
if (i.eq.j .and. j.eq.k) then
do l=1,nmn
tt1=0.0d0
do m=1,l
ttm=0.0d0
do n=1,m
ttn=a30(l,m,n)*qnr(n,k)
if (l.gt.m .and. m.gt.n) then
ttn=ttn*6.0d0
else
if (l.gt.m .or. m.gt.n) ttn=ttn*3.0d0
end if
ttm=ttm+ttn
end do
tt1=tt1+ttm*qnr(m,j)
end do
tt=tt+tt1*qnr(l,i)
end do
else
do l=1,nmn
b=0.0d0
do m=1,nmn
a=0.0d0
do n=1,nmn
a=a+a30(l,m,n)*qnr(n,k)
end do
b=b+a*qnr(m,j)
end do
tt=tt+b*qnr(l,i)
end do
tt=tt*3.0d0
end select
hb3(i,j,k)=tt*2.0d0
!
bnr(i,j,k)=2.0d0*(t1-t2+tt)
call perturnew(ib,ia,2,3,6)
call pertuop(ia,2,np,ivf,3,6)
do ni=1,np
bnr(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni))=bnr(i,j,k)
hb1(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni))=hb1(i,j,k)
hb2(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni))=hb2(i,j,k)
hb3(ia(1,ni),ia(2,ni),ia(3,ni))=hb3(i,j,k)
end do
end do
end do
call dimu(elm,e1mm,hb1,rb1,cc); call dimu(elm,e1mm,hb2,rb2,cc)
call dimu(elm,e1mm,hb3,rb3,cc)
write(13,*)
write(13,*) 'rb1= ',rb1; write(13,*) 'rb2= ',rb2; write(13,*) 'rb3=
',rb3
write(13,*) 'hb1zzz= ',hb1(3,3,3); write(13,*) 'hb2zzz= ',hb2(3,3,3)

```

```

write(13,*) 'hb3zzz= ',hb3(3,3,3)
!
return
end
!-----
! subroutine escriure2db(a,ii,ndim,nmn)
!-----
! definició de variables
!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
dimension a(ndim,nmn)
integer r
!
intent (in) ii,ndim,nmn
!
escritura de la matriu per rectangles
!
valmax=maxval(a)
valmin=minval(a)
valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
valmax=valmax*1.d-5
!
do i=1,ndim
do j=1,nmn
if (valmax .gt. dabs(a(i,j))) a(i,j)=0.0d0
if (1.0d-10 .gt. dabs(a(i,j))) a(i,j)=0.0d0
end do
end do
nr=((nmn)-1)/5
do r=0,nr
if (nmn .gt. (5*(r+1))) then
maxim=5*(r+1)
else
maxim=nmn
end if
do i=1,ndim
write(ii,110) (a(i,j), j=5*r+1,maxim)
end do
write(ii,*)
end do
110 format(5(1x,D14.7))
return
end
!-----
! subroutine basenova
!-----
! use variables
! use cartesiander
! use normalder
!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
!
firstif: if ((first .and. mnormal) .or. &
(.not. first .and. .not. mnormal) .or. &
(first .and. opcio==5) .or. &
(first .and. opcio==6)) then
allocate(all(nmn,3))
do i=1,3

```



```

    call canvibase1d(a11c(1,i),a11(1,i),cnor,nmax,nmn)
end do
deallocate (a11c)
!
call canvibase2d(a20c,a200,cnor,nmax,nmn)
deallocate (a20c)
!
allocate(a12(nmn,3,3))
do i=1,3
  do j=1,i
    call canvibase1d(a12c(1,i,j),a12(1,i,j),cnor,nmax,nmn)
    call idemvec(a12(1,i,j),a12(1,j,i),nmn)
  end do
end do
deallocate (a12c)
!
end if firstif
!
secondif: if (first) then
select case(opcio) ;case(5,6)
  allocate (a30(nmn,nmn,nmn))
  call canvibase3d(a30c,a30,cnor,nmax,nmn)
  deallocate (a30c)
!
  allocate (a21(nmn,nmn,3))
  do i=1,3
    call canvibase2d(a21c(1,1,i),a21(1,1,i),cnor,nmax,nmn)
  end do
  deallocate (a21c)
end select
end if secondif
!
thirdif: if (first .and. mnormal) then
select case(opcio); case(1:5)
  allocate (a13(nmn,3,3,3))
end select
select case(opcio); case(1:4)
  allocate (a30(nmn,nmn,nmn),a21(nmn,nmn,3),a22(nmn,nmn,3,3))
  if (.not. mp2) allocate (a23(nmn,nmn,3,3,3))
end select
select case(opcio); case(1:3)
  allocate (a31(nmn,nmn,nmn,3),a40(nmn,nmn,nmn,nmn))
! ,a32(nmn,nmn,nmn,3,3))
end select
end if thirdif
!
fourthif: if (first .and. .not. mnormal) then
select case(opcio); case(1:5)
  allocate (a13c(nmax,3,3,3))
end select
select case(opcio); case(1:4)
  allocate
(a30c(nmax,nmax,nmax),a21c(nmax,nmax,3),a22c(nmax,nmax,3,3))
  if (.not. mp2) allocate (a23c(nmax,nmax,3,3,3))
end select
select case(opcio); case(1:3)
  allocate (a31c(nmax,nmax,nmax,3),a40c(nmax,nmax,nmax,nmax))
! ,a32c(nmax,nmax,nmax,3,3))

```

```

end select
end if fourthif
!
fivethif: if (.not. first .and. .not. mnormal) then
!
write(*,*)
write(*,'(A)') '+ - a13'
select case(opcio); case(1:5)
  allocate (a13(nmn,3,3,3))
  do i=1,3
    do j=1,i
      do k=1,j
        call canvibase1d(a13c(1,i,j,k),a13(1,i,j,k),cnor,nmax,nmn)
        call idemvec(a13(1,i,j,k),a13(1,i,k,j),nmn)
        call idemvec(a13(1,i,j,k),a13(1,j,i,k),nmn)
        call idemvec(a13(1,i,j,k),a13(1,j,k,i),nmn)
        call idemvec(a13(1,i,j,k),a13(1,k,i,j),nmn)
        call idemvec(a13(1,i,j,k),a13(1,k,j,i),nmn)
      end do
    end do
  end do
  deallocate (a13c)
end select
!
select case(opcio); case(1:4)
write(*,'(A)') '+ - a30'
  allocate (a30(nmn,nmn,nmn))
  call canvibase3d(a30c,a30,cnor,nmax,nmn)
  deallocate (a30c)
write(*,'(A)') '+ - a21'
  allocate (a21(nmn,nmn,3))
  do i=1,3
    call canvibase2d(a21c(1,1,i),a21(1,1,i),cnor,nmax,nmn)
  end do
  deallocate (a21c)
write(*,'(A)') '+ - a22'
  allocate (a22(nmn,nmn,3,3))
  do i=1,3
    do j=1,i
      call canvibase2d(a22c(1,1,i,j),a22(1,1,i,j),cnor,nmax,nmn)
      do l=1,nmn
        call idemvec(a22(1,1,i,j),a22(1,l,j,i),nmn)
      end do
    end do
  end do
  deallocate (a22c)
  if (.not. mp2) then
write(*,'(A)') '+ - a23'
    allocate (a23(nmn,nmn,3,3,3))
    do i=1,3
      do j=1,i
        do k=1,j
          call canvibase2d(a23c(1,1,i,j,k),a23(1,1,i,j,k),cnor,nmax,nmn)
          do l=1,nmn
            call idemvec(a23(1,l,i,j,k),a23(1,l,i,k,j),nmn)
            call idemvec(a23(1,l,i,j,k),a23(1,l,j,i,k),nmn)
            call idemvec(a23(1,l,i,j,k),a23(1,l,j,k,i),nmn)
            call idemvec(a23(1,l,i,j,k),a23(1,l,k,i,j),nmn)

```

```

        call idemvec(a23(1,1,i,j,k),a23(1,1,k,j,i),nmn)
      end do
    end do
  end do
  deallocate (a23c)
end if
end select
!
select case(opcio); case(1:3)
write(*,'(A)') '+ - a31'
allocate (a31(nmn,nmn,nmn,3))
do i=1,3
  call canvibase3d(a31c(1,1,1,i),a31(1,1,1,i),cnor,nmax,nmn)
end do
deallocate (a31c)
write(*,'(A)') '+ - a40'
allocate (a40(nmn,nmn,nmn,nmn))
call canvibase4d(a40c,a40,cnor,nmax,nmn)
deallocate (a40c)
! write(*,'(A)') '+ - a32'
! allocate (a32(nmn,nmn,nmn,3,3))
! do i=1,3
!   do j=1,i
!     call canvibase3d(a32c(1,1,1,i,j),a32(1,1,1,i,j),cnor,nmax,nmn)
!     do l=1,nmn
!       do m=1,nmn
!         call idemvec(a32(1,1,m,i,j),a32(1,1,m,j,i),nmn)
!       end do
!     end do
!   end do
! end do
! deallocate (a32c)
end select
end if fivehif
return
end
-----
subroutine wmer(cm,eixiner)
-----
use normaler
use variables
!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
!
dimension cm(3),eixiner(3,3)
character*1 eix(3)
!
ii3=11
write(ii3,'(a15,i3)') " Numero d'atoms", nmax/3
write(ii3,'(a23,i3)') " Numero de modus normal", nmn
!
eix(1)='x'; eix(2)='y'; eix(3)='z'; write(ii3,*)
write(ii3,*) 'masses'; write(ii3,*)
write(ii3,120) (xm(j), j=1,nmax,3); write(ii3,*)

```

```

write(ii3,*) 'centre de masses'; write(ii3,*)
write(ii3,120) (cm(j), j=1,3)
write(ii3,*)
write(ii3,*) 'eixos d inercia'
write(ii3,*)
call escriure2db(eixiner,ii3,3,3)
write(ii3,*) 'vectors propis'
write(ii3,*)
call escriure2db(cnor,ii3,nmax,nmn)
write(ii3,*) 'vector a20'
call escriure1d(a20,ii3,nmn)
write(ii3,*)
write(ii3,*) 'matriu all'
write(ii3,*)
do i=1,3
  write(ii3,*) 'vector all ',eix(i)
  call escriure1d(all(1,i),ii3,nmn)
end do
select case(opcio); case(1:6)
write(ii3,*) 'hipermatriu a30'
write(ii3,*)
call escriure3d(a30,ii3,nmn)
write(ii3,*)
write(ii3,*) 'hipermatriu a21'
do i=1,3
  write(ii3,*)
  write(ii3,*) 'matriu a21 ',eix(i)
  write(ii3,*)
  call escriure2db(a21(1,1,i),ii3,nmn,nmn)
end do
end select
write(ii3,*) 'hipermatriu a12'
write(ii3,*)
do i=1,3
  do j=1,i
    write(ii3,*) 'vector a12 ',eix(i),eix(j)
    call escriure1d(a12(1,i,j),ii3,nmn)
  end do
end do
end do
select case(opcio); case(1:3)
write(ii3,*)
write(ii3,*) 'a40'
write(ii3,*)
call escriure4d(a40,ii3,nmn)
write(ii3,*)
write(ii3,*) 'a31'
write(ii3,*)
do i=1,3
  write(ii3,*) 'superblock=',i
  call escriure3d(a31(1,1,1,i),ii3,nmn)
end do
end select
select case(opcio); case(1:4)
write(ii3,*)
write(ii3,*) 'a22'
write(ii3,*)
do i=1,3

```

```

do j=1,i
  write(ii3,*) 'camp=',i,j
  call escriure2d(a22(1,1,i,j),ii3,nmn)
end do
end select
select case(opcio); case(1:5)
write(ii3,*)
write(ii3,*) 'a13'
write(ii3,*)
do l=1,nmn
  write(ii3,*) 'superblock=',l
  call escriure3d(a13(1,1,1,1),ii3,3)
end do
end select
if (.not. mp2) then
select case(opcio); case(1:4)
write(ii3,*)
write(ii3,*) 'a23'
write(ii3,*)
do i=1,3
  do j=1,i
    do k=1,j
      write(ii3,*) 'camp=',i,j,k
      call escriure2d(a23(1,1,i,j,k),ii3,nmn)
    end do
  end do
end do
end select
end if
! select case(opcio); case(1:3)
! write(ii3,*)
! write(ii3,*) 'a32'
! write(ii3,*)
! do i=1,3
!   do j=1,i
!     write(ii3,*) 'camp=',i,j
!     call escriure3d(a32(1,1,1,i,j),ii3,nmn)
!   end do
! end do
! end select
!
! write(ii3,*) 'matriu qnr'
! do i=1,3
!   write(ii3,*) 'vector qnr ',eix(i)
!   call escriure1d(qnr(1,i),ii3,nmn)
! end do
!
! return
!
120 format(1x,6(f12.6))
end
-----
subroutine wfi(ii2)
-----
use propelec
!
! IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)

```

```

! character*1 eix(3)
!
!   eix(1)='x'
!   eix(2)='y'
!   eix(3)='z'
!
write(ii2,*)
write(ii2,*) 'vector moment dipolar electronic'
call escriure1d(elm,ii2,3)
write(ii2,*)
write(ii2,*) 'vector moment dipolar ZPVA'
call escriure1d(vibm,ii2,3)
write(ii2,*)
write(ii2,131) totm
write(ii2,*)
write(ii2,*) 'matriu de polaritzabilitat electronica'
write(ii2,*)
call escriure2db(ae1,ii2,3,3)
write(ii2,*) 'matriu de polaritzabilitat de relaxaci6 nuclear'
write(ii2,*)
call escriure2db(anr,ii2,3,3)
write(ii2,*) 'matriu de polaritzabilitat ZPVA'
write(ii2,*)
call escriure2db(azpva,ii2,3,3)
write(ii2,*) 'matriu de polaritzabilitat curv-ZPVA'
write(ii2,*)
call escriure2db(avib,ii2,3,3)
write(ii2,133) aelan; write(ii2,*)
write(ii2,136) anran; write(ii2,*)
write(ii2,166) azpvaan; write(ii2,*)
write(ii2,137) aviban; write(ii2,*)
write(ii2,132) atot; write(ii2,*)
write(ii2,165) avbishopan
!
write(ii2,*)
write(ii2,*) 'hipermatriu de hiperpolaritzabilitat electronica'
write(ii2,*)
do i=1,3
  write(ii2,*) 'bloc ',eix(i)
  call escriure2db(bel(1,1,i),ii2,3,3)
end do
write(ii2,*) 'hipermatriu de hiperpolar. de relaxaci6 nuclear'
write(ii2,*)
do i=1,3
  write(ii2,*) 'bloc ',eix(i)
  call escriure2db(bnr(1,1,i),ii2,3,3)
end do
write(ii2,*) 'hipermatriu de hiperpolar. ZPVA'
write(ii2,*)
do i=1,3
  write(ii2,*) 'bloc ',eix(i)
  call escriure2db(bzpva(1,1,i),ii2,3,3)
end do
write(ii2,*) 'hipermatriu de hiperpolar. curv-ZPVA (alguns
termes)'
write(ii2,*)
do i=1,3

```

```

        write(ii2,*) 'bloc ',eix(i)
        call escriure2db(bvib(1,1,i),ii2,3,3)
    end do
write(ii2,134) belpa; write(ii2,*)
write(ii2,137) belpamu; write(ii2,*)
write(ii2,138) bnrpa; write(ii2,*)
write(ii2,171) bnrper; write(ii2,*)
write(ii2,158) bnrpamu; write(ii2,*)
write(ii2,153) bzpvapa; write(ii2,*)
write(ii2,164) bzpvapamu; write(ii2,*)
write(ii2,139) bvibpa; write(ii2,*)
write(ii2,159) bvibpamu; write(ii2,*)
write(ii2,135) btpa; write(ii2,*)
write(ii2,160) btpamu; write(ii2,*)
write(ii2,151) bvbishoppa; write(ii2,*)
write(ii2,162) bvbishoppamu; write(ii2,*)
write(ii2,*)
write(ii2,*) 'beta del efecte pockels'
write(ii2,*)
do i=1,3
    write(ii2,*) 'bloc ',eix(i)
    call escriure2db(bnrpockels(1,1,i),ii2,3,3)
end do
write(ii2,156) zbnrpockels; write(ii2,*)
write(ii2,173) bnrpockelspamu; write(ii2,*)
write(ii2,172) bnrpockelsper
write(ii2,*)
write(ii2,*) 'hipermatriu de segonahiper. de relaxaci6 nuclear'
write(ii2,*)
do i=1,3
    do j=1,i
        write(ii2,*) 'bloc ',eix(i),eix(j)
        call escriure2db(gnr(1,1,i,j),ii2,3,3)
    end do
end do
!
write(ii2,*)
write(ii2,*) 'hipermatriu de segonahiper. de relaxaci6 nuclear (efecte
kerr)'
write(ii2,*)
do i=1,3
    do j=1,3
        write(ii2,*) 'bloc ',eix(i),eix(j)
        call escriure2db(gnrk(1,1,i,j),ii2,3,3)
    end do
end do
!
write(ii2,*)
write(ii2,*) 'hipermatriu de segonahiper. de relaxaci6 nuclear (efecte
ESHG)'
write(ii2,*)
do i=1,3
    do j=1,3
        write(ii2,*) 'bloc ',eix(i),eix(j)
        call escriure2db(gnreshg(1,1,i,j),ii2,3,3)
    end do
end do
!

```

```

write(ii2,*) ; write(ii2,150) ygnr
write(ii2,*) ; write(ii2,151) agnr
write(ii2,*) ; write(ii2,167) ygnvbishop
write(ii2,*) ; write(ii2,168) agnvvbishop
write(ii2,*) ; write(ii2,169) ygvi
write(ii2,*) ; write(ii2,170) agvi
write(ii2,*) ; write(ii2,152) ygnrk
write(ii2,*) ; write(ii2,153) agnrk
write(ii2,*) ; write(ii2,154) ygnreshg
write(ii2,*) ; write(ii2,174) agnreshg
write(ii2,*) ; write(ii2,155) ygnridri
return
!
141 format(23x,f12.6,f12.6,f12.6)
131 format('modul del moment dipolar total = ',f13.7)
132 format('polaritzabilitat total anisotropica = ',f13.7)
133 format('polaritzabilitat elec. anisotropica = ',f13.7)
136 format('polaritzabilitat de rel. nu. anisotropica = ',f13.7)
137 format('polaritzabilitat curv-ZPVA anisotropica = ',f13.7)
134 format('hiperpolaritzabilitat elec paral6lela = ',f15.7)
138 format('hiperpolaritzabilitat de re. nu. paral6lela = ',f15.7)
139 format('hiperpolaritzabilitat curv-ZPVA paral6lela (alguns
termes) = ',f15.7)
135 format('hiperpolaritzabilitat total paral6lela = ',f15.7)
150 format('segona hiperpolaritzabilitat estatica isotropica',f18.7)
151 format('segona hiperpolaritzabilitat estatica
anisotropica',f18.7)
152 format('efecte kerr isotropic',f18.7)
153 format('efecte kerr anisotropica',f18.7)
154 format('efecte eshg isotropic',f18.7)
155 format('efecte idri isotropic',f18.7)
156 format('efecte pockels c. paral6lela',f15.7)
157 format('hiperpolaritzabilitat elec aniso. (beta*mu) = ',f15.7)
158 format('hiperpolaritzabilitat de re. nu. aniso. (beta*mu) =
',f15.7)
159 format('hiperpolaritzabilitat curv-ZPVA aniso. (beta*mu) (alguns
termes) = ',f15.7)
160 format('hiperpolaritzabilitat total aniso. (beta*mu) = ',f15.7)
161 format('hiperpolaritzabilitat vbishop. c. paral6lela = ',f15.7)
162 format('hiperpolaritzabilitat vbishop. aniso. (beta*mu) =
',f15.7)
163 format('hiperpolaritzabilitat zpva c. paral6lela = ',f15.7)
164 format('hiperpolaritzabilitat zpva aniso. (beta*mu) = ',f15.7)
165 format('polaritzabilitat bishop anisotropica = ',f13.7)
166 format('polaritzabilitat zpva anisotropica = ',f13.7)
167 format('segona hiper. an. (termes que bishop no calcula)',f18.7)
168 format('segona hiper. iso. (termes que bishop no calcula)',f18.7)
169 format('segona hiper. vib. an. (termes que bishop
calcula)',f18.7)
170 format('segona hiper. vib. iso. (termes que en bishop
calcula)',f18.7)
171 format('hiperpolaritzabilitat de re. nu. perpendicular = ',f15.7)
172 format('hiperpolaritzabilitat de re. nu. ef. Kerr (be*mu)=
',f15.7)
173 format('hiperpolaritzabilitat de re. nu. pockels (be*mu) =
',f15.7)
174 format('efecte eshg anisotropic',f18.7)

```

```

!
end
-----
subroutine trasllat(a20cp,scr,ntri,nrt,nmax)
!
!   IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
!
dimension scr(ntri),a20cp(nmax,nmax)
!
do i=1,nrt
  npunt=nmax*(i-1)+1
  call idemvec(a20cp(1,i),scr(npunt),nmax)
end do
!
do i=nrt+1,nmax
  call idemvec(a20cp(1,i),a20cp(1,i-nrt),nmax)
end do
!
do i=1,nrt
  npunt=nmax*(i-1)+1
  j=nmax-nrt+i
  call idemvec(scr(npunt),a20cp(1,j),nmax)
end do
!
return
end
!
!   Last change:  JML   3 Feb 98   4:37 pm
!
-----
subroutine qualitat(a20,a20c,a20cp,cnor,scr,catm,nmn,nmax)
!
!   IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
!
character resposta*2
dimension
catm(nmax),scr(nmax),a20c(nmax,nmax),a20cp(nmax,nmax),a20(nmn)
dimension cnor(nmax,nmn)
!
call jadiag(a20c,scr,a20cp,catm,.true.,nmax)
suma=0.0d0
sumb=0.0d0
do i=1,nmn
  suma=suma+catm(i)
  sumb=sumb+a20(i)
end do
resta=suma-sumb
if(dabs(resta) >= 1.0d-3) then
  write(*,*) 'Hi ha una rotacio que no te valor propi zero'
  write(*,*) 'El seu valor propi ,s: ',resta
  write(*,*) 'Vols continuar fent servir el mStode b? (si/no)'
  read(*,*) resposta; write(*,*) resposta
  if (resposta == 'no') stop
  do j=1,nmn
    call idemvec(a20cp(1,j),cnor(1,j),nmax)
  end do
  call idemvec(catm,a20,nmn)
end if
valmax=maxval(cnor)

```

```

valmin=minval(cnor)
valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
valmax=valmax*1.d-04
where (dabs(cnor)<valmax) cnor=0.0d0
!
return
end
-----
subroutine escriure4d(a,ii,ndim)
!
!   a es la hipermatriu
!   n es la dimensio
!
!   IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
!   dimension a(ndim,ndim,ndim,ndim)
!   integer r
!
!   intent (in) ii,ndim
!
!   escritura de la matriu per rectangles
!
valmax=maxval(a)
valmin=minval(a)
valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
valmax=valmax*1.d-5
!
first: do l=1,ndim
write(ii,*) 'superbloc ',l
do k=1,l
  nr=(k-1)/5
  write(ii,*) 'bloc ',k
  do r=0,nr
    write(ii,*)
    do i=(r*5+1),k
      if (i .gt. (5*(r+1))) then
        maxim=5*(r+1)
      else
        maxim=i
      end if
      write(ii,100) (a(i,j,k,l), j=5*r+1,maxim )
    end do
    write(ii,*)
  end do
end do
end do first
100 format(5(1x,D14.7))
return
end
!
-----
subroutine i_agnr(gnr,ygnr,agnr)
!
!
!   implicit double precision(a-h,o-z)
!   dimension gnr(3,3,3,3)
!
!   intent (in) gnr
!   intent (out) ygnr,agnr

```



```

!
ygnr=0.0d0
agnr=0.0d0
do i=1,3
  do j=1,3
    ygnr=ygnr+gnr(i,i,j,j)+gnr(i,j,i,j)+gnr(i,j,j,i)
    agnr=agnr+3.0d0*gnr(i,j,i,j)-gnr(i,i,j,j)
  end do
end do
ygnr=ygnr/1.5d1
agnr=agnr/1.0d1
return
end
-----
subroutine idrignr(ygnridri,ygnrk,ygnreshg,ygnr)
-----
implicit double precision(a-h,o-z)
!
intent (in) ygnrk,ygnreshg,ygnr
intent (out) ygnridri
!
ygnridri=4.0d0*(ygnrk-(4.0d0*ygnreshg/3.0d0)-(ygnr/6.0d0))
return
end
-----
subroutine llllegir3d(a,ii,ndim)
-----
!
a son els valors de la hipermatriu
n es el numero d'atoms
!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
dimension a(ndim,ndim,ndim)
integer t
!
intent (in) ii,ndim
intent (out) a
!
! llegir la matriu d3 del qfi
!
do k=1,ndim
  read(ii,*)
  nt=(k-1)/5
  do t=0,nt
    read(ii,*)
    do j=(t*5+1),k
      if (i.gt.(5*(t+1))) then
        maxim=5*(t+1)
      else
        maxim=i
      end if
      read(ii,*,err=1) kk,(a(i,j,k), j=t*5+1,maxim)
      if (kk /= i) then
        WRITE(*,*) 'error a la sub llllegir3d'
        stop
      END IF
      goto 2
    write(*,*) 'No puc llegir les terceres derivades'
  continue

```

1
2

```

!
write(ii,100) (a(i,j,k), j=t*5+1,maxim)
do j=t*5+1,maxim
  a(i,k,j)=a(i,j,k)
  a(j,i,k)=a(i,j,k)
  a(j,k,i)=a(i,j,k)
  a(k,j,i)=a(i,j,k)
  a(k,i,j)=a(i,j,k)
end do
end do
end do
return
end
-----
subroutine igual(i,resp)
-----
use normalder
!
a son els valors de la hipermatriu
n es el numero d'atoms
!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
logical resp(2)
!
intent (in) i
intent (out) resp
!
resp=.false.
do j=1,mtrifi
  if (i == mtri(j,1)) resp(1)=.true.
  if (resp(1)) then
    if (mtri(j,2)==1) resp(2)=.true.; exit
  end if
end do
return
end
-----
subroutine wmact(nmn)
-----
use normalder
!
indica quins modus normals son actius de cara al calcul de
l'anharmonicitat
!
suposant que nomes son actius els que tenen all diferent de zero
!
implicit double precision(a-h,o-z)
logical lx,ly,lz
!
write(13,*) "Modus Actius"
do i=1,nmn
  lx=.false.; ly=.false.; lz=.false.
  cc=dabs(qnr(i,1))+dabs(qnr(i,2))+dabs(qnr(i,3))
  if (dabs(qnr(i,1))>1.0d-6) lx=.true.
  if (dabs(qnr(i,2))>1.0d-6) ly=.true.
  if (dabs(qnr(i,3))>1.0d-6) lz=.true.
  if (cc=1.0d-6) write(13,*) i,cc,lx,ly,lz
end do
return

```

```

end
!-----
!      subroutine s_locate(iinp,string)
!-----
!      iinp      ,s el numero assignat al fixer-input
!      string    ,s el keyword que busquem
!
!      character string*(*),linia*80
!
1     read(iinp,'(a80)',end=2,err=2) linia
      iun=index(linia,string)
      if (iun /= 0) return
      goto 1
!
2     write (*,*) 'No he trobat el keyword',string
      stop
      end
!
!      Last change:  JML   6 Apr 98   8:10 pm
!-----
!      subroutine szero(ifi)
!-----
!      use normalder
!      use cartesander
!      use pointerder
!      use variables
!
!      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
!
!      passa a zero tots els nombres que no ho son pero ho haurien de ser
!      despres de fer el calcul numeric de les derivades
!
!      dimension ib(3),ia(3,6),iib(4),iia(4,24),scr6(6),scr24(24)
!
!      write(*,*)
!      write(*,'(A)') '+ Calculant p11'
!      valmax=maxval(p11)
!      valmin=minval(p11)
!      valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
!      valmax=valmax*1.d-06
!      if (opcio==2) then
!         where (dabs(p11)<valmax) p11=0.0d0
!      end if
!
!      write(*,'(A)') '+ Calculant p30'
!      valmax=maxval(p30)
!      valmin=minval(p30)
!      valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
!      errtot=0.0d0
!      do l=1,ifi
!         ib(1)=l
!         do m=1,1
!            ib(2)=m
!            do n=1,m
!               ib(3)=n
!               call perturnew(ib,ia,2,3,6)
!               scr6=0.0d0

```

```

do inp=1,6
   scr6(inp)=p30(ia(1,inp),ia(2,inp),ia(3,inp))
end do
errmax=maxval(scr6)
errmin=minval(scr6)
if (minim) then
   if (dabs(errmax) >= dabs(errmin)) then
      corr=errmax
   else
      corr=errmin
   end if
do inp=1,6
   p30(ia(1,inp),ia(2,inp),ia(3,inp))=corr
end do
else
   errmax=errmax-errmin
   errtot=max(errtot,errmax)
   if (ABS(0.1*valmax)-ABS(errmax)<0.0d0) then
      lerr=1;merr=m;nerr=n
      WRITE(13,'(a,i3,a,i3,a,i3)') 'l=',lerr,' m=',merr,' n=',nerr
   end if
end if
end do
end do
end do
if (.not. minim) then
   write(13,*) 'p30'
   write(13,*) 'errtot=',errtot
   write(13,*) 'valmax=',valmax
   if (opcio==2) then
      where (dabs(p30)<errtot) p30=0.0d0
   end if
end if
!
write(*,'(A)') '+ Calculant p21'
valmax=maxval(p21)
valmin=minval(p21)
valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
errtot=0.0d0
do i=1,3
   do l=1,ifi
      do m=1,1
         errmax=max(p21(l,m,i),p21(m,l,i))
         errmin=min(p21(l,m,i),p21(m,l,i))
         if (minim) then
            if (dabs(errmax) >= dabs(errmin)) then
               corr=errmax
            else
               corr=errmin
            end if
            p21(l,m,i)=corr; p21(m,l,i)=corr
         else
            errmax=errmax-errmin
            errtot=max(errtot,errmax)
            if (ABS(0.1*valmax)-ABS(errmax)<0.0d0) then
               lerr=1;merr=m
               WRITE(13,'(a,i3,a,i3)') 'l=',lerr,' m=',merr
            end if

```

```

    end if
  end do
end do
end do
end do
if (.not. minim) then
write(13,*) 'p21'
write(13,*) 'errtot=',errtot
write(13,*) 'valmax=',valmax

if (opcio==2) then
  where (dabs(p21)<errtot) p21=0.0d0
end if
end if

!
write(*,'(A)') '+ Calculant p12'
valmax=maxval(p12)
valmin=minval(p12)
valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
valmax=valmax*1.d-06
if (opcio==2) then
  where (dabs(p12)<valmax) p12=0.0d0
end if

!
write(*,'(A)') '+ Calculant p40'
valmax=maxval(p40)
valmin=minval(p40)
valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
errtot=0.0d0
do l=1,ifi
  iib(1)=1
  do m=1,1
    iib(2)=m
    do n=1,m
      iib(3)=n
      do ll=1,n
        iib(4)=ll
        call perturnew(iib,ia,3,4,24)
        scr24=0.0d0
        do inp=1,24
          scr24(inp)=p40(ia(1,inp),ia(2,inp),ia(3,inp),ia(4,inp))
        end do
        errmax=maxval(scr24)
        errmin=minval(scr24)
        if (minim) then
          if (dabs(errmax) >= dabs(errmin)) then
            corr=errmax
          else
            corr=errmin
          end if
        end do
        do inp=1,24
          p40(ia(1,inp),ia(2,inp),ia(3,inp),ia(4,inp))=corr
        end do
      end do
    else
      errmax=errmax-errmin
      errtot=max(errtot,errmax)
    end if
  end do
end do
end do

```

```

  end do
end do
if (.not. minim) then
write(13,*) 'p40'
write(13,*) 'errtot=',errtot
write(13,*) 'valmax=',valmax
if (opcio==2) then
  where (dabs(p40)<errtot) p40=0.0d0
end if
end if

!
return
end

!-----
subroutine szero2(ifi)
!-----
use normalder
use cartesiander
use pointerder
use variables

!
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)

!
  passa a zero tots els nombres que no ho son pero ho haurien de ser
  despres de fer el calcul numeric de les derivades

dimension ib(3),ia(3,6),scr6(6)

!
write(*,'(A)') '+ Calculant p31'
valmax=maxval(p31)
valmin=minval(p31)
valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
errtot=0.0d0
do i=1,3
  do l=1,ifi
    ib(1)=1
    do m=1,1
      ib(2)=m
      do n=1,m
        ib(3)=n
        call perturnew(ib,ia,2,3,6)
        scr6=0.0d0
        do inp=1,6
          scr6(inp)=p31(ia(1,inp),ia(2,inp),ia(3,inp),i)
        end do
        errmax=maxval(scr6)
        errmin=minval(scr6)
        if (minim) then
          if (dabs(errmax) >= dabs(errmin)) then
            corr=errmax
          else
            corr=errmin
          end if
        end do
        do inp=1,6
          p31(ia(1,inp),ia(2,inp),ia(3,inp),i)=corr
        end do
      end do
    else
      errmax=errmax-errmin
    end if
  end do
end do

```

```

    errtot=max(errtot,errmax)
  end if
end do
end do
end do
end do
if (.not. minim) then
write(13,*) 'p31'
write(13,*) 'errtot=',errtot
write(13,*) 'valmax=',valmax
if (opcio==2) then
  where (dabs(p31)<errtot) p31=0.0d0
end if
end if
!
write(*,'(A)') '+ Calculant p22'
valmax=maxval(p22)
valmin=minval(p22)
valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
if (.not. mp2) then
errtot=0.0d0
do i=1,3
  do j=1,i
    do l=1,ifi
      do m=1,l
        errmax=max(p22(l,m,i,j),p22(m,l,i,j))
        errmin=min(p22(l,m,i,j),p22(m,l,i,j))
        if (minim) then
          if (dabs(errmax) >= dabs(errmin)) then
            corr=errmax
          else
            corr=errmin
          end if
          p22(l,m,i,j)=corr; p22(m,l,i,j)=corr
        else
          errmax=errmax-errmin
          errtot=max(errtot,errmax)
        end if
      end do
    end do
  end do
end do
if (.not. minim) then
write(13,*) 'p22'
write(13,*) 'errtot=',errtot
write(13,*) 'valmax=',valmax
if (opcio==2) then; where (dabs(p22)<errtot) p22=0.0d0; end if
else
errtot=valmax*1.0d-04
if (opcio==2) then; where (dabs(p22)<errtot) p22=0.0d0; end if
end if
!
write(*,'(A)') '+ Calculant p13'
valmax=maxval(p13)
valmin=minval(p13)
valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
valmax=valmax*1.d-04

```

```

if (opcio==2) then
  where (dabs(p13)<valmax) p13=0.0d0
end if
!
write(*,'(A)') '+ Calculant p23'
if (.not. mp2) then
  valmax=maxval(p23)
  valmin=minval(p23)
  valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
  valmax=valmax*1.d-02
  if (opcio==2) then
    where (dabs(p23)<valmax) p23=0.0d0
  end if
end if
!
! valmax=maxval(p32)
! valmin=minval(p32)
! valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
! errtot=0.0d0
! do i=1,3
!   do j=1,i
!     do l=1,ifi
!       do m=1,l
!         do n=1,m
errmax=max(p32(l,m,n,i,j),p32(l,n,m,i,j),p32(m,l,n,i,j),p32(m,n,l,i,j),
&
p32(n,m,l,i,j),p32(n,l,m,i,j))
!
errmin=min(p32(l,m,n,i,j),p32(l,n,m,i,j),p32(m,l,n,i,j),p32(m,n,l,i,j),
&
p32(n,m,l,i,j),p32(n,l,m,i,j))
!
if (minim) then
  if (dabs(errmax) >= dabs(errmin)) then
    corr=errmax
  else
    corr=errmin
  end if
  p32(l,m,n,i,j)=corr; p32(l,n,m,i,j)=corr; p32(m,l,n,i,j)=corr
  p32(m,n,l,i,j)=corr; p32(n,m,l,i,j)=corr; p32(n,l,m,i,j)=corr
else
  errmax=errmax-errmin
  errtot=max(errtot,errmax)
end if
end do
end do
end do
end do
!
! if (.not. minim) then
! write(13,*) 'p32'
! write(13,*) 'errtot=',errtot
! write(13,*) 'valmax=',valmax
! if (opcio==2) then
!   where (dabs(p32)<errtot) p32=0.0d0
! end if
!

```

```

! end if
!
return
end
-----
subroutine ponderar1d(a,xm,ndim)
-----
! a són els elements de la matriu sense ponderar
! p és la matriu ponderada
! mas són les masses dels diferents atoms
! ndim es la dimensio de la matriu
!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
dimension a(ndim),xm(ndim)
!
ponderació
!
do i=1,ndim
  a(i)=a(i)/dsqrt(xm(i))
end do
return
end
-----
subroutine ponderar2d(a,xm,ndim)
-----
! ponderació per les masses la matriu de segones derivades
! i calcul de les a2n a partir d'aquestes
!
! a són els elements de la matriu sense ponderar
! xm són les masses dels diferents atoms
! ndim es la dimensio de la matriu
!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
dimension a(ndim,ndim), xm(ndim)
!
ponderació
!
do i=1,ndim
  do j=1,i
    a(i,j)=a(i,j)/(dsqrt(xm(i)*xm(j)))
    a(j,i)=a(i,j)
  end do
end do
return
end
-----
subroutine ponderar3d(a11,a12,a20)
-----
! use variables
!
! subrotina que llegeix el totxo de dades del moment
! dipolar i les seves derivades en cartesianes del qfi.
! Les dades referides al moment dipolar estan a
! tres columnes mx,my i mz respectivament.
! Les dades referides a la alfa estan ordendes
! xx,yx,yy,zx,zy,zz.
! Les derivades de les alfas, primer totes
! les derivades respecte a x1, despres...

```

```

!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
dimension a11(nmax,3),a12(nmax,3,3),a20(nmax,nmax)
!
do i=1,3
  call ponderar1d(a11(1,i),xm,nmax)
end do
do i=1,3
  do j=1,i
    call ponderar1d(a12(1,i,j),xm,nmax)
    call idemvec(a12(1,i,j),a12(1,j,i),nmax)
  end do
end do
call ponderar2d(a20(1,1),xm,nmax)
return
end
-----
subroutine desponderar1d(a,xm,ndim)
-----
! a són els elements de la matriu sense ponderar
! p és la matriu ponderada
! mas són les masses dels diferents atoms
! ndim es la dimensio de la matriu
!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
dimension a(ndim),xm(ndim)
!
ponderació
!
do i=1,ndim
  a(i)=a(i)*dsqrt(xm(i))
end do
return
end

```



```

-----
SUBROUTINE linmin(p,xi,n,fret,ftol)
-----
use opt2
! Given a n-dimensional point p(1:n) and an n-dimensional direction
x1(1:n),
! moves and resets p to where the function func(p) takes on a minimum
along the
! direction xi from p by the actual vector displacement that p was
moved. Also
! returns as fret the value of func at the returned location p. This is
all
! accomplished by calling the routines mnbrak and brent.
implicit DOUBLE PRECISION(a-h,o-z)
DOUBLE PRECISION fret,p(n),xi(n),TOL
!U USES dbrent,flDIM,mnbrak
! if (n==1) then
TOL=1.d-4
! else
TOL=1.d-1
! end if
ax=0.d0 !initial guess for brackets !vectors
fa=fret !change jm
xx=1.d0
call mnbrak(ax,xx,bx,fa,fx,fb)
fret=dbrent(ax,xx,bx,fa,fx,fb,TOL,xmin,ftol)
xi=xmin*xi ! construc the vector result to return
p=p+xi ! vectors
return
END
! (C) Copr. 1986-92 Numerical Recipes Software Bc21D#, #5,15!".
-----
SUBROUTINE frprmn !(p,n,ftol,fret)
-----
! Given a starting point p that is
! a vector of length n, Fletcher-Reeves-Polak-Riviere
! minimization is performed on a function
! func, using its gradient as calculated by a
! routine dfunc. The convergence tolerance on
! the function value is input as ftol. Returned
! quantities are p (the location of the minimum),
! The routine linmin is called to perform
! line minimizations.
! Parameters: NMAX is the maximum anticipated
! value of n; ITMAX is the maximum allowed
! number of iterations; EPS is a small number
! to rectify special case of converging to
! exactly zero function value
USE vectors
USE dades
USE opt
USE opt2
USE counter
implicit DOUBLE PRECISION(a-h,o-z)
PARAMETER (ITMAX=200, EPS=1.d-15)
!
ALLOCATE (g(nmn),h(nmn),xt(nmn),df(nmn))

```

```

!
npas=0
polar=.false.
call dfunc(p,forces,Ener) ! Calculation of the Energy and gradient
pcom=>p; xicom=>forces; ncom=>nmn
g=-forces
h=g
forces=h
fret=Ener ! change jm
do its=1,ITMAX ! Loop over iterations
iter=its
call linmin(p,forces,nmn,fret,ftol) ! Next stament is the
normal return
write(8,*) 'iteration',its
write(8,*) 'Energy',fret
call proescvec(df,df,xxdf,nmn)
xxdf=sqrt(xxdf)/nmn
write(8,*) 'Gradient',xxdf
write(5,*) 'Coefficients '
call escriure2db(p,5,1,nmn)
if (nmn==1) return
if(2.d0*abs(fret-Ener).le.ftol*(abs(fret)+abs(Ener)+EPS))return
Ener=fret !ex-crida a gaussian
forces=df !it is the same that call dfunc(p,forces,Ener)
gg=0.d0
dgg=0.d0
do j=1,nmn
gg=gg+g(j)**2
!!!!!! dgg=dgg+forces(j)**2 ! This stament is for
Fletcher-Reeves.
dgg=dgg+(forces(j)+g(j))*forces(j) ! This stament is for
Polak-Ribiere
end do
if(gg.eq.0.d0)return ! Unlikely. If the gradient is exactly
zero then we are ! already done.
gam=dgg/gg
g=-forces
h=g+gam*h
forces=h
end do
write(*,*) 'frprmn maximum iterations exceeded'
stop
END
! (C) Copr. 1986-92 Numerical Recipes Software Bc21D#, #5,15!".
-----
FUNCTION flDIM(x)
-----
USE OPT
USE opt2
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
xt=pcom+x*xicom
flDIM=func(xt)
return
END
! (C) Copr. 1986-92 Numerical Recipes Software Bc21D#, #5,15!".
-----

```

```

subroutine dflDIM(x,dff,f)
-----
USE opt
USE opt2
! calculation of the gradient in the xicom direction
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-h,O-Z)
xt=pcom+x*xicom
call dfunc(xt,df,f)
dff=0.d0
do j=1,ncom
  dff=dff+df(j)*xicom(j)
end do
return
END
! (C) Copr. 1986-92 Numerical Recipes Software Bc21D#, #5,15!".
-----
function func(xt)
-----
USE counter
USE dades
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-h,O-Z)
DIMENSION xt(nmn)
INTENT (IN) xt
call fdat(xt,.false.)
call kkcom
call system(chmod)
write(*, '(a)') rut1
call system(rut1)
call system(rm)
if (npas-1 < 10 ) then ; WRITE(fitxer,'(a,i1,a)') TRIM(mol),npas-1, '.fchk'
ELSE if (npas-1 < 100) then; WRITE(fitxer,'(a,i2,a)') TRIM(mol),npas-1, '.fchk'
else if (npas-1 < 1000) then ; WRITE(fitxer,'(a,i3,a)') TRIM(mol),npas-1, '.fchk'
else ; WRITE(fitxer,'(a,i4,a)') TRIM(mol),npas-1, '.fchk'; END if
open(2,file=fitxer,status='old',err=111)
if (.not. polar) then
  call s_locate(2,'Total Energy ');BACKSPACE 2;
read(2,'(49x,d22.15)') func
else
  call s_locate(2,'Dipole Moment ');BACKSPACE 2
  do i=1,8
    read(2,'(a)') route
    write(8,'(a)') route
  end do
end if
close (2)
return
111 WRITE(*,*) 'no puc obrir el fitxer ',fitxer
stop
END
-----
SUBROUTINE dfunc(xt,df,f)
-----
USE counter
USE vectors
USE dades

```

```

! calculation of the gradient at xt
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-h,O-Z)
DIMENSION xt(nmn),df(nmn)
INTENT (IN) xt
INTENT (OUT) df
call fdat(xt,.true.)
call kkcom
call system(chmod)
call system(rut1)
call system(rm)
if (npas-1 < 10 ) then ; WRITE(fitxer,'(a,i1,a)') TRIM(mol),npas-1, '.fchk'
ELSE if (npas-1 < 100) then; WRITE(fitxer,'(a,i2,a)') TRIM(mol),npas-1, '.fchk'
else if (npas-1 < 1000) then ; WRITE(fitxer,'(a,i3,a)') TRIM(mol),npas-1, '.fchk'
else ; WRITE(fitxer,'(a,i4,a)') TRIM(mol),npas-1, '.fchk'; END if
open(2,file=fitxer,status='old',err=111)
call s_locate(2,'Total Energy ');BACKSPACE 2;
read(2,'(49x,d22.15)') f
call s_locate(2,'Cartesian Gradient'); read(2,*) (catmxt(i), i=1,ncor)
call ponderarid(catmxt,df,ncor,ncor,nmn)
close (2)
return
111 WRITE(*,*) 'no puc obrir el fitxer ', fitxer
stop
END SUBROUTINE
-----
SUBROUTINE fdat(xt,deriv)
-----
! deriv true => calcul de gradient
!
USE dades
USE vectors
USE counter
!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-h,O-Z)
DIMENSION xt(nmn)
LOGICAL deriv
!
call conver(xt)
if (npas < 10) then ; write(fitxer,'(a,i1,a)') TRIM(mol),npas, '.com'
else if (npas < 100) then ; write(fitxer,'(a,i2,a)') TRIM(mol),npas, '.com'
else if (npas < 1000) then ; write(fitxer,'(a,i3,a)') TRIM(mol),npas, '.com'
else ; write(fitxer,'(a,i4,a)') TRIM(mol),npas, '.com'; end if
open(2,file=fitxer,status='unknown',err=111)
!
if (npas < 10) then ; write(2,'(a,a,i1)')%chk=',TRIM(mol),npas
else if (npas < 100) then ; write(2,'(a,a,i2)')%chk=',TRIM(mol),npas
else if (npas < 1000) then ; write(2,'(a,a,i3)')%chk=',TRIM(mol),npas
else ; write(2,'(a,a,i4)')%chk=',TRIM(mol),npas; END if
write(2,'(a)') word
write(2,'(a80)') route

```

```

write(2,'(a)') 'units=au nosymm fchk=(efield,forcecart)'
if (npas > 0) write(2,'(a)') 'guess=read'
if (deriv) write(2,'(a)') 'force'
if (polar) write(2,'(a)') 'polar'
if (genbasis) write(2,'(a)') 'gen'
if (icamp == 0) then ; !nothing
else if (icamp < -99) then ; write(2,'(a,a,i4)') 'field=',eix,icamp
else if (icamp < 0) then ; write(2,'(a,a,i3)') 'field=',eix,icamp
else if (icamp < 100) then ; write(2,'(a,a,i2)') 'field=',eix,icamp
else ; write(2,'(a,a,i4)') 'field=',eix,icamp ; end if
write(2,*)
write(2,*) ' generacio de geometries pel fdat',npas
write(2,*)
write(2,*) '0 1'
do iatom=1,natom
  write(2,101) nz(iatom),(catmxt(i), i=3*(iatom-1)+1,3*(iatom))
end do
write(2,*)
! gen keyword
do while (genbasis)
  open(4,file='genbasis',status='old',err=901)
  read(4,fmt='(a)',end=112) scratch
  write(2,'(a)') scratch
end do
112 if (genbasis) close(4)
write(2,*)
!
npas=npas+1
close (2)
return
!
101 format(i3,f15.8,f15.8,f15.8)
111 WRITE(*,*) 'no puc obrir el fitxer',fitxer
stop
901 write(*,*) 'No existeix el fitxer genbasis'
stop
END SUBROUTINE
!-----
SUBROUTINE kkcom
!-----
USE counter
USE dades
!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
CHARACTER A1*17,A2*8,A3*10,A4*10,B2*17
!
open(2,file=kkco,status='unknown',err=111)
if (npas-1 < 10) then
A1='(a,a,i1,a,a,i1,a)'
A2='(a,a,i1)'
B2='(a,a,i1,a,a,i1,a)'
A3='(a,a,i1,a)'
A4='(a,a,i1,a)'
else if (npas-1 == 10) then
A1='(a,a,i1,a,a,i2,a)'
A2='(a,a,i2)'
B2='(a,a,i2,a,a,i2,a)'
A3='(a,a,i2,a)'

```

```

A4='(a,a,i1,a)'
else if (npas-1 < 100) then
A1='(a,a,i2,a,a,i2,a)'
A2='(a,a,i2)'
B2='(a,a,i2,a,a,i2,a)'
A3='(a,a,i2,a)'
A4='(a,a,i2,a)'
else if (npas-1 == 100) then
A1='(a,a,i2,a,a,i3,a)'
A2='(a,a,i3)'
B2='(a,a,i3,a,a,i3,a)'
A3='(a,a,i3,a)'
A4='(a,a,i2,a)'
else if (npas-1 < 1000) then
A1='(a,a,i3,a,a,i3,a)'
A2='(a,a,i3)'
B2='(a,a,i3,a,a,i3,a)'
A3='(a,a,i3,a)'
A4='(a,a,i3,a)'
else if (npas-1 == 1000) then
A1='(a,a,i3,a,a,i4,a)'
A2='(a,a,i4)'
B2='(a,a,i4,a,a,i4,a)'
A3='(a,a,i4,a)'
A4='(a,a,i3,a)'
else
A1='(a,a,i4,a,a,i4,a)'
A2='(a,a,i4)'
B2='(a,a,i4,a,a,i4,a)'
A3='(a,a,i4,a)'
A4='(a,a,i4,a)'
END if
if (npas-1 > 0) write(2,A1) 'mv ',trim(mol),npas-2,'.chk',
trim(mol),npas-1,'.chk'
! WRITE(2,B2) 'g94 <',TRIM(mol),npas-1,'.com > ',trim(mol),npas-1,
'.log'
WRITE(2,A2) 'nice /home/local/ctalib/bin/g9411.exe ',TRIM(mol),npas-1
WRITE(2,A3) 'mv Test.FChk ',TRIM(mol),npas-1,'.fchk'
if (npas-1 > 0) write(2,A4) 'rm ',trim(mol),npas-2,'.*'
close (2)
return
111 WRITE(*,*) 'no puc obrir el fitxer ',kkco
stop
END SUBROUTINE
!-----
SUBROUTINE conver(xt)
!-----
USE dades
USE vectors
implicit DOUBLE PRECISION(a-h,o-z)
dimension xt(nmn)
catmxt=catm
do i=1,nmn
  do j=1,ncor
    catmxt(j)=catmxt(j)+xt(i)*cnor(j,i)
  end do
end do
call ponderar1d(catmxt,xm,ncor)

```

```

return
END subroutine
!-----
SUBROUTINE gaussj(a,n,b,m)
!-----
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(a-h,o-z)
DIMENSION a(n,n),b(n,1)
ALLOCATABLE indxc(:),indxr(:),ipiv(:)
! Linear equation solution by Gauss-Jordan elimination (A^t.A.x=A^t.b)
! a(n,n) is an input matrix, b(n,m) is an input matrix containing the
! m right-hand side vectors. On the output, a(n,n) is replaced by its
! matrix inverse, and b(n,m) is replaced by the correspondent set of
! solution vectors.
ALLOCATE (indxc(n),indxr(n),ipiv(n)) ! The integer array ipiv,indxr,
and indec are used
ipiv=0 ! for bookkeeping on the pivoting.
!
main: do i=1,n ! This is the main loop over the columns to be reduced
big=0
outer: do j=1,n ! This is the outer loop of the search for a pivot
element
if (ipiv(i) /= 1) then
third: do k=1,n
if (ipiv(k) == 0) then
if (ABS(a(j,k)) >= big) then
big=ABS(a(j,k)); irow=j; icol=k.
end if
else if (ipiv(k) > 1) then
WRITE(*,*) 'singular matrix in gaussj'; stop
end if
end do third
end if
end do outer
ipiv(icol)=ipiv(icol)+1
! We now have the pivot element, so we interchange rows, if needed, to
! put the pivot element on diagonal. The columns are not physically
! interchanged, only relabeled: indxc(i), the column of the ith pivot
! element, is the ith column that is reduced, while indxr(i) is the
row
! in which that pivot element was originally located. If indxr(i) no=
indxc(i)
! there is an implied column interchange. With this form of
bookkeeping, the solution
! b's will end up in the correct order, and the inverse matrix will be
scrambled
! by columns.
if (irow /= icol) then
thirdb: do l=1,n
dum=a(irow,l); a(irow,l)=a(icol,l); a(icol,l)=dum
end do thirdb
thirdc: do l=1,m
dum=b(irow,l); b(irow,l)=b(icol,l); b(icol,l)=dum
end do thirdc
end if
indxr(i)=irow ! We are now ready to divide the pivot row by the the
pivot
indxc(i)=icol ! element, located at irow and icol.

```

```

if (ABS(a(icol,icol)) <= 1.d-12) then
WRITE(*,*) 'singular matrix in gaussj'; stop
end if
pivinv=1./a(icol,icol)
a(icol,icol)=1.
do l=1,n
a(icol,l)=a(icol,l)*pivinv
end do
do l=1,m
b(icol,l)=b(icol,l)*pivinv
end do
do ll=1,n ! Next, we reduce the rows ...
IF(ll /= icol) then ! ...except for the pivot one, of course
dum=a(ll,icol); a(ll,icol)=0.0d0
do l=1,n
a(ll,l)=a(ll,l)-a(icol,l)*dum
end do
do l=1,m
b(ll,l)=b(ll,l)-b(icol,l)*dum
end do
end if
end do
end do main ! This is the end of the main loop over columns of the
reduction
do l=n,1,-1 ! It is only remains to unscramble the solution in view of
if (indxr(l) /= indxc(l)) then ! the column interchanges. We do this
do k=1,n ! by interchanging pairs of
dum=a(k,indxr(l)) ! columns in the reverse order that
a(k,indxr(l))=a(k,indxc(l)) ! permutation was built up.
a(k,indxc(l))=dum
end do
end if
end do
END SUBROUTINE
!-----
subroutine llegir2db(a,ii,ndim,nmn)
!-----
! definició de variables
!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
dimension a(ndim,nmn)
integer r
!
intent (in) ii,ndim,nmn
!
! lectura de la matriu per rectangles
!
nr=((nmn)-1)/5
do r=0,nr
if (nmn.gt.(5*(r+1))) then
maxim=5*(r+1)
else
maxim=nmn
end if
do i=1,ndim
read(ii,110) (a(i,j), j=5*r+1,maxim)
end do
read(ii,*)

```

```

end do
110 format(5(1x,D14.7))
return
end
-----
SUBROUTINE mnbrak(ax,bx,cx,fa,fb,fc)
-----
use opt
use opt2
! Given a function func, and given distinct initial
! points ax and bx, this routine searches
! the downhill direction (defined by the function
! as evaluated at the initial points) and
! return new points ax,bx,cx that bracket
! a minimum of the function. Also returned are the
! functions values at the three points, fa, fb, and fc.
! Parameters Gold is the default ratio by which
! successive intervals are magnified, GLIMIT
! is the maximum magnification allowed for a parabolic-fit step
implicit DOUBLE PRECISION(a-h,o-z)
PARAMETER (GOLD=1.618034d0, GLIMIT=100.d0, TINY=1.d-20)
! Now it is an input ( fa=fldim(ax))
fb=fldim(bx)
if(fb.gt.fa)then ! Switch roles of a and b so that we can go
downhill in the ! direction from a to b.
dum=ax
ax=bx
bx=dum
dum=fb
fb=fa
fa=dum
endif
cx=bx+GOLD*(bx-ax) ! First guess for c
fc=fldim(cx)
1 if(fb.ge.fc)then ! "do while": keep returning here until we
bracket.
r=(bx-ax)*(fb-fc) ! Compute u by parabolic extrapolation from
a,b,c TINY
q=(bx-cx)*(fb-fa) ! is used to prevent any possible division
by zero
u=bx-((bx-cx)*q-(bx-ax)*r)/(2.d0*sign(max(abs(q-r),TINY),q-r))
ulim=bx+GLIMIT*(cx-bx) ! we won't go farther than this.
Test various
if((bx-u)*(u-cx).gt.0.d0)then ! possibilities: Parabolic u is
between b and c: try it
fu=fldim(u)
if(fu.lt.fc)then ! Got a minimum between b and c
ax=bx
fa=fb
bx=u
fb=fu
return
else if(fu.gt.fb)then ! Got a minimum between a and u
cx=u
fc=fu
return
endif
u=cx+GOLD*(cx-bx) ! Parabolic fit was no use. Use default

```

```

magnification
fu=fldim(u)
else if((cx-u)*(u-ulim).gt.0.d0)then ! Parabolic fit is between
c and its allowed
fu=fldim(u) ! limit
if(fu.lt.fc)then
bx=cx
cx=u
u=cx+GOLD*(cx-bx)
fb=fc
fc=fu
fu=fldim(u)
endif
else if((u-ulim)*(ulim-cx).ge.0.d0)then ! Limit parabolic u to
maximum allowed value
u=ulim
fu=fldim(u)
else ! Reject parabolic u, use default
magnification.
u=cx+GOLD*(cx-bx)
fu=fldim(u)
endif
ax=bx
bx=cx ! eliminate oldest point and continue
cx=u
fa=fb
fb=fc
fc=fu
goto 1
endif
return
END
! (C) Copr. 1986-92 Numerical Recipes Software Bc21D#, #5,15!
-----
FUNCTION dbrent(ax,bx,cx,fx,fbx,fcx,tol,xmin,ftol)
-----
! Given a function fldim and its derivative
! function dfldim, and given a bracketing triplet
! of abscissas ax, bx, cx [such that bx
! is between ax and cx, and f(bx) is less than both
! f(ax) and f(cx)] this routine isolates the
! minimum to a fractional precision of about tol
! using a modification of brent's method that
! uses derivatives. The abscissa of the minimum
! is returned as xmin, and the minimum function
! value is returned as dbrent, the returned function
! value
! Parameters: Maximum allowed number of iterations;
! and small number that protects against
! trying to achieve fractional accuracy for a
! minimum that happens to be exactly zero.
implicit DOUBLE PRECISION(a-h,o-z)
PARAMETER (ITMAX=100,ZEPS=1.0d-10)
LOGICAL ok1,ok2 ! will be able as flags for whether proposed
steps
! are acceptable or not
a=min(ax,cx) ! a and b must be in ascending order, though the
input abscissas

```



```

b=max(a,cx) ! need not be
v=bx
w=v
x=v ! Initializations
e=0.d0 ! This will be the distance moved on the step
before last.
call dfldim(x,dx,fx)
! jm
if(2.d0*abs(fax-fbx).le.ftol*(abs(fbx)+abs(fax)+ZEPS)) goto 3
if(2.d0*abs(fax-fcx).le.ftol*(abs(fbx)+abs(fcx)+ZEPS)) goto 3
!
fv=fx ! All the housekeeping chores is doubled by the
necessary of moving
fw=fx ! derivative values around as well as function values.
dv=dx
dw=dx
do iter=1,ITMAX ! Main program loop.
xm=0.5d0*(a+b)
tol1=tol*abs(x)+ZEPS
tol2=2.d0*tol1
if(abs(x-xm).le.(tol2-.5d0*(b-a))) goto 3 ! Test for done here
! jm
if(2.d0*abs(fx-fw).le.ftol*(abs(fx)+abs(fw)+ZEPS)) goto 3
!
if(abs(e).gt.tol1) then ! Construc a trial
parabolic fit. !
d1=2.d0*(b-a) ! Initilize these d's to an out-of-bracket
value.
d2=d1
if(dw > dx .or. dw < dx) d1=(w-x)*dx/(dx-dw) ! Secant method
with one if(dv > dx .or. dv < dx) d2=(v-x)*dx/(dx-dv) ! point and the
other u1=x+d1 ! Which of these two estimates values of d shall we
take? we will insist
u2=x+d2 ! that they be within the bracket, and on the side
pointed to by
ok1=((a-u1)*(u1-b).gt.0.d0).and.(dx*d1.le.0.d0) ! the
derivative at x
ok2=((a-u2)*(u2-b).gt.0.d0).and.(dx*d2.le.0.d0)
olde=e ! Movement on the step before last
e=d
if(.not.(ok1.or.ok2))then ! Take only an acceptable d, and
if both are acceptable, ! then take the smallest one.
goto 1
else if (ok1.and.ok2)then
if(abs(d1).lt.abs(d2))then
d=d1
else
d=d2
endif
else if (ok1)then
d=d1
else
d=d2
endif
e=dif
if(abs(d).gt.abs(0.5d0*olde))goto 1
u=x+d

```

```

if(u-a.lt.tol2 .or. b-u.lt.tol2) d=sign(tol1,xm-x)
goto 2
endif
1 if(dx.ge.0.d0) then ! Decide which segment by the sign of the
derivative.
e=a-x
else
e=b-x
endif
2 if(abs(d).ge.tol1) then ! Bisection, not golden section
u=x+d
call dfldim(u,du,fu)
else ! This is the one function evaluation
per iteration.
u=x+sign(tol1,d)
fu=fdim(u)
if(fu.gt.fx)goto 3 ! If the minimum step in the downhill
direction takes us uphill, then we are done.
call dfldim(u,du,fu)
endif ! Now all the housekeeping, sigh.
if(fu.le.fx) then
if(u.ge.x) then
a=x
else
b=x
endif
v=w
fv=fw
dv=dw
w=u
fw=fu
dw=dx
x=u
fx=fu
dx=du
else
if (u < x) then
a=u
else
b=u
endif
endif
if(fu <= fw .or. dabs(w-x) <= 1.0d-12 ) then
v=w
fv=fw
dv=dw
w=u
fw=fu
dw=du
else if(fu <= fv .or. dabs(v-x) <= 1.0d-12 .or. dabs(v-w) <=
1.0d-12 ) then
v=u
fv=fu
dv=du
endif
endif ! Done with housekeeping. Back for another iteration.
end do

```

```

write(*,*) 'dbrent exceeded maximum iterations'
stop
3  xmin=x      ! Arrive here ready to exit with best values.
   dbrent=fx
   return
   END
! (C) Copr. 1986-92 Numerical Recipes Software Bc21D#, #5,15!".
-----
Subroutine dfpmin!(p,dg,g,hdg,hessin,pnew,xi,n,gto1,iter,fret)
-----
use vectors
use dades
use BFGS
!
implicit double precision(a-h,o-z)
parameter (nmax=50,itmax=200,sptmax=100,eps=3.e-8,tolx=4.*eps)
! Given a starting point p(1:n) that is a vector of length n, Broyden-
Fletcher-
! Goldfrab-Shano varian of Davidon-Fletcher-Powell minimization is
performed
! on a function func, using this gradient as calculated by a routine
dfunc.
! The convergence requirement on zeroing the gradient by is input as
gto1.
! Returned quantities are p(1:n) (the location of the minimum, iter
(the number
! of iterations that were performed), and fret (the minimum value of
the
! function). The routine lnsrch is called to perform approximate line
! minimizations. Parameters NMAX is the maximum anticipated value of n;
ITMAX
! is the maximum allowed number of iterations; SPTMX is the scaled
maximum step
! length allowed in the line search; TOLX is the convergence criterium
in the
! x values,000
logical check
!
n=>nmn; xi=>forces; hessin=>a200; gto1=>ftol
allocate (g(n),hdg(n),pnew(n),dg(n))
!
call dfunc(p,g,fp) ! Calculate starting function value and gradient.
write(8,*) 'iteration 0'
write(8,*) 'Energy',fp
call proescvec(g,g,xxxg,n)
xxxg=sqrt(xxxg)/n
write(8,*) 'Gradient',xxxg
hessin=0.0d0
xi=-g
call proescvec(p,p,sum,n)
do i=1,n
  hessin(i,i)=1.0d0/a20(i)
end do
xxxn=n
stpmax=SPTMX*max(sqrt(sum),xxxn)
do its=1,ITMAX
  iter=its
  ! Main loop over the iterations.
  call lnsrch(n,p,fp,g,xi,pnew,fret,sptmax,check)

```

```

! The new function evaluation occurs in lnsrch; save the value in fp
for the
! next line search. It is usually safe to ignore the value of check.
fp=fret
xi=pnew-p      ! update the line direction
p=pnew        ! and the current point
test=0.0d0
write(8,*) 'iteration',its
write(8,*) 'Energy',fret
write(5,*) 'Coefficients '
call escriure2db(p,5,1,nmn)
do i=1,n      ! Test the convergence in Delta(x)
  temp=abs(xi(i))/max(abs(p(i)),1.0d0)
  if (temp > test) test=temp
end do
if (test < tolx) return
dg=g          ! Save the old gradient
call dfunc(p,g,fret) ! and get a new gradient
call proescvec(g,g,xxxg,n)
xxxg=sqrt(xxxg)/n
write(8,*) 'Gradient',xxxg
test=0.0d0    ! Test of convergence on zero gradient
den=max(fret,1.0d0)
do i=1,n
  temp=abs(g(i))*max(abs(p(i)),1.0d0)/den
  if (temp > test) test=temp
end do
if ( test < gto1 ) return
dg=g-dg      ! Compute difference of gradient
do i=1,n     ! and difference times current matrix.
  call proescvec(hessin(1,i),dg,hdg(i),n)
end do
call proescvec(dg,xi,fac,n) ! Calculate dot products for the
denominators.
call proescvec(dg,hdg,fae,n)
call proescvec(dg,dg,sumdg,n)
call proescvec(xi,xi,sumxi,n)
if (fac**2 > EPS*sumdg*sumxi) then ! Skip update if fac is not
  fac=1./fac                       ! sufficiently positive.
  fad=1./fae
  do i=1,n
    ! The vector that makes BFGS different from DFP.
    dg(i)=fac*xi(i)-fad*hdg(i)
  end do
  do i=1,n
    ! The BFGS updating formula:
    do j=1,n
      hessin(i,j)=hessin(i,j)+fac*xi(i)*xi(j)-
fad*hdg(i)*hdg(j)+fae*dg(i)*dg(j)
    end do
  end do
end if
do i=1,n
  ! Now calculate the next direction to go,
  call proescvec(hessin(1,i),g,xi(i),n)
end do
xi=-xi
end do
! and go back for another iteration.
stop
write(*,*) 'Too many iterations in dfpmin'
return

```

```

end
-----
SUBROUTINE lnrch(n,xold,fold,g,p,x,f,stpmax,check)
-----
implicit double precision (a-h,o-z)
LOGICAL check
dimension g(n),p(n),x(n),xold(n)
PARAMETER (ALF=1.d-4,TOLX=1.d-9)
!
check=.false.
call proescvec(p,p,sum,n)
sum=sqrt(sum)
if(sum.gt.stpmax)then
  do i=1,n
    p(i)=p(i)*(stpmax/sum)
  end do
endif
call proescvec(g,p,slope,n)
test=0.d0
do i=1,n
  temp=abs(p(i))/max(abs(xold(i)),1.0d0)
  if(temp.gt.test)test=temp
end do
alam=TOLX/test
alam=1.d0
1 continue
do i=1,n
  x(i)=xold(i)+alam*p(i)
end do
f=func(x)
if(alam < alamin)then
  x=xold
  check=.true.
  return
else if(f <= fold+ALF*alam*slope) then
  return
else
  if(alam == 1.d0)then
    tmlam= slope/(2.d0*(f-fold-slope))
  else
    rhs1=f-fold-alam*slope
    rhs2=f2-fold2-alam2*slope
    a=(rhs1*alam**2-rhs2/alam2**2)/(alam-alam2)
    b=(-alam2*rhs1/alam**2+alam*rhs2/alam2**2)/(alam-alam2)
    if(a == 0.d0)then
      tmlam=-slope/(2.d0*b)
    else
      disc=b**2-3.d0*a*slope
      tmlam=(-b+sqrt(disc))/(3.d0*a)
    endif
    if(tmlam > .5d0*alam) tmlam=.5d0*alam
  endif
endif
alam2=alam
f2=f
fold2=fold
alam=max(tmlam,0.1d0*alam)
goto 1

```

```

end
! (C) Copr. 1986-92 Numerical Recipes Software Bc21D#, #5,15!".
-----
subroutine escriure2db(a,ii,ndim,nmn)
-----
! definició de variables
!
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
dimension a(ndim,nmn)
integer r
!
! intent (in) ii,ndim,nmn
!
! escritura de la matriu per rectangles
!
valmax=maxval(a)
valmin=minval(a)
valmax=max(dabs(valmax),dabs(valmin))
valmax=valmax*1.d-5
!
do i=1,ndim
  do j=1,nmn
    if (valmax .gt. dabs(a(i,j))) a(i,j)=0.0d0
    if (1.0d-10 .gt. dabs(a(i,j))) a(i,j)=0.0d0
  end do
end do
nr=((nmn)-1)/5
do r=0,nr
  if (nmn .gt. (5*(r+1))) then
    maxim=5*(r+1)
  else
    maxim=nmn
  end if
  do i=1,ndim
    write(ii,110) (a(i,j), j=5*r+1,maxim)
  end do
  write(ii,*)
end do
110 format(5(1x,D14.7))
return
end
-----

```

6 Bibliografia

1. J. Kerr, *Phil. Mag.* **50**, 337, (1875).
2. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
3. A. Owyong, *The Origins of Nonlinear Refractive Indices of Liquid and Glasses*, Ph. D. Dissertation, California Institute of Technology, 1971.
4. M. Bass, P. A. Franken, J. F. Ward, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 446 (1962).
5. E. Schrödinger, *Ann. Physic* **79**, 361 (1926).
6. M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927)
7. J. C. Forquet, *Gazz. Chim. Ital.* **108**, 145 (1978).
8. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
9. V. Fock, *Z Physik* **61**, 126 (1939).
10. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 457 (1929).
11. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
12. G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. London* **A205**, 541, (1960).
13. A.C. Hurley, *The molecular Orbital Interpretation of Bond-Length Changes Following Excitation and Ionization of Diatomic Molecules*. Edited by Löwdin and Pullman, (Academic Press, New York, 1964).
14. A. A. Frost, *J. Chem. Phys.* **47**, 3707 (1967).
15. K. Hirao and K. Mogi, *J. Comput. Chem.* **13**, 457 (1992).
16. H. Nakatsuji, K. Kanda, M. Hada and T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.* **77**, 3109 (1982).
17. T. Helgaker and J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **89**, 4889 (1988).
18. S. Simon i M. Duran, *Sci. Ger.* **20**, 95 (1994).
19. S. Simon i M. Duran, *J. Chem. Phys.* **107**, 1529 (1997).
20. S. Simon i M. Duran, *Theochem* **455** (1998) 165.
21. P.O. Lowdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 1207, (1959).
22. B. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 153 (1972).
23. P.J. Knowles and N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **111**, 315 (1984).
24. A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, (McGraw-Hill Publishing Company, New York, 1982).
25. P.O. Lowdin, *Perturbation Theory and its Applications in Quantum Mechanics*, (L. H. Wilcox, New York, 1966).
26. P.O. Lowdin, *Int. J. Quantum Chem.* **2**, 867 (1968).
27. J. A. Pople, R. Seeger, and R. Krishnan, *Int. J. Quantum Chem.* **S11**, 149, (1977).

28. C. Moller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
29. P. Saxe, Y. Yamaguchi and H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **77**, 5647 (1982).
30. J. Gerratt and I.M. Mills, *J. Chem. Phys.* **49**, 1719 (1968).
31. J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel and J.S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **13**, 225, (1979).
32. Y. Osamura, Y. Yamaguchi and H.F. Schaefer, *Chem. Phys.* **102**, 227 (1986).
33. P. Pulay, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II*, (K.P. Lawley, New York, 1987).
34. S. T. Epstein, *The Variation Method in Quantum Chemistry*, (Academic Press, 1974).
35. S. T. Epstein, *J. Chem. Phys.* **48**, 4725, (1968).
36. D. M. Bishop, *Adv. Chem. Phys.* **104**, 1 (1998).
37. B. Kirtman and B. Champagne, *Int. Rev. Chem. Phys.* **16**, 389 (1997)
38. A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107 (1967).
39. J. E. Rice and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **94**, 4959 (1991).
40. K. Sasagane, F. Aiga and R. Itoh, *J. Chem. Phys.* **99**, 3738 (1993).
41. D. P. Shelton and J. E. Rice, *Chem. Rev.* **94**, 3, (1994).
42. M. Stähelin, C.R. Moylan, D.M. Burland, A Willetts, J.E. Rice, D.P. Shelton and E.A. Donley, *J. Chem. Phys.* **98** (7), 5595 (1993).
43. A. Willetts, J.E. Rice, D.M. Burland and D.P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **97**(10), 7590 (1992).
44. Y. Yamaguchi, Y. Osamura, J.D. Goddard and H.F. Schaefer III, *A New Dimensions to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory*, (Oxford University Press, New York, 1994).
45. P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, (Oxford University Press, Oxford, 1983)
46. B. J. Orr, and J. F. Ward, *Mol. Phys.* **20**, 513 (1971).
47. J. Olsen and P. Jørgensen, *Time Dependent Response Theory with applications to Self-Consistent Field and Multiconfigurational Self-Consistent Field Wave Functions in Modern Electronic Structure Theory*, edited by D. R. Yarcony (World Scientific, Singapore, 1995), Vol. 2, Chap. 13, pp. 857.
48. J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **66**, 2664 (1997).
49. J. S. Lalama, A. F. Garito, *J. Chem. Phys., Phys. Rev.* **A20**, 1179 (1979).
50. E. Dalgaard, *Phys. Rev. A* **26**, 42 (1982).
51. H. Sekino and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **85**, 976 (1986).
52. S. Iwata, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 544 (1983).

53. M. Rérat, M. Mérawa, and C. Powchan, *Phys. Rev. A* **45**, 6263 (1992).
54. J. Olsen and P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **82**, 3235 (1985).
55. V. Spirko, Y. Luo, H. Ågren, and P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **99**, 9815 (1993).
56. H. Kock and P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **93**, 3333 (1990).
57. O. Christiansen, H. Kock, A. Halkier, P. Jørgensen T. Helgaker, M. Sanchez de Meras, *J. Chem. Phys.* **105**, 6921 (1996).
58. D. M. Bishop, *Adv. Chem. Phys.* **104**, 1 (1998).
59. B. Kirtman and B. Champagne, *Int. Rev. Phys. Chem.* **16**, 389 (1997).
60. M.J. Cohen, A. Willetts, R.D. Amos and N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **100**, 4467, (1994).
61. P. Zuliani, M. del Zoppo, C. Castiglioni, G. Zerbi, C. Andraud, T. Brotin and A. Collet, *J. Phys. Chem.* **99**, 16242 (1995).
62. Y. Luo, H. Ågren, O. Vahtras, P. Jørgensen, V. Spirko, and H. Hettama, *J. Chem. Phys.* **98**, 7159 (1993).
63. J. Martí, J. L. Andrés, J. Bertrán, and M. Duran, *Mol. Phys.* **80**, 625 (1993).
64. D. M. Bishop and S. A. Solunac, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1986 (1985); **55**, 2627 (1985).
65. L. Adamowickz and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **86**, 4988 (1986).
66. C. E. Dykstra and D. J. Malik, *J. Chem. Phys.* **87**, 2806 (1987).
67. J. V. Cooley, *Math. Comp.* **15**, 363 (1961).
68. D. J. Malik, *J. Chem. Phys.* **88**, 2624 (1988).
69. D. M. Bishop and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **95**, 2646 (1991).
70. E. F. Archibong and A. J. Thakkar, *Chem. Phys. Lett.* **201**, 485 (1993).
71. E. F. Archibong and A. J. Thakkar, *J. Chem. Phys.* **100**, 7471 (1994).
72. D. M. Bishop, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 343 (1990).
73. D. M. Bishop, M. Hasan, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, *J. Chem. Phys.* **103**, 4157 (1995).
74. J. L. Andrés, J. Bertran, M. Duran and J. Martí, *J. Phys. Chem.* **98**, 2803 (1994).
75. J. L. Andrés, J. Bertran, M. Duran and J. Martí, *Int. J. Quant. Chem.* **52**, 9 (1994).
76. M. G. Papadopoulos, A. Willetts, N. C. Handy and A. D. Buckingham, *Mol. Phys.* **85**, 1193 (1995).
77. M. G. Papadopoulos, A. Willetts, N. C. Handy and A. E. Underhill, *Mol. Phys.* **88**, 1063 (1996).
78. V. E. Ingamells, and M. G. Papadopoulos, N. C. Handy and A. Willetts, *J. Chem. Phys.* **109**, 1845, (1998).

79. M. Duran, J. L. Andrés, A. Lledós and J. Bertrán, *J. Chem. Phys.* **90**, 328, (1989).
80. J. L. Andrés, A. Lledós, M. Duran, and J. Bertran, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 82 (1989).
81. J. L. Andrés, M. Duran, A. Lledós, and J. Bertran, *Chem. Phys.* **151**, 37 (1991).
82. J. L. Andrés, J. Martí, M. Duran, A. Lledós, and J. Bertran, *J. Chem. Phys.* **95**, 3521 (1991).
83. P. K. K. Pandey and D. P. Santry, *J. Chem. Phys.* **73**, 2899 (1980).
84. D. Rinaldi, M. F. Ruiz-López, M. T. C. Martins Costa, and J. L. Rivail, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 177 (1986).
85. J. Martí and D. M. Bishop, *J. Chem. Phys.* **99**, 3860 (1993).
86. W. C. Ermler and C. W. Kern, *J. Chem. Phys.* **55**, 4851 (1971).
87. L. L. Sprande l'and C. W. Kern, *Mol. Phys.* **24**, 1383 (1972).
88. B. J. Krohn, W. C. Ermler and C. W. Kern, *J. Chem. Phys.* **60**, 22 (1974).
89. G. Riley, W. T. Raynes, and P. W. Fowler, *Mol. Phys.* **38**, 877 (1979).
90. W. T. Raynes, P. Lazzeretti, and R. Zanasi, *Mol. Phys.* **64**, 1061 (1988).
91. P. W. Fowler, *Mol. Phys.* **43**, 591 (1981).
92. P. W. Fowler, *Mol. Phys.* **51**, 1423 (1984).
93. A. J. Russell and M. A. Spackman, *Mol. Phys.* **90**, 251 (1997).
94. C. Shlier, *Fortschr. Phys.* **9**, 455 (1961).
95. H. -J. Werner and W. Meyer, *Mol. Phys.* **31**, 855, (1976).
96. E. B. Wilson Jr, J. C. Decius and P. C. Cross, *Molecular vibrations*, Dover Publ. Inc., New York, (1980).
97. D. M. Bishop and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **97**, 5255 (1992).
98. D. M. Bishop and E. K. Dalskov, *J. Chem. Phys.* **104**, 1004 (1996).
99. A. J. Russell and M. A. Spackman, *Mol. Phys.* **88**, 1109 (1996).
100. D. Papousec and M. R. Aliev, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*, (Elsevier, Oxford, 1982).
101. P. Deybe, *Polar Molecules* (Dover, New York, 1929).
102. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **2**, 351 (1934).
103. K. V. Mikkelsen, H. Ågren, H. J. Aa. Jensen, and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **89**, 3086 (1988).
104. K. V. Mikkelsen, P. Jørgensen, and H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **100**, 6597 (1994).
105. K. V. Mikkelsen, and K. O. Silvester-Hvid, *J. Chem. Phys.* **102**, 6597 (1996).
106. J. L. Oudar and J. Zyss, *Phys. Rev. A* **26**, 2016 (1982).

107. J. Zyss and J. L. Oudar, *Phys. Rev. A* **26**, 2028 (1982).
108. B. Kirtman, B. Champagne, and J. M. André, *J. Chem. Phys.* **104**, 4125 (1996).
109. B. Champagne and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **108**, 6450 (1998).
110. D. P. Shelton, and B. Rugar, *Chem. Phys. Lett.* **201**, 364 (1993).
111. D. P. Shelton and J. J. Palubinskas, *J. Chem. Phys.* **104**, 2482 (1996).
112. P. Kaatz, E. A. Donley, and D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **108**, 849 (1998).
113. M. Stänhelin, C. R. Moyland, D. M. Burland, A. Willets, J. E. Rice, D. P. Shelton and E. A. Donley, *J. Chem. Phys.* **98**, 5595 (1993).
114. P. Kaatz and D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **105**, 3918 (1996).
115. L.-T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, and S. R. Marder, *J. Phys. Chem.* **95**, 10631 (1991).
116. D. P. Shelton and J. E. Rice, *Chem. Rev.* **94**, 3 (1994).
117. R. D. Amos, I. L. Alberts, J. S. Andrews, S. M. Colwell, N. C. Handy, D. Jayatilaka, P. J. Knowles, R. Kobayashi, G. L. Laming, A. M. Lee, P. E. Maslen, C. W. Murray, P. Palmeri, J. E. Rice, E. D. Simandiras, A. J. Stone, M. D. Su, and D. J. Tozer, *CADPAC6.0, The Cambridge Analytic Derivatives Package*, Cambridge, UK, 1995.
118. K. H. Hellwege, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group II, Vol. 14, Subv. a* (Ed. Landolt-Börnstein, Springer-Verlag, Heidelberg, 1982).
119. D. M. Bishop, B. Kirtman, H. A. Kurtz, and J. E. Rice, *J. Chem. Phys.* **98**, 8024 (1993).
120. D. M. Bishop and J. Pipin, *J. Chem. Phys.* **103**, 4980, (1995).
121. B. Champagne, E. A. Perpète, and J. M. André, *J. Chem. Phys.* **101**, 10796 (1994).
122. D. Jacquemin, B. Champagne, and J. M. André, *Chem. Phys.* **197**, 107 (1995).