

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

João Batista Pinto Júnior

**ESTUDO COMPARATIVO DAS APROXIMAÇÕES DE
MASSAS EFETIVAS PARA CORREÇÕES NÃO
ADIABÁTICAS EM MOLÉCULAS PEQUENAS.**

Belo Horizonte
2025

João Batista Pinto Júnior

**ESTUDO COMPARATIVO DAS APROXIMAÇÕES DE
MASSAS EFETIVAS PARA CORREÇÕES NÃO
ADIABÁTICAS EM MOLÉCULAS PEQUENAS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: José Rachid Mohallem

Coorientador: Leonardo Gabriel Diniz

Belo Horizonte

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P659e Pinto Júnior, João Batista.
Estudo comparativo das aproximações de massas efetivas para correções não adiabáticas em moléculas pequenas / João Batista Pinto Júnior. – 2025.
70 f. : il.

Orientador: José Rachid Mohallem.
Coorientador: Leonardo Gabriel Diniz.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 59-62.

1. Física nuclear. 2. Espectroscopia molecular. 3. Sistemas quânticos. I.
Título. II. Mohallem, José Rachid. III. Diniz, Leonardo Gabriel. IV. Universidade
Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.1 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada "**Estudo comparativo das aproximações de massas efetivas para correções não-adiabáticas em moléculas pequenas**" de autoria de **JOÃO BATISTA PINTO JÚNIOR** submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **Mestre, área de concentração Física**, em 03 de fevereiro de 2024.

Prof. José Rachid Mohallem
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Leonardo Gabriel Diniz
Departamento de Física/UFMG

Profa. Simone Silva Alexandre
Departamento de Física/UFMG

Prof. Sebastião José Nascimento de Pádua
Departamento de Física/UFMG

Belo Horizonte, 03 de fevereiro de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **João Batista Pinto Júnior, Usuário Externo**, em 04/02/2025, às 12:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Gabriel Diniz, Usuário Externo**, em 04/02/2025, às 13:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jose Rachid Mohallem, Professor do Magistério Superior**, em 11/02/2025, às 11:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

Documento assinado eletronicamente por **Sebastião Jose Nascimento de Padua,**



Professor(a), em 24/02/2025, às 14:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Simone Silva Alexandre, Professora do Magistério Superior**, em 27/11/2025, às 16:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3938213** e o código CRC **8F492037**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus orientadores, Prof. Dr. José Rachid Mohallem e Prof. Dr. Leonardo Gabriel Diniz, pelo acompanhamento constante, pelas orientações precisas e pela confiança depositada em mim ao longo desta caminhada acadêmica.

Aos professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais, pelo convívio enriquecedor, pelas discussões frutíferas e pelo ambiente colaborativo que tanto contribuíram para minha formação.

Aos meus familiares e à minha esposa Crystiane, pelo amor incondicional, paciência e incentivo nos momentos de maior desafio. Sem o apoio de vocês, esta conquista não seria possível.

Aos amigos que fizeram parte desta jornada, pelo companheirismo, pelas conversas inspiradoras e pela força nas horas difíceis.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigado(a)!

RESUMO

Dois tipos de desenvolvimentos para correções não adiabáticas muito precisas nos níveis de energia rovibracionais moleculares, um de natureza formal e outro de natureza heurística, levam a abordagens fundamentalmente diferentes para as massas nucleares efetivas. O primeiro resulta em massas efetivas que possuem interpretações não físicas em alguns intervalos de distâncias nucleares. O segundo utiliza massas físicas obtidas a partir de cálculos de estrutura eletrônica. Esta dissertação contém uma breve revisão das teorias básicas e do tema, além de propor procedimentos para melhorar e generalizar a abordagem heurística. São feitas comparações entre os resultados obtidos pelas duas abordagens para a molécula de H_2 , uma vez que não foram encontrados cálculos adicionais com a devida precisão, embora algumas questões envolvendo o íon HeH^+ e a molécula de água sejam discutidas. A conclusão é que a abordagem heurística possui muitas vantagens sobre a abordagem formal, a saber, precisão equivalente e uma interpretação qualitativa baseada em fundamentos físicos. Além disso, parece ser atualmente o único método que permite cálculos não adiabáticos para estados bem isolados de moléculas maiores.

Palavras-chave: Massa nuclear efetiva, espectroscopia molecular de alta resolução, correções não adiabáticas.

ABSTRACT

Two types of developments for very accurate non-adiabatic corrections to rovibrational molecular energy levels, one of a formal nature and the other of a heuristic nature, lead to fundamentally different approaches for effective nuclear masses. The former yields effective masses that have non-physical interpretation at some ranges of nuclear distances. The latter uses physical masses obtained from electronic structure calculations. This dissertation contains a brief review of the basic theories and of the subject and proposes procedures to improve and generalize the heuristic approach. Comparisons are made of the results obtained by the two approaches for the H_2 molecule, since no further calculations were found with the proper accuracy, but some issues involving the HeH^+ ion and the water molecule are discussed. The conclusion is that the heuristic approach has many advantages over the formal one, namely, equivalent accuracy and physically grounded qualitative interpretation. But, moreover, it seems to be presently the only method that allows non-adiabatic calculations for well isolated states of larger molecules.

Keywords: Effective nuclear mass, high-resolution molecular spectroscopy, non-adiabatic corrections.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS.

ABO Aproximação Born-Oppenheimer. 18, 36, 38

AIM *Atoms in Molecules*. 10, 12, 46–49, 52, 56, 58

BO Born-Oppenheimer. 17, 37, 44, 45

CBOD Correção Born-Oppenheimer Diagonal. 18, 37, 39, 45

CEP Curva de Energia Potencial. 17–19, 36, 37, 40, 51, 54–56

CI *Configuration Interaction*. 34–36

ECG *Explicitly Correlated Gaussian*. 36

QED *Quantum Electrodynamics*. 37

SCF *Self-Consistent Field*. 26

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	APROXIMAÇÕES MOLECULARES	14
2.1	O Hamiltoniano molecular e as equações acopladas	14
2.2	A aproximação adiabática	16
2.3	A representação Born-Oppenheimer e a correção adiabática	17
3	MÉTODOS	19
3.1	Orbitais, determinantes de Slater e funções de base	19
3.1.1	O princípio da exclusão de Pauli	19
3.1.2	Orbitais	20
3.1.3	Produto de Hartree	21
3.1.4	Determinante de Slater	22
3.2	A aproximação Hartree-Fock	25
3.3	As equações de Hartree-Fock	28
3.4	O método Hartree-Fock Restrito	32
3.5	O método Interação de Configurações (CI)	34
3.6	Gaussianas Explicitamente Correlacionadas	36
4	A ABORDAGEM HEURÍSTICA	38
4.1	O formalismo formal de Bunker e Moss	38
4.2	Separação dos movimentos dos caroços atômicos e elétrons de valência em moléculas	41
4.3	A correção não adiabática	45
4.4	Métodos para obtenção da massa reduzida de caroço	46
4.5	Método para obtenção das massas de caroço e valência baseadas na teoria <i>Atoms in Molecules</i> (AIM)	47
5	RESULTADOS COMPARATIVOS	51
5.1	A massa não física	51
5.2	A massa efetiva	52
5.3	A abordagem formal	53
5.4	Comparação entre os métodos heurístico e formal para o H ₂ e para o HeH ⁺	54
6	CONCLUSÃO	58

REFERÊNCIAS	59
APÊNDICE A – TRABALHO PUBLICADO	63

1 Introdução

Com a evolução dos computadores, ocorreu a implementação de métodos teóricos computacionais, o que possibilitou trabalhar com grandes sistemas complexos e proporcionou um grande avanço nos estudos de átomos e moléculas.

Dentre os métodos computacionais baseados na teoria dos orbitais moleculares usados nos estudos da química teórica, destacam-se os métodos *ab initio* e semi-empírico. Como o nome sugere, o método *ab initio*, do latim “do começo”, baseia-se em resolver todas as equações sem referência a outros resultados, tornando-o altamente preciso. Já o método semi-empírico utiliza outros resultados experimentais ou teóricos para simplificar seus cálculos, o que o torna mais computacionalmente eficiente.

O emprego desses métodos é de interesse de diversas áreas, dentre elas a espectroscopia de alta resolução, com a qual se consegue calcular, com muita precisão, as listas de linhas espectrais e suas correspondentes probabilidades de transição para moléculas primordiais de interesse nos estudos de Astrofísica.

A fonte para obtenção das linhas espectrais completas de moléculas diatômicas é exclusivamente teórica, dependendo de uma curva de potencial de altíssima precisão obtida por meio de um método que utiliza funções gaussianas explicitamente correlacionadas como base das funções eletrônicas [1] [2]. Esse tema é discutido na seção (3.6) e inclui os efeitos adiabáticos, relativísticos e de eletrodinâmica quântica.

Na Aproximação Adiabática, discutida no Capítulo 2, o movimento dos núcleos é desacoplado do movimento dos elétrons devido à rápida movimentação deles em relação ao movimento nuclear. No entanto, no Capítulo 4, veremos que parte dos elétrons de valência que compõem a nuvem eletrônica molecular é influenciada pelo movimento vibracional dos núcleos, resultando em um fenômeno denominado “efeito não adiabático”, crucial para garantir a precisão dos resultados.

Neste trabalho, faremos uma comparação entre dois métodos: um método heurístico (baseado na aproximação progressiva de um dado problema), desenvolvido com base em um modelo de átomos em moléculas, AIM, que será detalhado no Capítulo 4, e um método de abordagem totalmente formal para a solução das equações acopladas [3].

Em ambos os métodos comparados neste trabalho, as correções não adiabáticas são relevantes, pois consideram os efeitos de acoplamentos entre os movimentos eletrônicos e os dos núcleos. Assim, os resultados de ambos os métodos apresentaram alta precisão, alcançando a ordem de 10^{-2} cm^{-1} na energia. A escolha da comparação entre os métodos aplicados às moléculas de H_2 e HeH^+ torna evidente, pelos resultados, que o método

heurístico desenvolvido neste trabalho se mostra mais extensivo para aplicação em outras moléculas, enquanto o método formal não é factível para moléculas maiores que o H₂ e seus isotopólogos.

Com base nas comparações e análises dos resultados obtidos neste trabalho, que nos permitiram não apenas comparar a precisão dos resultados, mas também avaliar a viabilidade computacional dos métodos e suas aplicabilidades em diferentes contextos, esperamos motivar o aprimoramento de modelos teóricos capazes de apoiar estudos moleculares cada vez mais complexos.

2 Aproximações moleculares

Neste capítulo, será apresentado um breve resumo do desenvolvimento teórico da Aproximação Born-Oppenheimer (ABO), também conhecida como aproximação adiabática. Este capítulo é fundamental para introduzir este trabalho, uma vez que trataremos de métodos pós Born-Oppenheimer, os quais visam solucionar a grande dificuldade computacional de resolver as equações acopladas.

2.1 O Hamiltoniano molecular e as equações acopladas

O desenvolvimento teórico a seguir foi apresentado em detalhes por Mohallem e Prudente em [4]. O problema parte da solução da equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo para uma molécula diatômica composta pelos átomos A e B,

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde H é o hamiltoniano total da molécula, E é a energia total, \vec{r} representa as coordenadas de posição dos elétrons e \vec{R} se refere às posições dos núcleos. Podemos explicitar o Hamiltoniano não relativístico no referencial do laboratório (LAB) como

$$H = -\frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \frac{\nabla_B^2}{2M_B} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V_{el} + \frac{Z_A Z_B}{R}. \quad (2.2)$$

Na expressão acima M_A e M_B representam as massas dos núcleos atômicos que formam a molécula diatômica; ∇_A^2 e ∇_B^2 são os operadores laplacianos aplicados nas coordenadas dos núcleos A e B; Z_A e Z_B representam seus números atômicos. Todos os potenciais eletrostáticos, incluindo os atrativos e repulsivos, são representados por V_{el} . O índice i se refere aos elétrons, e o último termo representa a repulsão entre os núcleos, sendo R a distância entre eles.

Podemos escolher diversos sistemas de coordenadas ligados à molécula MOL [5]. Para simplificar os cálculos em relação à translação global e aos graus de liberdade internos, escolhemos um sistema em que a origem está no centro de massa dos núcleos. Assim, podemos reescrever a equação (2.2) como

$$H = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{1}{2M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (2.3)$$

onde $\mu_{AB} = M_A M_B / M$ é a massa reduzida dos núcleos, $M = M_A + M_B$, $V = V_{el} + Z_A Z_B / R$ e ∇_R^2 é o operador laplaciano aplicado na coordenada relativa nuclear.

É conveniente expressar o Hamiltoniano da seguinte forma:

$$H = T_N + H_{el}, \quad (2.4)$$

onde T_N representa o operador de energia cinética dos núcleos e H_{el} o Hamiltoniano eletrônico, no qual consideramos os núcleos fixos durante a solução do problema eletrônico. É usual representarmos esse Hamiltoniano eletrônico como H_{BO} , em referência à aproximação Born-Oppenheimer:

$$H_{el} = H_{BO} = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (2.5)$$

Usando a mesma representação de coordenadas usadas nas equações anteriores, \vec{r} e \vec{R} , em uma base eletrônica $\{\Phi_k(\vec{r}, \vec{R})\}$ (autofunções de H_{el}), expandimos a função de onda molecular $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ como

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi_k(\vec{R}) \Phi_k(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi_k \Phi_k. \quad (2.6)$$

Vale ressaltar que, neste caso, os núcleos não são de fato fixos durante a solução do problema eletrônico, com Φ_k tendo uma dependência paramétrica em \vec{R} representada pela barra horizontal. Os coeficientes $\chi_k(\vec{R})$ são desconhecidos e serão obtidos substituindo as equações (2.3) e (2.6) em (2.1). Fazendo isso e explorando a propriedade $\nabla_R^2 \chi \Phi = \Phi \nabla_R^2 \chi + \chi \nabla_R^2 \Phi + 2 \vec{\nabla} \Phi \cdot \vec{\nabla} \chi$, obtemos

$$\begin{aligned} & \sum_l \left\{ -\frac{1}{2\mu_{AB}} [\Phi_l \nabla_R^2 \chi_l + \chi_l (\nabla_R^2 \Phi_l) + 2 \vec{\nabla} \Phi_l \cdot \vec{\nabla} \chi_l] \right\} \\ & + \sum_l \left\{ -\frac{1}{2M} \left[\sum_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \Phi_l \right] \chi_l - \frac{1}{2} \chi_l \sum_i \nabla_i^2 \Phi_l + V \Phi_l \chi_l \right\} = E \sum_l \Phi_l \chi_l. \end{aligned} \quad (2.7)$$

O próximo passo é multiplicar à esquerda por Φ_k^* e integrar sobre as coordenadas eletrônicas. Usando a notação de Dirac, simbolizando um elemento de matriz de um operador genérico A por $\langle \Phi_k | A | \Phi_l \rangle \equiv A_{kl}$, chegamos em

$$\begin{aligned} & \sum_l \left[-\frac{1}{2\mu_{AB}} [\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle \nabla_R^2 \chi_l + \langle \Phi_k | \nabla_R^2 | \Phi_l \rangle \chi_l + 2 \langle \Phi_k | \vec{\nabla}_R | \Phi_l \rangle \cdot \vec{\nabla}_R \chi_l] \right] \\ & + \sum_l \left[-\frac{1}{2M} \sum_{i,j} \langle \Phi_k | \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j | \Phi_l \rangle \chi_l - \frac{1}{2} \sum_i \langle \Phi_k | \nabla_i^2 | \Phi_l \rangle \chi_l + \langle \Phi_k | V | \Phi_l \rangle \chi_l \right] \\ & = E \sum_l \langle \Phi_k | \Phi_l \rangle \chi_l. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Como nossa base é ortonormal, podemos explorar a propriedade $\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle = \delta_{kl}$,

obtendo

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{1}{2\mu_{AB}} \left[\nabla_R^2 + (\nabla_R^2)_{kk} + 2 (\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R \right] - \frac{1}{2M} \left(\sum_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right)_{kk} \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \left(\sum_i \nabla_i^2 \right)_{kk} + V_{kk} - E \right\} \chi_k = \sum_{l \neq k} \left\{ \frac{1}{2\mu_{AB}} \left[(\nabla_R^2)_{kl} + 2 (\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R \right] \right. \\ & \left. + \frac{1}{2M} \left(\sum_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right)_{kl} + \frac{1}{2} \left(\sum_i \nabla_i^2 \right)_{kl} - V_{kl} \right\} \chi_l. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Nessa expressão, temos os termos diagonais à esquerda e os não diagonais à direita. Tendo em vista a equação (2.3), podemos expressar a equação acima da seguinte forma:

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - E \right\} \chi_k \\ & = \sum_{l \neq k} \left\{ -H_{kl} + \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \right\} \chi_l. \end{aligned} \quad (2.10)$$

A expressão acima apresenta um conjunto de equações diferenciais acopladas que, embora sejam computacionalmente inviáveis de serem resolvidas, constituem o ponto de partida para a definição das aproximações moleculares, como é o caso da aproximação adiabática.

2.2 A aproximação adiabática

O teorema adiabático afirma que uma partícula, em um determinado estado n de um Hamiltoniano inicial $H_i(t)$ que varia lentamente com o tempo, permanece no estado n ao longo de uma evolução temporal para o Hamiltoniano final $H_f(t)$.

Podemos imaginar algo semelhante em um sistema composto por dois átomos, como em uma molécula diatômica. O movimento dos núcleos é muito lento em relação à velocidade dos elétrons em torno deles, permitindo considerar uma adaptação quase que instantânea destes elétrons ao movimento nuclear. Com essa perspectiva, assumimos que os núcleos estão “congelados” em relação aos elétrons e, assim, podemos resolver a equação de Schrödinger para o sistema assumindo o total desacoplamento dos estados eletrônicos. Dessa forma, um único termo sobrevive na equação (2.6) para cada estado molecular:

$$\Psi \equiv \Psi_{ad} = \chi_k \Phi_k. \quad (2.11)$$

Dessa forma, os termos de acoplamento da equação (2.10) desaparecem, e essa se reduz a

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - E \right\} \chi_k = 0. \quad (2.12)$$

Pode-se notar que a equação acima é equivalente à equação de Schrödinger para uma partícula de massa μ_{AB} movendo-se em um potencial $U_k(R)$, onde:

$$U_k(R) = H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}}. \quad (2.13)$$

A equação acima representa uma Curva de Energia Potencial (CEP) do movimento dos núcleos atômicos. Contudo, ela se diferencia bastante das formas mais conhecidas de CEP. O segundo termo da equação (2.13) é chamado de *acoplamento diagonal dos momentos nucleares*. Devido a seu denominador ser a massa reduzida nuclear, ele representa, geralmente, apenas uma pequena correção em $U_k(R)$. No entanto, está relacionada a ele uma importante propriedade de *probabilidade condicional*:

$$\langle \Phi_k | \Phi_k \rangle = 1 \Rightarrow \vec{\nabla}_R \langle \Phi_k | \Phi_k \rangle = 0. \quad (2.14)$$

Se as funções eletrônicas forem funções reais, temos:

$$(\vec{\nabla}_R)_{kk} = \langle \Phi_k | \vec{\nabla}_R | \Phi_k \rangle = 0, \quad (2.15)$$

o que anula o segundo termo em (2.13). Se as funções Φ_k forem complexas, então $(\vec{\nabla}_R)_{kk} \neq 0$. Contudo, é possível redefinir as funções, multiplicando-as por uma fase $A(R)$, de modo que as relações acima continuem válidas [4]. Em cálculos adiabáticos, normalmente se assume dessa forma, e isso é verdadeiro para uma CEP bem isolada. Assim, a curva de energia potencial para o movimento nuclear simplifica para

$$U_k(R) = H_{kk}(R). \quad (2.16)$$

Considerando a equação (2.4), nota-se que H_{kk} dependerá da escolha de um H_{el} específico, que estabelece a base de autofunções eletrônicas $\{\Phi_k\}$. Essa escolha é denominada *Representação*. Discutiremos a seguir a representação Born-Oppenheimer (BO), que é a mais utilizada dentre as possíveis representações.

2.3 A representação Born-Oppenheimer e a correção adiabática

Considerando a massa dos núcleos tendendo ao infinito no Hamiltoniano total da molécula (2.3), o Hamiltoniano eletrônico BO é escolhido como

$$H_{el} = H_{BO} \equiv - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (2.17)$$

O operador H_{BO} , que é parte do Hamiltoniano total H , é gerador da base $\{\Phi_k\}$ e será, portanto, diagonal nessa mesma base:

$$H_{kl} = (\epsilon_{BO})_k \delta_{kl} + \left(-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{ij} \frac{1}{2M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right)_{kl}. \quad (2.18)$$

Substituindo esse resultado em (2.10), teremos as equações acopladas na representação Born-Oppenheimer:

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k + \left(-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{ij} \frac{1}{2M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right)_{kk} - E \right\} \chi_k \\ &= \sum_{l \neq k} \left\{ \left(\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \sum_{ij} \frac{1}{2M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right)_{kl} + \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \right\} \chi_l. \end{aligned} \quad (2.19)$$

A equação nuclear, na aproximação adiabática, será:

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k + \left(-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{ij} \frac{1}{2M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right)_{kk} - E \right\} \chi_k = 0. \quad (2.20)$$

Finalmente, considerando desprezível o valor esperado dos termos entre parênteses (que apresentam a massa reduzida nuclear e a massa total dos núcleos no denominador) em comparação à $(\epsilon_{BO})_k$, obtemos a famosa Aproximação Born-Oppenheimer (ABO):

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k - E \right\} \chi_k = 0. \quad (2.21)$$

Como podemos observar, a energia eletrônica $(\epsilon_{BO})_k$ aparece como uma CEP para o movimento dos núcleos:

$$U(R) = (\epsilon_{BO})_k(R). \quad (2.22)$$

Os termos entre parênteses que foram desprezados na equação (2.20) constituem a chamada Correção Born-Oppenheimer Diagonal (CBOD):

$$CBOD(R) = \left(-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M} - \sum_{i \neq j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk}. \quad (2.23)$$

Essa correção é também conhecida como *correção adiabática*, sendo extremamente necessária para reprodução de dados experimentais muito precisos de sistemas contendo átomos leves.

Na ABO, como uma aproximação adiabática, são desprezados os termos não diagonais das equações acopladas 2.10. Por conta disso, surge uma correção para essa aproximação, que se trata da chamada correção não-diagonal ou correção não adiabática, a qual é muito importante para espectroscopia de alta resolução de moléculas pequenas.

3 Métodos

Neste capítulo, apresentaremos uma introdução ao método das gaussianas explicitamente correlacionadas, que são utilizadas na obtenção de curvas de energia potencial (CEP) de alta precisão para o hidrogênio molecular e para a molécula de HeH^+ [2]. Também apresentamos o método Hartree-Fock e o método de Interação de Configurações, usados para a obtenção das densidades eletrônicas moleculares, que são de fundamental importância na definição das massas de caroço, assunto que será tratado no próximo capítulo.

3.1 Orbitais, determinantes de Slater e funções de base

3.1.1 O princípio da exclusão de Pauli

Para descrever completamente um elétron, além das coordenadas espaciais, é necessário definir o spin. No contexto de teoria não-relativística, isso é feito introduzindo duas funções, $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, que correspondem ao spin up (\uparrow) e ao spin down (\downarrow), respectivamente. Essas são funções de uma variável de spin, ω , não especificada; operacionalmente, é preciso apenas especificar que essas duas funções de spin são ortonormais:

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1 \quad (3.1a)$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (3.1b)$$

e

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0 \quad (3.2a)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (3.2b)$$

Neste formalismo, o elétron é descrito não apenas pelas três coordenadas espaciais, \mathbf{r} , mas também pela coordenada de spin, ω . Denotaremos essas quatro coordenadas por \mathbf{x} :

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}. \quad (3.3)$$

A função de onda para um sistema de N elétrons é, então, uma função de $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$, ou seja, podemos escrevê-la como $\phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$.

Uma vez que o operador Hamiltoniano não faz referência ao spin, simplesmente construir a função de onda dependendo do spin, da maneira que foi feito, não leva a lugar algum. Uma teoria satisfatória pode ser obtida ao impor uma condição à função de onda:

Uma função de onda eletrônica deve ser antissimétrica em relação à troca da coordenada \mathbf{x} (espaço e rotação) de quaisquer dois elétrons,

$$\phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (3.4)$$

Essa exigência é uma afirmação geral do familiar Princípio de Exclusão de Pauli, que é um postulado independente da Mecânica Quântica. Assim, a função de onda exata não somente deve satisfazer a equação de Schrödinger, mas também a condição de antissimetria expressa pela equação (3.4). Como será visto, essa exigência será facilmente satisfeita usando um determinante de Slater.

3.1.2 Orbitais

Um orbital pode ser definido como uma funções de onda para uma única partícula, ou seja, um elétron. Como o foco é na estrutura eletrônica molecular, são usados orbitais moleculares para as funções de onda em moléculas.

Um orbital espacial, $\psi_i(\mathbf{r})$, é uma função do vetor posição, \mathbf{r} , e descreve a distribuição de um elétron tal que $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ é a probabilidade de se encontrar o elétron em um pequeno elemento de volume $d\mathbf{r}$ em torno de \mathbf{r} . Orbitais moleculares espaciais serão assumidos como um conjunto ortonormal:

$$\int d\mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r})^* \psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij}. \quad (3.5)$$

Se o conjunto de orbitais espaciais $\{\psi_i\}$ for completo, qualquer função arbitrária $f(\mathbf{r})$ pode ser expandida como

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.6)$$

onde a_i são coeficientes constantes. Em geral, um conjunto deve ser infinito para ser completo; embora, na prática, nunca teremos um conjunto completo, mas um conjunto finito $\{\psi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$ de K orbitais. Este conjunto finito abrange apenas uma certa região do espaço completo, mas podemos, no entanto, descrever os resultados como sendo "exatos" dentro do subespaço definido pelo conjunto finito de orbitais.

Para descrever completamente o elétron, é necessário também representar seu spin. Um conjunto completo para descrever o spin de um elétron consiste nas duas funções ortonormais, $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, que correspondem ao spin up (\uparrow) e ao spin down (\downarrow). A função de onda que descreve tanto a distribuição espacial quanto o spin do elétron é chamada *spin-orbital*, $\chi(\mathbf{x})$, onde \mathbf{x} indica as coordenadas espaciais e de spin, ver equação (3.3). Para cada orbital espacial, $\psi(\mathbf{r})$, podem ser formados dois spin-orbitais diferentes, um correspondente ao *spin up* e outro ao *spin down*, apenas multiplicando o orbital espacial

pela função de spin α ou β , respectivamente, ou seja:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.7)$$

Dado um conjunto de K orbitais espaciais, $\{\psi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$, pode ser formado um conjunto de $2K$ spin-orbitais, $\{\chi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$, conforme:

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, K. \quad (3.8)$$

Se os orbitais espaciais forem ortonormais, os orbitais-spin também serão:

$$\int d\mathbf{x} \chi_i^*(\mathbf{x}) \chi_j(\mathbf{x}) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (3.9)$$

3.1.3 Produto de Hartree

Foi visto que a função apropriada para descrever um único elétron é um orbital-spin. Agora, consideraremos uma função de onda para vários elétrons. Antes de se levar em conta a forma da função de onda exata para um sistema totalmente interativo, analisemos um sistema mais simples, contendo elétrons não interagentes, com um Hamiltoniano escrito na forma:

$$H = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (3.10)$$

onde $h(i)$ é o operador que descreve a energia cinética e potencial para o elétron i . Se a repulsão elétron-elétron for negligenciada, o Hamiltoniano total da molécula terá essa forma. Além disso, $h(i)$ pode ser um Hamiltoniano efetivo de um elétron, que inclui os efeitos médios da repulsão eletrônica.

Agora, o operador $h(i)$ terá um conjunto de autofunções que se pode considerar como um conjunto de orbitais-spin, $\{\chi_j\}$:

$$h(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \epsilon_j\chi_j(\mathbf{x}_i). \quad (3.11)$$

Uma vez que H é a soma dos Hamiltonianos de um elétron, suas autofunções serão um simples produto de orbitais-spin correspondentes a cada elétron:

$$\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N), \quad (3.12)$$

chamado Produto de Hartree. Logo,

$$H\Psi^{HP} = E\Psi^{HP}, \quad (3.13)$$

com o autovalor E , que é a soma das auto-energias de cada orbital-spin que define Ψ^{HP} :

$$E = \epsilon_i + \epsilon_j + \dots + \epsilon_k. \quad (3.14)$$

Tal função de onda para muitos elétrons é denominada *Produto de Hartree*, com o elétron-1 descrito pelo orbital spin χ_i , o elétron-2 por χ_j , e assim por diante.

O *Produto de Hartree* é uma função de onda não correlacionada, pois

$$|\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_N, \quad (3.15)$$

em que a probabilidade de se encontrar o elétron-1 no elemento de volume $d\mathbf{x}_1$, o elétron-2 em $d\mathbf{x}_2$, e assim por diante, para a função (3.12), é o produto das probabilidades individuais:

$$|\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2 \dots |\chi_k(\mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_N. \quad (3.16)$$

A probabilidade de se encontrar o elétron-1 em um determinado ponto no espaço independe da posição do elétron-2 quando uma função de onda de Hartree é usada. Mas, na realidade, o elétron-1 e o elétron-2 serão repelidos quase instantaneamente pela interação coulombiana entre os dois elétrons, e o elétron-1 “evitará” as regiões do espaço ocupadas pelo elétron-2, de modo que o movimento dos dois elétrons será correlacionado.

Mesmo assumindo elétrons independentes e um Hamiltoniano da forma (3.10), ainda há uma deficiência básica no *Produto de Hartree*: ele não leva em conta a indistinguibilidade dos elétrons. Pelo contrário, especifica o elétron-1 como ocupando o orbital-spin χ_i , o elétron-2 ocupando o orbital-spin χ_j , e assim por diante. Contudo, como se sabe, o Princípio da Exclusão de Pauli não faz distinção entre elétrons e exige que as funções de onda eletrônicas sejam antissimétricas em relação à troca das coordenadas de espaço e spin de quaisquer dois elétrons.

3.1.4 Determinante de Slater

O produto de Hartree não satisfaz o Princípio da Exclusão de Pauli. No entanto, pode-se obter corretamente as funções de onda antissimétricas e manter o modelo de partículas independentes da seguinte maneira. Considere-se o caso de dois elétrons, os quais ocupam os orbitais-spin χ_i e χ_j . Se colocarmos o elétron-1 em χ_i e o elétron-2 em χ_j , temos:

$$\Psi_{12}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2). \quad (3.17)$$

Por outro lado, se invertermos, colocando o elétron-1 em χ_j e o elétron-2 em χ_i , teremos:

$$\Psi_{21}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1). \quad (3.18)$$

Esses produtos de Hartree distinguem claramente cada um dos elétrons. No entanto, pode-se obter uma função de onda que satisfaz o requisito da antissimetria tomando a

combinação linear apropriada desses dois produtos de Hartree:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_2)]. \quad (3.19)$$

O fator $1/\sqrt{2}$ é um fator de normalização. O sinal de subtração assegura que $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ seja antissimétrica em relação à troca de coordenadas dos elétrons um e dois. Claramente:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1). \quad (3.20)$$

De acordo com a equação (3.19), é evidente que a função de onda desaparece se ambos os elétrons ocupam o mesmo orbital-spin (isso é, se $i = j$). Assim, a exigência da antissimetria conduz imediatamente à afirmação usual do Princípio da Exclusão de Pauli: não mais que um elétron pode ocupar um orbital-spin.

A função de onda (3.19) pode ser escrita na forma de um determinante:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}, \quad (3.21)$$

chamado de *Determinante de Slater*. Para um sistema de N elétrons, a generalização da equação (3.21) é:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.22)$$

Aqui, o fator $1/\sqrt{N!}$ é um fator de normalização. Esse determinante de Slater possui N elétrons ocupando N orbitais-spin ($\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k$), sem especificar qual elétron está em qual orbital. Nota-se que as linhas de um determinante de Slater, para um sistema com N elétrons, são rotuladas por elétrons: primeira linha (\mathbf{x}_1), segunda linha (\mathbf{x}_2), etc.; e as colunas são rotuladas por orbitais de spin: primeira coluna (χ_i), segunda coluna (χ_j), e assim por diante. A troca de coordenadas de dois elétrons corresponde à troca de duas linhas do determinante de Slater, fazendo com que o determinante mude de sinal. Assim, os determinantes de Slater atendem ao princípio da antissimetria. Ter dois elétrons ocupando o mesmo orbital-spin corresponde a ter duas colunas do determinante iguais, o que implica que este será zero. Assim, apenas um elétron pode ocupar um orbital-spin. É conveniente introduzir uma breve notação para um determinante de Slater normalizado que **inclua a constante de normalização** e só mostre os elementos da diagonal:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle. \quad (3.23)$$

Se sempre escolhermos os rótulos dos elétrons para estar na ordem $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$, então a equação (3.23) pode ser ainda mais reduzida para:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i \chi_j \cdots \chi_k\rangle. \quad (3.24)$$

Como a troca de duas colunas alterna o sinal do determinante, a ordenação dos rótulos dos orbitais-spin na equação (3.24) é importante. Na notação reduzida, a propriedade de antissimetria dos determinantes de Slater é:

$$|\cdots \chi_m \cdots \chi_n\rangle = -|\cdots \chi_n \cdots \chi_m\rangle. \quad (3.25)$$

Ao tornar um produto de Hartree antissimétrico, para obter um determinante de Slater, são introduzidos **efeitos de troca**, que são assim chamados porque surgem da exigência de que $|\Psi|^2$ seja invariante para o intercâmbio das coordenadas espaciais e de spin de dois elétrons. Em particular, um determinante de Slater incorpora a correlação de troca, o que significa que o movimento de dois elétrons com spins paralelos está correlacionado. Contudo, o movimento de elétrons com spins opostos permanece não correlacionado, razão pela qual nos referimos a um único determinante como uma função de onda não correlacionada.

Para compreender como surge a correlação de troca, investigaremos o efeito da antissimetrização de um produto de Hartree na densidade eletrônica. Considere um determinante de Slater de dois elétrons, no qual os orbitais-spin χ_1 e χ_2 estão ocupados:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\rangle. \quad (3.26)$$

Se os dois elétrons possuem spins opostos e ocupam orbitais espaciais diferentes:

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1), \quad (3.27)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2), \quad (3.28)$$

então, expandindo o determinante, obtém-se:

$$|\Psi|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{1}{2} |\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (3.29)$$

que representa a probabilidade simultânea de o elétron-1 estar em $d\mathbf{x}_1$ e o elétron-2 em $d\mathbf{x}_2$.

A probabilidade $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$ de encontrar o elétron-1 em $d\mathbf{r}_1$, no ponto \mathbf{r}_1 , e simultaneamente o elétron-2 em $d\mathbf{r}_2$, no ponto \mathbf{r}_2 , é obtida integrando a equação (3.29) sobre os spins dos dois elétrons:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 &= \int d\omega_1d\omega_2 |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \left[|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 \right] d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (3.30)$$

O primeiro termo na equação (3.30) é o produto da probabilidade de encontrar o elétron-1 em $d\mathbf{r}_1$, no ponto \mathbf{r}_1 , multiplicado pela probabilidade de se encontrar o elétron-2 em $d\mathbf{r}_2$, no ponto \mathbf{r}_2 , quando o elétron-1 ocupa ψ_1 e o elétron-2 ocupa ψ_2 . Como os elétrons são indistinguíveis, a probabilidade correta é a média dos dois termos, como mostrado. Assim, os movimentos dos dois elétrons são descorrelacionados. Isto é evidente se $\psi_1 = \psi_2$, pois, nesse caso:

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2. \quad (3.31)$$

Nota-se que $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq 0$ quando $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, indicando que há uma probabilidade finita de se encontrar dois elétrons com spins opostos em um mesmo ponto do espaço.

Se dois elétrons possuem o mesmo spin, no caso β , teremos:

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1), \quad (3.32)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2). \quad (3.33)$$

Então, seguindo os mesmos passos apresentados anteriormente, obtemos:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2} \left\{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 \right. \\ &\quad \left. - [\psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\psi_1^*(\mathbf{r}_2)] \right\}, \end{aligned} \quad (3.34)$$

onde há agora um termo cruzado extra, tornando as probabilidades correlacionadas. Essa é a correlação de troca entre elétrons de spins paralelos. Nota-se que $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$, quando $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ e, assim, a probabilidade de se encontrar dois elétrons com spins paralelos no mesmo ponto do espaço é nula. Diz-se que existe em torno do elétron um *Buraco de Fermi*. Em resumo, dentro da descrição de determinante de Slater, o movimento de elétrons com spins paralelos é correlacionado, mas o movimento de elétrons com spins opostos não é.

3.2 A aproximação Hartree-Fock

Encontrar e descrever soluções aproximadas para a equação de Schrödinger eletrônica tem sido a maior preocupação de químicos e físicos desde o nascimento da mecânica

quântica. Exceto por casos muito simples, como H_2^+ , surgem dificuldades ao lidar com sistemas multieletrônicos. Um elemento central na abordagem desse problema é a aproximação Hartree-Fock, que constitui o primeiro passo para aproximações capazes de fornecer resultados mais precisos.

A função de onda antissimétrica mais simples, que descreve o estado fundamental de um sistema de N elétrons, é um determinante de Slater:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle. \quad (3.35)$$

O princípio variacional afirma que a melhor função de onda desta forma funcional é aquela que fornece a menor energia possível:

$$E_0 = \langle\Psi_0|H|\Psi_0\rangle, \quad (3.36)$$

onde H é o Hamiltoniano eletrônico. A flexibilidade variacional na função de onda 3.35 reside na escolha dos spin-orbitais. Para minimizar E_0 em relação à escolha dos spin-orbitais, pode-se derivar uma equação, chamada de equação de Hartree-Fock, que determina os orbitais-spin "otimizados". Em seguida, será mostrada a equação de Hartree-Fock, que é uma equação de autovalores da forma:

$$\hat{f}(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \epsilon\chi(\mathbf{x}_i), \quad (3.37)$$

onde $\hat{f}(i)$ é um operador efetivo para um elétron, chamado de operador de Fock, definido como

$$\hat{f}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i), \quad (3.38)$$

em que v^{HF} é o potencial médio experimentado pelo i -ésimo elétron devido à presença de outros elétrons. A essência da aproximação de Hartree-Fock é substituir o complicado problema multieletrônico por um problema de um elétron, no qual a repulsão entre elétrons é tratada de uma forma média.

O potencial de Hartree-Fock v^{HF} ou, equivalentemente, o "campo" experimentado pelo i -ésimo elétron, depende dos spin-orbitais dos outros elétrons. Assim, o operador de Fock depende de suas próprias autofunções, tornando a equação 3.37 não linear. Isso exige que ela seja resolvida iterativamente.

O método para resolver essa equação é chamado de método do campo autoconsistente, *Self-Consistent Field* (SCF). A ideia básica do método SCF é simples: assumindo um conjunto inicial de spin-orbitais, calcula-se o campo médio v^{HF} experimentado por cada elétron e resolve-se a equação de autovalores 3.37 para obter um novo conjunto de

spin-orbitais. Usando esses novos spin-orbitais, esse processo é repetido até alcançar a autoconsistência, ou seja, até que os campos não mudem mais dentro de uma precisão definida, e os spin-orbitais usados para construir o operador de Fock sejam os mesmos que suas autofunções.

A solução da equação 3.37 produz um conjunto $\{\chi_k\}$ de spin-orbitais ortonormalizados com energia $\{\varepsilon_k\}$. Os N spin-orbitais com as menores energias são chamados de spin-orbitais ocupados. O determinante de Slater formado a partir desses spin-orbitais é a função de onda do estado fundamental de Hartree-Fock, sendo a melhor aproximação variacional na forma de um determinante de Slater para o estado fundamental do sistema. Denotamos os spin-orbitais ocupados pelos índices a, b, c, \dots , isto é $(\chi_a, \chi_b, \chi_c, \dots)$. Os elementos remanescentes do conjunto $\{\chi_k\}$ são chamados de spin-orbitais *virtuais* ou *desocupados* e serão rotulados pelos índices r, s, t, \dots , ou seja, $\chi_r, \chi_s, \chi_t, \dots$

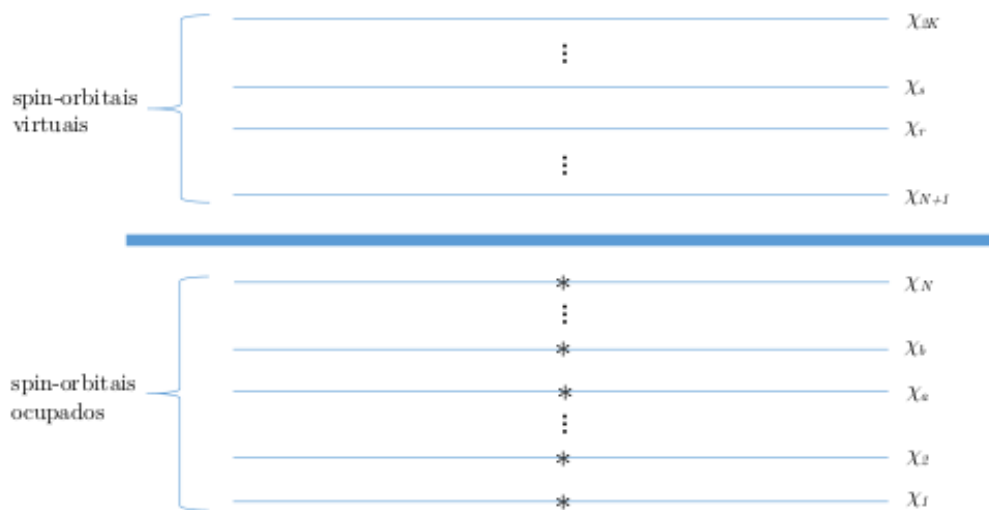


Figura 1 – O determinante de Slater do estado fundamental de Hartree-Fock, $|\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle$.

Em princípio, há um número infinito de soluções para a equação de Hartree-Fock 3.37, incluindo um número infinito de spin-orbitais virtuais. Na prática, a equação de Hartree-Fock é resolvida introduzindo-se de um conjunto finito de funções de base espaciais $\{\phi_\mu(\mathbf{r})|\mu = 1, 2, \dots, K\}$. As partes espaciais dos spin-orbitais com funções de spin α podem ser expandidas nesse conjunto, e o mesmo vale para as funções de spin β . Ambas as expansões são substituídas na equação 3.37, resultando em equações matriciais de autovalores para os coeficientes de expansão. Essas equações matriciais, como as equações de Roothaan, serão discutidas mais adiante.

Em resumo, o uso de um conjunto de base com K funções espaciais $\{\phi_\mu\}$ leva a um conjunto de $2K$ spin-orbitais: K com spin α e K com spin β . Assim, obtém-se um conjunto de N spin-orbitais ocupados $\{\chi_a\}$ e um conjunto complementar de $2K - N$ spin-orbitais não ocupados $\{\chi_r\}$. O determinante de Slater formado a partir de $\{\chi_a\}$ é a

função de onda variacional do estado fundamental de Hartree-Fock, representada por Ψ_0 ou $|\Psi_0\rangle$. Uma representação pictórica de $|\Psi_0\rangle$ está apresentada na 1. Os $2K$ spin-orbitais de Hartree-Fock foram ordenados de acordo com sua energia, e foram negligenciadas possíveis degenerescências. A ocupação dos N spin-orbitais com energias mais baixas, um elétron por spin-orbital, são indicados pelos asteriscos.

Quanto maior e mais completo o conjunto de funções de base $\{\phi_\mu\}$, maior será o grau de flexibilidade na expansão para os spin-orbitais e menor será o valor esperado $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$. Conjuntos de bases maiores reduzem a energia de Hartree-Fock E_0 até que um limite seja atingido, chamado de *limite Hartree-Fock*. Na prática, qualquer valor finito de K levará a uma energia ligeiramente acima desse limite.

3.3 As equações de Hartree-Fock

Nos interessa encontrar um conjunto $\{\chi_a\}$ de spins-orbitais moleculares, na forma de um determinante de Slater, que, de acordo com o princípio variacional, minimize a energia eletrônica $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$. Para isso, assumimos a nossa função de onda como sendo $|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N\rangle$, a qual minimiza a energia total eletrônica $E_0[\{\chi_a\}]$. A única restrição imposta a esses spins-orbitais moleculares é a condição de ortonormalidade:

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (3.39)$$

O método dos Multiplicadores de Lagrange é utilizado para minimizar a energia eletrônica, levando em conta a escolha dos spins-orbitais sujeitos a essa restrição, e encontrar a melhor função de onda eletrônica. Como resultado, obtém-se a seguinte equação para um elétron:

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} |\chi_b\rangle. \quad (3.40)$$

Aqui, $\{\varepsilon_{ab}\}$ são os Multiplicadores de Lagrange, e \hat{f} representa o operador Fock, descrito em 3.38, que também pode ser representado como:

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{b=1}^N (\hat{J}_b - \hat{K}_b), \quad (3.41)$$

onde

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (3.42)$$

sendo r_{1A} a distância entre o elétron 1 e o núcleo A .

Os operadores \hat{J}_b e \hat{K}_b são definidos, respectivamente, como o operador de *Coulomb* e como o operador de *troca*:

$$\hat{J}_b |\chi_a(1)\rangle = \int \chi_b^*(2) \chi_b(2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 |\chi_a(1)\rangle, \quad (3.43)$$

$$\hat{K}_b |\chi_a(1)\rangle = \int \chi_b^*(2) \chi_a(2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 |\chi_b(1)\rangle, \quad (3.44)$$

onde $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ representa a distância entre os elétrons 1 e 2. Esses potenciais correspondem ao termo v^{HP} do operador de Fock, conforme definido em 3.38.

Por meio de transformações unitárias, a equação 3.38 pode ser simplificada e reescrita de modo a colocá-la na forma de uma equação de autovalores. Consideramos um conjunto de spins-orbitais da seguinte forma:

$$\chi'_a = \sum_c \chi_c U_{ca}, \quad (3.45)$$

onde U_{ca} é um elemento de matriz unitária \mathbf{U} , que satisfaz a relação:

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}. \quad (3.46)$$

Seja uma matriz quadrada dada por:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{pmatrix}, \quad (3.47)$$

tal que a função de onda $|\Psi_0\rangle$ é o determinante normalizado desta matriz:

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}). \quad (3.48)$$

Usando a definição 3.45 e as regras de multiplicação, obtém-se a matriz \mathbf{A}' , que contém os spin-orbitais χ'_a :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' = \mathbf{A}\mathbf{U} &= \begin{pmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \cdots & U_{NN} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \chi'_1(\mathbf{x}_1) & \chi'_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi'_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi'_1(\mathbf{x}_2) & \chi'_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi'_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi'_1(\mathbf{x}_N) & \chi'_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi'_N(\mathbf{x}_N) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Sabendo a relação

$$\det(\mathbf{AB}) = \det(\mathbf{A}) \det(\mathbf{B}), \quad (3.50)$$

podemos também concluir que

$$\det(\mathbf{A})' = \det(\mathbf{U}) \det(\mathbf{A}). \quad (3.51)$$

Desse modo,

$$|\Psi'_0\rangle = \det(\mathbf{U}) |\Psi_0\rangle. \quad (3.52)$$

Uma vez que

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = 1, \quad (3.53)$$

tem-se

$$\det(\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U}) = \det(\mathbf{U}^\dagger) \det(\mathbf{U}) = (\det(\mathbf{U}))^* \det(\mathbf{U}) = |\det(\mathbf{U})|^2 = \det(1) = 1. \quad (3.54)$$

Portanto, conclui-se que

$$\det(\mathbf{U}) = e^{i\phi}, \quad (3.55)$$

o que mostra que a função de onda transformada $|\Psi'_0\rangle$ se difere apenas por um fator de fase $e^{i\phi}$ de $|\Psi_0\rangle$. Se \mathbf{U} for uma matriz real, então o fator de fase será ± 1 . Isto porque qualquer propriedade observável depende de $|\Psi|^2$, para todos os efeitos, a função de onda original em termos dos spin-orbitais $\{\chi_a\}$ e a função de onda transformada em termos dos spin-orbitais $\{\chi'_a\}$ são idênticas. Para uma única função de onda determinante, qualquer valor esperado é, portanto, invariante a uma transformação unitária arbitrária dos spin-orbitais.

Podemos utilizar a invariância do determinante único em relação à transformação unitária dos spin-orbitais para simplificar a equação 3.40 e colocá-la na forma de uma equação de autovalores, por um conjunto particular de spin-orbitais. A soma dos operadores de Coulomb transformados é

$$\sum_a \hat{J}'_a = \sum_a \left\langle \chi'_a(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi'_a(2) \right\rangle = \sum_a \sum_b \sum_c U_{ca}^* U_{da} \left\langle \chi_c(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_d(2) \right\rangle. \quad (3.56)$$

Portanto,

$$\sum_a U_{ca}^* U_{da} = (\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger)_{dc} = \delta_{dc}, \quad (3.57)$$

de modo que,

$$\sum_a \hat{J}'_a = \sum_c \left\langle \chi_c(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_c(2) \right\rangle = \sum_c \hat{J}_c(1). \quad (3.58)$$

A equação acima mostra a invariância dos operadores de Coulomb sob uma transformação unitária dos spin-orbitais. Usando o mesmo procedimento, pode-se verificar que os operadores de troca também são invariantes. Consequentemente, o operador de Fock é invariante sob a transformação unitária:

$$\hat{f}'(1) = \hat{f}(1). \quad (3.59)$$

Levando em consideração o efeito da transformação unitária nos multiplicadores de Lagrange ε_{ba} , podemos obter uma matriz de operadores de Fock multiplicando a equação 3.63 pela esquerda por $\langle \chi_c |$:

$$\langle \chi_c | \hat{f} | \chi_a \rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \chi_c | \chi_b \rangle = \varepsilon_{ca}. \quad (3.60)$$

Portanto,

$$\varepsilon'_{ab} = \langle \chi'_a | \hat{f}(1) | \chi'_b \rangle = \sum_c \sum_d U_{ca}^* U_{db} \langle \chi_c | \hat{f}(1) | \chi_c \rangle = \sum_c \sum_d (U^\dagger)_{ac} \varepsilon_{cd} U_{db}, \quad (3.61)$$

ou, na forma matricial:

$$\varepsilon' = \mathbf{U}^\dagger \varepsilon \mathbf{U}. \quad (3.62)$$

A matriz ε é Hermitiana, o que significa que sempre é possível encontrar uma matriz unitária \mathbf{U} que diagonalize ε . Deve existir, então, um conjunto de spin-orbitais $\{\chi'_a\}$ para os quais a matriz ε seja diagonal:

$$\hat{f} |\chi'_a\rangle = \varepsilon'_a |\chi'_a\rangle. \quad (3.63)$$

O único conjunto de spin-orbitais $\{\chi'_a\}$, obtido através da solução dessa equação de autovalores, é chamado de conjunto de *spin-orbitais canônicos*. A partir desse ponto, retiramos os apóstrofes e escrevemos a equação de Hartree-Fock como

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle. \quad (3.64)$$

A ideia para resolução da equação de Hartree-Fock consiste em escolher uma função de onda inicial arbitrária e inseri-la na equação. Isso gera uma nova função de onda, que é uma melhoria em relação à anterior e que é utilizada iterativamente até que o cálculo convirja.

O procedimento descrito acima é oneroso para sistemas com muitos elétrons. Para otimizá-lo, em 1951, o físico e químico neerlandês Clemens Roothaan [6] propôs uma abordagem alternativa, apresentada a seguir.

3.4 O método Hartree-Fock Restrito

Um conjunto de spin-orbitais restritos, que possuem a mesma função espacial para os spins α e β , tem a seguinte forma:

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.65)$$

O estado fundamental para o sistema de camadas fechadas é dado por

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1 \cdots \psi_a\bar{\psi}_a \cdots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle. \quad (3.66)$$

Ao realizar a integração nas variáveis de spin, a equação de Hartree-Fock assume a forma

$$\hat{f}|\psi_a\rangle = \varepsilon_a|\psi_a\rangle, \quad (3.67)$$

e, em termos dos orbitais espaciais, os operadores de Fock \hat{f} , de Coulomb \hat{J} e de troca \hat{K} assumem as formas:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_a^{N/2} 2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1), \quad (3.68)$$

$$\hat{J}_a(1) = \int \psi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(2) d\mathbf{r}_2, \quad (3.69)$$

$$\hat{K}(1)\psi_i(1) = \left[\int \psi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) \right] \psi_a(1). \quad (3.70)$$

Para tornar o método Hartree-Fock mais aplicável, Roothan expandiu os orbitais espaciais em uma base de funções já conhecidas $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}$. Introduzimos, então, um conjunto de k funções de base $\{\phi_\mu(\mathbf{r})|\mu = 1, 2, \dots, K\}$ e expandimos o orbital molecular desconhecido em uma expansão linear:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu, \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (3.71)$$

Se a base $\{\phi_\mu\}$ for completa, esta será uma expansão exata. Na prática, entretanto, usa-se um conjunto finito de funções por razões computacionais.

A partir da equação 3.71, o problema para calcular os orbitais moleculares Hartree-Fock se reduz ao cálculo do coeficiente $C_{\mu i}$. Podemos obter a equação matricial para $C_{\mu i}$ substituindo 3.71 na equação de Hartree-Fock:

$$f(1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu(1). \quad (3.72)$$

Multiplicando pela esquerda por $\phi_\mu^*(1)$ e integrando, obtém-se uma equação integro-diferencial na equação matricial:

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1). \quad (3.73)$$

Agora definimos uma matriz $K \times K$ Hermitiana \mathbf{S} , chamada *Matriz de Superposição*:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1)\phi_{\nu}(1)d\mathbf{r}_1, \quad (3.74)$$

e uma matriz $K \times K$ Hermitiana \mathbf{F} , Chamada *Matriz de Fock*:

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1)f(1)\phi_{\nu}(1)d\mathbf{r}_1. \quad (3.75)$$

Com essas definições, podemos reescrever a equação 3.73 como

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu}C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu}C_{\nu i}, \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (3.76)$$

Essas são as *Equações de Roothan*, que podem ser escritas de forma mais compacta como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (3.77)$$

onde \mathbf{C} é uma matriz quadrada $K \times K$ dos coeficientes $C_{\mu i}$:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{pmatrix}, \quad (3.78)$$

e $\boldsymbol{\varepsilon}$ é a matriz diagonal das energias dos orbitais ε_i :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & \mathbf{0} \\ & \varepsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ \mathbf{0} & & & \varepsilon_K \end{pmatrix}. \quad (3.79)$$

Sabendo que \mathbf{F} depende de \mathbf{C} , o problema deve ser resolvido de forma iterativa. Como as funções de base não são ortogonais, então, conseqüentemente, a matriz \mathbf{S} não será diagonal. É possível diagonalizá-la encontrando uma matriz de transformação \mathbf{X} de tal modo que uma base de funções transformada ϕ'_{μ} seja:

$$\phi'_{\mu} = \sum_{\nu} X_{\mu\nu}\phi_{\nu}, \quad \mu = 1, 2, \dots, K. \quad (3.80)$$

Assim, é possível transformar a equação 3.77 e uma equação de autovalores matricial:

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (3.81)$$

onde

$$\mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{X}\mathbf{S} = \mathbf{1}, \quad (3.82)$$

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}, \quad (3.83)$$

e

$$\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'. \quad (3.84)$$

O passo a passo para resolver as equações de Roothaan é o seguinte:

1. Especificar uma molécula (coordenadas nucleares, números atômicos, e números de elétrons).
2. Calcular a matriz de transformação \mathbf{X} diagonalizando a matriz \mathbf{S} .
3. Escolha uma matriz inicial \mathbf{C} .
4. Calcular a matriz \mathbf{F} .
5. Calcular \mathbf{F}' conforme 3.83.
6. Diagonalizar \mathbf{F}' para obter \mathbf{C}' e ϵ .
7. Calcular $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$.
8. Verificar se o cálculo convergiu dentro de um critério estipulado. Caso contrário, retornar ao passo 4.

3.5 O método Interação de Configurações (CI)

Apesar do método Hartree-Fock ser bem-sucedido em muitos casos, ele apresenta limitações devido aos problemas de correlação eletrônica. Além da limitação imposta pelo vínculo da função ter a forma de um determinante de Slater, isso ocorre porque a interação coulombiana e de troca entre elétrons é calculada considerando a interação de um elétron com a média do campo gerado pelos outros elétrons. O método Hartree-Fock serviu como base para o desenvolvimento de métodos *ab-initio* mais modernos, conhecidos como métodos *pós Hartree-Fock*. Um dos métodos amplamente utilizados até hoje é o *Método Interação de Configurações* (do inglês *Configuration Interaction*, CI), que busca corrigir as limitações relacionadas à correlação eletrônica.

Neste método, o objetivo é determinar a energia de correlação E_{corr} , definida como a diferença entre a energia exata não relativística \mathcal{E}_0 e a energia Hartree-Fock E_0 obtida no limite de uma base completa:

$$E_{corr} = \mathcal{E}_0 - E_0. \quad (3.85)$$

Para descrever o método *Configuration Interaction* (CI), é fundamental reconhecer que, mesmo no estado fundamental, a molécula é influenciada pelos estados mais excitados. A ideia básica do método consiste em expandir a função de onda como uma combinação

linear de determinantes de Slater para cada configuração eletrônica, levando em conta a ocupação de orbitais virtuais. Utiliza-se o método variacional para obter uma função de onda superior à obtida no método Hartree-Fock.

Supondo que, após a solução das equações de Roothan em um conjunto de bases finitas de tamanho K , obtivemos um conjunto de $2K$ spin-orbitais $\{\chi_i\}$, o que resulta em $\binom{2K}{N}$ diferentes determinantes de Slater para N elétrons. O determinante formado a partir dos N spin-orbitais de energia mais baixa é $|\Psi_0\rangle$. Os outros determinantes podem ser descritos destacando como eles diferem de $|\Psi_0\rangle$. Por exemplo, $|\Psi_a^r\rangle$ representa uma excitação simples em que o spin-orbital ocupado χ_a é substituído pelo spin-orbital virtual χ_r . Para uma excitação dupla, os spin-orbitais χ_a e χ_b são substituídos pelos spin-orbitais χ_r e χ_s , resultando no determinante $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$, e assim por diante.

Se $|\Phi_0\rangle$ for uma aproximação razoável de $|\Psi_0\rangle$, ela pode ser expressa como uma combinação linear dos determinantes:

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b; r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c; r<s<t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{a<b<c<d; r<s<t<u} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \quad (3.86)$$

Aplicando o método variacional à função de onda da equação 3.86, obtemos:

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC} \quad (3.87)$$

onde \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes e H é o Hamiltoniano escrito na base dos determinantes de Slater $\{\Psi_j\}$, cujos elementos são:

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle. \quad (3.88)$$

A equação 3.87 é resolvida através do método de diagonalização matricial. Quando todas as excitações possíveis são consideradas, temos o método *full* CI, que é um método exato dentro do espaço preenchido por sua base de funções. Se a base for completa, o método oferece solução exata para o sistema. Se considerarmos apenas excitações duplas, temos o método CID (método CI com excitações duplas). Ao incluir excitações simples e duplas, obtemos o método CISD (método CI com excitações simples e duplas). A inclusão de excitações triplas e quadruplas resulta no método CISDTQ.

No método CI, o primeiro autovalor obtido representa uma aproximação do estado fundamental, enquanto os demais autovalores representam uma aproximação dos estados excitados. Na prática, o método *full* CI é computacionalmente inviável, devido ao grande número de configurações possíveis para os determinantes de Slater, o que torna a matriz correspondente extremamente grande. Assim, para viabilizar o cálculo, é necessário truncar a expansão em algum nível.

Uma limitação do método CI com funções de onda truncada é a falta de “consistência de tamanho” (*size consistency*). Um método é considerado *size consistent* quando a energia de um sistema com muitas partículas é proporcional ao número de partículas. Por exemplo, a energia de N moléculas idênticas não interagentes deve ser igual a N vezes a energia dessa molécula isolada calculada pelo mesmo método. Já o método *full CI* é *size consistent* e é frequentemente utilizado como referência para calibração de outros métodos aproximados.

Neste trabalho, fazemos um estudo sobre efeitos não adiabáticos nas energias rovibracionais de moléculas pequenas, como o hidrogênio molecular. Para atingir nosso objetivo, o método CI é utilizado como ferramenta para o cálculo da densidade eletrônica. Para atingir uma precisão de 10^{-2} cm^{-1} nos cálculos de energias rovibracionais, é necessário dispor de uma CEP de alta precisão obtidas dentro da aproximação Born-Oppenheimer, o que requer tratar a correlação eletrônica com métodos mais sofisticados do que no método CI, como será discutido na subseção seguinte.

3.6 Gaussianas Explicitamente Correlacionadas

Em [1] e [2], os autores utilizam um método mais sofisticado que envolve explicitamente a correlação eletrônica diretamente na função de onda tentativa, para ser utilizada no método variacional. Esse método é utilizado para o cálculo das CEP de alta precisão de moléculas diatômicas.

Para a obtenção da CEP, emprega-se o método variacional, que minimiza a energia obtida com o Hamiltoniano eletrônico baseado na aproximação de Born-Oppenheimer (ABO). Utilizando as funções gaussianas explicitamente correlacionadas, do inglês, *Explicitly Correlated Gaussian* (ECG), é possível expressar a função de onda espacial como uma combinação linear de funções base:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^M c_k \phi_k(\mathbf{r}), \quad (3.89)$$

em que M é o tamanho do conjunto de bases, e ϕ_k é a forma funcional das bases, dada por:

$$\phi_k = \exp[-(\mathbf{r} - \mathbf{s}_k)'(\mathbf{A}_k \otimes \mathbf{I}_3)(\mathbf{r} - \mathbf{s}_k)]. \quad (3.90)$$

Na equação 3.90, \mathbf{I}_3 é uma matriz identidade 3×3 ; \mathbf{r} é o vetor posição do elétron, com dimensão $3n$; e \mathbf{s}_k é o vetor deslocamento dos centros gaussianos, também com dimensão $3n$ onde n é o número de elétrons. A matriz \mathbf{A}_k é uma matriz simétrica, com dimensão $n \times n$, e deve ser definida positiva, uma vez que as funções de base utilizadas para descrever estados ligados devem ser quadraticamente integráveis. Assim, ao invés de limitar os elementos de \mathbf{A}_k , esta é representada pela fatoração de Cholesky como

$\mathbf{A}_k = \mathbf{L}_k \mathbf{L}'_k$, onde \mathbf{L}_k é uma matriz triangular inferior. Nessa representação, \mathbf{A}_k será positiva independentemente dos valores que compõem \mathbf{L}_k .

Além disso, para cumprir o Princípio da Exclusão de Pauli, é crucial que a função de onda eletrônica total seja anti-simétrica em relação a todas as permutações dos i -ésimos e j -ésimos elétrons. Para isso, utilizam-se operadores de permutação.

Os valores de energia são obtidos utilizando o esquema variacional padrão de Rayleigh:

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0. \quad (3.91)$$

Para otimizar os coeficientes c_k da equação 3.89, utiliza-se a equação secular [1]. Já a otimização dos parâmetros não-lineares L_k e s_k é realizada por meio de um procedimento quasi-Newton.

Após a função de onda inicial ser calculada no comprimento da ligação de equilíbrio da molécula, ao estender e contrair essa distância internuclear e otimizar o conjunto de base para cada ponto da CEP, é obtido então uma CEP BO.

O método apresentado é capaz de calcular a CEP com uma precisão de $0,002 \text{ cm}^{-1}$ em cada ponto da curva. Apesar dessa incrível precisão, devido à aproximação adiabática, ainda teremos um erro da ordem de alguns cm^{-1} nos níveis de energia rovibracionais. A correção adiabática (CBOD), somada à CEP, é da ordem de 10^2 cm^{-1} e contribui com valores entre 10^0 cm^{-1} e 10^{-1} cm^{-1} para os níveis rovibracionais. As correções relativísticas para sistemas de dois elétrons [7] apresentam uma ordem de magnitude menor do que a correção adiabática, mas, quando somadas às correções de eletrodinâmica quântica, do inglês, *Quantum Electrodynamics* (QED), tornam-se mais relevantes com o aumento do número quântico ν . Ainda assim, a acurácia das energias rovibracionais permanece inferior aos dados experimentais, devido à negligência dos efeitos não adiabáticos.

4 As abordagens formal e heurística para obtenção dos efeitos não adiabáticos

Como discutido no final do capítulo 2, na solução da equação de Schrödinger pela ABO, o acoplamento dos estados eletrônicos é desprezado, não levando em conta os efeitos não adiabáticos, os quais, como visto anteriormente, são fundamentais para atingir uma precisão de 10^{-1} a 10^{-2} cm^{-1} no cálculo das energias rovibracionais. Diversos cientistas desenvolveram alternativas para lidar com esse problema. Neste capítulo, discutiremos a abordagem formal de Bunker e Moss [8], bem como uma abordagem heurística, desenvolvida em nosso grupo, que é base para o modelo heurístico que utilizamos.

4.1 O formalismo formal de Bunker e Moss

Nesta seção descrevemos, de forma geral, a teoria não adiabática de Bunker e Moss [8]. Essa teoria mostra como os efeitos não adiabáticos são incorporados ao transformar a massa reduzida nuclear, constante, em massas reduzidas dependentes da distância internuclear durante a solução do problema do movimento nuclear.

Para uma molécula diatômica, considerando um estado de simetria $^1\Sigma_g^+$, o hamiltoniano pode ser descrito como

$$H(r, R) = H_0(r; R) + H'(r, R), \quad (4.1)$$

onde o hamiltoniano de ordem zero é

$$H_0(r; R) = \left(\frac{1}{2m} \right) \sum_s p_s^2 + V(r, R), \quad (4.2)$$

e

$$H'(r, R) = \frac{1}{2M} P^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (\hat{J} - \hat{L})^2 + \frac{1}{2\mu} P_R^2. \quad (4.3)$$

A massa reduzida dos núcleos A e B é $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$, a massa total nuclear é $M = M_A + M_B$, o operador momento linear total dos elétrons é $\hat{P} = \sum_s \hat{p}_s$, R é a distância internuclear, e P_R é o momento linear nuclear relativo.

A forma tradicional de encontrar os autovalores desse hamiltoniano é por meio da Aproximação Born-Oppenheimer, resolvendo o problema eletrônico de ordem zero:

$$H_0(r; R)\psi_n(r; R) = W_n(R)\psi_n(r; R), \quad (4.4)$$

para obter as funções de onda eletrônicas de ordem zero ψ_n e as energias W_n , dependentes da distância internuclear R . Para o estado fundamental ($n = 0$), $W_0(R)$ atua como um

potencial que governa o movimento rovibracional aos quais os núcleos atômicos estão sujeitos:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\chi(R)}{dR^2} = \left[W_0 + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) - E \right] \chi(R). \quad (4.5)$$

Esse potencial ainda pode ser corrigido pela correção adiabática CBOD:

$$W_{ad} = \frac{1}{2M_N} \langle 0|P^2|0\rangle + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \langle 0|L^2|0\rangle + \frac{1}{2\mu} \langle 0|P_R^2|0\rangle. \quad (4.6)$$

Uma forma de obtermos os efeitos não adiabáticos fora do formalismo Born-Oppenheimer consiste em trabalhar com um Hamiltoniano efetivo. Resumidamente, o Hamiltoniano efetivo é obtido através da projeção do Hamiltoniano molecular em um estado rovibracional particular do estado fundamental eletrônico, tendo o efeito do Hamiltoniano real apenas neste estado eletrônico. Esse procedimento pode ser realizado apenas longe de cruzamentos reais ou evitados de estados eletrônicos, onde o estado eletrônico em questão é energeticamente bem separado dos demais estados.

Através de uma transformação de contato [9], os autores chegaram a uma equação rovibracional para o movimento nuclear envolvendo um Hamiltoniano efetivo:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu_\nu(R)} \frac{d^2\chi(R)}{dR^2} = \left[W_0(R) + W_{ad}(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu_r(R)R^2} J(J+1) + \Delta W(R) - E \right] \chi(R), \quad (4.7)$$

onde $\mu_\nu(R)$ e $\mu_r(R)$ são as massas reduzidas vibracional e rotacional, respectivamente, e $\Delta W(R)$ é uma correção não adiabática aplicada ao potencial dependente da distância internuclear R .

Ao considerar, por exemplo, a molécula de H_2 no seu estado fundamental $^1\Sigma_g^+$, temos:

$$\mu_\nu(R) = \frac{\mu}{1 + \beta(R)}, \quad (4.8)$$

onde

$$\beta(R) = -2\mu \sum_n \frac{B_{0n}^2}{\Delta_{0n}}, \quad (4.9)$$

e

$$\mu_r(R) = \frac{\mu}{1 + \alpha(R)}, \quad (4.10)$$

com

$$\alpha(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \sum_n \frac{|\langle 0|L_x|n\rangle|^2}{\Delta_{0n}}. \quad (4.11)$$

Os termos B_{0n} e Δ_{0n} são definidos como

$$B_{0n} = \left(\frac{1}{\mu} \right) \langle 0|P_R|n\rangle \quad (4.12)$$

e

$$\Delta_{0n} = W_0(R) - W_n(R). \quad (4.13)$$

A correção não adiabática aplicada ao potencial é dada por

$$\Delta W(R) = \Delta W_1(R) + \Delta W_2(R), \quad (4.14)$$

onde

$$\begin{aligned} \Delta W_1(R) = \sum_n \left(\frac{A_{0n}^2 + 2A'_{0n}D - 2A_{0n}D' - 4D'D''}{\Delta_{0n}} \right. \\ \left. + \frac{2A_{0n}DW'_n + 4DD'\Delta'_{0n} + 2D^2W''_0}{\Delta_{0n}^2} \right. \\ \left. - \frac{4D^2\Delta'_{0n}W'_0}{\Delta_{0n}^3} \right), \end{aligned} \quad (4.15)$$

e

$$\Delta W_2(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{2}\beta'' - \frac{\beta'^2}{4(1+\beta)} \right]. \quad (4.16)$$

Os A_{0n} e D são definidos como

$$A_{0n} = \left(\frac{1}{8\mu} \right) \langle 0|P^2|n \rangle + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \langle 0|L^2|n \rangle + \left(\frac{1}{2\mu} \right) \langle 0|P_r^2|n \rangle, \quad (4.17)$$

e

$$D = -\frac{1}{2}i\hbar B_{0n}. \quad (4.18)$$

Nas equações acima, o somatório é realizado sobre os estados excitados de simetria Σ_g^+ , e o apóstrofo (') indica derivação em relação a R .

No formalismo de Bunker e Moss, o conceito de CEP é mantido, uma vez que os efeitos não adiabáticos decorrentes dos acoplamentos entre estados eletrônicos são introduzidos no Hamiltoniano efetivo. Ressalta-se também que os termos $\beta(R)$ e $\alpha(R)$ são da ordem de μ^{-1} , enquanto o termo $\Delta W(R)$ é da ordem de μ^{-2} . Assim, os efeitos não adiabáticos estão, em sua maior parte, contidos nas massas reduzidas efetivas vibracional (μ_ν) e rotacional (μ_r).

Para moléculas assimétricas, como o HD e o HD^+ , surgem termos não adiabáticos adicionais em μ_ν , μ_r e $\Delta W(R)$, trazendo uma complicação adicional à abordagem *ab initio* desse formalismo. O formalismo Bunker e Moss foi usado por Schwenke [10] no estudo do HD^+ , e o erro encontrado foi de uma ordem de grandeza maior do que para o H_2^+ . Devido à complexidade da aplicação do método *ab initio* deste formalismo, Bunker e Moss utilizaram valores constantes para μ_ν e de μ_r , que foram ajustados empiricamente para, através da equação 4.7, obter melhores energias para o H_2 , H_2^+ e isotópologos [11, 12].

Em 2007, Kutzelnigg [13] apresentou um trabalho que fornece uma interpretação física para as massas efetivas que aparecem nas teorias não adiabáticas. Usar as massas

reduzidas dependentes de R , ao invés das massas nucleares constantes, permite interpretar que os efeitos não adiabáticos são resultantes da participação de parte dos elétrons nos movimentos rotacional e vibracional dos núcleos.

Motivado pela questão apresentada por Kutzelnigg, nosso grupo propôs um modelo no qual apenas os elétrons de caroço acompanham o movimento nuclear, enquanto os elétrons de valência seriam responsáveis pela ligação química. Essa ideia é apresentada na seção seguinte.

4.2 Separação dos movimentos dos caroços atômicos e elétrons de valência em moléculas

No modelo de Kutzelnigg surge um efeito que pode ser classificado como não físico, uma vez que, para determinadas distâncias interatômicas, o valor de sua massa reduzida efetiva vibracional ultrapassa o valor da massa reduzida total dos átomos que formam a molécula. Isso atribui, necessariamente, um modelo não físico para essas massas.

A teoria abordada nessa seção propõe massas efetivas de caroço que não possuem a fragilidade de interpretação física como nas massas de Kutzelnigg. Desenvolvida por Mohallem, Diniz e Dutra em [14], essa teoria define as massas propostas como massas reais, calculadas a partir da função de onda eletrônica molecular.

Consideramos uma molécula diatômica AB, por simplicidade, embora o método possa ser estendido para sistemas maiores, como ocorre na aproximação adiabática. A base para o desenvolvimento formal parte da ideia de que a molécula é constituída por caroços atômicos, compostos pelos núcleos e elétrons de caroço, movendo-se em um campo médio formado pelos elétrons de valência.

Não parece ser possível separar o Hamiltoniano dessa forma de maneira exata. Não obstante, admite-se que os números de elétrons de caroço dos núcleos A e B, correspondentes a n_A e n_B , e os números dos elétrons de valência, correspondentes a n_{val} , não sejam inteiros nem constantes. Eles variam com a distância internuclear R e devem ser interpretados como populações percentuais eletrônicas, de forma que a soma desses totalize o número de elétrons da molécula, $n = n_A + n_B + n_{val}$ para R finito, em que n_{val} são aqueles elétrons capazes de saltar entre os núcleos da molécula. Para R muito grande, $n_{val} = 0$, resultando em $n = n_A + n_B$.

A ideia é construir um Hamiltoniano molecular empírico com as características desejadas e, então, seguir para uma abordagem formal. É fundamental admitir nesse modelo que n_A e n_B variem ao longo das vibrações moleculares. Contudo, as variações das funções de onda de caroço relativas a R devem ser desprezíveis em comparação com as variações das funções de onda dos elétrons de valência também em relação a R , ou seja, as

características dos caroços atômicos permanecerão intactas, mesmo que percam ou ganhem elétrons. Diferentemente, as funções de onda dos elétrons de valência sofreriam mudanças bruscas se a molécula se dissociasse. Matematicamente, $\vec{\nabla}_R \phi_A \ll \vec{\nabla}_R \phi_{val}$ ou $\vec{\nabla}_R \phi_B \ll \vec{\nabla}_R \phi_{val}$, na coordenada dos núcleos. Tomamos P_A e P_B como operadores de projeção sobre os subespaços das funções de onda atômicas referentes aos núcleos A e B, respectivamente, assumindo que $P_A \phi_B = P_B \phi_A = 0$ e que $P_A \phi_{val} \neq 0$ e $P_B \phi_{val} \neq 0$.

O Hamiltoniano molecular, no sistema de referência do laboratório (LAB), é escrito como:

$$H_{LAB} = -\frac{\nabla_A^2}{2m'_A} - \frac{\nabla_B^2}{2m'_B} + H_A + H_B + H_{val}, \quad (4.19)$$

onde H_A e H_B são Hamiltonianos de caroço, H_{val} é o Hamiltoniano de valência e m'_A e m'_B são as massas dos caroços atômicos A e B.

Fazendo uma transformação análoga à passagem para o centro de massa dos núcleos, reescrevemos o Hamiltoniano passando do referencial do (LAB) para um referencial com origem no centro de massa dos caroços atômicos:

$$H_{MOL} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} + H_{val} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} - \sum_{i,j}^{n_{val}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M'} - \sum_i^{n_{val}} \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (4.20)$$

onde μ'_{AB} é a massa reduzida dos caroços, M' é a soma das massas dos caroços e V representa o potencial Coulombiano. Quando os caroços têm estrutura, temos que adicionar à expressão 4.20 os Hamiltonianos dos caroços A e B, H_A e H_B . O Hamiltoniano H_{MOL} será composto também pela soma dos operadores de energia cinética interna dos caroços. Além disso, adicionaremos o Hamiltoniano eletrônico H_{el} , obtendo:

$$H_{MOL} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} + H_{el} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} + H_A(\underline{R}) + H_B(\underline{R}) + H_{val}(\underline{R}), \quad (4.21)$$

ressaltando que \underline{R} significa que há uma dependência paramétrica sobre R . Assume-se que as interações Coulombianas envolvendo elétrons de diferentes caroços estão contidas em H_{val} .

Deve-se escrever o Hamiltoniano na forma da equação 4.21, o que se torna difícil devido ao segundo termo da equação 4.20, que envolve a massa total de caroço M' . Para resolver essa questão, considera-se a aproximação em que esses caroços estão em $R \rightarrow \infty$.

$$-\sum_{i,j}^{n_{val}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M'} \Rightarrow_{(R \rightarrow \infty)} -\sum_{i,j}^{n_{Aval}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_A} - \sum_{i,j}^{n_{Bval}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_B} \quad (4.22)$$

Essa aproximação será mantida para todas as distâncias. Assim, os elétrons de valência que pertencem a $P_A \phi_{val}$ e $P_B \phi_{val}$ são representados pelos números de ocupação

parcial $n_{A_{val}}$ e $n_{B_{val}}$, enquanto m_A e m_B correspondem às massas dos núcleos A e B, respectivamente. Esses termos serão incorporados dentro dos Hamiltonianos H_A e H_B , que passam a ser escritos de forma tipicamente atômica [15, 16]:

$$H_A = - \sum_{i,j}^{n_A+n_{A_{val}}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_A} - \sum_i^{n_A} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_A, \quad (4.23)$$

$$H_B = - \sum_{i,j}^{n_B+n_{B_{val}}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_B} - \sum_i^{n_B} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_B. \quad (4.24)$$

Dessa forma, H_{val} assume uma forma análoga ao Hamiltoniano Born-Oppenheimer (BO):

$$H_{val} = - \sum_i^{n_{val}} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_{val}, \quad (4.25)$$

onde

$$V_A + V_B + V_{val} = V, \quad (4.26)$$

$$n_A + n_B + n_{val} = n, \quad (4.27)$$

e

$$n_{A_{val}} + n_{B_{val}} = n_{val}. \quad (4.28)$$

Isso gera, portanto, o Hamiltoniano eletrônico com a forma da equação 4.21.

A função de onda molecular pode ser escrita como uma expansão aos moldes de Born-Huang [3]:

$$\Psi(r, R) = \sum_l \phi_{A,l}(r_A, \underline{R}) \phi_{B,l}(r_B, \underline{R}) \phi_{val,l}(r_A, r_B, \underline{R}) \chi_l(R), \quad (4.29)$$

onde $\chi(R)$ representa as funções de onda do movimento dos caroços e r representa as coordenadas eletrônicas. Para simplificarmos as expressões, omitiremos as dependências de r e R de agora em diante.

As bases ϕ_l referem-se aos seguintes conjuntos de equações de autovalores:

$$\begin{aligned} H_A \phi_{A,l} &= \epsilon_{A,l} \phi_{A,l} \\ H_B \phi_{B,l} &= \epsilon_{B,l} \phi_{B,l} \\ H_{val} \phi_{val,l} &= \epsilon_{val,l} \phi_{val,l} \end{aligned} \quad (4.30)$$

Apesar dos números n_A , n_B e n_{val} serem desconhecidos, o problema eletrônico pode ser colocado em uma forma independente desses números. O Hamiltoniano eletrônico total, como na equação 4.21, é escrito da seguinte forma:

$$H_{el} = H_A + H_B + H_{val} = - \sum_{i,j}^{n_A+n_{A,val}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_A} - \sum_{i,j}^{n_B+n_{B,val}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_B} + H_{BO}. \quad (4.31)$$

Essa equação é composta pelos termos que possuem uma dependência nuclear, além do termo correspondente ao Hamiltoniano BO, sendo que

$$H_{BO} = - \sum_i^{n_A} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_A - \sum_i^{n_B} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_B - \sum_i^{n_{val}} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_{val} = - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (4.32)$$

Este Hamiltoniano não depende das diferentes frações de elétrons atômicos e de valência. Para nos livrarmos dessas frações desconhecidas também nos termos dependentes de massa em 4.31, podemos escrever:

$$H_{el} = - \sum_A^2 \left(\sum_{i,j}^n P_A \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_A} P_A \right) + H_{BO}. \quad (4.33)$$

Isto sugere que o problema eletrônico

$$H_{el}\phi_l = \epsilon'_l(R)\phi_l \quad (4.34)$$

pode ser resolvido por procedimentos padronizados, onde obtemos ϕ_l , que contém automaticamente as características de caroço e de valência necessárias. Em outras palavras, esperamos que qualquer função de onda molecular eletrônica tenha a forma $\phi = \phi_A\phi_B\phi_{val}$. Além disso, é importante notar que a fatoração de ϕ é apenas um artifício matemático para derivar os resultados, e que a equação 4.34 é a única equação eletrônica que deve ser resolvida.

Agora, usando a notação conhecida $\nabla^2\phi\chi = \phi\nabla^2\chi + \chi\nabla^2\phi + 2\vec{\nabla}\phi \cdot \vec{\nabla}\chi$ e lembrando que $\nabla^2\phi_{A,B}$ e $\vec{\nabla}_R\phi_{A,B}$ são desprezíveis em relação a $\nabla^2\phi_{val}$ e $\vec{\nabla}_R\phi_{val}$, substituímos as equações 4.29 e 4.30 na equação de Schrödinger molecular estacionária com o Hamiltoniano 4.21. Multiplicando à esquerda por ϕ_k^* e integrando sobre as coordenadas eletrônicas, obtemos:

$$- \sum_l \frac{1}{2\mu'_{AB}} \left[\delta_{kl} (\nabla_R^2 + \epsilon'_k) + S_{Akl}S_{Bkl} (\langle \phi_{val,k} | \nabla_R^2 | \phi_{val,l} \rangle + 2 \langle \phi_{val,k} | \vec{\nabla}_R | \phi_{val,l} \rangle \cdot \vec{\nabla}_R) \right] \chi_l = E \sum_l \chi_l, \quad (4.35)$$

onde $S_{Akl} = \langle \phi_{A,k} | \phi_{A,l} \rangle$, $S_{Bkl} = \langle \phi_{B,k} | \phi_{B,l} \rangle$ e $\epsilon'_k = (\epsilon_A + \epsilon_B + \epsilon_{val})_k$.

Separando os termos diagonais à esquerda e os não diagonais à direita, o termo diagonal $\langle \phi_{val,k} | \vec{\nabla}_R | \phi_{val,l} \rangle$ desaparece, uma vez que consideramos a função de onda eletrônica sempre real. Assim, obtemos a forma final do conjunto de equações acopladas:

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} + V'_k(R) - E \right] \chi_k \\
= & \frac{1}{2\mu'_{AB}} \sum_{l \neq k} S_{Akl} S_{Bkl} \left[\langle \phi_{val,k} | \nabla_R^2 | \phi_{val,l} \rangle + 2 \langle \phi_{val,k} | \vec{\nabla}_R | \phi_{val,l} \rangle \cdot \vec{\nabla}_R \right] \chi_l \quad (4.36)
\end{aligned}$$

A energia potencial de um estado associado ao movimento dos caroços atômicos é dada pela soma de $\epsilon'_k(R) \equiv \epsilon'_k$ com a presente versão da CBOD, referida como CBOD de valência, uma vez sua avaliação é realizada apenas em ϕ_{val} , isto é,

$$V'_R = \epsilon'_k - \frac{\langle \phi_{val,k} | \nabla_R^2 | \phi_{val,k} \rangle}{2\mu'_{AB}}. \quad (4.37)$$

A equação 4.36 é comparável às equações acopladas obtidas na separação BO dos movimentos nuclear e eletrônico, assunto tratado no capítulo 2. Podemos escrever a equação 2.19 na notação de 4.36 da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + V_k(R) - E \right] \chi_k \\
= & \sum_{l \neq k} \left[\left\langle \phi_k \left| \frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \sum_{i,j}^n \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_i}{2M} \right| \phi_l \right\rangle + \frac{\langle \phi_k | \vec{\nabla}_R | \phi_l \rangle}{\mu_{AB}} \cdot \vec{\nabla}_R \right] \chi_l, \quad (4.38)
\end{aligned}$$

onde $V_k(R) = \epsilon_k - \left\langle \phi_k \left| \frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \sum_{i,j}^n \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_i}{2M} \right| \phi_k \right\rangle$ é a curva de energia potencial. O termo rotacional nessa dedução não foi levado em conta, pois assumimos $J = 0$.

4.3 A correção não adiabática

Na representação Born-Oppenheimer, considera-se que, devido ao movimento mais rápido dos elétrons em relação ao movimento nuclear, a nuvem eletrônica se adaptaria instantaneamente à configuração dos núcleos. No entanto, em uma aproximação mais acurada, isso não reflete inteiramente o que ocorre. Uma parte da nuvem eletrônica acompanha o núcleo em seu movimento, enquanto outra parte não o faz.

Ao comparar as equações 4.36 e 4.38, observa-se que uma parcela dos termos não diagonais, também chamados de termos não adiabáticos, é incorporada na massa reduzida de caroço μ'_{AB} em 4.36. Isso permite identificar um modelo que separa o movimento do caroço atômico do movimento dos elétrons de valência, resultando nos efeitos não adiabáticos a partir de uma massa reduzida de caroço que depende da distância internuclear.

Devido à ausência de fortes acoplamentos eletrônicos, os termos não diagonais da equação 4.36 podem ser desprezados, considerando apenas a massa de caroço $\mu'_{AB}(R)$.

Longe de cruzamentos evitados e interseções canônicas, é válido aproximar $S_{Akl} \approx 0$ e $S_{Bkl} \approx 0$. Assim, obtém-se a seguinte equação:

$$\left[-\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}(R)} + V'_k(R) - E \right] \chi_k = 0. \quad (4.39)$$

4.4 Métodos para obtenção da massa reduzida de caroço

Para desenvolver um método geral que permita calcular os efeitos não adiabáticos nos níveis vibracionais, é necessário avaliar as massas de caroço em cada átomo em função de R e, a partir delas, determinar a massa reduzida de caroço $\mu'_{AB}(R)$. Esta é calculada a partir das massas de caroço dos átomos, definidas como:

$$m'_A(R) = m_A + n_A(R), \quad (4.40a)$$

$$m'_B(R) = m_B + n_B(R), \quad (4.40b)$$

onde m_A e m_B correspondem às massas dos núcleos dos átomos A e B, respectivamente, e $n_A(R)$ e $n_B(R)$ correspondem à fração de elétrons que acompanham os átomos durante a vibração molecular. Essas frações assumem valor nulo quando a distância internuclear for zero e serão iguais aos números de elétrons de seus respectivos átomos quando a distância internuclear tende ao limite de dissociação.

A partir das equações 4.40a e 4.40b, a massa reduzida de caroço pode ser obtida pela expressão

$$\frac{1}{\mu'_{AB}} = \frac{1}{m'_A(R)} + \frac{1}{m'_B(R)}. \quad (4.41)$$

Diniz *et al.* [17] basearam-se na população de Mulliken [18] para determinar $n_A(R)$ e $n_B(R)$ nas moléculas de H_2 e H_2^+ . Nessa abordagem, os termos diagonais da matriz de Mulliken representam as frações de elétrons de caroço, enquanto os termos não diagonais correspondem as frações de elétrons de valência. Com esse método, foi possível alcançar correções não adiabáticas significativas.

Para a molécula LiH, Diniz *et al.* [19] utilizaram estruturas “Valence Bond” para definir os elétrons de caroço. Os resultados foram igualmente satisfatórios, apresentando correções não adiabáticas e gerando uma precisa lista de energias rovibracionais para o LiH [20].

Em 2019, Amaral e Mohallem propuseram um método mais universal para calcular a massa de caroço, baseado na densidade eletrônica molecular. Essa abordagem utiliza a Teoria de “Átomos Em Moléculas” (do inglês Atoms in Molecules, AIM) proposta por

Hirshfeld [21]. O método de Amaral e Mohallem mostrou-se mais preciso e independente de base eletrônica quando comparado ao método de Diniz *et al.*, sendo essa a abordagem utilizada neste trabalho.

4.5 Método para obtenção das massas de caroço e valência baseadas na teoria AIM

Na seção anterior, foi discutido o método empregado por Diniz *et al.* para determinar as massas de caroço das moléculas H_2^+ , H_2 [17], H_3^+ [22] e seus isotópologos. Nesta seção, trataremos do método proposto em [23], utilizado neste trabalho, com base na teoria *Stockholder* AIM (SAIM).

Diferentemente dos modelos AIM mais utilizados, em que a partição da densidade eletrônica gera AIM com geometrias exóticas, nas quais os "átomos" não se interceptam, os SAIM imitam átomos reais, apresentando densidades típicas que se interceptam. Essa característica, embora problemática para análises tradicionais em química teórica, revelou-se essencial para os objetivos deste trabalho.

A teoria SAIM, também conhecida como *Stockholder*, foi desenvolvida por Hirshfeld [21] com base em estudos de cristalografia de raios X. Essa abordagem permite separar a densidade eletrônica molecular em densidades "atômicas".

O problema principal consiste em distinguir o percentual de elétrons de caroço do percentual dos elétrons de valência. A figura 2 ilustra as densidades SAIM para a molécula H_2 .

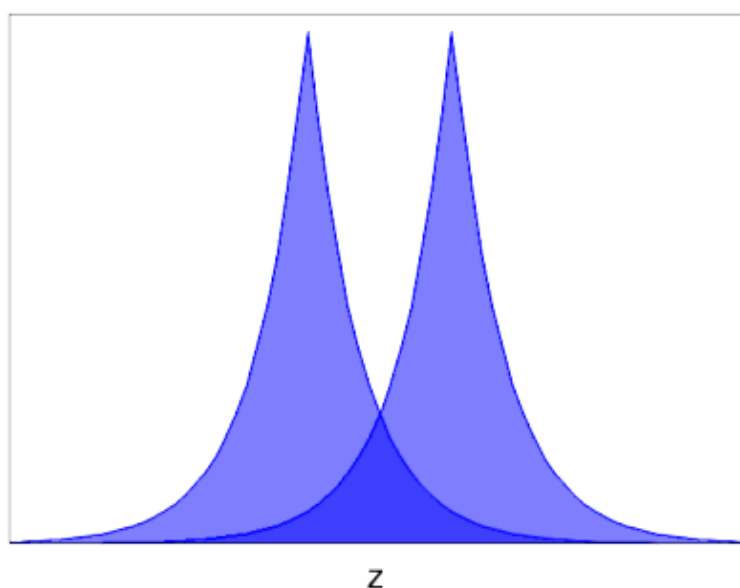


Figura 2 – Esquema de densidade dos AIM (Atoms in Molecules) para o H_2 .

Ao analisar a figura 2, é possível observar que as regiões mais claras, aquelas que não estão em interseção com o AIM vizinho, poderiam representar os caroços, enquanto a região escura poderia corresponder aos elétrons que penetram na região do SAIM vizinho. No entanto, esse escolha pode ser melhorada e apresenta limitações para moléculas heteronucleares, certamente devido à quebra de simetria por sistemas compostos por átomos distintos.

Para superar essa limitação, foi desenvolvida uma abordagem geral, na qual constrói-se *potenciais efetivos* de um elétron considerando os efeitos de blindagem eletrostática para cada átomo, com base na densidade molecular.

A partir de cada centro atômico ($r = 0$), é possível calcular, para o átomo A que compõe a molécula AB, como exemplo, a carga $q(r_A)$ por meio da integração

$$q(r_A) = \int_0^{r_A} \rho_{mol} d\mathbf{r}, \quad (4.42)$$

onde ρ_{mol} representa a densidade eletrônica molecular. O potencial efetivo V_A é dado por:

$$V_A(r_A) = -\frac{Z_A - q(r_A)}{r_A}, \quad (4.43)$$

em que Z_A é a carga do núcleo do átomo A e r_A varia do centro do átomo ($r_A = 0$) até o ponto onde $V_A(r_A) = 0$. O mesmo procedimento é aplicado ao átomo B. Nota-se que a carga $q(r)$ é calculada através de ρ_{mol} e não da densidade do próprio átomo, fazendo com que $V(r)$ vá a zero em distâncias finitas.

A Figura 3 ilustra a densidade molecular, as densidades dos SAIM e os potenciais efetivos ao longo do eixo z . Observa-se que a linha tracejada está posicionada em $z = 0$, pois a figura representa uma molécula formada por átomos homonucleares. Caso fosse uma molécula heteronuclear, essa linha tracejada estaria localizada no ponto que divide os potenciais mais atrativos de cada átomo, separando a região que definimos como caroços eletrônicos nesse modelo. Na figura, a região hachurada corresponde ao percentual da densidade considerado como caroço eletrônico do átomo B.

A massa de caroço em cada átomo que acompanha a vibração é definida pela soma da massa nuclear com a sua respectiva massa eletrônica de caroço, obtida por meio de uma integração na região de caroço. Ela é determinada a partir da densidade do SAIM predominantemente sujeita à região onde seu potencial é mais atrativo. Assim, na região onde o potencial do átomo A é mais atrativo, definimos a densidade eletrônica referente ao seu caroço eletrônico como $\rho_{A,c}$. A massa do caroço do átomo A é então calculada como

$$m'_A(R) = m_A + m_e \int \rho_{A,c} d\mathbf{r}, \quad (4.44)$$

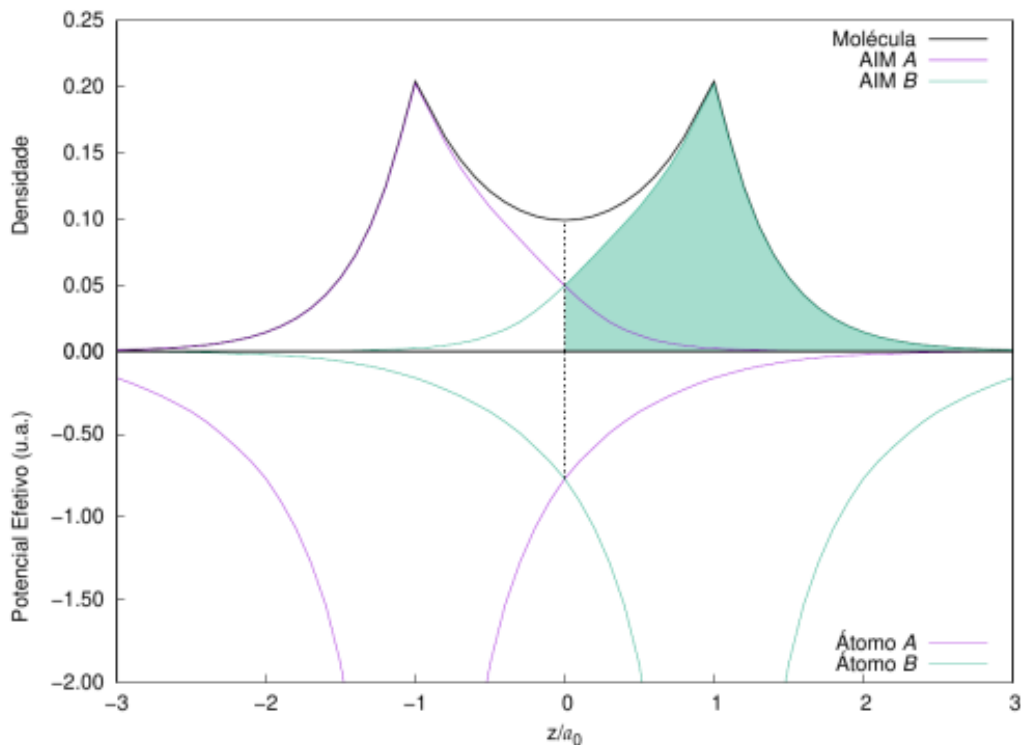


Figura 3 – Corte ao longo do eixo z da densidade molecular, dos AIM e dos potenciais efetivos para a molécula H_2 . A linha tracejada indica o limite entre as regiões de caroço e valência de cada AIM. Unidades em u.a.

onde m_A é a massa do núcleo A. Aplicando o mesmo procedimento para o átomo B, em um conjunto de distâncias internucleares R , podemos calcular a massa reduzida em função da distância internuclear:

$$\mu'_{AB}(R) = \frac{m'_A(R)m'_B(R)}{m'_A(R) + m'_B(R)}. \quad (4.45)$$

A massa reduzida efetiva μ' , obtida em 4.45, é utilizada na equação 4.39 para determinar as energias vibracionais com as correções não adiabáticas. O cálculo dessas energias pode ser realizado por um algoritmo que resolve a equação para o movimento nuclear com a massa reduzida em função de R [24] ou com valores constantes para as massas, desde que a massa reduzida em função de R seja mediada sobre os respectivos estados vibracionais. A massa do átomo A para o ν -ésimo estado vibracional, $m_{A,\nu}^{i+1}$ [14, 17], é dada por:

$$\langle m_{A,\nu}^{i+1} \rangle = \int m_A(R) [\chi_\nu^i(R)]^2 dR, \quad (4.46)$$

onde $\chi_\nu^i(R)$ é a função de onda vibracional na iteração i . A massa inicial utilizada na primeira iteração é a massa nuclear, e a convergência geralmente é alcançada na primeira iteração.

O método apresentado neste capítulo para determinar a massa de caroço foi aplicado em moléculas covalentes apolares, como H_2 e H_2^+ , e à molécula HeH^+ que é fracamente polar. Para essas moléculas, os resultados obtidos foram comparados com cálculos adiabáticos formais *ab initio*, apresentando um excelente desempenho.

5 Resultados comparativos

Nesse capítulo, comparamos dois métodos precisos para obtenção da correção não adiabática em moléculas: um de natureza formal e outro heurístico, desenvolvido por Amaral e Mohallem [23]. O primeiro método [25] gera massas efetivas que, em certos pontos da distância internuclear, possuem interpretação não física e, além disso, não se mostra extensível a sistemas maiores que o hidrogênio molecular e seus isotólogos.

O método heurístico discutido no capítulo 4 demonstra que, para obter massas físicas em função da distância internuclear, é possível utilizar cálculos de estrutura eletrônica padrão. Neste capítulo, realizaremos uma breve revisão do tema e compararemos os resultados obtidos para o H_2 através do método heurístico [23,26] com o método formal [25]. Também discutiremos algumas questões relacionadas ao íon HeH^+ e à molécula de água.

5.1 A massa não física

Apesar de detectar um comportamento não físico da massa reduzida vibracional $\mu_{vib}(R)$ em [27], Kutzelnigg reconhece que essa massa poderia representar uma massa real dos núcleos ao se perguntar quais massas estariam vibrando e girando em uma molécula [13]. A massa dependente de R implicaria, assim, em frações reais de elétrons acompanhando o movimento dos núcleos. Sua abordagem considera a separação exata de coordenadas eletro-nucleares mistas em todos os limites de dissociação, levando a uma única CEP, e combina todos os limites de dissociação possíveis para construir um *ansatz* adiabático.

As massas reduzidas efetivas para vibração e rotação foram determinadas a partir de uma expansão em série de Taylor da energia truncada em $O(M^{-2})$, onde M representa a massa nuclear. Usando *ansätze* simples, Kutzelnigg descobriu que, para as moléculas H_2 e H_2^+ perto da região de equilíbrio, mais de 60% dos elétrons acompanham o núcleo na vibração e mais de 30% na rotação.

Na verdade, os efeitos não adiabáticos foram introduzidos em etapas nas quais o surgimento da ideia do arraste dos elétrons não foi claramente intencional. Anteriormente, Herman e Asgharian, utilizando teoria de perturbação [28], e Bunker e Moss, usando uma transformação de contato [8], buscaram resolver as equações acopladas para a molécula H_2^+ , levando a equações de um estado na qual a massa reduzida nuclear é multiplicada, em termos da energia cinética, por fatores dependentes da distância internuclear R .

Essas abordagens formais resultaram em uma correção adicional ao potencial adiabático do movimento nuclear e em diferentes massas para os movimentos vibracional e rotacional, $\mu_{vib}(R)$ e $\mu_{rot}(R)$. Esta última característica pode ser racionalizada considerando

que, a pequena distância, a rotação deve ser “mais adiabática” do que as vibrações. De fato, no movimento de rotação da molécula, os elétrons envolvidos na ligação química não são arrastados pelo núcleo, enquanto partes deles acompanham os núcleos nas vibrações. Consistentemente, a massa rotacional reduzida μ_{rot} se comporta mais como um salto da massa nuclear para a massa atômica reduzida, em vez de adicionar massa aos núcleos de forma gradual, como ilustrado na figura 2 de [25]. Além disso, todas as abordagens formais levam a comportamentos não físicos de μ_{vib} , discutidos em detalhes adiante. Talvez, devido a esse comportamento, a ideia de que as massas efetivas nucleares mudem com a adição de frações reais de elétrons tenha demorado a se estabelecer.

5.2 A massa efetiva

Por outro lado, surgiu a ideia de utilizar massas efetivas, ligadas ou não às interpretações qualitativas de elétrons arrastados pelos núcleos. Junto com essas soluções formais dos movimentos nucleares, em que as massas efetivas resultam da abordagem, começaram a aparecer modelos heurísticos para massas nucleares efetivas. Massas atômicas ou massas constantes fracionárias foram usadas como primeiros testes [29, 30], mas as correções não adiabáticas não foram precisas desta forma. Moss utilizou valores constantes para as massas reduzidas efetivas vibracional e rotacional, ajustadas para reproduzir resultados para o íon H_2^+ e seus isotólogos [8, 11], que foram utilizadas com sucesso, sem alterações, para gerar correções não adiabáticas nas energias rovibracionais da molécula H_3^+ [31]. Contudo, para alcançar precisão espectroscópica, a consideração de massas dependentes de R tornou-se obrigatória, de modo que abordagens baseadas em populações de Mulliken [14, 17] e estruturas de ligações de valência [19, 20, 32], usadas para calcular frações de elétrons dependentes de R seguindo o núcleo, ultrapassaram essas abordagens anteriores de massas efetivas constantes, atingindo resultados mais precisos.

Uma nova abordagem, baseada na então chamada *teoria stockholder* AIM [21], detalhada no capítulo 3, alcançou, para sistemas gerais, uma precisão da ordem de 10^{-1} - 10^{-2} cm^{-1} nos níveis rovibracionais, gerando uma lista de linhas de transição que é referência para moléculas primordiais [33].

Enquanto a abordagem heurística lida com frações reais de elétron dependentes de R , a abordagem formal tem a desvantagem de produzir massas com interpretação não física. Por exemplo, para o H_2 , a massa total excede a soma das massas dos núcleos com as dos dois elétrons ($2M + 2m_e$) para R entre 2 u.a. e 8 u.a., conforme ilustrado na figura 2 em [25]. Para o HeH^+ , o comportamento da massa reduzida efetiva em função de R apresenta, injustificadamente, uma curva em forma de duas corcovas e uma depressão em torno da distância nuclear de equilíbrio [34]. Esse padrão é reproduzido na figura 4 e comparado com a curva obtida pela abordagem AIM [33] e com a massa atômica efetiva

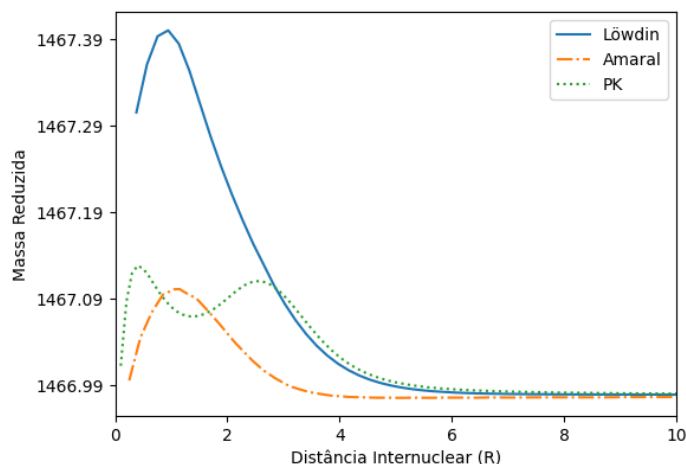


Figura 4 – Massa reduzida nuclear vibracional efetiva para o HeH^+ , em u.a. PK - para [25], Amaral - para [33] e Löwdin - obtida usando a população eletrônica de Löwdin no cálculo da massa reduzida atômica, para cada R .

obtida usando a população eletrônica de Löwdin para definir os percentuais de massa eletrônica adicionados em cada núcleo. As duas últimas curvas apresentam seu pico na região de equilíbrio, mostrando um comportamento físico esperado. A escolha de se usar uma massa física em vez da formal se deve ao fato dela apresentar exatidão equivalente com um custo computacional muito mais baixo.

Tendo em vista a precisão e o caráter “mais *ab initio*” do cálculo formal para a molécula H_2 [25], pode-se questionar se a abordagem heurística pode competir com a formal em precisão. Essa questão é importante não apenas no sentido acadêmico, já que a abordagem heurística parece ser a única até agora que pode ser estendida para moléculas maiores. Usaremos os resultados obtidos com cálculos variacionais perturbativos por Wolniewicz para a molécula H_2 [35], considerados exatos, para fazer a comparação do método formal com o heurístico.

5.3 A abordagem formal

Uma vez que a aproximação adiabática gera um conjunto de funções de onda $\phi_k(r, R)$, onde r representa as coordenadas dos elétrons, R a distância internuclear e k um conjunto de números quânticos, a função de onda molecular completa pode ser escrita na forma da equação 2.6. Nessa expressão, $\chi_k(R)$ é a função de onda nuclear, que será obtida substituindo as equações 2.3 e 2.6 na equação 2.1, conforme discutido no capítulo 2.

Na ausência de cruzamento ou de cruzamentos evitados dos estados eletrônicos, surgiram desenvolvimentos formais com o intuito de transformar as equações nucleares acopladas em uma equação de um estado. Várias abordagens similares foram propostas,

cujo detalhamento não é importante aqui.

Para uma molécula diatômica, a equação de Schrödinger nuclear com o fator angular será

$$\left[-\frac{1}{2R^2} \frac{\partial}{\partial R} \frac{R^2}{\mu_{vib}(R)} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{J(J+1)}{2\mu_{rot}(R)R^2} + E_e(R) + W(R) - E_{\nu,J} \right] \chi_{\nu,J}(R) = 0. \quad (5.1)$$

Na equação 5.1, como consequência da transformação mencionada, surgem termos dependentes de R , incluindo as massas reduzidas $\mu_{vib}(R)$ e $\mu_{rot}(R)$, denominadas, respectivamente, massa vibracional e massa rotacional, além de um termo de “potencial não adiabático” $W(R)$. Este último, derivado da teoria perturbativa, representa uma correção não adiabática que é somada ao termo $E_e(R)$, gerando a CEP para o movimento nuclear. Já os termos $E_{\nu,J}$ e $\chi_{\nu,J}$ representam, respectivamente, os autovalores e as funções de onda rovibracionais dos estados quânticos caracterizados pelos números vibracionais (ν) e rotacionais (J).

É importante notar que μ_{vib} e μ_{rot} são, essencialmente, expressões matemáticas. A tentativa de sua avaliação formal é o que define a chamada abordagem formal. Diferentemente de μ_{rot} , μ_{vib} ainda não pode ser adequadamente caracterizada como uma massa, pois consiste, na verdade, em uma expressão complexa dependente de R . Essa expressão é, frequentemente, truncada em algum nível, o que impede que seja removida do operador derivativo na equação 5.1.

5.4 Comparação entre os métodos heurístico e formal para o H_2 e para o HeH^+

Na figura 5, é mostrado o resultado da aplicação do método heurístico realizado neste trabalho para obter as correções não adiabáticas aos níveis vibracionais da molécula H_2 , em comparação com o cálculo exato [35] e com o método formal [25], que apresentou maior precisão.

Observa-se que, para níveis vibracionais mais baixos, como para $\nu \leq 4$, as diferenças entre os cálculos são praticamente insignificantes. No entanto, para $\nu > 4$, os valores obtidos através dos cálculos com massa variável começam a se desviar ligeiramente daqueles mais precisos.

No presente trabalho (ver também [26]), foi adotada uma estratégia para contornar o operador derivativo aplicado sobre $\mu_{vib}(R)$ na equação 5.1. Essa abordagem consiste em utilizar uma massa média constante, calculada pela equação 4.46 para cada estado vibracional ν . Isso não foi feito na aplicação do método heurístico em [14, 17, 20, 23, 36],

entre outros, onde a retirada de $\mu_{vib}(R)$ da derivada foi feita da forma *ad hoc*, resultando na seguinte equação:

$$\left[-\frac{1}{2\mu_{vib}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J(J+1)}{2\mu_{rot}R^2} + E_e(R) - E_{\nu,J} \right] \chi_{\nu,J}(R) = 0. \quad (5.2)$$

Ao utilizar a massa mediada para cada valor de ν , a precisão torna-se comparável aos cálculos exatos até $\nu = 8$. Essa melhoria em relação às massas médias está de acordo com o fato de que, agora, $\mu_{vib}(R)$ possui probabilidades associadas adequadamente a cada valor de R . Isso sugere que o procedimento de média vibracional pode ser justificado não apenas pela consistência teórica, mas também visando melhorar a precisão de futuras aplicações. A diferença em relação aos resultados mais precisos para $\nu > 8$ pode ser atribuída à deterioração das funções de onda nos níveis vibracionais mais elevados. Por outro lado, para os valores mais altos de ν , μ_{vib} converge exatamente para a massa atômica, fazendo com que os resultados de todos os métodos voltem a se aproximar.

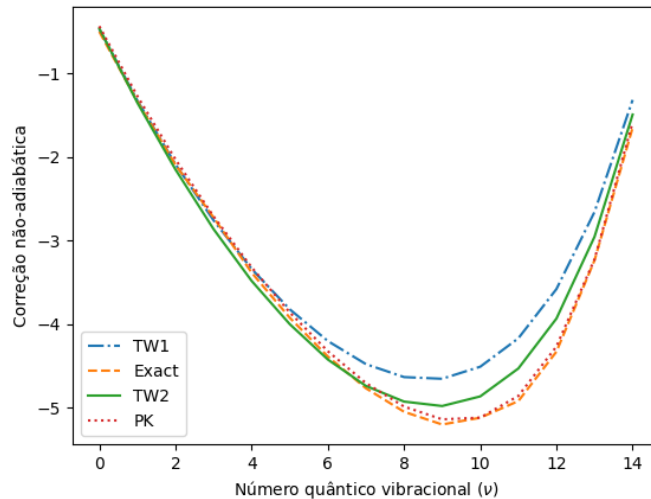


Figura 5 – Correções não-adiabáticas aos níveis vibracionais do H_2 , em cm^{-1} . PK - para [25], TW1 - para esse trabalho com massa reduzida vibracional efetiva variável, replicando o resultado de [33], TW2 - esse trabalho, mas usando massas reduzidas vibracionais efetivas mediadas para cada ν e Exact: para [35].

O potencial não-adiabático $W(R)$ está presente em todas as abordagens formais anteriores. Contudo, após ser digitalizado e interpolado de [25] e somado a CEP em nossos cálculos, não apresentou qualquer influência nos resultados para a molécula H_2 . Na realidade, foi considerado insignificante em várias referências importantes como [8, 27, 28], entre outras.

No caso dos cálculos para o íon HeH^+ , como já mostrado em [33], o método heurístico com massa variável já fornece resultados superiores para probabilidades de

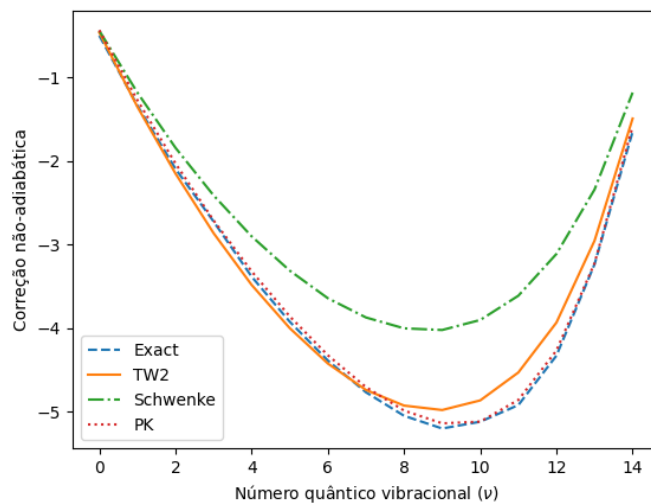


Figura 6 – Correções não adiabáticas aos níveis vibracionais do H_2 , em cm^{-1} . PK - para [25], Schwenke - para [37], TW2 - este trabalho com massas reduzidas vibracionais efetivas mediadas e Exact - para [35].

transição desse íon. Isso pode ser explicado pela dificuldade para calcular correções não adiabáticas usando a abordagem formal em sistemas heteronucleares. Embora em [34], não se reporte a correção não adiabática para uma comparação direta, em [38], que aborda o caso do HD^+ heteroisotópico, as supostas dificuldades para calcular a correção não adiabática para moléculas heteronucleares se tornam mais evidentes. Além disso, Holka *et al.* [39] tentaram avaliar essa correção para o LiH, com uma forma truncada para a expressão formal de μ_{vib} de [8], chegando à conclusão de que o simples uso de massas atômicas proporciona melhores resultados.

O uso de funções de onda eletrônicas explicitamente correlacionadas muito precisas, como a usada para construir a CEP do presente trabalho, em geral não é viável. Portanto, é importante avaliar o desempenho da abordagem formal em cálculos padrão. Schwenke obteve vários termos da expressão matemática de μ_{vib} de [8] em aplicações para as moléculas H_2 e H_2O , usando método quântico e conjunto de base padrões, respectivamente CI-S e aug-cc-pVTZ [37]. Aparentemente, a limitação nas excitações únicas ocorreu devido às dificuldades no cálculo das energias não adiabáticas pelo método formal. Ele usou uma CEP precisa com DBOC, correções relativísticas e radiativas [40].

Para efeito de comparação, os cálculos com o presente método heurístico foram refeitos com o mesmo método quântico e base usados no cálculo de Schwenke, que usou o método formal para obtenção da massa dependente de R. Em nosso cálculo heurístico, geramos a densidade eletrônica e, então, com a teoria *stockholder*-AIM, calculamos a massa reduzida efetiva $\mu_{vib}(R)$ que, finalmente, foi mediada nas funções vibracionais, gerando as massas efetivas mediadas.

A comparação dos dois métodos, heurístico e formal, obtidos no mesmo padrão de cálculo de estrutura eletrônica, é apresentada na figura 6. Além do custo computacional muito menor, o método heurístico mantém seu desempenho anterior, sendo claramente superior ao método formal, que apresenta um erro de aproximadamente 1.5 cm^{-1} em torno de $\nu = 9$.

6 Conclusão

Durantes os movimentos vibracional e rotacional dos núcleos atômicos em torno de um ponto de equilíbrio, como ocorre na molécula H_2 e em outras moléculas diatômicas, uma parte dos elétrons é arrastada pelo movimento vibracional dos núcleos. No entanto, nem todos os elétrons são arrastados. A fração de elétrons arrastados é menor quando os núcleos estão próximos ao ponto de equilíbrio e maior quando os núcleos se afastam desse ponto.

Os desenvolvimentos não adiabáticos formais, que resultam em fórmulas matemáticas dependentes de R para as massas reduzidas vibracional e rotacional, produzem correções não adiabáticas muito precisas apenas para moléculas pequenas homonucleares. No entanto, essas abordagens apresentam uma interpretação não física para a massa reduzida vibracional, uma vez que a massa total da molécula não é conservada em algumas regiões. Além disso, esses métodos não são tão precisos quando aplicados a moléculas heteronucleares ou quando as massas são obtidas por métodos padrões de estrutura eletrônica (sem correlação explícita).

O método heurístico, que utiliza uma massa com interpretação física obtida através da teoria AIM, incorpora frações de elétrons às massas dos núcleos para cada distância internuclear R . Esse método parece ser extensível a qualquer molécula para a qual sejam necessárias correções não adiabáticas para a obtenção das linhas de transições rovibracionais. Além disso, em relação ao uso de massa variável no método heurístico, uma melhoria foi alcançada para o H_2 mediando a massa reduzida vibracional sobre as funções de onda vibracionais.

A aplicação mais bem-sucedida do método formal ao H_2 usando um método químico quântico padrão resulta em erros inaceitáveis [37], uma vez que o principal objetivo de tais cálculos é alcançar a precisão espectroscópica. A abordagem heurística é fisicamente intuitiva e produz resultados precisos mesmo quando métodos químicos quânticos padrões são usados.

REFERÊNCIAS

- [1] Jones, Keith, Nikita Kirnosov, Keeper L Sharkey e Ludwik Adamowicz: *Charge asymmetry and rovibrational excitations of HD+*. *Molecular Physics*, 114(13):2052–2073, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 12, 36 e 37.
- [2] Tung, Wei Cheng, Michele Pavanello e Ludwik Adamowicz: *Accurate potential energy curves for HeH+ isotopologues*. *The Journal of Chemical Physics*, 137(16), 2012. Citado 3 vezes nas páginas 12, 19 e 36.
- [3] Born, M. e K. Huang: *Dynamical Theory of Cristal Lattices*. Oxford University Press, New York, 1956. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 43.
- [4] Morgon, Nelson H. e Kaline Coutinho (Eds): *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 17.
- [5] Pack, R. T. e J. O. Hirschfelder. *J. Chem. Phys.*, 49:4009, 1968. Citado na página 14.
- [6] Roothaan, Clemens Carel Johannes: *New developments in molecular orbital theory*. *Reviews of modern physics*, 23(2):69, 1951. Citado na página 31.
- [7] Kedziera, Dariusz, Monika Stanke, Sergiy Bubin, Maria Barysz e Ludwik Adamowicz: *Darwin and mass-velocity relativistic corrections in non-Born-Oppenheimer variational calculations*. *The Journal of chemical physics*, 125(8), 2006. Citado na página 37.
- [8] Bunker, PR e RE Moss: *The breakdown of the Born-Oppenheimer approximation: the effective vibration-rotation Hamiltonian for a diatomic molecule*. *Molecular Physics*, 33(2):417–424, 1977. Citado 5 vezes nas páginas 38, 51, 52, 55 e 56.
- [9] Kemble, E. C.: *Fundamental Principles of Quantum Mechanics*. Dover, 1958. Citado na página 39.
- [10] Schwenke, David W: *A first principle effective Hamiltonian for including nonadiabatic effects for H 2+ and HD+*. *The Journal of Chemical Physics*, 114(4):1693–1699, 2001. Citado na página 40.
- [11] Moss, RE: *On the adiabatic and non-adiabatic corrections in the ground electronic state of the hydrogen molecular cation*. *Molecular Physics*, 89(1):195–210, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 52.

- [12] Bunker, PR, CJ McLarnon e RE Moss: *Application of the effective vibration-rotation Hamiltonian to H_2 and D_2* . *Molecular Physics*, 33(2):425–429, 1977. Citado na página 40.
- [13] Kutzelnigg, Werner: *Which masses are vibrating or rotating in a molecule?* *Molecular Physics*, 105(19-22):2627–2647, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 51.
- [14] Mohallem, José R, Leonardo G Diniz e Adriano S Dutra: *Separation of motions of atomic cores and valence electrons in molecules*. *Chemical Physics Letters*, 501(4-6):575–579, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 41, 49, 52 e 54.
- [15] Hughes, DS e Carl Eckart: *The effect of the motion of the nucleus on the spectra of $Li I$ and $Li II$* . *Physical Review*, 36(4):694, 1930. Citado na página 43.
- [16] Vinti, John P: *A Theorem on Nuclear Motion in Atomic Spectra*. *Physical Review*, 58(10):882, 1940. Citado na página 43.
- [17] Diniz, Leonardo G, Alexander Alijah e José Rachid Mohallem: *Core-mass nonadiabatic corrections to molecules: H_2 , H_2^+ , and isotopologues*. *The Journal of Chemical Physics*, 137(16), 2012. Citado 5 vezes nas páginas 46, 47, 49, 52 e 54.
- [18] Mulliken, Robert S: *Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I*. *The Journal of chemical physics*, 23(10):1833–1840, 1955. Citado na página 46.
- [19] Diniz, Leonardo G, Alexander Alijah, Ludwik Adamowicz e José R Mohallem: *Connecting a new non-adiabatic vibrational mass to the bonding mechanism of LiH : A quantum superposition of ionic and covalent states*. *Chemical Physics Letters*, 633:89–94, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 52.
- [20] Diniz, Leonardo G, Alexander Alijah e José R Mohallem: *Benchmark linelists and radiative cooling functions for LiH isotopologues*. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 235(2):35, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 46, 52 e 54.
- [21] Hirshfeld, Fred L: *Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities*. *Theoretica chimica acta*, 44:129–138, 1977. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 52.
- [22] Diniz, Leonardo G, José Rachid Mohallem, Alexander Alijah, Michele Pavanello, Ludwik Adamowicz, Oleg L Polyansky e Jonathan Tennyson: *Vibrationally and rotationally nonadiabatic calculations on $H 3+$ using coordinate-dependent vibrational and rotational masses*. *Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 88(3):032506, 2013. Citado na página 47.

- [23] Amaral, Paulo HR e José R Mohallem: *Core-valence stockholder AIM analysis and its connection to nonadiabatic effects in small molecules*. The Journal of Chemical Physics, 146(19), 2017. Citado 3 vezes nas páginas 47, 51 e 54.
- [24] Alijah, Alexander e Geoffrey Duxbury: *Renner-Teller and spin-orbit interactions between the 1A1, 1B1 and 3B1 states of CH2*. Molecular Physics, 70(4):605–622, 1990. Citado na página 49.
- [25] Pachucki, Krzysztof e Jacek Komasa: *Nonadiabatic corrections to rovibrational levels of H2*. The Journal of chemical physics, 130(16), 2009. Citado 6 vezes nas páginas 51, 52, 53, 54, 55 e 56.
- [26] Pinto Jr, J Batista, Paulo HR Amaral, Leonardo G Diniz e José R Mohallem: *Physical versus non-physical effective nuclear masses for non-adiabatic corrections to molecular spectra*. International Journal of Quantum Chemistry, 124(1):e27256, 2024. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 54.
- [27] Jaquet, Ralph e Werner Kutzelnigg: *Non-adiabatic theory in terms of a single potential energy surface. The vibration-rotation levels of H2+ and D2+*. Chemical Physics, 346(1-3):69–76, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 55.
- [28] Herman, RM e A Asgharian: *Theory of energy shifts associated with deviations from Born-Oppenheimer behavior in 1Σ-state diatomic molecules*. Journal of Molecular Spectroscopy, 19(1-4):305–324, 1966. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 55.
- [29] Dinelli, Bianca M, Steven Miller e Jonathan Tennyson: *A spectroscopically determined potential energy surface for H+ 3*. Journal of Molecular Spectroscopy, 163(1):71–79, 1994. Citado na página 52.
- [30] Watson, JKG: *The vibration-rotation spectrum and anharmonic potential of H3+*. Chemical physics, 190(2-3):291–300, 1995. Citado na página 52.
- [31] Pavanello, Michele, Ludwik Adamowicz, Alexander Alijah, Nikolai F Zobov, Irina I Mizus, Oleg L Polyansky, Jonathan Tennyson, Tamás Szidarovszky, Attila G Császár, Max Berg *et al.*: *Precision measurements and computations of transition energies in rotationally cold triatomic hydrogen ions up to the midvisible spectral range*. Physical Review Letters, 108(2):023002, 2012. Citado na página 52.
- [32] Diniz, Leonardo G, Nikita Kirnosov, Alexander Alijah, José R Mohallem e Ludwik Adamowicz: *Accurate dipole moment curve and non-adiabatic effects on the high resolution spectroscopic properties of the LiH molecule*. Journal of Molecular Spectroscopy, 322:22–28, 2016. Citado na página 52.

- [33] Amaral, Paulo HR, Leonardo G Diniz, Keith A Jones, Monika Stanke, Alexander Alijah, Ludwik Adamowicz e José R Mohallem: *Benchmark rovibrational line lists and einstein A-coefficients for the primordial molecules and isotopologues*. The Astrophysical Journal, 878(2):95, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 52, 53 e 55.
- [34] Pachucki, Krzysztof e Jacek Komasa: *Rovibrational levels of helium hydride ion*. The Journal of chemical physics, 137(20), 2012. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 56.
- [35] Wolniewicz, L: *Nonadiabatic energies of the ground state of the hydrogen molecule*. The Journal of chemical physics, 103(5):1792–1799, 1995. Citado 4 vezes nas páginas 53, 54, 55 e 56.
- [36] Amaral, Paulo HR, Monika Stanke, Ludwik Adamowicz, Leonardo G Diniz, José R Mohallem e Alexander Alijah: *Non-adiabatic effects in the H_3^+ spectrum*. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 377(2154):20180411, 2019. Citado na página 54.
- [37] Schwenke, David W: *Beyond the Potential Energy Surface: Ab initio Corrections to the Born-Oppenheimer Approximation for H_2O* . The Journal of Physical Chemistry A, 105(11):2352–2360, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 58.
- [38] Pachucki, Krzysztof e Jacek Komasa: *Rovibrational levels of HD* . Physical Chemistry Chemical Physics, 12(32):9188–9196, 2010. Citado na página 56.
- [39] Holka, Filip, Péter G Szalay, Julien Fremont, Michael Rey, Kirk A Peterson e Vladimir G Tyuterev: *Accurate ab initio determination of the adiabatic potential energy function and the Born–Oppenheimer breakdown corrections for the electronic ground state of LiH isotopologues*. The Journal of chemical physics, 134(9), 2011. Citado na página 56.
- [40] Schwartz, Carey e Robert J Le Roy: *Nonadiabatic eigenvalues and adiabatic matrix elements for all isotopes of diatomic hydrogen*. Journal of molecular spectroscopy, 121(2):420–439, 1987. Citado na página 56.

APÊNDICE A – Trabalho publicado

RESEARCH ARTICLE

Physical versus non-physical effective nuclear masses for non-adiabatic corrections to molecular spectra

J. Batista Pinto Jr¹ | Paulo H. R. Amaral¹ | Leonardo G. Diniz² | José R. Mohallem¹ 

¹Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais, Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

²Departamento de Física, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

Correspondence

José R. Mohallem, Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais, Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, P. O. Box 702, 30123-970 Belo Horizonte, MG, Brazil.

Email: rachid@fisica.ufmg.br

Funding information

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais

Abstract

Two types of developments for very accurate non-adiabatic corrections to rovibrational molecular energy levels, one of a formal nature and the other of a heuristic nature, lead to fundamentally different approaches for effective nuclear masses. The former yields effective masses that have non-physical interpretation at some ranges of nuclear distances. The later uses physical masses obtained from electronic structure calculations. This paper contains a brief review of the subject and proposes procedures to improve and generalize the heuristic approach. Comparisons are made of the results obtained by the two approaches for the H₂ molecule, since no further calculations were found with the proper accuracy, but some issues involving the HeH⁺ ion and the water molecule are discussed. The conclusion is that the heuristic approach has many advantages over the formal one, namely, equivalent accuracy and physically grounded qualitative interpretation. But, moreover, it seems to be presently the only method that allows non-adiabatic calculations for well isolated states of larger molecules.

KEYWORDS

effective nuclear mass, high resolution molecular spectroscopy, non-adiabatic corrections

1 | INTRODUCTION

Non-adiabatic corrections (NAC) are fundamental to achieve $10^{-1} - 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ accuracy in high-resolution calculations of molecular transitions. In a Born-Oppenheimer (BO) hierarchic scheme of corrections, they normally appear just after DBOC (diagonal BO corrections) and before relativistic corrections. Measurements with smallest molecules are much more accurate but limited to few lines [1], while full-correlated calculations including nuclear degrees of freedom are normally restricted to ground-state energies [2]. Hence, the BO hierarchic scheme is the only available so far for obtaining molecular line lists, so that the calculation of accurate NACs is mandatory.

Despite non-adiabatic effects having their theoretical basis on the coupling of electronic states, described by the coupled nuclear equations in the Born-Huang theory [3], in qualitative terms they can be well separated in two kinds. One kind corresponds to well-known situations where there is a change in the very nature of the electronic state. In such situations, corresponding to avoided-crossings or conic intersections in the language of theoretical chemistry, the non-adiabatic couplings are strong enough to affect the predictions of the theory of chemical reactions. These situations imply the breakdown of the adiabatic approximation and are treated by special techniques [4].

A second type of non-adiabatic effects, the one considered in this paper, which has consequences in the field of high-resolution molecular spectroscopy, is characterized by changing the nuclear kinetic energy, without changing the nature of the electronic state [5–11]. In formal developments, in which the coupled nuclear equations are transformed into a single equation [5,6,10,12], NACs are mainly accounted for by geometry dependent (R-dependent here) terms, which appear replacing the nuclear masses in the denominator of the nuclear kinetic energy terms. These effective masses have been obtained either by formal manipulations or by ad hoc choices of effective nuclear masses.

The practical differences of the previously cited one-state non-adiabatic approaches from the usual BO approach are: (i) Beyond being necessarily accurate to the level of 0.002 cm^{-1} , which implies an accuracy of dozens of cm^{-1} in the energy levels, the potential energy curve (PEC, or surface, PES), should contain DBOC (10^2 cm^{-1} to the PEC and $10^0\text{--}10^1\text{ cm}^{-1}$ to the energy levels), relativistic and quantum electrodynamics QED (one order of magnitude lower than DBOC for low energy levels) corrections. (ii) Even though, to reach the accuracy of $10^{-1}\text{--}10^{-2}\text{ cm}^{-1}$ on energy levels, non-adiabatic corrections are needed, which are added directly to the energy levels. They are accounted for by solving the nuclear equation with effective reduced masses, so that the non-adiabatic corrections are the differences between these results and those obtained with the nuclear masses. (iii) A non-adiabatic potential $W(R)$ appears in consequence of the formal developments, so that the PEC is given by $E(R) = E_e(R) + W(R)$, where $E_e(R)$ is the dominant electronic contribution (containing DBOC, relativistic and QED effects).

As a matter of fact, this is a case in which the common terminology results a bit inappropriate, since the term *one-state approximation* turns to have a different meaning from the term *adiabatic approximation*. In fact, the problem can still be treated by considering an isolated PEC or PES—the one-state approximation—but is no longer adiabatic, at least in the sense that non-adiabatic effects are now involved in it. What would have their motions “adiabatically separated” in this case are “dressed” nuclei having R-dependent effective nuclear masses [11]. Terminology aside, the basic idea is that nuclei drag R-dependent fractions of electrons as they vibrate and rotate and, once this effect is somehow accounted for, the problem can be treated by solving a single equation in which the nuclei are subject to a potential.

2 | BRIEF REVIEW

The following review in this section intends to justify the developments of the other sections and does not mean to be complete.

2.1 | Ab initio non-physical masses

Despite detecting a non-physical behavior of the effective vibrational reduced mass μ_{vib} in subsequent work [9], Kutzelnigg seems to be the first to recognize that the new terms could represent a real mass aggregation to the nuclei, asking the question: *Which masses are vibrating and rotating in a molecule?* [8], and attributing real fractions of electrons to nuclei in movement. His approach considers exact separation of mixed electronic-nuclear coordinates in all dissociation limits leading to a single PEC, and combines all possible dissociation limits to construct an adiabatic ansatz. Under expansion of the energy in Taylor series of M^{-1} (in atomic units, a. u., where M is a representative nuclear mass), truncated at $O(M^{-2})$, effective reduced masses for rotation and vibration were found. Particularly for H_2 and H_2^+ , using simple ansätze, Kutzelnigg found that, at the equilibrium distance, over 60 % of the electrons follow the nuclei in vibrations and 30 % in rotations.

In fact, the non-adiabatic effects on one-state problems were introduced in steps, in which the very idea of electron dragging was not initially clearly intentional. Earlier, Herman and Asgharian used perturbation theory [5] and Bunker and Moss, used contact transformation [6], aimed at solving the coupled equations exactly for H_2^+ , leading to one-state equations in which the nuclear reduced mass is multiplied, in the kinetic energy terms, by complicated R-dependent factors, even for the simplest diatomic molecules.

Interestingly, all these formal approaches result also in an additional non-adiabatic correction, $W(R)$, to the adiabatic potential for the nuclear motion and, remarkably, in different R-dependences of the reduced masses μ_{vib} and μ_{rot} . This last feature can be rationalized by considering that, at small distances, rotation must be “more adiabatic” than vibrations. In fact, in rotations the electrons involved in the chemical bond does not go along with the nuclei, while in vibrations part of them do. Consistently, the rotational reduced mass behaves more like jumping from the nuclear to the atomic reduced mass, instead of slowly adding mass to the nuclei, see, for example, fig. 2 of [10]. Moreover, all formal approaches lead to non-physical behaviour of μ_{vib} , discussed in detail below. Maybe due to these features, the idea of the effective nuclear masses changing because of the addition of real fractions of electrons took a while to settle down. In fact, reduced masses that arise from those mathematical developments used to be characterized just as devices to include the non-adiabatic corrections, instead of being interpreted as real masses.

2.2 | Effective real masses

On the other hand, the idea of using effective masses came to play, connected or not to the qualitative interpretation of electron dragging by nuclei [8–25]. Along with those formal solutions of the nuclear motions, in which the effective masses are an output of the approach, heuristic models for effective nuclear masses started to appear. Atomic masses or fractional constant masses (2/3 of the electron mass per nuclei in H_3^+ , for example) were used as first trials [13,14] but the NACs obtained in this way were not accurate. Moss introduced constant μ_{vib} and μ_{rot} , fitted to reproduce experimental results for H_2^+ and isotopologues [6,7], which were successfully used, without change, to generate non-adiabatic corrections in H_3^+ (see, e.g., [26]).

However, in order to reach spectroscopic accuracy, the consideration of R-dependent masses became mandatory, so that approaches based on Mulliken populations [11,17], mixed fractional-Mulliken [18] and Valence Bond structures [19,20,23], to calculate R-dependent fractions of

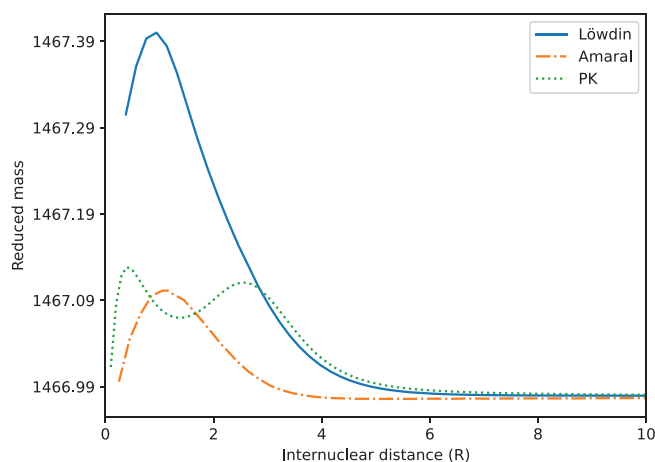


FIGURE 1 Effective nuclear reduced mass for HeH^+ in a.u. PK: from [10], Amaral: from [24], Löwdin: This work, calculated with Löwdin electronic populations.

electrons following the nuclei, overtook these previous constant effective masses approaches in accuracy. But it was a new approach based on the so-called stockholder AIM (Atoms-in-Molecules) [27] that reached, for general systems, the intended accuracy of $10^{-1} - 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, generating benchmark line lists for primordial molecules [24].

While the heuristic approach deals with R -dependent real fractions of electrons, the formal approaches suffer of the drawback of yielding non-physical masses as outputs. For example, for H_2 the total mass exceeds the sum $2(M+m)$ in the approximate range $R = 2 - 8 \text{ a.u.}$, see fig. 2 of [10]. In turn, for HeH^+ , the behavior of the effective reduced mass with R presents a physically unjustified camel-back form, with a dip around the equilibrium distance $R \sim 2 \text{ a.u.}$ [12].

This pattern is reproduced here in Figure 1 and compared with two other. One is the curve of the effective mass obtained with the physically well-grounded Löwdin electronic population added to the nuclear masses, which has a peak in the same region, instead of the double-peak of the formal mass. The other is the μ_{vib} curve that was previously obtained with the heuristic approach in [24], which shows the same expected pattern of the Löwdin case. The replacement of a physically unjustified formal mass with a physical mass, in much easier calculations having equivalent accuracy, is clearly justified in this case.

In view of the high accuracy as well as the “more ab initio” character of the formal calculations for H_2 [10], one can wonder whether the heuristic approach, dealing with real masses, is capable of compete with them in accuracy. This question is important not only in an academic sense, since the heuristic approach seems to be the only one that can be extended to larger molecules so far.

In the present paper, the terms *formal* and *heuristic* are used in the context above. The term *exact* will be used to refer to very accurate variational-perturbative calculations of Wolniewicz [28] for H_2 . This reference is taken as giving exact results, for comparison.

3 | THE FORMAL APPROACH

Once an adiabatic approximation have generated a set of electronic wave-functions $\phi_k(r, \underline{R})$, where the symbols r and \underline{R} represent, respectively, dependence on electronic coordinates and *parametric* dependence on nuclear coordinates, and k stands for a set of quantum numbers, the full molecular wave-function can be exactly written as the infinite sum $\Psi(r, \underline{R}) = \sum_k \phi_k(r, \underline{R}) \chi_k(\underline{R})$, where the $\chi_k(\underline{R})$ are the nuclear wave-functions [3]. Taking this expansion to the Schrödinger equation, after integration over electronic degrees of freedom, a set of coupled equations for the $\chi_k(\underline{R})$ is obtained. In the absence of intersections or avoided crossing of the electronic states (assumed in this work), formal developments appeared with the aim of transforming the coupled nuclear equations into a single equation. For a diatomic molecule, the Schrödinger nuclear equation, with the angular factor already separated, results in [10],

$$\left[-\frac{1}{2R^2} \frac{\partial}{\partial R} \frac{R^2}{\mu_{\text{vib}}(R)} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{J(J+1)}{2\mu_{\text{rot}}(R)R^2} + E_e(R) + W(R) - E_{\nu, J} \right] \chi_{\nu, J}(R) = 0. \quad (1)$$

In this equation, μ_{vib} and μ_{rot} are called vibrational and rotational reduced masses, respectively, $E_e(R)$ is the electronic contribution to the PEC, $W(R)$ is a non-adiabatic potential and $E_{\nu, J}$ and $\chi_{\nu, J}$ are, respectively, the eigenvalues and ro-vibrational wave functions of the quantum state characterized by the vibrational and rotational quantum numbers ν and J . Evidently, μ_{vib} and μ_{rot} are R -dependent mathematical expressions and the

tentative of their formal evaluation characterizes what is called here the *formal approaches*. As a matter of fact, different from μ_{rot} , μ_{vib} does not “deserve” the characterization of a *mass* yet. It is really a *R*-dependent complicated expression, that is normally truncated on some level, so that it cannot be taken out of the derivative $\frac{\partial}{\partial R}$ in Equation (1).

4 | THE HEURISTIC APPROACH

Previous approaches using ad hoc effective nuclear masses have already been presented in the introduction. What has been called the *heuristic approach* here is one in which the effective masses come from a separation of *R*-dependent electron fractions that are dragged by the nuclei, in abstract, the *core*, from those that remains still, both obtained from clamped-nuclei electronic calculations. This means that *R*-dependent masses of fractions of electrons, obtained in standard quantum chemical calculations, are added to the nuclear masses, forming the cores. The recipes for obtaining these fractions have evolved [11,17–21,23–25], being the SAIM-based recipe [21] the one presenting the best performance so far.

In a search for a well-grounded heuristic approximation, in which μ_{vib} plays the role of a real nuclear plus dragged electrons reduced mass, the drawback cited at the end of the previous section, namely the vibrational mass inside a *R*-derivative, must be overcome. A way to do it is to yield a constant $\mu_{vib,\nu}$ for each vibrational state ν , through averaging μ_{vib} over the vibrational wave-functions $\chi_{\nu,J}(R)$, obtained originally with the nuclear reduced mass. This procedure was already tested, but in another context and not extensively [17]. Actually, this is not what was done in previous applications of the heuristic method [11,17–21,23–25]. Instead, μ_{vib} has been taken out of the *R*-derivative in an ad hoc way, so that, after standard manipulations, the resulting nuclear equation becomes,

$$\left[-\frac{1}{2\mu_{vib}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J(J+1)}{2\mu_{rot}R^2} + E_e(R) - E_{\nu,J} \right] \chi_{\nu,J}(R) = 0. \quad (2)$$

In fact, this *ad hoc* procedure has already been used by other authors, within the formal approach or not, without justification, see [5,6] for example. Here, the above cited vibrationally average procedure is used. In turn, the consideration of a non-adiabatic potential, $W(R)$, always present in formal methods, has no support in the heuristic approach, so that it no longer appears in Equation (2).

This equation has been solved, so far, with a method that admits variable masses [29], but also allows calculating constant, vibrationally averaged masses. Non-adiabatic corrections are calculated as the differences of the energies obtained with effective masses and those obtained with the constant nuclear reduced mass, for example, $\mu = \frac{M}{2}$ for H_2 .

The more accurate dependence of μ_{vib} with *R* is obtained by the SAIM (Stockholder-AIM) method described in [21]. Shortly, SAIM imitates real atoms in a molecule, by dividing the electronic density in spherically symmetric AIMs whose densities have a non-zero superposition and sum up to the total density [27]. The core mass of atom A is taken as the part of the AIM that is preponderantly under the action of the potential of nucleus A. In a homonuclear diatomic molecule, it is easily obtained by inspection. For other molecules, the recipe is a little more sophisticated but still simple.

Like DBOC, NAC also is, to a large extent, independent of the electronic approach but, so as not to rise doubts in the comparison with [10], it seemed advisable to use a very accurate PEC. So here, the BO (plus DBOC, relativistic and QED corrections) PEC for H_2 [24] is used, within the heuristic approach. Then Equation (2) is solved with masses coming from [21]. Since μ_{rot} plays no role in the heuristic versus formal approaches context, the following considers just $J=0$ states, for simplicity.

5 | COMPARISON OF THE METHODS FOR H_2 AND HeH^+

The resulting non-adiabatic corrections for H_2 are shown in Figure 2, with comparison with exact calculations and those from the most accurate formal approach [10]. Results coming from calculations with variable and vibrationally averaged masses, are displayed.

For the lower vibrational levels, up to $\nu = 4$, the differences among all calculations are clearly negligible. From $\nu = 4$ on, the present results with variable masses deviates a little from those more accurate. In turn, when vibrationally averaged constant masses are used, the agreement extends up to $\nu = 8$. This improvement is in accordance with the obvious fact that now $\mu_{vib}(R)$ has proper probabilities associated with each value of *R*, suggesting that the vibrational average procedure can be justified not only for theoretical consistency but also aiming at improving the accuracy of further applications. The shift from most accurate results from $\nu > 8$ on may be due to the deterioration of higher vibrational wavefunctions, while for the largest ν s, μ_{vib} converges to exactly the atomic mass and all methods agree among themselves again.

The nonadiabatic potential $W(R)$ is ubiquitous to all previous formal approaches. However, after being digitized and interpolated from [10] and added to the present PEC, it showed no influence on the results for H_2 whatsoever. In fact, it has been detected as being negligible in previous References, for example, [5,6,9], among others.

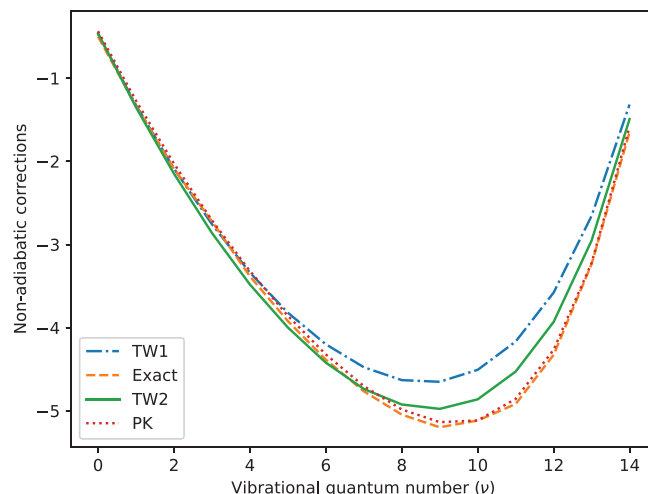


FIGURE 2 Non-adiabatic corrections to vibrational levels of H_2 in cm^{-1} . PK: From [10], TW1: This work with variable vibrational effective mass, which replicates the result of [21], TW2: This work with averaged vibrational effective mass, Exact: from [28].

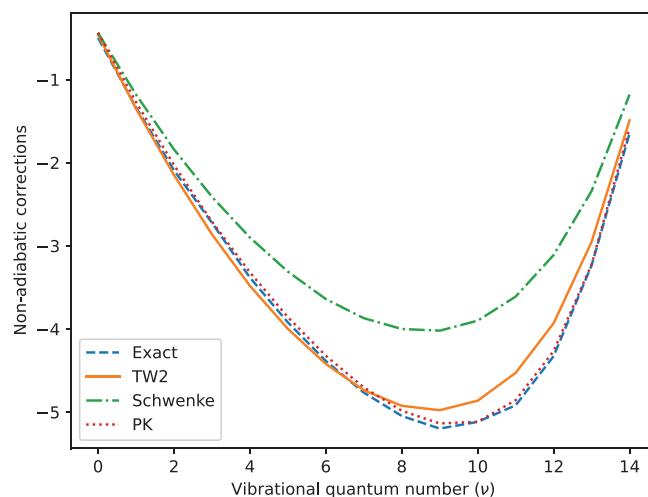


FIGURE 3 Non-adiabatic corrections to vibrational levels of H_2 in cm^{-1} . PK: from [10], Schwenke: from [32] TW2: This work with averaged vibrational effective mass, Exact: from [28].

In what concerns the HeH^+ ion calculations, as already shown [24], the heuristic method with variable mass already gives superior results for transition probabilities of this ion. This could be explained by the use of a better quality PEC or DMC (dipole moment curve) but, more likely, by higher difficulties to calculate formal non-adiabatic corrections in heteronuclear systems. In [12] neither the PEC nor the NACs are reported, so that direct comparison of non-adiabatic corrections is not possible, but in their paper on the *heteroisotopic* HD^+ [30] the supposed higher difficulties are apparent. Moreover, Holka et al. [31] tried to evaluate these corrections for LiH , with a truncated form for the formal expression of μ_{vib} from [6], reaching the disappointing conclusion that the simple use of atomic masses gives better results.

6 | HEURISTIC VERSUS FORMAL MASSES IN A STANDARD CALCULATION

The use of very accurate correlated electronic wavefunction, such as that used to build the PEC of the present work, is not feasible in general. It is thus important to gauge the heuristic approach in standard calculations. Fortunately, Schwenke obtained various terms of the mathematical expression of μ_{vib} from [6], in applications to H_2 and H_2O , using standard quantum chemical method and basis set, respectively CI-S (configuration-interaction singles) and aug-cc-pVTZ [32]. Apparently, the limitation to single excitations was due to the need of calculating difficult non-adiabatic energy terms by the formal method. He used an accurate PEC with DBOC, relativistic and radiative corrections [33]. For comparison, calculations

with the present heuristic method have then be done here, with the same method and same basis set to generate the electronic density and, then, the SAIM reduced masses for non-adiabatic corrections. In addition to the much lower computational burden and to the physical meaning of the nonadiabatic corrections, the present method practically keeps its previous performance, which is clearly superior of Schwenke's method, that presents errors of about 1.5 cm^{-1} around $\nu = 9$, as shown in Figure 3. Recall that, for larger systems, not even this level of agreement can be expected.

7 | DISCUSSION

The formal and heuristic approaches to the generation of effective nuclear masses for non-adiabatic corrections are discussed and compared for H_2 and, in some aspects, HeH^+ . Formal developments result in formulae for both vibrational and rotational reduced masses, which can produce very accurate non-adiabatic corrections. However, the vibrational masses result as having a non-physical interpretation and their accurate application to larger molecules seems hopeless. The most successful application to H_2 using standard quantum chemical methods results in unacceptable errors [32], since the main objective of such calculations is to reach spectroscopic accuracy. For H_2O the author concluded to have recovering 91% to 99% of the rotational non-adiabaticity, but with no estimative for vibrations. In fact, there are no reason to be optimistic with the more important vibrational effects, since drastic truncations of the non-adiabatic expressions must be made.

Asserting *physical* effective masses to the nuclei, which means adding them R-dependent electron fractions, on the other hand, seems extensible to any molecule for which non-adiabatic corrections are in order. This heuristic approach is physically intuitive and yield accurate results even when standard quantum chemical methods are used. Furthermore, an improvement can be achieved by mediating $\mu_{\text{rot}}(R)$ over the vibrational wavefunctions, in states with $J \neq 0$. In further applications, however, the lack of importance of $W(R)$, detected here for H_2 , will deserve attention.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

J. Batista Pinto Jr: investigation; validation; software; methodology. **Paulo H. R. Amaral:** methodology; investigation. **Leonardo G. Diniz:** conceptualization; funding acquisition; methodology; formal analysis; supervision. **José R. Mohallem:** conceptualization; investigation; funding acquisition; writing-original draft; writing-review & editing; validation; project administration; supervision.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge Professor A. Alijah for useful discussions. Financial support from the Brazilian agencies CNPq and Fapemig is also acknowledged.

CONFLICT OF INTEREST STATEMENT

The authors declare there are no conflicts of interest concerning the present manuscript.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

Data will be available on request. The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

ORCID

José R. Mohallem  <https://orcid.org/0000-0002-4776-4417>

REFERENCES

- [1] W. Demtröder, M. Keil, H. Weinz, *Adv. At., Mol., Opt. Phys.* **2001**, 45, 149.
- [2] M. Cafiero, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 184305.
- [3] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press, New York **1956**.
- [4] M. Baer, *Phys. Rep.* **2002**, 358, 75.
- [5] R. Herman, A. Asgharian, *J. Mol. Spectrosc.* **1966**, 19, 305.
- [6] P. R. Bunker, R. E. Moss, *Mol. Phys.* **1977**, 33, 417.
- [7] R. E. Moss, *Mol. Phys.* **1996**, 89, 195.
- [8] W. Kutzelnigg, *Mol. Phys.* **2007**, 105, 2627.
- [9] R. Jaquet, W. Kutzelnigg, *Chem. Phys.* **2008**, 346, 69.
- [10] K. Pachucki, J. Komasa, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 164113.
- [11] J. R. Mohallem, L. G. Diniz, A. S. Dutra, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 501, 575.
- [12] K. Pachucki, J. Komasa, *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 204314.
- [13] B. M. Dinelli, L. Neale, O. L. Polyansky, J. Tennyson, *J. Mol. Spectrosc.* **1994**, 163, 71.
- [14] J. K. G. Watson, *Chem. Phys.* **1995**, 190, 291.

- [15] N. F. Zobov, O. L. Polyansky, C. R. Le Seur, J. Tennyson, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 381.
- [16] O. L. Polyansky, J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5056.
- [17] L. G. Diniz, A. Alijah, J. R. Mohallem, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 164316.
- [18] L. G. Diniz, J. R. Mohallem, A. Alijah, M. Pavanello, L. Adamowicz, O. L. Polyansky, J. Tennyson, *Phys. Rev. A* **2013**, *88*, 032506.
- [19] L. G. Diniz, A. Alijah, L. Adamowicz, J. R. Mohallem, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *633*, 89.
- [20] L. G. Diniz, N. Kirnosov, A. Alijah, J. R. Mohallem, L. Adamowicz, *J. Mol. Spectrosc.* **2016**, *322*, 22.
- [21] P. H. R. Amaral, J. R. Mohallem, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 194103.
- [22] R. Jaquet, M. Khoma, *Mol. Phys.* **2018**, *116*, 1.
- [23] L. G. Diniz, A. Alijah, J. R. Mohallem, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **2018**, *235*, 35.
- [24] P. H. R. Amaral, L. G. Diniz, K. A. Jones, M. Stanke, A. Alijah, L. Adamowicz, J. R. Mohallem, *Astrophys. J.* **2019**, *878*, 95.
- [25] P. H. R. Amaral, M. Stanke, L. Adamowicz, L. G. Diniz, J. R. Mohallem, A. Alijah, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2019**, *377*, 20180411.
- [26] M. Pavanello, L. Adamowicz, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, O. L. Polyansky, J. Tennyson, T. Szidarovsky, A. G. Császár, M. Berg, A. Petrigani, A. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 023002.
- [27] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129.
- [28] L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 1792.
- [29] A. Alijah, G. Duxbury, *Mol. Phys.* **1990**, *70*, 605.
- [30] K. Pachucki, J. Komasa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9188.
- [31] F. Holka, P. G. Szalay, J. Fremont, M. Rey, K. A. Peterson, V. Tyuterev, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 094306.
- [32] D. W. Schwenke, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2352.
- [33] C. Schwartz, R. J. LeRoy, *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, *121*, 420.

How to cite this article: J. B. Pinto Jr, P. H. R. Amaral, L. G. Diniz, J. R. Mohallem, *Int. J. Quantum Chem.* **2023**, e27256. <https://doi.org/10.1002/qua.27256>