

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

Paulo Henrique Ribeiro Amaral

**Efeitos não-adiabáticos na espectroscopia de alta resolução de
moléculas primordiais**

Belo Horizonte
2019

Paulo Henrique Ribeiro Amaral

**Efeitos não-adiabáticos na espectroscopia de alta
resolução de moléculas primordiais**

Tese 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 Doutor em Ciências.

Orientador: José Rachid Mohallem

Coorientador: Alexander Alijah

Belo Horizonte

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

A485e Amaral, Paulo Henrique Ribeiro.
Efeitos não-adiabáticos na espectroscopia de alta resolução de moléculas primordiais / Paulo Henrique Ribeiro Amaral. – 2019.
197f., enc. : il.

Orientador: José Rachid Mohallem.
Coorientador: Alexander Alijah
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 127-135.

1. Espectroscopia, teses. 2. Astroquímica.
I. Título. II. Mohallem, José Rachid. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 543.42 (043)

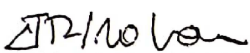


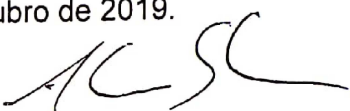
Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 702
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

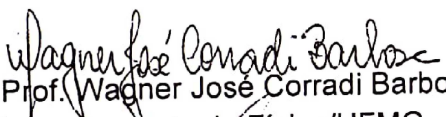
Telefone (xx) (31) 3409 5637
(xx) (31) 3409 5633
Fax (xx) (31) 3409 5688
(xx) (31) 3409 5600
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br


ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 360ª TESE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR Paulo Henrique Ribeiro Amaral orientado pelo professor José Rachid Mohallem e coorientado pelo professor Alexander Alijah, para obtenção do grau de **DOCTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração Física**. Às 09:00 horas de onze de outubro de dois mil e dezenove, na sala 3064A do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **José Rachid Mohallem** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Wagner José Corradi Barbosa** (Departamento de Física/UFMG), **Willian Ricardo Rocha** (Departamento de Química/UFMG), **Heloisa Maria Boechat-Roberty** (Observatório do Valongo/UFRJ) e **Antônio Carlos Fontes dos Santos** (Instituto de Física/UFRJ) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o Mestre **Paulo Henrique Ribeiro Amaral** à arguição de seu trabalho de Tese de Doutorado, que recebeu o título de "**Efeitos não-adiabáticos na espectroscopia de alta resolução de moléculas primordiais**". Às 14:00 horas do mesmo dia, o candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição, e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

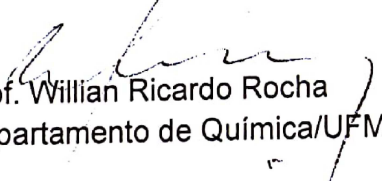
Belo Horizonte, 11 de Outubro de 2019.

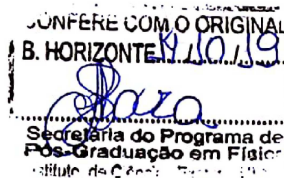

Prof. José Rachid Mohallem
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG



Prof. Antônio Carlos Fontes dos Santos
Instituto de Física/UFRJ


Prof. Wagner José Corradi Barbosa
Departamento de Física/UFMG


Prof. Heloisa Maria Boechat-Roberty
Observatório do Valongo/UFRJ


Prof. Willian Ricardo Rocha
Departamento de Química/UFMG




Candidato

Agradecimentos

Agradeço ao Bom Deus, que, apesar de mim, me fez chegar a esta conquista. Evidentemente, tenho que agradecer minha mãe que é, sem dúvida, o maior exemplo de garra que tenho. À minha irmã, que desde sempre esteve ao meu lado, nos momentos de perdas e conquistas.

Além da minha mãe e irmã, agradeço muito a minha tia Helena, o tio Geraldo e minha prima Marcela pelas preocupações e apoio. Agradeço a tia Lindalva, que sempre me enche “as paciência”, à Alessandra, o Roger e o Pedro, por me acolherem em sua casa. Agradeço a todos os meus familiares que me ajudaram direta ou indiretamente.

O livro do Eclesiástico, 6, 14, ensina que “um amigo fiel é uma poderosa proteção, quem o achou, descobriu um tesouro”. E graças ao Bom Deus, desse tesouro estou cheio. Agradeço muito o apoio de todos os meus amigos.

Não posso deixar de me lembrar dos companheiros do LAtME, Arapiraca, Denise, Luiz, Leonardo, Paulo e Cecile. Também, as meninas que infelizmente não estão mais trabalhando conosco, Aline e Izabel e os novos integrantes, Philipe e João. Agradeço especialmente o Rachid, que não é apenas o meu orientador, e sim um amigo, pelos onze anos de amizade. Agradeço ao Alex, meu co-orientador por tudo que me ensinou e pela paciência, e também à Ângela, sua esposa.

Agradeço à UFMG, minha segunda casa desde 2008, à CAPES e ao CNPq, por todo apoio financeiro.

“Grande és Tu, Senhor, e sumamente louvável; grande é a tua força, e a tua sabedoria não tem limite! E quer louvar-Te o homem, esta parcela da tua criação; o homem carregado com sua condição mortal, carregado com o testemunho do seu pecado e com o testemunho de que resistes aos soberbos. E, mesmo assim, quer louvar-Te o homem, esta parcela de tua criação! Tu o incitas para que sinta prazer em louvar-Te. Fizeste-nos para Ti e inquieto está nosso coração, enquanto não repousa em Ti.”

Santo Agostinho

Resumo

A elaboração de um modelo físico que descreva corretamente a dinâmica do processo de vibração e rotação das molécula é imprescindível para a obtenção de seus níveis de energia com grande acurácia. Durante o movimento rovibracional, os núcleos atômicos que compõem a molécula se movimentam em torno da posição de equilíbrio. Apoiado nesse fato, é comum se pensar que todos os elétrons também participam das vibrações e rotações moleculares. Porém, durante os processos rovibracionais apenas parte da nuvem eletrônica acompanha o movimento nuclear. Por exemplo, considerando uma molécula diatômica com ligação covalente, é esperado que o número de elétrons que se move com os núcleos perto da geometria de equilíbrio seja menor do que quando os átomos estão distantes. Na região de equilíbrio, parte dos elétrons está envolvida na ligação e não se move com os núcleos enquanto que, na região de dissociação, todos os elétrons seguem o movimento vibracional e rotacional dos núcleos. Dessa forma, chega-se a conclusão que caroços compostos pelos núcleos atômicos e frações de eletros que dependem das coordenadas moleculares se movimentam sujeitos a um potencial eletrostático efetivo. Assumido isso e incorporando essa característica às equações moleculares que fornecem as energias rovibracionais, é possível obter resultados que concordam fortemente com dados experimentais de grande precisão. Um cálculo acurado de níveis de energia rovibracionais depende da obtenção de uma curva – ou superfície – de energia potencial (PEC) Born-Oppenheimer de altíssima precisão e da inclusão na mesma de efeitos adiabáticos, relativísticos e de eletrodinâmica quântica (do inglês, QED). Mesmo assim, os desvios referentes aos experimentos estão na casa de cm^{-1} . A razão para isso é a ausência de efeitos não-adiabáticos que estão relacionados a acoplamento de estados eletrônicos, que afetam diretamente as energias. Usando massas de caroços cujos valores dependem da geometria molecular, é possível levar em conta os efeitos não-adiabáticos que comumente são negligenciados devido à grande dificuldade que eles impõem aos cálculos, até mesmo para moléculas simples como H_2 . Porém, as massas eletrônicas que compõe as massas de caroços devem ser corretamente determinadas ou, em contra partida, levam a resultados errados. Uma forma de se obter o valor correto dessas frações de elétrons de caroço é analisar as densidades dos AIM e, a partir dos potenciais atrativos dos núcleos atômicos, definir o valor dessas massas, metodologia esta proposta pelo presente trabalho. Com esse método, curvas e superfícies de massas reduzidas dependentes das coordenadas moleculares foram determinadas, o que possibilitou, juntamente com curvas e superfícies de potenciais de grande acurácia – sem QED –, calcular listas de linhas completas de transições rovibracionais com grande acurácia de moléculas leves importantes para a astronomia, principalmente em estudos sobre o universo primordial como HD^+ , HD , He^+ e isotópologos, H_3^+ e D_3^+ .

Palavras-chave: Correções não-adiabáticas, AIM, Espectroscopia, Moléculas primordiais

Abstract

The elaboration of a physical model that correctly describes the dynamics of the process of vibration and rotation of the molecules is essential to obtain their energy levels with great accuracy. During rovibrational motion, the atomic nuclei that make up the molecule move around the equilibrium position. On the basis of this fact, it is common to think that all electrons also participate in vibrations and molecular rotations. However, during rovibrational processes only part of the electronic cloud follows the nuclear movement. For example, considering a covalently bonded diatomic molecule, it is expected that the number of electrons moving with nuclei near equilibrium geometry will be less than when atoms are far apart. In the equilibrium region, part of the electrons is involved in the bonding and does not move with the nuclei whereas in the dissociation region all electrons follow the vibrational and rotational motion of the nuclei. Thus, it is concluded that lumps composed of atomic nuclei and fractions of electrons that depend on molecular coordinates move subject to an effective electrostatic potential. Assuming this and incorporating this characteristic into the molecular equations that provide the rovibrational energies, it is possible to obtain results that strongly agree with highly accurate experimental data. Accurate calculation of rovibrational energy levels depends on obtaining a highly accurate Born-Oppenheimer potential energy curve (CEP) – or surface – and including adiabatic, relativistic, and quantum electrodynamic effects. QED). Even so, the deviations from the experiments are around cm^{-1} . The reason for this is the absence of non-adiabatic effects that are related to coupling of electronic states, which directly affect the energies. Using core masses whose values depend on molecular geometry, it is possible to take into account the non-adiabatic effects that are commonly overlooked due to the great difficulty they impose on calculations, even for simple molecules like H_2 . However, the electronic masses that make up the core masses must be correctly determined or, in turn, lead to wrong results. One way to obtain the correct value of these core electron fractions is to analyze the densities of the AIM (atoms in molecules) and, from the attractive potentials of atomic nuclei, to define the value of these masses, a methodology proposed by the present work. With this method, curves and reduced mass surfaces dependent on molecular coordinates were determined, which made it possible, together with curves and surfaces of high accuracy potentials - without QED - to calculate of complete linelists of highly accurate rovibrational transitions of light molecules important for astronomy, especially in studies of the early universe such as HD^+ , HD , He^+ and isotopologs, H_3^+ and D_3^+ .

Keywords: Non-adiabatic corrections, AIM, Spectroscopy, Primordial molecules

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
2	OPERADORES E FUNÇÃO DE ONDA MULTIELETRÔNICA	15
2.1	O Problema Eletrônico	15
2.1.1	O Hamiltoniano Molecular	15
2.2	Equações acopladas e a função de onda molecular	16
2.3	A aproximação adiabática e a representação Born-Oppenheimer (BO)	18
2.3.1	A aproximação adiabática	18
2.3.1.1	A validade da aproximação adiabática	20
2.3.2	A representação BO	20
2.4	A correção adiabática	21
3	A CORREÇÃO NÃO-ADIABÁTICA	23
3.1	O Formalismo de Bunker e Moss	23
3.2	Separação dos movimentos dos caroços atômicos e elétrons de valência em moléculas com $J = 0$	27
3.3	A Correção Não-Adiabática	31
3.3.1	A equação para os estados nucleares	31
3.3.2	A massa de caroço reduzida	32
4	MÉTODOS COMPUTACIONAIS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	34
4.1	O Princípio de Exclusão de Pauli	34
4.2	Orbitais, Determinantes de Slater e Funções de Base	35
4.2.1	Orbitais	35
4.2.2	Produto de Hartree	36
4.2.3	Determinante de Slater	37
4.3	A Aproximação de Hartree-Fock	41
4.3.1	No Que Consiste a Aproximação de Hartree-Fock?	41
4.3.2	As Equações de Hartree-Fock	44
4.3.3	O Método Hartree-Fock Restrito	51
4.4	O Método Interação de Configurações	54
4.4.1	A Configuração das Funções de Estado	54
4.4.2	A Interação de Configurações	56
4.4.3	Os Cálculos CI	58

5	TEORIAS DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS (AIM – ATOMS IN MOLECULES)	59
5.1	A Abordagem de Hirshfeld	59
5.2	O Método Hirshfeld Iterativo (Hirshfeld-I)	63
5.3	O Método <i>Iterated Stockholder Atoms</i> (ISA)	65
6	CORREÇÕES NÃO-ADIABÁTICAS EM MOLÉCULAS LEVES	66
6.1	As Massas de Carço e Valência	66
6.2	Correções Não-Adiabáticas na Molécula de H_2^+	70
6.3	Correções Não-Adiabáticas na Molécula de H_2	73
6.4	Correções Não-Adiabáticas na Molécula de HeH^+	75
6.5	Correções Não-Adiabáticas na Molécula de LiH	79
7	LISTAS DE LINHAS DE TRANSIÇÕES ROVIBRACIONAIS E DE COEFICIENTES A DE EINSTEIN PARA MOLÉCULAS PRIMORDIAIS POLARES E ISOTOPÓLOGOS	83
7.1	Absorção e Emissão de Radiação Eletromagnética	84
7.1.1	Coeficientes de Einstein	84
7.1.2	Regras de Seleção	86
7.1.3	A Estrutura de Um Espectro	87
7.2	Energia Potencial e Curvas de Momento de Dipolo	87
7.3	HD^+ e HD	90
7.4	HeH^+ e isotopólogos	94
8	CORREÇÕES NÃO-ADIABÁTICAS NOS ÍONS H_3^+ E D_3^+	102
8.1	Sistema de Coordenadas	102
8.1.1	As Coordenadas Internas	103
8.1.2	Coordenadas de Jacobi	103
8.1.3	Coordenadas Hipersféricas	103
8.2	A Superfície de Massa de Carço	106
8.3	Os Números Quânticos Rovibracionais	108
8.4	Resultados para H_3^+	109
8.5	Resultados para D_3^+	111
9	CONCLUSÕES E PROJETOS FUTUROS	115
	REFERÊNCIAS	117

ANEXOS	126
ANEXO A – FREQUÊNCIAS DE TRANSIÇÃO DO D_3^+	127
ANEXO B – ARTIGOS PUBLICADOS	148

1 Introdução

Desde os tempos mais remotos da humanidade, fenômenos envolvendo a luz despertam grande interesse e espanto à maioria das pessoas de tal forma a alimentar um vasto repertório imaginativo. A luz se enquadra como personagem de grandes mitos gregos à ferramenta de trabalho de povos egípcios. Também hoje, ela é utilizada por cientistas na tentativa de desenvolver tecnologias para o aprimoramento do bem estar humano, bem como para responder questões instigantes.

Uma das grandes técnicas de estudo utilizadas por pesquisadores é a *espectroscopia*. Ela consiste na análise de espectros de absorção e emissão de ondas eletromagnéticas. A grande maioria dos historiadores da física está de acordo quanto a origem da espectroscopia. Foi Isaac Newton que, pela primeira vez, adequadamente descreveu os fenômenos de dispersão da luz que passava por um prisma. Outro grande estudioso desse fenômeno foi Joseph von Fraunhofer. Esse óptico alemão conseguiu grandes avanços na elaboração de espectrômetros dispersivos tornando a espectroscopia uma precisa técnica científica.

Como ferramenta, a análise de espectros é utilizada para investigar átomos e moléculas. Daí, é possível estudar estruturas e configurações eletrônicas com grande precisão. Logo, por meio dessa técnica, é possível encontrar os constituintes de um material cuja composição é desconhecida.

Na astronomia, o estudo das linhas espectrais permite elaborar teorias e responder perguntas interessantes como por exemplo determinar a idade do universo. A investigação de espectros de galáxias levou a conclusão de que o nosso universo está se expandindo rápida e isotropicamente. O papel de moléculas pequenas no resfriamento do universo pós Big-Bang, assim como na formação de estrelas e planetas, é um tema de grande interesse atual. A descoberta do íon HeH^+ no espaço [1] é a mais recente demonstração desse interesse. Para que mais sistemas possam ser devidamente estudados, exige-se que a técnica seja cada vez mais precisa.

Hoje em dia, a espectroscopia experimental de moléculas se encontra em um nível de acurácia incrível, na ordem de 10^{-5} cm^{-1} , mas apenas para poucos estados. Devido a essa realidade, a fonte de lista de linhas completas e das correspondentes probabilidades de transição em que um sistema se encontra é, então, a teoria. Um cálculo acurado de níveis de energia rovibracionais depende da obtenção de uma curva – ou superfície – de potencial (PEC) Born-Oppenheimer de altíssima precisão e da inclusão na mesma de efeitos adiabáticos, relativísticos e de eletrodinâmica quântica (*quantum electrodynamics* – QED). Mesmo assim, os desvios referentes aos experimentos estão na casa de cm^{-1} . A razão para isso é a desconsideração de efeitos não-adiabáticos, que estão relacionados

a acoplamentos de estados eletrônicos, que afetam diretamente as energias. Por isso, a elaboração de métodos teóricos que englobam esses efeitos é de muita relevância.

Para se levar em conta os efeitos não-adiabáticos e obter resultados com a acurácia desejada aqui, é necessário resolver equações moleculares cujas soluções exigem grande custo computacional já para moléculas pequenas e impraticáveis para sistemas maiores. Na busca de se incluir esses efeitos em seus cálculos, Kutzelnigg [2] usou massas vibracionais e rotacionais efetivas. Essas massas se referiam à massa nuclear mais a massa de uma fração de elétrons. Portanto, durante os processos vibracional e rotacional moleculares, parte dos elétrons acompanham os núcleos. Essa é a chave de interpretação das massas efetivas de Kutzelnigg. No entanto, a pergunta que se faz é: qual a fração de elétrons que se deve somar à massa molecular para que os efeitos não-adiabáticos sejam contabilizados corretamente?

Neste trabalho, é proposta uma receita para massas nucleares efetivas que se baseiam em teoria de átomos em moléculas (*atoms in molecules* – AIM) e potenciais efetivos que visam correções não-adiabáticas com alta precisão. Para dar suporte teórico, no Capítulo 2, é exposto, baseando-se no que é apresentado por [3, 4], conceitos sobre operadores e funções de onda multieletrônicas. No Capítulo 3, o tema correções não-adiabáticas é abordado e a partir da teoria apresentada, introduz-se a ideia de massas reduzidas dependentes das distâncias internucleares R , com o intuito de, nos cálculos, considerar os efeitos de acoplamento de estados eletrônicos. No Capítulo 4, é descrito sucintamente, com base em [3, 4], métodos computacionais de estrutura eletrônica. No Capítulo 5, comenta-se sobre teorias de átomos em moléculas.

Nos próximos três capítulos, são apresentados os trabalhos publicados com a ideia proposta nesta tese. No Capítulo 6, o método que visa a obtenção de massas dependentes de R é apresentado [5]. Também são expostos cálculos altamente precisos de correções não-adiabáticas para moléculas de diferentes caracteres. No Capítulo 7, a receita anterior é usada para obtenção de coeficientes A de Einstein e listas de linhas completas para as moléculas HD^+ , HD , $^3\text{HeH}^+$, $^3\text{HeD}^+$, $^4\text{HeH}^+$ e $^4\text{HeD}^+$, sendo estes, na presente data, resultados *benchmark* [6]. No Capítulo 8, buscou-se dar um avanço na aplicação do método que visa as correções não-adiabáticas, aplicando-o em sistemas maiores. Cálculos para as moléculas triatômicas H_3^+ e D_3^+ [7], que são de grande interesse astroquímico, são mostrados, sendo estes atualmente os melhores resultados.

2 Operadores e Função de Onda Multieletrônica

2.1 O Problema Eletrônico

2.1.1 O Hamiltoniano Molecular

É de interesse singular a solução aproximada da equação de Schrödinger molecular independente do tempo

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

onde \mathbf{H} é o Hamiltoniano de um sistema de núcleos e elétrons interagentes descritos pelos vetores \mathbf{R}_A e \mathbf{r}_i , respectivamente.

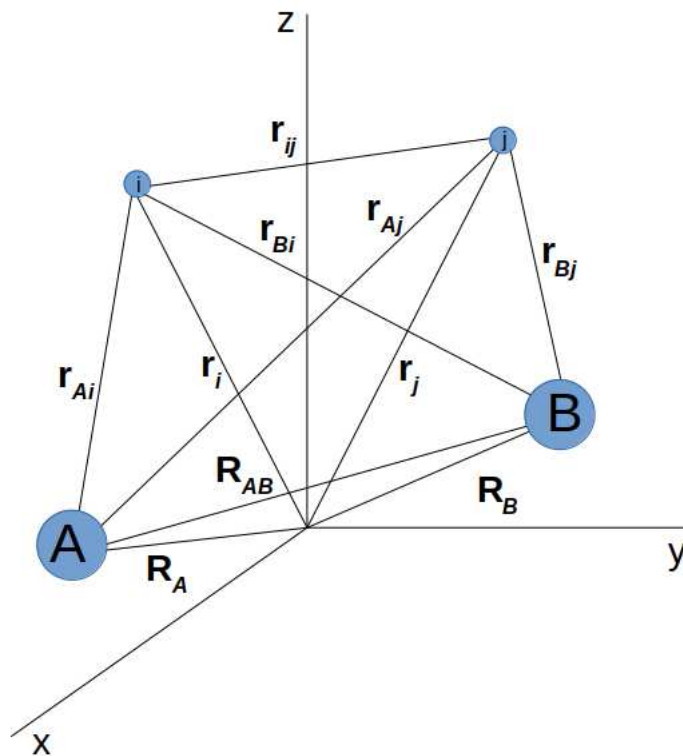


Figura 1 – Coordenadas de uma molécula diatômica.

A distância entre o A -ésimo e B -ésimo núcleos é $R_{AB} = |\mathbf{R}_{AB}| = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$, a distância entre o A -ésimo núcleo e o i -ésimo elétron é $R_{Ai} = |\mathbf{R}_{Ai}| = |\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|$ e a distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétrons é $R_{ij} = |\mathbf{R}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

O Hamiltoniano não-relativístico para M núcleos e N elétrons em unidades atômicas é escrito como

$$\mathbf{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.2)$$

Nesta equação, M_A é a massa do núcleo A . O primeiro termo corresponde ao operador energia cinética dos núcleos. O segundo termo corresponde ao operador energia cinética dos elétrons. O terceiro termo representa as atrações coulombianas entre núcleos e elétrons. O quarto e quinto termos representam repulsões entre elétrons e núcleos, respectivamente.

2.2 Equações acopladas e a função de onda molecular

Aqui, será exposto um desenvolvimento teórico não relativístico apresentado por Mohallem e Prudente, descrito na referência [4]. As propriedades nucleares serão representadas por letras maiúsculas e as propriedades dos elétrons por letras minúsculas.

Por simplicidade, o Hamiltoniano não relativístico será de uma molécula diatômica. No referencial do laboratório (LAB), é escrito como

$$\mathbf{H} = - \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \frac{\nabla_B^2}{2M_B} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V_{el} + \frac{Z_A Z_B}{R}. \quad (2.3)$$

Na expressão acima, A representa o núcleo de massa M_A e número atômico Z_A ; B representa o núcleo de massa M_B e número atômico Z_B ; ∇_A^2 é o operador Laplaciano atuante somente nas coordenadas de A e ∇_B^2 é o operador Laplaciano atuante somente nas coordenadas de B ; i se refere aos elétrons; todos os potenciais eletrostáticos, atrativos e repulsivos, são representados por V_{el} e o último termo representa a repulsão entre os núcleos, onde $R_{AB} \equiv R$ é a distância internuclear.

Seja $\{\Phi_k(\mathbf{r}, \underline{R})\}$ uma base de funções eletrônicas, onde \mathbf{r} é a coordenada dos elétrons e \underline{R} a coordenada dos núcleos, que equivale à $|\mathbf{R}_{ij}|$ definido anteriormente. Essas funções eletrônicas dependem parametricamente das coordenadas nucleares, o que é sinalizado com a barra inferior. Uma função de onda molecular genérica Ψ , que depende de todas as coordenadas \mathbf{r} e \underline{R} , pode ser expandida sobre uma base de funções eletrônicas,

$$\Psi(\mathbf{r}, \underline{R}) = \sum_k \chi_k(R) \Phi_k(\mathbf{r}, \underline{R}) = \sum_k \chi_k \Phi_k; \quad (2.4)$$

os coeficientes χ_k são funções nucleares dependentes de R . Essas funções nucleares χ_k desconhecidas são determinadas ao resolvendo a equação de Schrödinger (2.1).

Se o sistema de coordenadas for baseado em um referencial ligado à molécula (MOL), a translação global e os graus de liberdade correspondentes são eliminados. Aqui, por conveniência, a origem do sistema se dará no centro de massa dos núcleos (CMN) [8]. Desse modo, o Hamiltoniano é

$$\mathbf{H} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{1}{2M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (2.5)$$

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

É interessante fazer a separação do Hamiltoniano total em dois termos,

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_N + \mathbf{H}_{el}. \quad (2.6)$$

Aqui, \mathbf{T}_N representa a energia cinética relativa dos núcleos e \mathbf{H}_{el} é o Hamiltoniano eletrônico.

É evidente que \mathbf{H} escrito no referencial do laboratório, equação (2.3), tem a forma (2.6). Porém, ele escrito no referencial da molécula não pode ser separado como $\mathbf{T}_N + \mathbf{H}_{el}$. O segundo termo da equação (2.5) mistura a massa total dos núcleos com operadores eletrônicos. Esse termo é chamado *polarização de massa*.

Utilizando a função de onda total (2.4) ($k \rightarrow l$), o Hamiltoniano MOL (2.5) na equação 2.1 e que $\nabla_{R\chi}^2 \Phi = \Phi \nabla_{R\chi}^2 + \chi \nabla_R^2 \Phi + 2\vec{\nabla}_R \Phi \cdot \vec{\nabla}_{R\chi}$, obtém-se

$$\sum_l \left\{ -\frac{1}{2\mu_{AB}} [\Phi_l \nabla_{R\chi}^2 \chi_l + (\nabla_R^2 \Phi_l) \chi_l + 2\vec{\nabla}_R \Phi_l \cdot \vec{\nabla}_{R\chi} \chi_l] - \frac{1}{2M} [\sum_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \Phi_l] \chi_l - \frac{1}{2} \chi_l \sum_i \nabla_i^2 \Phi_l + V \Phi_l \chi_l \right\} = E \sum_l \Phi_l \chi_l.$$

Em um passo seguinte, multiplica-se – à esquerda – a equação acima por Φ_k^* e integra-se sobre as coordenadas eletrônicas. Um elemento de matriz de um operador genérico A relativo a base eletrônica é simbolizado por $\langle \Phi_k | A | \Phi_l \rangle \equiv A_{kl}$. Logo,

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

Considerando que a base utilizada é ortonormal, ou seja, $\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle = \delta_{kl}$, faz-se uma separação de termos: os termos diagonais à esquerda e os não-diagonais à direita,

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu_{AB}} [\nabla_R^2 + (\nabla_R^2)_{kk} + 2(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R] - \frac{1}{2M} (\sum_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)_{kk} - \frac{1}{2} (\sum_i \nabla_i^2)_{kk} + V_{kk} - E \right\} \chi_k = \sum_{l \neq k} \left\{ \frac{1}{2\mu_{AB}} [(\nabla_R^2)_{kl} + 2(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R] + \frac{1}{2M} (\sum_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)_{kl} + \frac{1}{2} (\sum_i \nabla_i^2)_{kl} - V_{kl} \right\} \chi_l. \quad (2.7)$$

Em virtude do Hamiltoniano descrito pela equação (2.5), pode-se rescrever a expressão acima como

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - E \right\} \chi_k = \sum_{l \neq k} \left\{ -H_{kl} + \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \right\} \chi_l. \quad (2.8)$$

As equações (2.7) e (2.8) denotam um conjunto de equações acopladas que são fundamentais para definir aproximações moleculares e cujas soluções são as funções nucleares χ_k .

2.3 A aproximação adiabática e a representação Born-Oppenheimer (BO)

2.3.1 A aproximação adiabática

A equação de Schrödinger pode ser resolvida de modo exato somente para o átomo de hidrogênio. Para o sistema molecular mais simples, que tem três partículas – H_2^+ , um elétron e dois núcleos –, já é necessário fazer aproximações para tratá-lo analiticamente.

A física molecular teórica lança mão de várias artifícios que são elaborados tomando por base modelos solúveis para resolver problemas. Um dos modelos mais utilizados é o chamado *modelo adiabático* de uma molécula. Neste modelo, é levada em consideração as diferenças entre as massas e as velocidades dos núcleos e elétrons. Como os elétrons são muito rápidos, considera-se que há uma adaptação quase instantânea dos mesmos às configurações nucleares. Logo, percebe-se que o movimento nuclear se dá sob a repulsão núcleo–núcleo e sob a interação com o campo médio dos elétrons, ou seja, sob uma *superfície de energia potencial* (SEP) – ou *curva de energia potencial* (CEP) para o caso de sistemas diatômicos.

Com essa perspectiva, é factível considerar os núcleos “congelados” – quando comparados aos elétrons – em um **único** arranjo em vez de se tentar resolver a equação de Schrödinger para uma coleção de elétrons e núcleos em movimento – equação (2.8). Logo, a equação (2.4) toma a forma

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = \Psi(\mathbf{r}, R)_{ad} = \chi_k(R)\Phi_k(\mathbf{r}, R) = \chi_k \Phi_k. \quad (2.9)$$

Daí, os termos de acoplamento nas equações (2.7) e (2.8) somem, e obtém-se uma equação de um estado,

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - E \right\} \chi_k = 0. \quad (2.10)$$

Nota-se que a equação acima é semelhante à equação de Schrödinger para um sistema com massa reduzida μ_{AB} sob o potencial

$$U_k(R) = H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}}, \quad (2.11)$$

que é uma CEP. Porém, a forma da equação (2.11) se diferencia consideravelmente das formas mais comuns de CEP – ou SEP. O segundo termo desta equação é chamado de *acoplamento diagonal dos momentos nucleares*. A ele está relacionado um propriedade de probabilidade condicional importante,

$$\langle \Phi_k | \Phi_k \rangle = 1 \Rightarrow \vec{\nabla}_R \langle \Phi_k | \Phi_k \rangle = 0. \quad (2.12)$$

Se as Φ_k 's forem funções reais, tem-se

$$(\vec{\nabla}_R)_{kk} = \langle \Phi_k | \vec{\nabla}_R | \Phi_k \rangle = 0. \quad (2.13)$$

Daí, pode-se ver que o segundo termo de $U_k(R)$ se anula. Se caso as Φ_k forem complexas, $(\vec{\nabla}_R)_{kk} \neq 0$, é possível multiplicá-las por uma fase $A(R)$ de tal modo que a equação (2.13) seja satisfeita [4]. Portanto, com o termo de acoplamento diagonal nulo,

$$U_k(R) = H_{kk}(R) \quad (2.14)$$

consequentemente,

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - E \right\} \chi_k = 0. \quad (2.15)$$

A escolha da base Φ_k e de algum Hamiltoniano eletrônico H_{el} qualquer denomina-se uma *representação*. A representação BO, que será discutida posteriormente, é uma representação possível – mas não a única – e muito utilizada.

2.3.1.1 A validade da aproximação adiabática

O conceito de SEP depende da aproximação que se faz para o Hamiltoniano eletrônico. Considere os estados eletrônicos provenientes de

$$H_{el}\Phi_l = \epsilon_l\Phi_l, \quad (2.16)$$

onde ϵ_l são as energias eletrônicas. Ao aplicar o operador $\vec{\nabla}_R$ na equação anterior, multiplicar esquerda por Φ_k^* e integrar sobre as coordenadas eletrônicas, tem-se

$$(\vec{\nabla}_R)_{kl} = \frac{\langle \Phi_k | \vec{\nabla}_R H_{el} | \Phi_l \rangle}{\epsilon_l - \epsilon_k}. \quad (2.17)$$

Baer [9] demonstrou que

$$(\nabla_R^2)_{kl} = (\vec{\nabla}_R)_{kl}^2 + \vec{\nabla}_R(\vec{\nabla}_R)_{kl}. \quad (2.18)$$

Aqui, os termos de acoplamentos não-diagonais das equações (2.7) e (2.8) possuem, no denominador, uma diferença entre as energias eletrônicas dos estados envolvidos. Portanto, a aproximação adiabática é tão melhor quanto maior for a diferença dessas energias. Essa característica ocorre muito frequentemente com o estado fundamental e tende a ser perdida à medida que se considera estados maiores.

Neste trabalho, **somente** estados eletrônicos fundamentais serão levados em conta.

2.3.2 A representação BO

Ao se considerar o Hamiltoniano eletrônico – tanto no referencial do laboratório (LAB) quanto no referencial da molécula (MOL) – com núcleos fixos, ou seja, massa infinita, ele terá a forma

$$H_{el} = H_{BO} \equiv - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (2.19)$$

A equação anterior representa o famoso Hamiltoniano Born-Oppenheimer (H_{BO}), cujas energias $\epsilon_{BO}(\underline{R})$ geram uma superfície de potencial para o movimento nuclear. Se o

Hamiltoniano (2.19) é o gerador das Φ_k , logo, ele será diagonal nessa base. Desse modo, para $H_{el} = H_{BO}$,

$$H_{kl} = (\epsilon_{BO})_k \delta_{kl} + \left(-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \frac{1}{2M} \sum_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right)_{kl}. \quad (2.20)$$

Substituindo esse resultado em (2.8), tem-se

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k + \left(-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk} - E \right\} \chi_k \\ &= \sum_{l \neq k} \left\{ \left(\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kl} + \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \right\} \chi_l, \end{aligned} \quad (2.21)$$

que corresponde ao sistema de equações acopladas na representação Born-Oppenheimer de importância fundamental no presente trabalho.

A equação que rege o movimento dos núcleos na aproximação adiabática BO é:

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k + \left(-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk} - E \right\} \chi_k = 0. \quad (2.22)$$

Se os termos entre parênteses, que envolvem massas e coordenadas nucleares, forem desprezados, a equação anterior é escrita como

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k - E \right\} \chi_k = 0. \quad (2.23)$$

o que se convencionou chamar aproximação Born-Oppenheimer. Como pode ser visto, as energias eletrônicas ϵ_{BO} resultam na CEP – ou SEP – para o movimento dos núcleos.

2.4 A correção adiabática

Os termos entre parênteses da equação (2.22) foram considerados desprezíveis. Neste caso,

$$U_k(R) = (\epsilon_{BO})_k(R). \quad (2.24)$$

Com uma análise da equação (2.22), é de se notar que o potencial $U_k(R)$ pode ser corrigido de tal forma que os termos entre parênteses antes desprezados podem ser

reescritos como:

$$CBOD(R) = \left(-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M} - \sum_{i \neq j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk}. \quad (2.25)$$

Esta correção é chamada *correção Born-Oppenheimer diagonal* (CBOD), ou também de *correção adiabática*. Aqui, o termo de polarização de massa foi separado em uma parte diagonal e outra não-diagonal nos índices eletrônicos.

Nessa aproximação, o movimento dos núcleos se dará sob a influência do potencial com a correção adiabática,

$$U_k(R) = \epsilon_k(R) + CBOD(R). \quad (2.26)$$

A *CBOD* é estritamente necessária se se deseja reproduzir dados experimentais muito precisos. Tal correção é da ordem de 10^{-4} u.a. na SEP em sistemas com átomos de hidrogênio presentes. Também é importante destacar que os dois primeiros termos de (2.25) são dominantes, cerca de 90% da correção, sendo que o último termo pode ser desprezado na maioria dos casos, mas não em casos que se exigem cálculos com grande acurácia.

3 A Correção Não-Adiabática

No desenvolvimento teórico apresentado no Capítulo 2, acoplamentos de estados eletrônicos foram desprezados. Desse modo, efeitos não-adiabáticos não são levados em conta ao se resolver a equação de Schrödinger molecular.

Neste capítulo, serão discutidos dois formalismos que levam em conta os efeitos de acoplamento de estados. Embora estes sejam formalismos que exigem certa aproximação, os resultados provenientes são de grande acurácia.

3.1 O Formalismo de Bunker e Moss

A teoria não-adiabática de Bunker e Moss [10] será descrita em linhas gerais. Esse formalismo mostra como os efeitos não-adiabáticos são levados em conta ao se transformar a massa reduzida nuclear constante em massas efetivas vibracional e rotacional dependentes da distância internuclear.

Seja uma molécula diatômica – por simplicidade – em um estado eletrônico de simetria $^1\Sigma_g^+$. Deixa-se claro que, com uma abordagem matemática mais sofisticada, esse procedimento pode ser aplicado a moléculas poliatômicas e a outros estados. O Hamiltoniano isomórfico – sem translação – pode ser escrito como

$$H(r, R) = H_0(r; R) + H'(r, R), \quad (3.1)$$

onde o Hamiltoniano de ordem zero é dado por

$$H_0(r; R) = \frac{1}{2m} \sum_s p_s^2 + V(r, R) \quad (3.2)$$

e

$$H'(r, R) = \frac{1}{2M} P^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (\hat{J} - \hat{L})^2 + \frac{1}{2\mu} P_R^2. \quad (3.3)$$

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

Como já foi dito no capítulo anterior, o tradicional caminho de resolução desse problema baseia-se na aproximação Born-Oppenheimer. Primeiro, resolve-se o problema

eletrônico de ordem zero,

$$H_0(r; R)\phi_n(r; R) = W_n(R)\phi_n(r; R), \quad (3.4)$$

de modo a obter as funções de onda de ordem zero e as energias W_n , que dependem parametricamente de R . As soluções de (3.4) formam um conjunto completo com $n \rightarrow \infty$. Para o estado fundamental, $n = 0$, $W_0(R)$ é o potencial no qual os núcleos estão sujeitos e governa o movimento rovibracional dos núcleos,

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\chi(R)}{dR^2} = [W_0(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) - E]\chi(R). \quad (3.5)$$

Esse potencial é aprimorado adicionando a correção CBOD,

$$W_{ad} = \frac{1}{2M_N} \langle 0|P^2|0\rangle + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \langle 0|L^2|0\rangle + \frac{1}{2\mu} \langle 0|P_R^2|0\rangle. \quad (3.6)$$

Por outro lado, se os elementos não diagonais de H' não forem negligenciados, os efeitos de acoplamento de estados são levados em conta, ou seja, tem-se uma abordagem não-adiabática a partir do formalismo Born-Oppenheimer (BO).

Uma alternativa ao formalismo Born-Oppenheimer para levar em conta os efeitos não-adiabáticos apresentados anteriormente, isto é, a difícil solução das equações acopladas, consiste em trabalhar com um Hamiltoniano efetivo. É importante destacar que esse procedimento só pode ser feito longe de cruzamentos evitados de estados eletrônicos, ou seja, desde que o estado eletrônico em questão seja energeticamente bem separado dos demais estados eletrônicos. Isso ficará evidente quando se apresentar as equações que levam ao Hamiltoniano desejado.

Usando transformação de contato [11], Bumker e Moss chegaram a uma equação rovibracional envolvendo um Hamiltoniano efetivo para o movimento dos núcleos descrito por

$$\frac{\hbar^2}{2\mu_v(R)} \frac{d^2\chi(R)}{dR^2} = [W_0(R) + W_{ad}(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu_r(R)R^2} J(J+1) + \Delta W(R) - E]\chi(R), \quad (3.7)$$

onde $\mu_v(R)$ faz o papel da massa reduzida vibracional, $\mu_r(R)$ da massa reduzida rotacional, ambas dependentes da distância internuclear R , e $\Delta W(R)$ é uma correção não-adiabática ao potencial.

Para a molécula de H_2 , em particular no seu estado fundamental eletrônico $^1\Sigma_g^+$, tem-se:

$$\mu_v(R) = \frac{\mu}{1 + \beta(R)} \quad (3.8)$$

e

$$\mu_r(R) = \frac{\mu}{1 + \alpha(R)}, \quad (3.9)$$

onde

$$\beta(R) = -2\mu \sum_n \frac{B_{0n}^2}{\Delta_{0n}} \quad (3.10)$$

e

$$\alpha(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \sum_n \frac{|\langle 0|L_x|n\rangle|^2}{\Delta_{0n}}. \quad (3.11)$$

Os termos B_{0n} e Δ_{0n} nas duas equações anteriores são definidos como

$$B_{0n} = (1/\mu)\langle 0|(P_R|n\rangle) \quad (3.12)$$

e

$$\Delta_{0n} = W_0(R) - W_n(R). \quad (3.13)$$

Na equação (3.13) se tem a diferença entre estados eletrônicos. Logo, se essa diferença tender a zero, conseqüentemente os termos $\alpha(R)$ e $\beta(R)$, equações (3.10) e (3.11) respectivamente, tenderão ao infinito, fazendo com que as massas reduzidas não mais serão dependentes da distância internuclear R .

A correção não-adiabática ao potencial é dada por

$$\Delta W(R) = \Delta W(R)_1 + \Delta W(R)_2, \quad (3.14)$$

onde

$$\Delta W_1(R) = \sum_n \left(\frac{A_{0n}^2 + 2A'_{0n}D - 2A_{0n}D' - 4D'D''}{\Delta_{0n}} + \frac{2A_{0n}DW'_n + 4DD'\Delta'_{0n} + 2D^2W''_0}{\Delta_{0n}^2} - \frac{4D^2\Delta'_{0n}W'_0}{\Delta_{0n}^3} \right) \quad (3.15)$$

e

$$\Delta W_2(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{2}\beta'' - \frac{(\beta')^2}{4(1+\beta)} \right]. \quad (3.16)$$

Os termos A_{0n} e D são definidos por

$$A_{0n} = (1/8\mu)\langle 0|P^2|n\rangle + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\langle 0|L^2|n\rangle + (1/2\mu)\langle 0|(P_R^2|n\rangle) \quad (3.17)$$

e

$$D = -\frac{1}{2}i\hbar B_{0n}. \quad (3.18)$$

Nas equações anteriores, o apóstrofo (\prime) indica derivação em relação a R e o somatório é feito sobre os estados excitados de simetria $^1\Sigma_g^+$.

Esta é a primeira vez que um Hamiltoniano efetivo foi obtido sem aproximações. Embora somente moléculas $^1\Sigma_g^+$ diatômicas tenham sido consideradas especificamente, a teoria apresentada aqui por Bunker e Moss [10] é extensível a outros estados e a moléculas maiores, mas com resultados duvidosos.

Neste formalismo, vê-se que o conceito de CEP é mantido: os efeitos não-adiabáticos devido aos acoplamentos dos estados eletrônicos são incorporados ao Hamiltoniano efetivo. Nota-se também que os termos $\beta(R)$ e $\alpha(R)$ são da ordem de μ^{-1} e $\Delta W(R)$ é da ordem de μ^{-2} . Logo, os efeitos não-adiabáticos estão predominantemente contidos nas massas reduzidas efetivas vibracional (μ_v) e rotacional (μ_r).

No caso de moléculas assimétricas como o HD e HD⁺, alguns termos não-adiabáticos adicionais surgem em $\mu_v(R)$, $\mu_r(R)$ e $\Delta W(R)$. Devido a esses termos, tem-se uma complicação adicional à abordagem *ab initio* desse formalismo. Schwenke [12] aplicou o formalismo de Bunker e Moss à molécula de HD⁺ e o erro encontrado foi uma ordem de grandeza maior em relação aos resultados de H₂⁺. Devido a complexidade do método, Bunker e Moss usaram valores constantes otimizadas empiricamente para as massas μ_v e μ_r de modo a obter as melhores energias a partir da equação (3.7) para H₂, H₂⁺ e isotólogos [13, 14].

3.2 Separação dos movimentos dos caroços atômicos e elétrons de valência em moléculas com $J = 0$

O trabalho de Bunker e Moss [10] deu respaldo para várias discussões relativas ao movimento de elétrons durante os processos de vibração e rotação moleculares. No ano de 2007, Kutzelnigg publicou um trabalho intitulado *Which masses are vibrating and rotationg in a molecule?* [2], que interpreta as massas de Bunker e Moss como massas de caroço compostas pelo núcleo atômico mais uma fração de elétrons que, ao serem levadas em conta, os efeitos não-adiabáticos são contabilizados de forma aproximada.. Para a molécula de H₂, Kutzelnigg, baseando-se na teoria de combinação linear de orbitais atômicos (CLOA), diz que, na geometria de equilíbrio, 60% dos elétrons vibram com os núcleos, enquanto que, somente 30% participam do processo de rotação. Algo estranho que aparece na teoria de Kutzelnigg é que, para certas distâncias interatômicas R , a soma das massas de caroço eletrônico possuem um valor maior do que a massa molecular, o que atribui a essas massas a interpretação de massas não físicas.

Baseando-se nesses trabalhos, Mohallem *et al.* [15] desenvolveram uma teoria que propõe massas efetivas de caroço. Essas massas efetivas propostas nessa nova abordagem têm uma grande vantagem em relação às massas de Kutzelnigg: elas não possuem a fragilidade da interpretação não física, são interpretadas como massas reais definidas a partir da função de onda eletrônica molecular.

A teoria aqui apresentada é para uma molécula diatômicas AB e pode ser generalizada para sistemas maiores da mesma forma como é feito para a aproximação adiabática. A base para o desenvolvimento formal é a imagem de uma molécula constituída por caroços atômicos – núcleo e um caroço eletrônico – se movendo sob a influência de um campo dos elétrons de valência.

Parece impossível que o Hamiltoniano molecular possa ser dividido exatamente. Além disso, seguindo as indicações de espectroscopia, é necessário admitir que os números correspondentes de elétrons n_A , n_B e n_{val} (elétrons do caroço A , do caroço B e da valência, respectivamente) não são nem inteiros nem constantes. Eles devem variar com a distância internuclear R e devem ser interpretados da mesma maneira que as populações eletrônicas fracionadas, porém de tal forma que a soma corresponda ao número total de elétrons da molécula, $n = n_A + n_B + n_{val}$. Esta característica desejável coloca, no entanto, enormes dificuldades teóricas. Para contornar essas dificuldades, os autores derivam todas as equações assumindo valores inteiros para n_A , n_B e n_{val} e resguardam para aplicações empíricas a consideração de massas nucleares variáveis com a distância internuclear R . Para R suficientemente grande, é de se esperar que n_A e n_B tendam para o número de elétrons correspondente aos átomos isolados e n_{val} tenda para zero.

A proposta é construir um Hamiltoniano molecular empírico exibindo as caracterís-

ticas desejadas e, a partir daí, avançar para uma abordagem formal. Para completar o modelo, é fundamental admitir que, apesar de n_A e n_B variarem ao longo das vibrações moleculares, esta variação vai acontecer de uma forma tal que, *a variação das funções de onda relativas ao caroço com R será desprezível* quando comparadas com a variação da função de onda dos elétrons de valência também em relação a R . Isso quer dizer que, os caroços atômicos não irão mudar substancialmente suas características ao ganharem ou perderem elétrons. De modo contrário, a função de onda relativa à valência sofreria uma mudança brusca quando a molécula ligada se dissociasse. Matematicamente, $\vec{\nabla}_R \Phi_{A \text{ ou } B} \ll \vec{\nabla}_R \Phi_{val}$, na coordenada dos núcleos. Sendo P_A e P_B operadores de projeção sobre os subespaços das funções de onda atômicas referentes aos núcleos A e B respectivamente, assume-se que $P_A \Phi_B = P_B \Phi_A = 0$ e que $P_{A \text{ ou } B} \Phi_{val} \neq 0$.

O Hamiltoniano molecular no LAB em unidades atômicas é escrito como

$$H_{LAB} = -\frac{\nabla_A^2}{2m'_A} - \frac{\nabla_B^2}{2m'_B} + H_A + H_B + H_{val}, \quad (3.19)$$

onde H_A e H_B são Hamiltonianos de caroço, H_{val} o Hamiltoniano de valência, m'_A a massa do caroço A e m'_B a massa do caroço B .

Agora, é feita uma mudança para o referencial da molécula (MOL), da mesma forma que é feito para obter a equação (2.5),

$$H_{MOL} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} + H_{val} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} - \sum_{i,j}^{n_{val}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M'} - \sum_i^{n_{val}} \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (3.20)$$

onde μ'_{AB} é a massa reduzida dos caroços e M' a soma dessas massas. Todas as interações Coulombianas estão contidas no termo V . Porém, ainda é preciso adicionar os Hamiltonianos eletrônicos de caroço H_A e H_B , de tal forma que o Hamiltoniano será agora composto pela soma dos operadores de energia cinética interna dos caroços mais um Hamiltoniano eletrônico H_{el} ,

$$H_{MOL} \equiv H = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} + H_{el} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} + H_A(\underline{R}) + H_B(\underline{R}) + H_{val}(\underline{R}). \quad (3.21)$$

As interações Coulombianas envolvendo elétrons e núcleos de diferentes caroços estão incluídos em H_{val} .

Um ponto de suma importância consiste em escrever o Hamiltoniano na forma da equação (3.21). Contudo, essa tarefa não é fácil, devido ao segundo termo do lado direito da equação (3.20), o qual envolve a massa total dos caroços M' e os operadores eletrônicos

$\vec{\nabla}_i$ e $\vec{\nabla}_j$. Para grandes distâncias internucleares, o sistema é bem adiabático, não sendo necessário correções de massa. Explorando esse comportamento, para $R \rightarrow \infty$,

$$-\sum_{i,j}^{n_{val}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M'} \Rightarrow_{(R \rightarrow \infty)} -\sum_{i,j}^{n_{A_{val}}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_A} - \sum_{i,j}^{n_{B_{val}}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_B}. \quad (3.22)$$

onde $n_{A_{val}}$ e $n_{B_{val}}$ são os elétrons de valência dos caroços A e B , respectivamente. Agora, as massas m_A e m_B são massas dos núcleos A e B . É mantida esta aproximação em todas as distâncias. Logo, 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 $n_{B_{val}}$. Cada um desses termos pode ser incorporado aos Hamiltonianos H_A e H_B , que passam a ser escritos em forma tipicamente atômica [16, 17],

$$H_A = -\sum_{i,j}^{n_A+n_{A_{val}}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_A} - \sum_i^{n_A} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_A, \quad (3.23)$$

$$H_B = -\sum_{i,j}^{n_B+n_{B_{val}}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_B} - \sum_i^{n_B} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_B, \quad (3.24)$$

de modo que H_{val} assume a forma aproximada do Hamiltoniano BO,

$$H_{val} = -\sum_i^{n_{val}} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_{val}, \quad (3.25)$$

e induz a escrever $V_A + V_B + V_{val} = V$. Uma vez que $n_A + n_B + n_{val} = n$ e $n_{A_{val}} + n_{B_{val}} = n_{val}$, o Hamiltoniano eletrônico MOL é escrito como (3.21).

A função de onda molecular total pode ser escrita como uma expansão do tipo Born-Huang:

$$\Psi(r, R) = \sum_i \Phi_{A,l}(r_A, \underline{R}) \Phi_{B,l}(r_B, \underline{R}) \Phi_{val,l}(r_A, r_B, \underline{R}) \chi_l(R), \quad (3.26)$$

na qual r , de forma geral, representa as coordenadas eletrônicas e $\chi_l(R)$ são as funções de onda para o movimento dos caroços.

De agora em diante, por simplicidade, é omitida na notação a dependência em r e R . Abaixo, é discutida a simetrização adequada. As bases Φ_l referem-se aos seguintes conjuntos de equações de autovalores,

$$H_A \Phi_{A,l} = \epsilon_{A,l} \Phi_{A,l}, \quad (3.27a)$$

$$H_B \Phi_{B,l} = \epsilon_{B,l} \Phi_{B,l}, \quad (3.27b)$$

$$H_{val} \Phi_{val,l} = \epsilon_{val,l} \Phi_{val,l}. \quad (3.27c)$$

Apesar de n_A , n_B e n_{val} serem desconhecidos, o problema eletrônico pode ser colocado de uma forma independente deles. O Hamiltoniano eletrônico total é escrito, de acordo com a equação (3.21), como

$$H_{el} = H_A + H_B + H_{val} = - \sum_{i,j}^{n_A+n_{A_{val}}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_A} - \sum_{i,j}^{n_B+n_{B_{val}}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_B} + H_{BO}, \quad (3.28)$$

que consiste nos termos que possuem dependência das massas nucleares somado a um termo que corresponde ao Hamiltoniano eletrônico BO, definido como

$$H_{BO} = - \sum_i^{n_A} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_A - \sum_i^{n_B} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_B - \sum_i^{n_{val}} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_{val} = - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (3.29)$$

Este Hamiltoniano não é dependente do conhecimento das diferentes frações de elétrons atômicos e de valência. A fim de se livrar dessas frações desconhecidas também nos termos dependentes de massa em (3.28), H_{el} é reescrito como:

$$H_{el} = - \sum_A^2 \left(\sum_{i,j}^n P_A \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_A} P_A \right) + H_{BO}. \quad (3.30)$$

Esse resultado sugere que o problema eletrônico,

$$H_{el}\Phi_l = \epsilon'_l(R)\Phi_l, \quad (3.31)$$

pode ser resolvido por meio de um procedimento semelhante ao que é feito na aproximação BO de tal modo a obter funções Φ_l que automaticamente contém as características caroço-valência necessárias. Em outras palavras, é esperado que qualquer função de onda eletrônica molecular 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 (3.31) é a única equação eletrônica que deve ser resolvida.

Usando $\nabla^2\Phi\chi = \Phi\nabla^2\chi + \chi\nabla^2\Phi + 2\vec{\nabla}\Phi \cdot \vec{\nabla}\chi$, sem esquecer que $\nabla_R^2\Phi_{A,B}$ e $\vec{\nabla}_R\Phi_{A,B}$ são desprezíveis em relação a $\nabla_R^2\Phi_{val}$ e $\vec{\nabla}_R\Phi_{val}$, substitui-se as equações (3.26) e (3.27) na equação de Schrödinger molecular estacionária com o Hamiltoniano (3.21). Em seguida, multiplica-se à esquerda por Φ_k^* e integra-se sobre as coordenadas eletrônicas para obter

$$- \sum_l \frac{1}{2\mu'_{AB}} [\delta_{kl}(\nabla_R^2 + \epsilon'_k) + S_{Akl}S_{Bkl}(\langle \Phi_{val,k} | \nabla_R^2 | \Phi_{val,l} \rangle + 2\langle \Phi_{val,k} | \vec{\nabla}_R | \Phi_{val,l} \rangle \cdot \vec{\nabla}_R)] \chi_l = E \sum_l \chi_l, \quad (3.32)$$

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

Então, separa-se os termos diagonais à esquerda e os termos não diagonais à direita. A função de onda eletrônica é sempre assumida como real, de tal forma que o termo diagonal $\langle \Phi_{val,k} | \vec{\nabla}_R | \Phi_{val,l} \rangle$ desaparece. Assim, obtém-se a forma final do conjunto de equações acopladas,

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} + V'_k(R) - E \right] \chi_k \\ &= \frac{1}{2\mu'_{AB}} \sum_{l \neq k} S_{Akl} S_{Bkl} [\langle \Phi_{val,k} | \nabla_R^2 | \Phi_{val,l} \rangle + 2\langle \Phi_{val,k} | \vec{\nabla}_R | \Phi_{val,l} \rangle \cdot \vec{\nabla}_R] \chi_l. \end{aligned} \quad (3.33)$$

A energia potencial de um estado para o movimento dos caroços atômicos é a soma de $\epsilon'_k(R) \equiv \epsilon'_k$ com a presente versão da CBOD que é referido como CBOD de valência, uma vez que ela é avaliada somente na função Φ_{val} , isto é,

$$V'_R = \epsilon'_k - \frac{\langle \Phi_{val,k} | \nabla_R^2 | \Phi_{val,k} \rangle}{2\mu'_{AB}}. \quad (3.34)$$

Para efeitos não-adiabáticos, (3.33) é a equação básica da aproximação. Ela é comparável ao conjunto de equações acopladas obtidas da separação BO dos movimentos nuclear e eletrônico, descrita por (2.21), a qual, escrita na notação de (3.33) é

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + V_k(R) - E \right] \chi_k \\ &= \sum_{l \neq k} \left[\left\langle \Phi_k \left| \frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \sum_{i,j}^n \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right| \Phi_l \right\rangle + \frac{\langle \Phi_k | \vec{\nabla}_R | \Phi_l \rangle}{\mu_{AB}} \cdot \vec{\nabla}_R \right] \chi_l. \end{aligned} \quad (3.35)$$

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

3.3 A Correção Não-Adiabática

3.3.1 A equação para os estados nucleares

Na seção 2.3, foi dito que, devido às diferenças de velocidade e massa entre núcleos e elétrons, estes se adaptam adiabaticamente à configuração daqueles. Com base nisto, pode-se assumir que, na equação (2.4), um único termo sobrevive para cada estado molecular; esta é a aproximação adiabática. Na realidade, não há uma adaptação instantânea dos

elétrons à configuração dos núcleos. Parte da nuvem eletrônica acompanha os núcleos durante o movimento vibracional e parte não.

Ao se analisar as equações (3.33) e (3.35), nota-se que o termo $\sum_{i,j}^n \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M}$, que corresponde a efeitos não-adiabáticos, é incorporado na massa reduzida μ'_{AB} . Desse modo, percebe-se que um modelo que separa o movimento dos caroços atômicos do movimento dos elétrons de valência resulta nos efeitos não-adiabáticos, a partir de uma massa reduzida de caroços que depende da distância internuclear $\mu' = \mu'(R)$. Quando não há fortes acoplamentos eletrônicos, é possível notar que os termos à direita da equação (3.33) podem ser desprezados, pois longe de cruzamentos evitados e intercessões canônicas, $S_{Akl} \approx 0$ e $S_{bkl} \approx 0$. Portanto, ao se levar em conta as condições anteriores, é deduzida uma equação para os estados nucleares χ_k com efeitos não-adiabáticos incluídos:

$$\left[-\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}(R)} + V'_k(R) - E \right] \chi_k = 0, \quad (3.36)$$

3.3.2 A massa de caroço reduzida

Ainda resta saber como definir a massa de caroço reduzida $\mu'_{AB}(R)$. Essa massa é obtida a partir das massas de caroço

$$m'_A(R) = m_A + m_e n_A(R), \quad (3.37a)$$

$$m'_B(R) = m_B + m_e n_B(R), \quad (3.37b)$$

onde $m_{A(\text{ou } B)}$ corresponde à massa nuclear do átomo $A(\text{ou } B)$ e $n_{A(\text{ou } B)}$ corresponde a fração de elétrons que se movimenta junto com o núcleo $A(\text{ou } B)$ durante o processo de vibração. Os valores de $n_{A(\text{ou } B)}$ têm que respeitar as seguintes condições: $n_{A(\text{ou } B)}(R) \rightarrow 0$ para $R \rightarrow 0$ e $n_{A(\text{ou } B)}(R) \rightarrow \text{número de elétrons do átomo}$ quando $R \rightarrow \text{limite de dissociação}$. De acordo com (3.37), a massa reduzida de caroço dependente de R correspondente é obtida pela equação

$$\frac{1}{\mu'_{AB}(R)} = \frac{1}{m'_A(R)} + \frac{1}{m'_B(R)}. \quad (3.38)$$

Para determinar as frações de elétrons de caroço $n_{A(B)}$ das moléculas H_2 e H_2^+ , Diniz, Alijah e Mohallem [18] se basearam na matriz de Mulliken e a deram uma interpretação capaz de definir os elétrons que acompanham os núcleos atômicos. Os termos diagonais da matriz corresponderiam justamente aos elétrons de caroço e, em contrapartida, os elementos não-diagonais consistiriam aos de valência. Com essa receita, os autores conseguiram valores para a correção não-adiabática em módulo menores do que resultados *ab initio* exatos.

Depois de um *scaling*, que consiste em multiplicar os resultados por uma constante, o método que se baseia na matriz de Mulliken proporcionou ótimas correções não-adiabáticas.

Para a molécula de LiH, Diniz *et al.* [19] se basearam em uma estrutura VB (*valence bound*) para definir os elétrons de caroço. Com isso, ótimos resultados foram obtidos para as energias dos estados vibracionais que levam em conta os efeitos de acoplamento de estados. Dessa forma, Diniz *et al.* produziram uma lista contendo energias de transições rovibracionais para o LiH [20]. Esta lista de linhas atualmente é a melhor que se encontra na literatura.

Uma grande inconveniência dos trabalhos de Diniz *et al.* é a não universalidade dos métodos usados para determinar as massas de caroços, além do fato da matriz de Mulliken ter uma forte dependência de base. Quando se utiliza o método VB, para cada sistema é necessário diferentes interpretações dos resultados quando aplicado a diferentes moléculas. Nos próximos capítulos, o que se quer propor é um modelo “universal” que dê condições de se definir massas de caroços capazes de resultarem em boas correções não-adiabáticas. Para isso, a base de trabalho será a **densidade eletrônica molecular**, que possui uma estabilidade muito maior que a matriz de Mulliken quanto a dependência de base. Em princípio, a ideia era verificar como a densidade da molécula variaria em cada ponto do espaço à medida que a distância internuclear variava. Com isso, seríamos capazes de identificar a parte dos elétrons que se movia com os núcleos: a densidade na região mais próxima dos núcleos sofreria pouca variação comparada com a densidade nos pontos mais afastados dos núcleos. Com o decorrer do estudo, foi concluído que, dessa forma, seria impossível apontar os elétrons de caroço, pois onde se tinha maior variação da densidade era justamente nas regiões próximas dos núcleos atômicos. Portanto, um outro método é proposto e será abordado no Capítulo 6.

4 Métodos Computacionais de Estrutura Eletrônica

No final do Capítulo 3, foi dito que o método para determinar massas de caroços que será proposto neste trabalho se baseará em densidades eletrônicas moleculares. Para determinar essas densidades, usou-se métodos consolidados de estrutura eletrônica que consistem na aproximação de Hartree-Fock e no método de Interação de Configurações. Neste capítulo, esses métodos serão descritos de uma forma geral.

4.1 O Princípio de Exclusão de Pauli

O Hamiltoniano eletrônico descrito pela equação (2.19) depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons. Para descrever completamente um elétron, é necessário especificar seu spin. No contexto de teoria não-relativística, isso é feito introduzindo duas funções de spin $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, correspondentes aos spins para cima (\uparrow) e para baixo (\downarrow), respectivamente. Essas são funções de uma variável ω não especificada. Operacionalmente, precisa-se apenas especificar que as duas funções de spin são ortonormais:

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1, \quad (4.1a)$$

ou

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \quad (4.1b)$$

e

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0, \quad (4.2a)$$

ou

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0, \quad (4.2b)$$

onde a integração é formal. Nessa abordagem, um elétron é descrito não apenas pelas três coordenadas espaciais \mathbf{r} , mas também por uma coordenada de spin ω . Aqui, denota-se estas quatro coordenadas coletivamente por \mathbf{x} ,

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{r}, \omega). \quad (4.3)$$

A função de onda para um sistema com N elétrons é, então, uma função de $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$. Portanto, escreve-se $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$.

Como o operador hamiltoniano não faz referência ao spin, simplesmente fazer com que a função de onda dependa do spin – da maneira que se acabou de descrever – não leva a lugar nenhum. Uma teoria satisfatória pode ser obtida, no entanto, se for empregada uma condição à função de onda: *Uma função de onda eletrônica deve ser antissimétrica em relação a troca da coordenada \mathbf{x} (espaço e rotação) de quaisquer dois elétrons,*

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (4.4)$$

Essa exigência, é uma afirmação mais geral do conhecido *princípio de exclusão de Pauli*. Assim, a função de onda exata não só tem que satisfazer a equação de Schrödinger, mas também deve ser antissimétrica no sentido da equação (4.4). Como será visto, a exigência de antissimetria é facilmente satisfeita usando determinantes de Slater.

4.2 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções de Base

4.2.1 Orbitais

Orbital pode ser definido como uma função de onda de um elétron. Uma vez que se está preocupado com a estrutura eletrônica molecular, usa-se orbitais moleculares para as funções de onda dos elétrons em uma molécula. Um orbital espacial $\psi_i(\mathbf{r})$ é uma função do vetor de posição \mathbf{r} e descreve a distribuição espacial de um elétron tal que $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$ é a probabilidade de encontrar o elétron em um pequeno elemento de volume $d\mathbf{r}$ em torno de \mathbf{r} . Os orbitais moleculares espaciais geralmente serão considerados como formando um conjunto ortonormal,

$$\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij}. \quad (4.5)$$

Se o conjunto de orbitais espaciais ψ_i for completo, pode-se escrever qualquer função arbitrária $f(\mathbf{r})$ como

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (4.6)$$

onde a_i são coeficientes. Em geral, um conjunto de funções para ser completo deve ser infinito. Contudo, na prática, nunca se terá tal conjunto, mas somente um conjunto finito $\{\psi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$ de K orbitais – neste caso. Este conjunto finito irá abranger apenas uma certa região do espaço completo, mas pode-se, no entanto, descrever os resultados como sendo “exatos” dentro do subespaço definido pelo conjunto finito de orbitais.

A função de onda de um elétron que descreve sua distribuição espacial e seu spin é um *spin-orbital*, $\chi(\mathbf{x})$ – lembrando que \mathbf{x} indica as coordenadas espaciais e de spin, ver equação (4.3). Para cada orbital espacial $\psi(\mathbf{r})$, pode-se formar dois orbitais de spin diferentes – um correspondente ao spin para cima e outro ao spin para baixo – ao multiplicar o orbital espacial pela função de spin alfa ou beta, respectivamente, ou seja,

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega), \\ \text{ou} \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega). \end{cases} \quad (4.7)$$

Dado um conjunto de K orbitais espaciais $\{\psi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$, então pode-se formar um conjunto de $2K$ spin-orbitais $\{\chi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$ como

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, K. \quad (4.8)$$

Se os orbitais espaciais são ortonormais, os spin-orbitais o são,

$$\int d\mathbf{x} \chi_i^*(\mathbf{x}) \chi_j(\mathbf{x}) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (4.9)$$

4.2.2 Produto de Hartree

Foi visto que a função de onda apropriada para descrever um elétron é um spin-orbital. Agora, será considerada uma função de onda multieletrônica (N -elétrons). Antes de se levar em conta a forma da função de onda exata para um sistema totalmente interativo, considere um sistema mais simples contendo elétrons não interagentes, com um Hamiltoniano escrito na forma:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (4.10)$$

onde $h(i)$ é o operador que descreve a energia cinética e potencial para o elétron i . Se a repulsão elétron-elétron não for levada em conta, o Hamiltoniano eletrônico total possuirá essa forma. Também, $h(i)$ 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 spin-orbitais $\{\chi_j\}$,

$$h(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_j \chi_j(\mathbf{x}_i). \quad (4.11)$$

Uma vez que \mathbf{H} é uma soma de Hamiltonianos de um elétron, suas autofunções serão um simples produto de spin-orbitais correspondente a cada elétron,

$$\Psi^{\text{PH}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\dots\chi_k(\mathbf{x}_N), \quad (4.12)$$

chamado produto de Hartree (PH). Logo,

$$\mathbf{H}\Psi^{\text{PH}} = E\Psi^{\text{PH}}, \quad (4.13)$$

onde o autovalor E é simplesmente a soma das auto-energias correspondentes a cada spin-orbital que foi utilizado na definição de Ψ^{PH} ,

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k. \quad (4.14)$$

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

$$|\Psi^{\text{PH}}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (4.15)$$

é a probabilidade de encontrar simultaneamente o elétron-1 no elemento $d\mathbf{x}_1$, centrado em x_1 , o elétron-2 em $d\mathbf{x}_2$, etc., igual, a partir de (4.12), o produto de probabilidades

$$|\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2 \cdots |\chi_k(\mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_N. \quad (4.16)$$

A probabilidade de se encontrar o elétron-1 em um determinado ponto no espaço é independente da posição do elétron-2 quando uma função de onda de produto de Hartree é usada. Na realidade, o elétron-1 e o elétron-2 serão repelidos instantaneamente pela interação coulombiana de 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.

Assumindo elétrons independentes e um Hamiltoniano da forma de (4.10), ainda há uma deficiência básica no produto Hartree: este não leva em conta a indistinguibilidade dos elétrons, ao contrário, especifica o elétron-1 como ocupando o spin-orbital χ_i , o elétron-2 o spin-orbital χ_j , etc. Como se sabe, o princípio de antissimetria não faz distinção entre elétrons idênticos e exige que as funções de onda eletrônicas sejam antissimétricas para o intercâmbio das coordenadas de espaço e spin de quaisquer dois elétrons.

4.2.3 Determinante de Slater

O produto de Hartree não satisfaz o princípio de antissimetria. No entanto, pode-se obter corretamente as funções de onda antissimétricas e manter o modelo de partículas

independentes da seguinte maneira. Considere o caso de dois elétrons os quais ocupam os spin-orbitais χ_i e χ_j . Colocando-se o elétron-1 em χ_i e o elétron-2 em χ_j , tem-se

$$\Psi_{12}^{\text{PH}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2). \quad (4.17)$$

Por outro lado, colocando-se o elétron-1 em χ_j e o elétron-2 em χ_i , tem-se

$$\Psi_{21}^{\text{PH}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1). \quad (4.18)$$

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,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_2)]. \quad (4.19)$$

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

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1). \quad (4.20)$$

A equação (4.19) evidencia que a função de onda desaparece se ambos os elétrons ocuparem o mesmo spin-orbital (ou seja, se $i = j$). Assim, a exigência de antissimetria conduz imediatamente à afirmação usual do princípio de exclusão de Pauli, de que não mais do que um elétron pode ocupar um spin-orbital.

A função de onda atissimétrica (4.19) pode ser reescrita como um determinante

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}, \quad (4.21)$$

chamado de *determinante de Slater*. Para um sistema de N elétrons, a generalização da equação (4.21) é

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (4.22)$$

O fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é um fator de normalização. Este determinante de Slater possui elétrons ocupando N orbitais de 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), etc. A troca das coordenadas de dois elétrons corresponde a troca de duas linhas do determinante de Slater, fazendo com que o determinante mude de sinal. Assim, os determinantes de Slater atendem ao princípio de antissimetria. Ter dois elétrons ocupando o mesmo spin-orbital corresponde a ter duas colunas do determinante iguais, o que o implica a ser zero. Assim, não mais que um elétron pode ocupar um spin-orbital. É conveniente introduzir uma notação breve para um determinante de Slater normalizado que **inclua a constante de normalização** e só mostre os elementos da diagonal,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle. \quad (4.23)$$

Ao se escolher sempre os rótulos dos elétrons para estar na ordem $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$, então (4.23) pode ainda ser mais reduzida para

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i\chi_j \cdots \chi_k\rangle. \quad (4.24)$$

Como a troca de duas colunas altera o sinal de um determinante, a ordenação dos rótulos dos spin-orbitais na equação (4.24) é importante. Na notação reduzida, a propriedade antissimetria dos determinantes de Slater é

$$|\cdots \chi_m \cdots \chi_n\rangle = -|\cdots \chi_n \cdots \chi_m\rangle. \quad (4.25)$$

Foi visto que um produto de Hartree é verdadeiramente uma função de onda para um único elétron. Ao antissimetrizar um produto de Hartree para obter um determinante de Slater, são introduzidos **efeitos de troca**, assim chamados porque surgem da exigência de que $|\Psi|^2$ seja invariante para o intercambio 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. Mas, como o movimento de elétrons com spins opostos permanece não correlacionado, é costume referir-se a um único determinante como uma função de onda não correlacionada.

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

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\rangle. \quad (4.26)$$

Se os dois elétrons têm spins opostos e ocupam diferentes orbitais espaciais,

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1), \quad (4.27)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2), \quad (4.28)$$

então, expandindo o determinante, obtém-se

$$|\Psi|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{1}{2} |\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (4.29)$$

para a probabilidade simultânea do elétron-1 estar em $d\mathbf{x}_1$ e elétron-2 estar em $d\mathbf{x}_2$.

Seja $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ a probabilidade 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 , como mostrado na Figura 2.

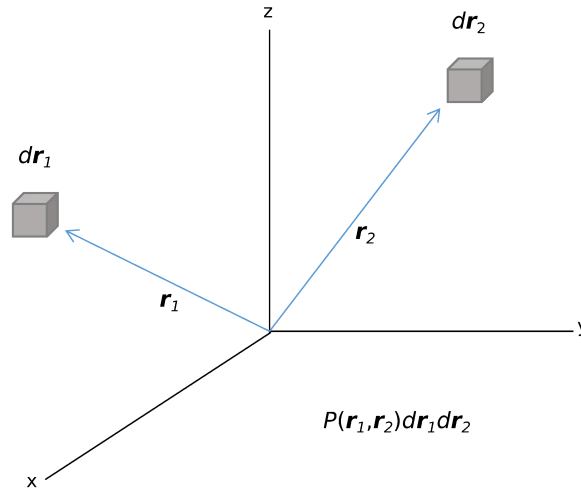


Figura 2 – Probabilidade do elétron-um em $d\mathbf{r}_1$ e do elétron-dois em $d\mathbf{r}_2$.

Esta probabilidade é obtida integrando a equação (4.29) sobre os spins dos dois elétrons,

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \int d\omega_1 d\omega_2 |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \\ &= \frac{1}{2} [|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (4.30)$$

O primeiro termo em (4.30) é o produto da probabilidade de encontrar o elétron-1 em $d\mathbf{r}_1$ no ponto \mathbf{r}_1 multiplicado pela probabilidade de encontrar o elétron-dois em $d\mathbf{r}_2$ no ponto \mathbf{r}_2 quando o elétron-1 ocupa ψ_1 e o elétron-2 ocupa ψ_2 . O segundo termo possui o elétron-1 ocupando ψ_2 e o elétron-2 ocupando ψ_1 . Como os elétrons são indistinguíveis, a probabilidade correta é a média dos dois termos, como mostrado. Então, os movimentos

dos dois elétrons são descorrelacionados. Isso é particularmente óbvio se $\psi_1 = \psi_2$, pois nesse caso

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2. \quad (4.31)$$

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

Já, se os dois elétrons possuem o mesmo spin – no caso $\beta -$, tem-se

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1), \quad (4.32)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2), \quad (4.33)$$

então, a partir de passos semelhantes aos anteriores, obtém-se

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 - [\psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\psi_1^*(\mathbf{r}_2)] \}, \quad (4.34)$$

onde, agora, há um termo cruzado extra, tornando as probabilidades correlacionadas. Essa é a correlação de troca entre os elétrons de spins paralelos. Nota-se que $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$, e assim a probabilidade de se encontrar dois elétrons com spins paralelos no mesmo ponto do espaço é zero. Diz-se que existe um *buraco de Fermi* em torno de um elétron. 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.

4.3 A Aproximação de Hartree-Fock

4.3.1 No Que Consiste a Aproximação de Hartree-Fock?

Encontrar e descrever soluções aproximadas para a equação de Schrodinger eletrônica tem sido uma das principais preocupações dos físicos e químicos desde o nascimento da mecânica quântica. Excetuando os casos mais simples, como o do íon H_2^+ , grandes dificuldades são enfrentadas para lidar com sistemas multi-eletrônicos. Para resolver tais problemas, a aproximação de Hartree-Fock ocupa um lugar central, pois constitui o primeiro passo para aproximações que fornecem resultados mais precisos.

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

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle. \quad (4.35)$$

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

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (4.36)$$

onde \mathbf{H} é o Hamiltoniano eletrônico. A flexibilidade variacional na função de onda (4.35) está na escolha dos spin-orbitais. Ao minimizar E_0 com respeito à escolha dos spin-orbitais, pode-se derivar uma equação, chamada de equação de Hartree-Fock, que determina os spin-orbitais “ótimos”. Em seguida, será mostrado que a equação de Hartree-Fock é uma equação de autovalores da forma

$$\hat{f}(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon\chi(\mathbf{x}_i), \quad (4.37)$$

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

$$\hat{f}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i). \quad (4.38)$$

Na equação acima, v^{HF} é o potencial médio experimentado pelo i -ésimo elétron devido a 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 elétron-elétron é tratada de uma forma média.

O potencial de Hartree-Fock v^{HF} , ou equivalentemente o “campo” experimentado pelo i -ésimo elétron, depende dos orbitais de spin dos outros elétrons – ou seja, o operador de Fock depende de suas próprias autofunções. Assim, a equação de Hartree-Fock (4.37) é não-linear e deve ser resolvida iterativamente.

O procedimento para resolver essa equação é chamado de método do campo autoconsistente (*self-consistent field* - SCF). A ideia básica do método SCF é simples. Fazendo uma suposição inicial para os spin-orbitais, pode-se calcular o campo médio v^{HF} experimentado por cada elétron e então resolver a equação de autovalor (4.37) para um novo conjunto de spin-orbitais. Usando esses novos spin-orbitais, é possível obter novos campos e repetir o procedimento até que a autoconsistência seja alcançada, ou seja, até que os campos não mudem mais, dentro de certa aproximação, e os spin-orbitais usados para construir o operador de Fock sejam os mesmos que suas autofunções.

A solução da equação de Hartree-Fock (4.37) produz um conjunto $\{\chi_k\}$ de spin-orbitais de Hartree-Fock ortonormalizados com energias $\{\varepsilon_k\}$. Os N spin-orbitais com as energias mais baixas são chamados de spin-orbitais ocupados. O determinante de Slater formado a partir desses spin-orbitais é a função de onda do estado fundamental Hartree-Fock e é a melhor aproximação variacional para o estado fundamental do sistema,

na forma determinantal. Rotula-se 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 spin-orbitais *virtuais* ou *desocupados*. Spin-orbitais virtuais serão rotulados pelos índices r, s, t, \dots , ou seja, $\chi_r, \chi_s, \chi_t, \dots$

Em princípio, há um número infinito de soluções para a equação de Hartree-Fock (4.37) e um número infinito de spin-orbitais virtuais. Na prática, a equação de Hartree-Fock é resolvida pela introdução 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 função de spin α podem, então, ser expandidas em termos do conjunto conhecido de funções $\{\phi_\mu\}$. As partes espaciais dos spin-orbitais com o spin β podem ser expandidas da mesma maneira e ambas as expansões substituídas no problema de autovalores (4.37) para obter equações matriciais de autovalores para os coeficientes de expansão. Essas equações matriciais – por exemplo, as equações de Roothaan – serão comentadas.

É suficiente para a presente discussão perceber que usar um conjunto de base de K funções espaciais $\{\phi_\mu\}$ leva a um conjunto de $2K$ spin-orbitais – K com spin α e K com spin β . Isso conduz a um conjunto de N spin-orbitais $\{\chi_a\}$ e a um conjunto complementar dos $2K - N$ spin-orbitais não ocupados ou virtuais $\{\chi_r\}$.

Um único determinante de Slater formado a partir de $\{\chi_a\}$ é a função de onda variacional do estado fundamental de Hartree-Fock, para o qual será usado o símbolo Ψ_0 ou $|\Psi_0\rangle$. Uma representação pictórica de $|\Psi_0\rangle$ está apresentada na Figura 3. Os $2K$ spin-orbitais de Hartree-Fock foram ordenados de acordo com sua energia, e foi negligenciado possíveis degenerescências. A ocupação dos N spin-orbitais com energias mais baixas – um elétron por spin-orbital – é indicado pelos asteriscos.

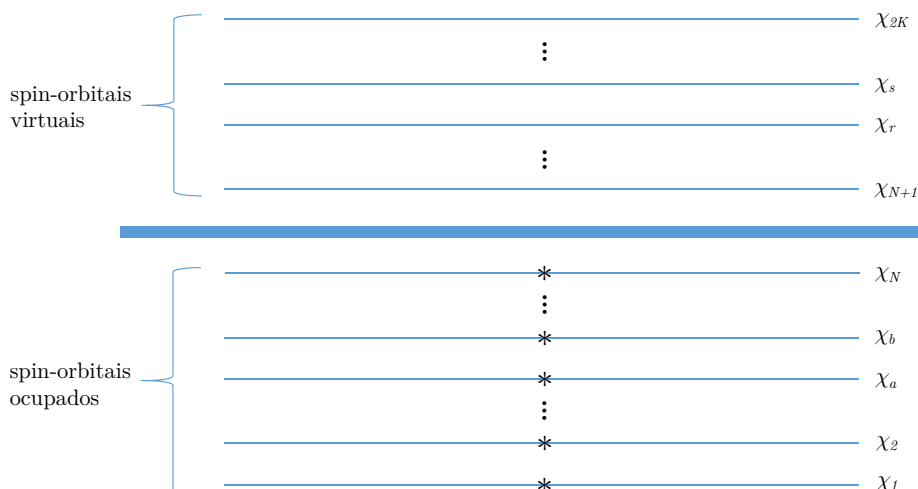


Figura 3 – Estado base Hartree-Fock.

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

4.3.2 As Equações de Hartree-Fock

Aqui, o que se interessa é encontrar formalmente um conjunto de spin-orbitais $\{\chi_a\}$ de modo que o único determinante formado a partir desses spin-orbitais – equação (4.35) – seja a melhor aproximação possível para o estado fundamental de um sistema com N elétrons descrito por um Hamiltoniano eletrônico \mathbf{H} .

Como foi dito, de acordo com o princípio variacional, os spin-orbitais “ótimos” são aqueles que minimizam a energia eletrônica $E_0 = \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle$. Sendo $|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N\rangle$, essa energia é um funcional dos spin-orbitais $\{\chi_a\}$. As equações de Hartree-Fock são obtidas minimizando $E_0[\{\chi_a\}]$ em relação aos spin-orbitais. A única restrição que se tem é que os spin-orbitais permaneçam ortonormalizados, ou seja,

$$\int d\mathbf{x}_1 \chi_a^*(1) \chi_b(1) = \langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}, \quad (4.39)$$

onde $\chi_a(1) = \chi_a(\mathbf{x}_1)$, e conseqüentemente,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0. \quad (4.40)$$

Considera-se, agora, o funcional $\mathcal{L}[\chi_a]$, que é definido como

$$\mathcal{L}[\chi_a] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}), \quad (4.41)$$

onde E_0 é o valor esperado da energia para o determinante $|\Psi_0\rangle$ descrito pela equação

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle). \quad (4.42)$$

Na equação (4.42),

$$h_{aa} = \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle, \quad (4.43)$$

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (4.44)$$

Os termos entre parênteses são definidos como,

$$\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle. \quad (4.45)$$

e

$$\langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle = \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle. \quad (4.46)$$

Também, $r_{1A} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|$ é a distância entre o elétron 1 e o núcleo A e $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ é a distância entre os elétrons 1 e 2.

Na equação (4.41), ε_{ba} constitui um conjunto de parâmetros denominados multiplicadores de Lagrange. Uma vez que \mathcal{L} é real, $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \langle \chi_b | \chi_a \rangle^*$, esses multiplicadores são elementos de uma matriz Hermitiana. Portanto,

$$\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^*. \quad (4.47)$$

De (4.41), minimizando \mathcal{L} , E_0 é também minimizada. Para isso, varia-se o spin-orbital uma quantidade arbitrária infinitesimal,

$$\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a. \quad (4.48)$$

Desta forma, o funcional \mathcal{L} terá uma variação $\delta\mathcal{L}$ dada por

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = & \sum_{a=1}^N (\langle \delta\chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | \hat{h} | \delta\chi_a \rangle) + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle \\ & + \langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \delta\chi_b \rangle \\ & - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_b \chi_a \rangle \\ & - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \delta\chi_a \rangle) - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} (\langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle), \end{aligned} \quad (4.49)$$

onde os termos de variação quadrática em $\delta\chi_{a(b)}$ foram desprezados. Aqui,

$$\begin{aligned} \langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_b \chi_a \rangle & = \left\langle \chi_a(1) \delta\chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle \\ & = \left\langle \delta\chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle = \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle. \end{aligned} \quad (4.50)$$

Desse modo,

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta\chi_b \chi_a | \chi_b \chi_a \rangle = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle, \quad (4.51)$$

notando que os índices a e b foram permutados na última igualdade. A partir do que foi feito na equação (4.49), pode-se ver que, no segundo somatório, o primeiro e o segundo termos, o terceiro e quarto termos, o quinto e sexto termos e os sétimo e oitavo termos são iguais. Com isso,

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = & \sum_{a=1}^N (\langle \delta\chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | \hat{h} | \delta\chi_a \rangle) + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle \\ & + \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_b \chi_a \rangle) \\ & - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} (\langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle). \end{aligned} \quad (4.52)$$

Uma vez que $\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^*$ e os operadores \hat{h} e $1/r_{12}$ são Hermitianos, tem-se

$$\langle \delta\chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle^* = \langle \chi_a | \hat{h} | \delta\chi_a \rangle, \quad (4.53)$$

$$\langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle^* = \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_a \chi_b \rangle, \quad (4.54)$$

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle^* = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_b \chi_a \rangle \quad (4.55)$$

e

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba}^* \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle^* = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle \quad (4.56)$$

Com os resultados anteriores, pode-se escrever a variação do funcional \mathcal{L} como

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = & \sum_{a=1}^N \langle \delta\chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \\ & - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \text{complexo conjugado}. \end{aligned} \quad (4.57)$$

Para que a equação (4.57) fique mais concisa, definem-se dois operadores, \hat{J}_b e \hat{K}_b , chamados operadores de *coulomb* e *troca*, respectivamente:

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1) \quad (4.58)$$

e

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_a(1). \quad (4.59)$$

Portanto,

$$\delta\mathcal{L} = \sum_{a=1}^N \langle \delta\chi_a(1) | \left\{ \left[\hat{h}(1) + \sum_{b=1}^N (\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)) \right] |\chi_a(1)\rangle - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} |\chi_b(1)\rangle \right\} + \text{complexo conjugado} \quad (4.60)$$

O objetivo aqui é minimizar \mathcal{L} , fazendo $\delta\mathcal{L} = 0$. Sendo a variação do spin-orbital $\delta\chi_a$ arbitrária, isso é equivalente a

$$\left\{ \hat{h}(1) + \sum_{b=1}^N [\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)] \right\} \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1). \quad (4.61)$$

Na equação acima, a quantidade entre chaves é chamada operador de Fock,

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{b=1}^N [\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)]. \quad (4.62)$$

Em termos deste operador, a equação (4.61) é escrita como

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} |\chi_b\rangle. \quad (4.63)$$

Utilizando transformações unitárias, pode-se simplificar a equação anterior de modo a colocá-la na forma de uma equação de autovalores. Um novo conjunto de spin-orbitais é idealizado,

$$\chi'_a = \sum_c \chi_c U_{ca}, \quad (4.64)$$

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

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}. \quad (4.65)$$

Seja uma matriz quadrada dada por

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{pmatrix}, \quad (4.66)$$

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

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}). \quad (4.67)$$

Usando a definição (4.64) e as regras ordinárias de multiplicação, obtém-se a matriz \mathbf{A}' que contém os spin-orbitais χ'_a ,

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' &= \mathbf{A}\mathbf{U} \\ &= \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \cdots & U_{NN} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \chi'_1(1) & \chi'_2(1) & \cdots & \chi'_N(1) \\ \chi'_1(2) & \chi'_2(2) & \cdots & \chi'_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi'_1(N) & \chi'_2(N) & \cdots & \chi'_N(N) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.68)$$

Uma vez que

$$\det(\mathbf{A}\mathbf{B}) = \det(\mathbf{A})\det(\mathbf{B}), \quad (4.69)$$

tem-se a relação do determinante dos spin-orbitais originais com os spin-orbitais transformados,

$$\det(\mathbf{A}') = \det(\mathbf{U})\det(\mathbf{A}). \quad (4.70)$$

Desse modo,

$$|\Psi'_0\rangle = \det(\mathbf{U})|\Psi_0\rangle \quad (4.71)$$

Devido ao fato de que

$$\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U} = \mathbf{1}, \quad (4.72)$$

tem-se

$$\det(\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U}) = \det(\mathbf{U}^\dagger)\det(\mathbf{U}) = (\det(\mathbf{U}))^*\det(\mathbf{U}) = |\det(\mathbf{U})|^2 = \det(\mathbf{1}) = 1. \quad (4.73)$$

Portanto, conclui-se que

$$\det(\mathbf{U}) = e^{i\phi}, \quad (4.74)$$

o que mostra que a função de onda Hartree-Fock transformada

$$|\Psi'_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}'), \quad (4.75)$$

difere apenas por um fator de fase $e^{i\phi}$ da original $|\Psi_0\rangle$.

Com isso, pode-se simplificar a equação (4.63) e colocá-la numa forma de equação de autovalores por um conjunto particular de spin-orbitais. A soma dos operadores de coulomb transformados é

$$\begin{aligned} \sum_a \hat{J}'_a(1) &= \sum_a \left\langle \chi'_a(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi'_a(2) \right\rangle \\ &= \sum_a \sum_c \sum_d U_{ca}^* U_{da} \left\langle \chi_c(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_d(2) \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.76)$$

No entanto,

$$\sum_a U_{ca}^* U_{da} = (\mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger)_{dc} = \delta_{dc}, \quad (4.77)$$

tal que,

$$\sum_a \hat{J}'_a(1) = \sum_c \left\langle \chi_c(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_c(2) \right\rangle = \sum_c \hat{J}_c(1). \quad (4.78)$$

A equação anterior mostra que a soma dos operadores de Coulomb é invariante para uma transformação unitária dos spin-orbitais. Com o mesmo procedimento, vê-se que os operadores de troca também o serão. Portanto, o operador de Fock será invariante sob a transformação unitária,

$$\hat{f}'(1) = \hat{f}(1). \quad (4.79)$$

Levando em consideração o efeito da transformação unitária nos multiplicadores de Lagrange ε_{ba} , pode-se obter uma matriz de operadores de Fock multiplicando a equação (4.63) à esquerda por $\langle \chi_c |$,

$$\langle \chi_c | \hat{f} | \chi_a \rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \chi_c | \chi_b \rangle = \varepsilon_{ca}. \quad (4.80)$$

Assim sendo,

$$\begin{aligned}
\varepsilon'_{ab} &= \langle \chi'_a | \hat{f}(1) | \chi'_b \rangle \\
&= \sum_c \sum_d U_{ca}^* U_{db} \langle \chi_c | \hat{f}(1) | \chi_d \rangle \\
&= \sum_c \sum_d (U^\dagger)_{ac} \varepsilon_{cd} U_{db},
\end{aligned} \tag{4.81}$$

ou, em forma matricial:

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \mathbf{U}^\dagger \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{U}. \tag{4.82}$$

A equação (4.47) implica que $\boldsymbol{\varepsilon}$ seja uma matriz Hermitiana. Dessa forma, é sempre possível encontrar uma transformação unitária que diagonaliza $\boldsymbol{\varepsilon}'$. Portanto, deve existir um conjunto de spin-orbitais $\{\chi'_a\}$ para os quais a matriz dos multiplicadores de Lagrange seja diagonal,

$$\hat{f}|\chi'_a\rangle = \varepsilon'_a|\chi'_a\rangle. \tag{4.83}$$

O conjunto único de spin-orbitais $\{\chi'_a\}$ obtido a partir de uma solução dessa equação de autovalores é chamado conjunto dos *spin-orbitais canônicos* e as energias são as *energias canônicas*. Suprimindo os apóstrofes, escreve-se

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle. \tag{4.84}$$

Pode-se obter uma expressão para as energias canônicas. Substituindo a expressão para o operador de Fock na equação acima, multiplicando à esquerda por $\chi_a^*(1)$, e realizando a integração, tem-se

$$\begin{aligned}
\varepsilon_a &= \langle \chi_a | \hat{h} + \sum_b (\hat{J}_b - \hat{K}_b) | \chi_a \rangle \\
&= \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_b (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle).
\end{aligned} \tag{4.85}$$

Obviamente, o somatório das energias ε_a de cada orbital é

$$\sum_a^N \varepsilon_a = \sum_a^N \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_a^N \sum_b^N (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \tag{4.86}$$

A equação (4.42) torna-se

$$E_0 = \sum_a^N \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle), \tag{4.87}$$

ou

$$E_0 = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle). \quad (4.88)$$

Portanto, vê-se que $E_0 \neq \sum_a^N \varepsilon_a$, ou seja, a energia total do estado $|\Psi_0\rangle$ não é apenas a soma das energias dos orbitais. Essas energias dos orbitais são autovalores do operador de Fock que leva em conta a energia de repulsão do elétron em questão e os outros demais.

A aplicabilidade do método Hartree-Fock é mais conveniente para sistemas com poucos elétrons e se torna inviável para sistemas com muitos elétrons. Uma maneira de contornar essa dificuldade consiste em expandir a parte espacial dos spin-orbitais moleculares, tomando por base um conjunto de funções conhecidas. Esse procedimento foi proposto primeiramente por Slater [21] e formalizado por Roothaan, o que conduz à equação de Hartree-Fock-Roothaan [22].

4.3.3 O Método Hartree-Fock Restrito

Um conjunto restrito de spin-orbitais possui a forma

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega), \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (4.89)$$

isto é, o mesmo orbital espacial é usado para funções de spin α e β , e o estado fundamental restrito – por simplicidade, o de camada fechada – é dado por:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\chi}_1 \cdots \psi_a\bar{\chi}_a \cdots \psi_{N/2}\bar{\chi}_{N/2}\rangle. \quad (4.90)$$

Com uma integração nas variáveis de spin, a equação de Hartree-Fock assume a forma

$$\hat{f}(1)\psi_j(1) = \varepsilon_j\psi_j(1), \quad (4.91)$$

onde o operador \hat{f} é

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_a^{N/2} [2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1)] \quad (4.92)$$

e os operadores \hat{J} e \hat{K} , em termos dos orbitais espaciais, são

$$\hat{J}_a(1) = \left\langle \psi_a(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_a(2) \right\rangle \quad (4.93)$$

e

$$\hat{K}_a(1)\psi_i(1) = \left\langle \psi_a(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_i(2) \right\rangle \psi_a(1). \quad (4.94)$$

Não é difícil mostrar que a energia eletrônica pode ser escrita na forma,

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} h_{aa} + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/s} (2\hat{J}_{ab} - \hat{K}_{ab}). \quad (4.95)$$

Como foi dito no final da subseção anterior, para tornar mais aplicável o método Hartree-Fock, deve-se expandir os orbitais espaciais sob uma base de funções conhecidas. Seja um conjunto de K funções de base $\{\phi_\mu(\mathbf{r}) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$. A expansão linear de um orbital molecular desconhecido numa base $\{\phi_\mu\}$ é

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu, \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (4.96)$$

Se a base utilizada para a expansão for completa, a expansão será exata. Na prática, o conjunto é finito por razões computacionais.

É evidente que as energias E_0 são funções dos coeficientes $C_{\mu i}$. A partir da equação (4.96), o problema do cálculo dos orbitais moleculares Hartree-Fock consiste em obter o melhor conjunto de coeficientes $C_{\mu i}$. Substituindo (4.96) na equação (4.91), multiplicando por ϕ_μ^* e integrando, tem-se uma equação integro-diferencial matricial

$$\sum_\nu C_{\nu i} \langle \phi_\mu(1) | \hat{f}(1) | \phi_\nu(1) \rangle = \varepsilon_i \sum_\nu C_{\nu i} \langle \phi_\mu(1) | \phi_\nu(1) \rangle. \quad (4.97)$$

Define-se, então, uma matriz $K \times K$ Hermitiana chamada *matriz de superposição*,

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) | \phi_\nu(1) \rangle, \quad (4.98)$$

e uma outra matriz $K \times K$ Hermitiana chamada de *matriz de Fock*,

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) | \hat{f}(1) | \phi_\nu(1) \rangle. \quad (4.99)$$

Com essas matrizes definidas, pode-se escrever uma equação de Hartree-Fock na forma

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu} C_{\nu i}. \quad (4.100)$$

As equações (4.100) são conhecidas como *equações de Hartree-Fock Roothaan* e, de uma forma mais compacta, são escritas como

$$\mathbf{FC} = \mathbf{S}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (4.101)$$

onde \mathbf{C} é a matriz $K \times K$ dos coeficientes $C_{\mu\nu}$,

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \vdots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad (4.102)$$

e $\boldsymbol{\varepsilon}$ é a matriz diagonal contendo as energias de cada orbital ε_i ,

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & \mathbf{0} \\ & \varepsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ \mathbf{0} & & & \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad (4.103)$$

Uma vez que a matriz \mathbf{F} depende da matriz \mathbf{C} , o problema deve ser igualmente resolvido de modo iterativo. Quanto a \mathbf{S} , uma vez que as funções-base não são ortonormais, ela não é diagonal. Para torná-la diagonal, faz-se uma transformação linear sobre o conjunto de funções-base,

$$\phi'_\mu = \sum_{\nu} X_{\nu\mu} \phi_\nu, \quad \mu = 1, 2, \dots, K, \quad (4.104)$$

de tal forma que as equações (4.100) se tornam uma equação de autovalor matricial,

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (4.105)$$

onde

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1}, \quad (4.106)$$

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X} \quad (4.107)$$

e

$$\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'. \quad (4.108)$$

A seguir, tem-se um resumo dos passos necessários para resolver as equações de Roothaan:

1. Especificar a molécula – número de elétrons, posição e carga dos núcleos.
2. Diagonalizar a matriz \mathbf{S} e obter a matriz de transformação \mathbf{X} .
3. Escolher uma matriz inicial \mathbf{C} .
4. Determinar \mathbf{F} .
5. Determinar $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$.
6. Diagonalizar \mathbf{F}' para obter \mathbf{C}' e ε .
7. Calcular $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$.
8. Parar o cálculo se ele tiver alcançado um critério de convergência, caso contrário, voltar ao passo 4.

4.4 O Método Interação de Configurações

4.4.1 A Configuração das Funções de Estado

Na seção 4.3, foi visto que, usar um conjunto de base de K funções espaciais $\{\phi_\mu\}$ leva a um conjunto de $2K$ spin-orbitais. Se o sistema em questão possuir N elétrons, isso conduz a um conjunto de N spin-orbitais $\{\chi_a\}$ ocupados e a um conjunto complementar dos $2K - N$ spin-orbitais não ocupados ou virtuais $\{\chi_r\}$. Ordenando energeticamente os spin-orbitais e tomando os N com energia mais baixa – a serem ocupadas pelos N elétrons –, forma-se a função de onda Ψ_0 Hartree-Fock. No entanto, permanecem $2K - N$ spin-orbitais virtuais. Claramente, muitos determinantes de Slater podem ser formados a partir dos $2K$ spin-orbitais; Ψ_0 sendo apenas um deles.

Com a função de onda determinantal Ψ_0 como uma referência conveniente, pode-se classificar todos os outros determinantes de acordo com os elétrons que foram promovidos de orbitais ocupados para orbitais virtuais. Sabe-se que a função de onda mais simples antissimétrica, que descreve o estado fundamental de um sistema de N elétrons, é um determinante de Slater, dado pela equação (4.35),

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N\rangle. \quad (4.109)$$

Quando apenas um elétron é promovido para um orbital virtual – Figura 4 –, tem-se uma excitação simples. O determinante de Slater que descreve esse estado excitado é

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_r\chi_b \cdots \chi_N\rangle. \tag{4.110}$$

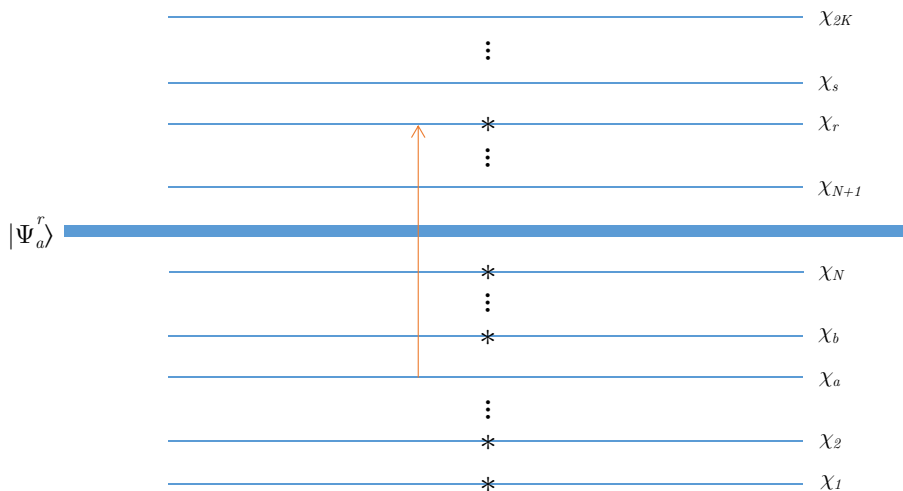


Figura 4 – Estado Hartree-Fock com uma excitação simples.

Agora, se dois elétrons são promovidos para dois orbitais virtuais – Figura 5 –, tem-se uma excitação dupla. O determinante de Slater que descreve esse estado duplamente excitado é

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_r\chi_s \cdots \chi_N\rangle. \tag{4.111}$$

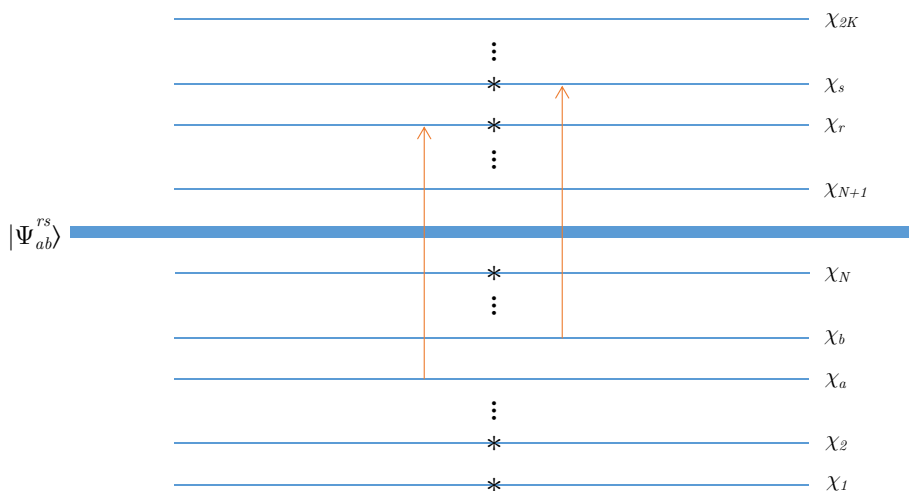


Figura 5 – Estado Hartree-Fock com excitação dupla.

Com um procedimento semelhante, pode-se formar outros determinantes com excitações múltiplas. Cada um dos determinantes, ou uma combinação linear deles, construído de forma a ter a simetria eletrônica correta, é chamado **função de estado configuracional** (CSF's – *Configuration State Function*). Mais do que isso, pode-se mostrar que um CFS é uma autofunção de todos os operadores que comutam com o Hamiltoniano \mathbf{H} . Essas CSFs excitadas podem ser usadas para aproximar as funções de onda de estado excitado ou como uma base ortonormal para uma combinação linear com Ψ_0 , para melhorar variacionalmente a representação da função de onda do estado fundamental ou de qualquer outro estado. Evidentemente, tal abordagem introduz a correlação eletrônica faltante no método Hartree-Fock.

4.4.2 A Interação de Configurações

Uma função de onda atômica ou molecular exata pode ser escrita como uma combinação linear de determinantes de Slater de N elétrons:

$$|\Phi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (4.112)$$

onde os c 's são coeficientes de expansão. A soma nos limites ($a < b \dots a < b < c \dots$) garante a contabilidade de todos os spin-orbitais apenas uma vez no somatório. Um método *ab initio* no qual a função de onda é expressa na forma da equação (4.112), é chamado **interação de configuração** (CI – *configuration interaction*).

Com a função descrita por (4.112), obtém-se uma energia BO não relativística exata do estado fundamental denotada por \mathcal{E}_0 . A diferença entre essa energia e a energia Hartree-Fock E_0 é chamada energia de correlação, uma vez que a interação de configuração contabiliza os efeitos de correlação eletrônica negligenciados no método Hartree-Fock,

$$E_{\text{corr}} = \mathcal{E}_0 - E_0. \quad (4.113)$$

Obviamente, é computacionalmente impossível lidar com um conjunto infinito de determinantes de Slater de N elétrons com cada um contendo um conjunto infinito de spin-orbitais. Também, o cálculo se torna inviável com um número demasiadamente grande de determinantes, uma vez que se exige um grande custo computacional tanto de tempo quanto de memória de armazenamento. No entanto, pode-se eliminar vários determinantes da equação (4.112) com base na simetria do problema tratado, de tal forma a aliviar os custos computacionais exigidos no cálculo.

Se todos as CSFs da simetria apropriada forem usadas para um determinado conjunto de bases finitas, o cálculo é classificado como CI total (*full CI*). Para uma determinada base, o CI total é o melhor cálculo CI que se consegue fazer. À medida que o

número de spin-orbitais utilizados no cálculo Hartree-Fock cresce, a energia de correlação estabelecida será cada vez mais próxima da energia de correlação exata, como mostrado na Figura 6.

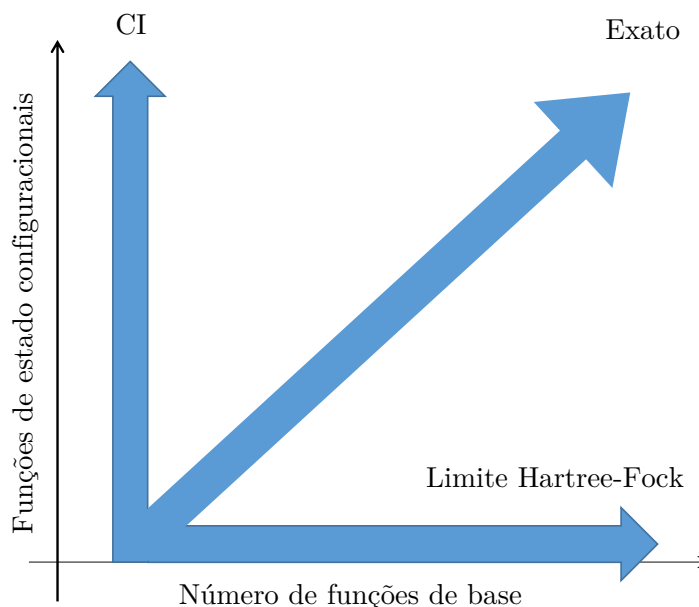


Figura 6 – Relação da energia exata de um sistema com o número de funções de base e funções de estados configuracionais.

Mesmo para cálculos moleculares que levam em conta um número pequeno N de elétrons e um número relativamente pequeno K de funções de base, conseqüentemente um número de $2K$ spin-orbitais, o número total de determinantes, pode ser extremamente grande. Com N elétrons e $2K$ funções básicas, o número total de determinantes é dado por

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!} \quad (4.114)$$

Vê-se, portanto, que na prática a equação (4.112) deve ser quase sempre truncada. No entanto, embora o cálculo seja limitado a um conjunto finito de spin-orbitais e a uma fração de todos os determinantes possíveis, o CI é um método bastante usado para calcular funções de ondas moleculares precisas e superfícies de energia potencial. Mesmo com um pequeno número de CSF's, o método CI pode corrigir deficiências que resultam do uso de apenas orbitais duplamente ocupados no método Hartree-Fock restrito, como as energias corretas para curtas e grandes distâncias interatômicas.

4.4.3 Os Cálculos CI

O cálculo CI é feito aplicando o método variacional à função de onda (4.112). Com isso, obtém-se

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC}, \quad (4.115)$$

onde \mathbf{H} é o Hamiltoniano escrito na base dos determinantes de Slater $\{\Phi_i\}$, cujos elementos são

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | \mathbf{H} | \Phi_j \rangle \quad (4.116)$$

e \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes. A equação (4.115) é resolvida diagonalizando-a com métodos convencionais. Se forem consideradas apenas excitações duplas, tem-se o método conhecido como CID (CI com excitações duplas). Já, se for consideradas excitações simples e duplas, tem-se o método conhecido como CISD (CI com excitações simples e duplas). Caso excitações triplas e quádruplas forem adicionadas, teremos o CISDTQ.

Uma deficiência grave que afeta os cálculos CI obtidos com uma função de onda truncada é a falta de consistência de tamanho (*size-consistency*). Um método é considerado consistente com o tamanho se a energia do sistema eletrônico é proporcional ao número de elétrons. Em particular, a energia de uma molécula AB calculada quando os subsistemas A e B estão infinitamente afastados deve ser igual à soma das energias de A e B calculadas separadamente usando o mesmo método.

Existem variações do método CI, além de outros métodos que envolve correlação, que não serão aqui citados. Como no presente trabalho serão abordadas somente moléculas pequenas e os métodos de estrutura eletrônicas descritos neste capítulo serão úteis apenas na obtenção das densidades eletrônicas, conclui-se que o CISD é suficiente para o presente propósito.

5 Teorias de Átomos em Moléculas (AIM – *atoms in molecules*)

Na seção 3.3, foi mostrado como correções não adiabáticas podem ser levadas em conta se as massas nucleares na equação molecular forem substituídas por massas de caroços, estas definidas como a massa nuclear mais a massa da fração de elétrons que participa do processo rovibracional molecular. Para determinar corretamente essas frações de massa eletrônica, é aqui proposto o uso da teoria de átomos em moléculas (*atoms in molecules* – AIM).

A ideia de átomos em moléculas é presente em muitos trabalhos em que se pretende descrever as propriedades moleculares em termos de partes associadas a “átomos”. Até hoje, no entanto, não há uma maneira única para determinar os AIM de uma molécula e muitas abordagens diferentes foram desenvolvidas, às vezes dando resultados bastante divergentes. Dentro do grande conjunto de diferentes definições dos AIM, temos dois grupos principais de métodos. O primeiro descreve densidades de AIM com base nas funções de onda. A mais famosa entre estas abordagens é, sem dúvida, a de Mulliken [23–26], onde um operador de projeção é usado para obter densidades atômicas. Um fato que torna essa abordagem desinteressante é sua grande dependência de bases. O outro grupo se fundamenta na topologia das distribuições eletrônicas, onde o mais conhecido é o método de Bader [27, 28], em que se definem átomos topológicos que possuem formas não esféricas e densidades descontínuas e excludentes, não apropriado para o que se pretende neste trabalho.

Tendo em vista a sua importância fundamental para a pesquisa desta tese, será descrito neste capítulo a teoria de átomos em moléculas de Hirshfeld [29], mais duas outras que se baseiam nesta, desenvolvidas por Bultinck *et al.* [30], Lillestolen e Wheatley [31]. Essas teorias definem AIM quase esféricos cujas densidades se superpõem, o que, a priori, parecem ser mais interessantes.

5.1 A Abordagem de Hirshfeld

Hirshfeld, em 1977, baseando-se em estudos de cristalografia de raios-X, propôs um método, também conhecido como *stockholder*, que consegue separar uma densidade eletrônica molecular em densidades “atômicas” [29]. O particionamento da densidade eletrônica molecular é guiado por uma densidade *promolecular*. Mais precisamente, uma vez que uma geometria molecular é especificada, uma densidade promolecular $\rho_{\text{mol}}^0(\mathbf{r})$ é

composta simplesmente pela soma das densidades de cada átomo A – denotada por $\rho_A^0(\mathbf{r})$ – isolado,

$$\rho_{\text{mol}}^0 = \sum_A \rho_A^0(\mathbf{r}), \quad (5.1)$$

onde as densidades $\rho_A^0(\mathbf{r})$ são adequadamente posicionadas nos mesmos pontos dos núcleos que compõem a molécula.

Para cada átomo, define-se uma função *peso*,

$$w_A(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A^0(\mathbf{r})}{\rho_{\text{mol}}^0(\mathbf{r})}, \quad (5.2)$$

tal que a densidade eletrônica de cada AIM é

$$\rho_A(\mathbf{r}) = w_A \rho_{\text{mol}}(\mathbf{r}), \quad (5.3)$$

onde ρ_{mol} é a densidade real da molécula. A equação (5.3) define os AIM de Hirshfeld. Na Figura 7, são mostradas as densidades sobre o eixo de ligação da molécula de H_2 na posição de equilíbrio, de dois átomos H isolados nas mesmas posições dos núcleos moleculares e dos AIM.

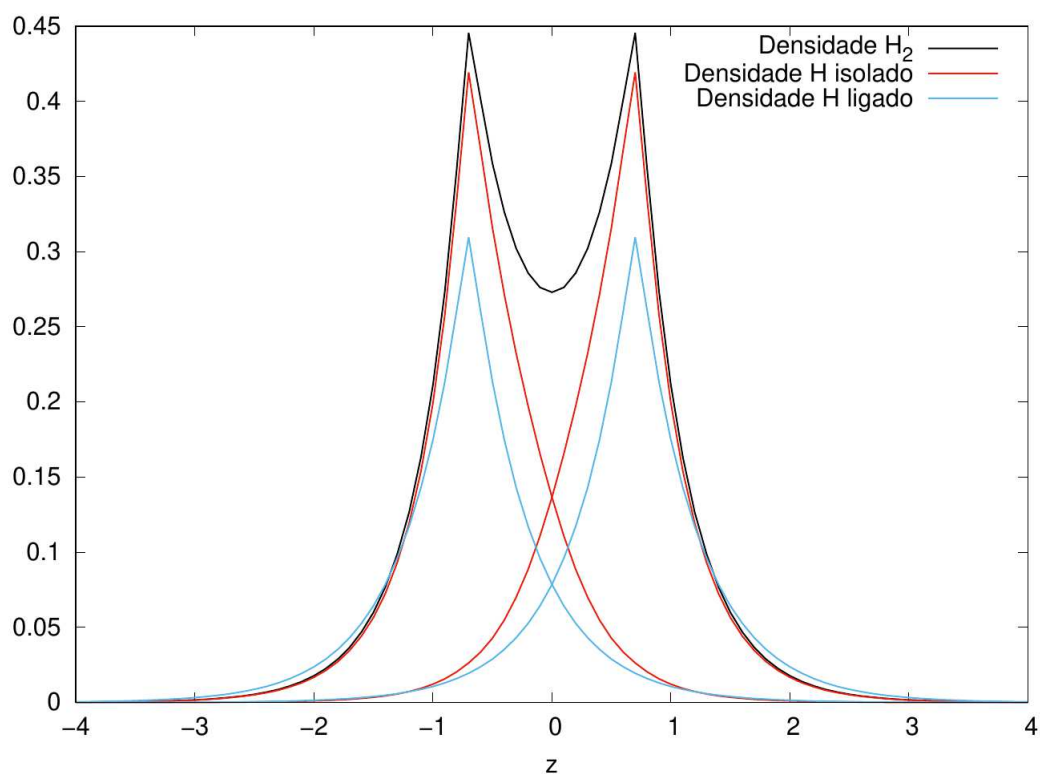


Figura 7 – Densidades da molécula de H_2 , dos átomos de H isolados e dos átomos ligados (AIM).

Com essas definições, a soma das densidades eletrônicas dos AIM resultará exatamente na densidade eletrônica da molécula,

$$\begin{aligned}
 \rho_{\text{mol}}(\mathbf{r}) &= \sum_A \rho_A(\mathbf{r}) \\
 &= w_A \rho_{\text{mol}}(\mathbf{r}) + w_B \rho_{\text{mol}}(\mathbf{r}) \\
 &= (w_A + w_B) \rho_{\text{mol}}(\mathbf{r}) \\
 &= \left[\frac{\rho_A^0(\mathbf{r})}{\rho_A^0(\mathbf{r}) + \rho_B^0(\mathbf{r})} + \frac{\rho_B^0(\mathbf{r})}{\rho_A^0(\mathbf{r}) + \rho_B^0(\mathbf{r})} \right] \rho_{\text{mol}}(\mathbf{r}) \\
 &= \rho_{\text{mol}}(\mathbf{r}).
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

O método de Hirshfeld é bastante simples mas sua aplicação está restrita a configurações simétricas de moléculas homonucleares. Para moléculas heteronucleares, especialmente as fortemente iônicas, o método fornece cargas atômicas muito pequenas, diferentemente de outros métodos e do que se espera qualitativamente. Quem primeiramente observou esse comportamento foram Davidson e Chakravorty [32]. Ayers *et al.* [32–34] argumentaram que, devido ao fato da função peso w ser construída usando densidades de átomos isolados, esta faz com que os AIM obtidos da densidade molecular seja tão semelhante quanto possível a uma densidade de átomo isolado. Sendo assim, não é difícil de se convencer que as propriedades atômicas do AIM também deveriam ser tão semelhantes quanto possível às do átomo isolado. Uma dessas propriedades, por exemplo, é a carga atômica

$$q_A^0 = \int \rho_A^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z_A, \tag{5.5}$$

onde Z_A é o número atômico. Assumindo a premissa da igualdade entre as propriedades do AIM e do átomo isolado, a diferença entre as cargas atômicas do átomo isolado e do AIM,

$$q_A^0 - q_A = \left[\int \rho_A^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z_A \right] - \left[\int \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z_A \right] = \int [\rho_A^0(\mathbf{r}) - \rho_A(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \tag{5.6}$$

deveria ser sempre zero. No entanto, isso **não** ocorre para íons e moléculas heteronucleares.

Outro defeito do método é que os AIM dependem fortemente de como é definida a promolécula, isto é, quais são os átomos isolados que irão compô-la. A molécula de LiF possui um forte caráter iônico. Esse sistema servirá para ilustrar a grande dependência das cargas do AIM em relação à densidade da promolécula. Com uma densidade promolecular construída com a combinação das densidades de átomos neutros de Li (ρ_{Li}^0) e F (ρ_{F}^0), as cargas dos AIM calculadas têm um valor absoluto de 0.57, em unidades de carga do elétron. No entanto, é quimicamente razoável considerar a promolécula formada pelas densidade dos íons Li^+ ($\rho_{\text{Li}^+}^0$) e F^- ($\rho_{\text{F}^-}^0$). Daí, espera-se que as mesmas cargas obtidas com a promolécula definida com densidades neutras sejam iguais às obtidas com densidades

iônicas. Porém, as cargas calculadas no último caso possuem um valor absoluto de 0.98. Usando uma combinação “quimicamente irracional” para a promolécula, Li^- ($\rho_{\text{Li}^-}^0$) e F^+ ($\rho_{\text{F}^+}^0$), outras cargas são obtidas: valor absoluto de 0.30. Obviamente, essa sensibilidade dos resultados com relação à escolha da promolécula é absolutamente indesejável.

Para Nalewajski e Parr, uma definição ideal de AIM deveria preservar o máximo de informação possível presente nos átomos isolados que compõem a molécula [35]. Em teoria da informação, a entropia é interpretada como uma forma de se quantificar o grau médio de incerteza das fontes de informação [36]. Nesse sentido, pode-se dizer que quanto maior é a incerteza de um evento aleatório, maior será a informação que se poderá obter em sua ocorrência. Dessa forma, quando se tem uma variação de entropia em um determinado processo, é possível determinar a variação de informação, por exemplo, em uma reação química.

Um outro problema relacionado ao método de Hirshfeld é a dificuldade de conectá-lo à teoria de entropia da informação. Este ponto foi o assunto do artigo de Parr *et al.* [37]. Nele, foi mostrado como a função peso que é usada para obter o AIM de Hirshfeld se relaciona à entropia da informação com o intuito de minimizar a perda de informação dada por

$$I = \int \rho_A(\mathbf{r}) \ln \left[\frac{\rho_A(\mathbf{r})}{\rho_A^0(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r} + \int \rho_B(\mathbf{r}) \ln \left[\frac{\rho_B(\mathbf{r})}{\rho_B^0(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r}, \quad (5.7)$$

durante a formação da molécula [35, 37–40],

Como mencionado por Parr *et al.*, há um requisito muito básico nesta conexão da teoria da informação à teoria de AIM. A entropia da informação, como expressada por meio da medida de Kullback-Liebler [41], requer explicitamente que, para cada átomo,

$$N_A = \int \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \rho_A^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_A^0, \quad (5.8)$$

ou seja, o AIM precisa ter a mesma população eletrônica que o átomo isolado que compõe a promolécula. A falha em atender a essa condição dificulta um pouco a conexão exata entre a abordagem de Hirshfeld e a teoria da informação. Ao escolher como densidade promolecular a superposição de átomos neutros, a exigência descrita pela equação (5.8) não é cumprida, embora a diferença não seja exageradamente grande. Porém, mesmo sendo pequena, essa diferença tem um impacto importante nos resultados finais.

Todos esses defeitos do método de Hirshfeld desmotiva a sua aplicação em sistemas heteronucleares e carregados. Bultinck *et al.* [30] propuseram um procedimento que corrige todas as falhas expostas anteriormente e será discutido a seguir.

5.2 O Método Hirshfeld Iterativo (Hirshfeld-I)

Na seção anterior, foi apresentado o método proposto por Hirshfeld para determinar AIM e também os problemas da teoria. As soluções desses problemas foram propostas por Parr *et al.* [37] e agora serão discutidas aqui. A chave para contornar a dificuldade de conexão do método de Hirshfeld à teoria de informação se baseia na *função forma* [42]

$$\sigma_A(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A(\mathbf{r})}{N_A}, \quad (5.9)$$

definida para o átomo A . Para $\sigma_A^0(\mathbf{r})$, ou seja, para a função forma relativa ao átomo isolado A , tem-se uma expressão análoga à equação anterior. Em várias ocasiões, foi mostrado que essa função forma tem a mesma informação que a densidade eletrônica e pode ser usada em um procedimento auto-consistente variacional que corrigirá os defeitos da teoria de Hirshfeld [43–47].

A ideia de Parr *et al.* consiste em usar as funções forma para reescrever a equação da perda de informação (5.7). Sendo assim,

$$\begin{aligned} I = & N_A \int \sigma_A(\mathbf{r}) \ln \left[\frac{\sigma_A(\mathbf{r})}{\sigma_A^0(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r} + N_B \int \sigma_B(\mathbf{r}) \ln \left[\frac{\sigma_B(\mathbf{r})}{\sigma_B^0(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r} \\ & + N_A \ln \left(\frac{N_A}{N_A^0} \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{N_B^0} \right). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Pode-se notar que na equação (5.10) há dois termos a mais do que a equação (5.7). Em 2006, Ayers [48] examinou esses termos extras, chamados de *entropia de mistura*. Conceitualmente, a formação de uma molécula se dá a partir de um conjunto de átomos isolados com populações eletrônicas específicas, os quais gradualmente trocam elétrons entre si. Logo, em casos onde a molécula é, por exemplo, heteronuclear, a população eletrônica de cada átomo isolado será diferente da população eletrônica de cada AIM correspondente. Na esteira deste raciocínio vê-se que, como o método de Hirshfeld depende fortemente da promolécula escolhida, obtém-se um termo de entropia de mistura para cada definição promolecular.

Para o cálculo das propriedades do AIM, a situação que se interessa é aquela onde a transferência de carga líquida entre os átomos não ocorre mais e, conseqüentemente, a fragilidade do método de Hirshfeld descrita pela equação (5.6) é superada. Portanto, é necessário construir densidades promoleculares cujas densidades de átomos isolados que as compõem tenham a mesma população eletrônica que as densidades dos AIM – exigência descrita pela equação (5.8). Desta forma, a entropia de mistura será nula,

$$\begin{aligned}
 I &= N_A \int \sigma_A(\mathbf{r}) \ln \left[1 \frac{\sigma_A(\mathbf{r})}{\sigma_A^0(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r} + N_B \int \sigma_B(\mathbf{r}) \ln \left[1 \frac{\sigma_B(\mathbf{r})}{\sigma_B^0(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r} \\
 &\quad + N_A \ln \left(\frac{N_A}{N_A^0} \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{N_B^0} \right), \\
 &= N_A \int \sigma_A(\mathbf{r}) \ln \left[\frac{N_A \sigma_A(\mathbf{r})}{N_A^0 \sigma_A^0(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r} + N_B \int \sigma_B(\mathbf{r}) \ln \left[\frac{N_B \sigma_B(\mathbf{r})}{N_B^0 \sigma_B^0(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r} \\
 &\quad + N_A \ln(1) + N_B \ln(1), \\
 &= \int \rho_A(\mathbf{r}) \ln \left[\frac{\rho_A(\mathbf{r})}{\rho_A^0(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r} + \int \rho_B(\mathbf{r}) \ln \left[\frac{\rho_B(\mathbf{r})}{\rho_B^0(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r},
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

e se obtêm a equação (5.7). Portanto, a perda de informação estará relacionada apenas à deformação das densidades atômicas e, conseqüentemente, minimizada.

Bultinck *et al.*, em um trabalho publicado em 2007 [30], desenvolveram um método baseado no esquema de Hirshfeld, mas que elimina o caráter arbitrário da promolécula e, ao mesmo tempo, resolve todos os problemas discutidos anteriormente. Para tal, propuseram um modo de determinar a densidade promolecular a partir da densidade molecular original em vez de impô-la – a densidade promolecular – desde o início.

O algoritmo é composto essencialmente por um esquema de refinamento iterativo para a promolécula. A partir de uma escolha livre da promolécula, com um de seus átomos tendo uma população $N_A^0 = \int \rho_A^0 dv$, calcula-se a densidade do AIM pelo método de Hirshfeld, que agora tem população N_A^1 . Esta população, se a molécula for heteronuclear, difere da população dos átomos isolados que constituíam a promolécula, pois, geralmente, é fracionária. Em seguida, constrói-se uma densidade de átomo isolado cuja população seja N_A^1 e a utiliza para determinar uma nova densidade promolecular.

A densidade de átomo isolado com população N_A^1 é construída com base nas funções de Fukui [49]. Usando as notações $\text{lint}(x)$ para expressar a parte inteira de x , $\text{uint}(x)$ como o maior número inteiro mais próximo ou $\text{uint}(x) = \text{lint}(x) + 1$ e descrevendo explicitamente a população nas densidades atômicas, tem-se

$$\begin{aligned}
 \rho_A^{N_A}(\mathbf{r}) &= \rho_A^{\text{lint}(N_A)}(\mathbf{r}) + f_A^{\text{lint}(N_A),+}(\mathbf{r})[N_A - \text{lint}(N_A)] \\
 &= \rho_A^{\text{lint}(N_A)}(\mathbf{r}) + [\rho_A^{\text{lint}(N_A)-1}(\mathbf{r}) - \rho_A^{\text{lint}(N_A)}(\mathbf{r})][N_A - \text{lint}(N_A)] \\
 &= \rho_A^{\text{lint}(N_A)}(\mathbf{r})[\text{uint}(N_A) - N_A] - \rho_A^{\text{uint}(N_A)}(\mathbf{r})[N_A - \text{lint}(N_A)].
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

Logo, a função peso para o átomo A na i -ésima iteração, para uma molécula com M átomos, é dada por

$$w_A^i(N_A^{i-1}, \mathbf{r}) = \frac{\rho_A^{i-1}(N_A^{i-1}, \mathbf{r})}{\sum_A^M \rho_A^{i-1}(N_A^{i-1}, \mathbf{r})}. \tag{5.13}$$

Pode-se definir Δ_A^i como sendo o valor absoluto da diferença entre as populações de um AIM depois da i -ésima iteração (N_A^i) e do átomo isolado (N_A^{i-1}),

$$\Delta_A^i = |(N_A^i - N_A^{i-1})|. \quad (5.14)$$

A convergência é alcançada quando $\Delta_A^{conv} = 0$. Em outras palavras, busca-se o conjunto $\{N_A^{conv}\}$ para o qual o termo de entropia de mistura é zero.

5.3 O Método *Iterated Stockholder Atoms* (ISA)

Em um artigo publicado no ano de 2008, Lillestolen e Wheatley [31] abordaram a autoconsistência que foi implementada por Bultinck *et al.* de maneira diferente, introduzindo um esquema que foi denominado *Iterated Stockholder Atoms* (ISA). Eles levam em conta que cada ponto \mathbf{r} no espaço está na superfície de uma esfera de raio $\mathbf{r} - \mathbf{R}_A$ a partir de um determinado núcleo A posicionado em \mathbf{R}_A . O operador peso para o átomo A é então dada por,

$$\hat{w}_A^{ISA}(\mathbf{r}) = \frac{\langle \rho_A^{0,ISA}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle}{\rho_{mol}^{0,ISA}(\mathbf{r})}. \quad (5.15)$$

Ao se considerar uma esfera de raio d , a densidade média sobre essa superfície para o átomo promolecular A é denotado por $\langle \rho_A^{0,ISA}(d) \rangle$ e a média correspondente para o AIM A é denotada por $\langle \rho_A^{ISA}(d) \rangle$. Da mesma forma, a densidade do denominador $\rho_A^{0,ISA}(\mathbf{r})$ se dá por,

$$\rho_{mol}^{0,ISA}(\mathbf{r}) = \sum_{B=1}^M \langle \rho_B^{0,ISA}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|) \rangle. \quad (5.16)$$

O ponto em análise com coordenada \mathbf{r} está sempre na superfície de uma esfera de raio $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|$ em torno de cada átomo cujo núcleo está posicionado \mathbf{R}_B . Na abordagem ISA, a densidade promolecular total neste ponto é então considerada como sendo a soma das médias da densidade em cada uma dessas superfícies.

No início da primeira iteração, o operador peso para cada átomo pode ser escolhido aleatoriamente para todos os valores de d . Em vez de usar a população eletrônica total dos AIM para levar adiante o esquema autoconsistente, usa-se a média das densidades de cada AIM nas superfícies das esferas, obtida com a equação (5.16) para construir a promolécula do passo seguinte. Daí, o AIM é obtido usando a equação (5.3) e o processo é repetido até obter a convergência que se queira. Desta forma, $\rho_{mol}^{0,ISA}(\mathbf{r})$ pode ser considerada uma densidade promolecular baseada em uma superposição de densidades atômicas derivadas diretamente da densidade molecular.

6 Correções Não-Adiabáticas em Moléculas Leves

Massas efetivas vibracional e rotacional, que englobam frações de elétrons, podem ser utilizadas para levar em conta efeitos não-adiabáticos. Porém, um método que determina o valor dessas frações ainda não está consolidado na literatura. Várias receitas com esse intuito são discutidas nos últimos anos, no entanto muitas delas são impraticáveis para sistemas grandes e não possuem um caráter universal, ou seja, aplicável para quaisquer sistemas.

Neste capítulo, um método que determina massas de caroço eletrônico é proposto para massas vibracionais. Portanto, todos os casos aqui apresentados são para $J=0$.

6.1 As Massas de Caroço e Valência

No Capítulo 3, foi visto como Mohallem *et al.* [15] relacionaram as ideias de Bunker e Moss [10], que consistem numa dedução de um Hamiltoniano efetivo não-adiabático,

$$H = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_v(R)} + \frac{J(J+1)}{2\mu_r(R)R^2} + W(R), \quad (6.1)$$

e as ideias de Kutzelnigg [2] a um modelo que separa movimentos de caroços – como já dito, composto por um núcleo atômico mais uma fração da nuvem eletrônica – e elétrons de valência. Na equação (6.1), $\mu_v(R)$ e $\mu_r(R)$ são as massas reduzidas vibracional e rotacional dependentes de R , $W(R)$ é o potencial consistindo de três partes: o potencial Born-Oppenheimer, $W_0(R)$, a correção adiabática, $W_A(R)$ e uma correção não-adiabática $W_{NA}(R)$,

$$W(R) = W_0(R) + W_A(R) + W_{NA}(R). \quad (6.2)$$

Daí, é possível deduzir a equação nuclear para $J = 0$ que leva em conta massas de caroço, equação (3.36), mostrada na seção 3.3:

$$\left[-\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}(R)} + V'_k(R) - E \right] \chi_k = 0, \quad (6.3)$$

onde a massa reduzida de caroço $\mu'_{AB}(R)$ é obtida usando a equação (3.37),

$$m'_A(R) = m_A + n_A(R), \quad (6.4a)$$

$$m'_B(R) = m_B + n_B(R), \quad (6.4b)$$

onde $m_{A(B)}$ corresponde à massa nuclear do átomo $A(B)$ e $n_{A(B)}$ corresponde a fração de elétrons que se movimenta junto com o núcleo $A(B)$ durante o processo de vibração. Ao se determinar corretamente os valores de $n_{A(B)}$, será possível calcular adequadamente os efeitos não-adiabáticos de interesse.

Populações diagonais de Mulliken foram utilizadas por Diniz *et al.* na obtenção das frações de elétrons para H_2^+ , H_2 [18], H_3^+ [50] e isotópologos. No entanto, essas populações dependem fortemente de base e, neste caso, a melhor base que se possa utilizar para minimizar a energia no cálculo variacional pode não conduzir às melhores massas de caroço. A aplicação ao LiH foi possível extraíndo essas massas dos coeficientes de estruturas de ligação de valência adequadamente escolhidas [19]. Entretanto, essas aplicações carecem de uma abordagem comum. Por exemplo, os métodos para as massas obtidas do ansätze VB (*valence bond*) que funcionaram para a molécula de LiH não são consistentes com o sistema H_2 , o que significa que a base para essas aplicações bem sucedidas ainda não tem caráter geral.

Parece obrigatório que um método universal não deve ser baseado em funções de onda, mas em densidades moleculares. Para isso, utiliza-se aqui a teoria de AIM *stockholder*. Sendo assim, o problema se concentra em como distinguir a parte que se movimenta no AIM – que será chamada de caroço – e a parte que não se movimenta – que será chamada de valência – com o núcleo durante o processo de vibração molecular. Uma sugestão para esse problema vem de sistemas homonucleares como H_2 , por exemplo. Na Figura 8, há um esquema das densidades dos AIM da molécula de H_2 .

A Figura 8 sugere um raciocínio interessante. Vê-se que há uma superposição das densidades dos AIM. Logo, de imediato, pode-se pensar que as frações de elétrons que penetram a região do AIM vizinho seriam aquelas que não acompanharia o núcleo durante o processo de vibração molecular. O restante da densidade eletrônica seria aquilo que denominou-se caroços eletrônicos. No entanto, esse procedimento simples não funciona nos casos heteronucleares. A explicação para essa falha pode estar relacionada à quebra de simetria dos sistemas compostos por átomos distintos.

A fim de superar este problema, e dando também suporte físico ao procedimento para moléculas homonucleares, foi elaborado uma abordagem geral para obter as densidades efetivas dos caroços de cada AIM. Para isso, primeiro constrói-se *potenciais efetivos* de um elétron que levam em conta efeitos de blindagem eletrostática para cada átomo tomando por base a densidade molecular. A partir de cada centro atômico ($r = 0$), para o átomo A ,

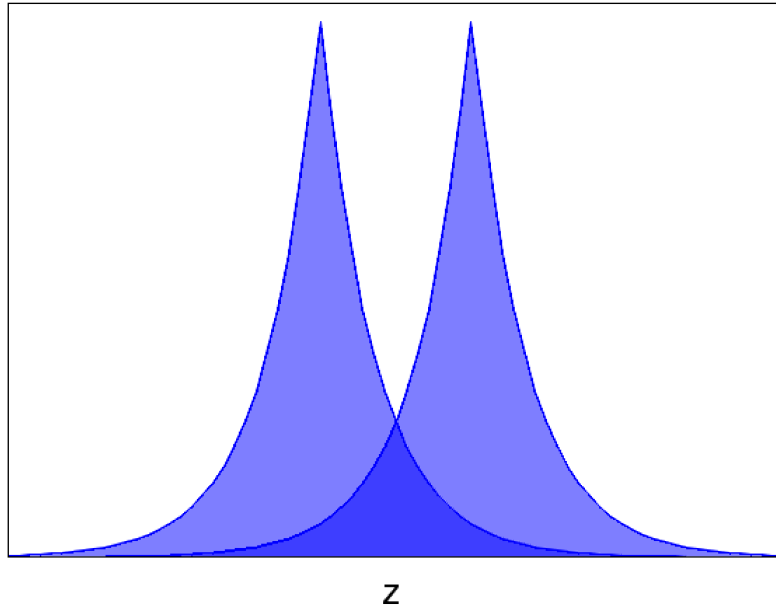


Figura 8 – Esquema das densidades dos AIM da molécula de H_2 .

por exemplo, uma carga $q(r_A)$ é obtida por meio da integração,

$$q(r_A) = \int_0^{r_A} \rho_{\text{mol}} d\mathbf{r}. \quad (6.5)$$

O potencial efetivo $V_A(r_A)$ será simplesmente

$$V_A(r_A) = -\frac{Z_A - q(r_A)}{r_A}, \quad (6.6)$$

onde Z_A é a carga do núcleo A , r_A varia de 0 a um valor limite estabelecido pela condição $V_A(r_A) = 0$, e o mesmo procedimento é seguido para o átomo B . Como $q(r)$ é tomada de ρ_{mol} ao invés da densidade do AIM correspondente, $V(r)$ vai a zero em distâncias finitas.

Na Figura 9, pode-se ver um corte das densidades molecular e dos AIM ao longo do eixo da molécula, bem como os potenciais efetivos. Em bases físicas, a fração que corresponde ao caroço de elétrons da densidade eletrônica referente ao AIM A – caracterizado por $\rho_{A,c}$ –, é escolhida como a parte da densidade AIM preponderantemente sujeita ao potencial V_A , ou seja, correspondente à região onde V_A é mais atrativo que V_B . A parte inferior da Figura 9 ilustra essa ideia. Pode ser visto que uma parte da densidade de cada AIM extrapola a região de cruzamento dos potenciais efetivos, sendo considerada essa parte a densidade de valência ρ_{va} , isto é, a fração de elétrons que se move lentamente à medida que os núcleos vibram. Para as moléculas homonucleares, ela coincide com as partes sobrepostas do AIM, como visto anteriormente esquematizado na 8. Na Figura 9, a parte achurada corresponde ao caroço eletrônico do AIM B .

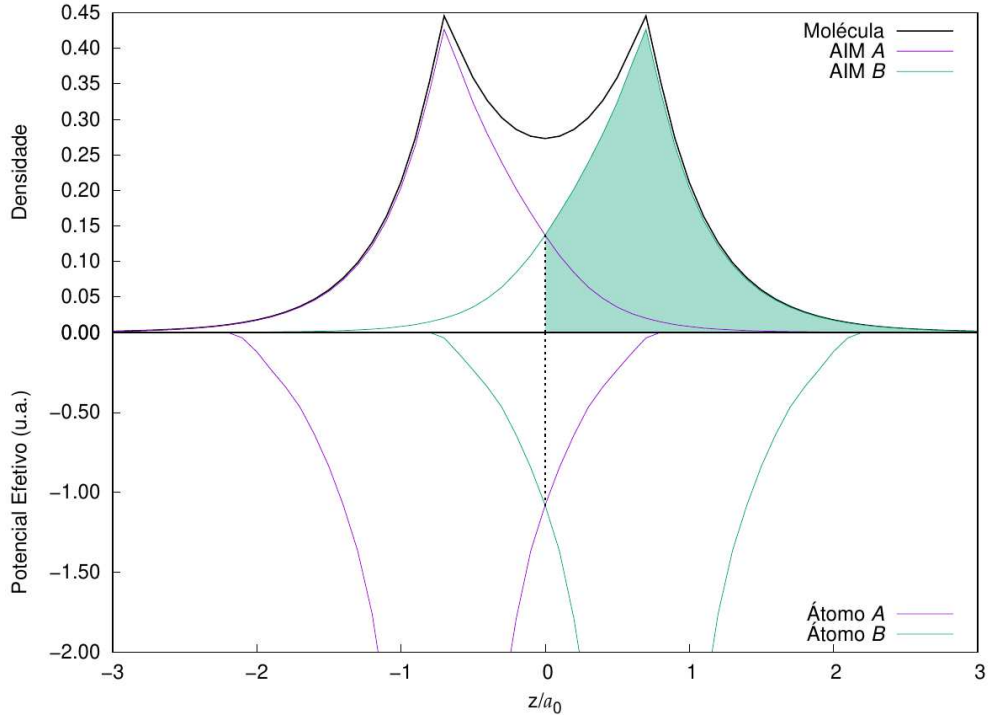


Figura 9 – Corte ao longo do eixo molecular z das densidades total e dos AIM, bem como os potenciais efetivos para H_2 na geometria de equilíbrio. As áreas sombreadas correspondem às frações eletrônicas que seguem as vibrações nucleares. A linha tracejada vertical é um limite entre as partes caroço e de valência de cada AIM. Todas as unidades são unidades atômicas.

A massa de elétrons a ser adicionada à nuclear para compor a massa do caroço total que irá vibrar é obtida pela integração do caroço eletrônico definido da densidade do AIM ($\rho_{A,c}$), de modo que a massa efetiva do caroço total A , por exemplo, é:

$$m'_A(R) = m_A + m_e \int \rho_{A,c} d\mathbf{r}, \quad (6.7)$$

onde m_A é a massa do núcleo A , com uma expressão análoga para $m'_B(R)$. Uma vez que este procedimento é feito para um conjunto de distâncias internucleares R , a massa reduzida dependente das distâncias internucleares é calculada como

$$\mu'_{AB}(R) = \frac{m'_A(R)m'_B(R)}{m'_A(R) + m'_B(R)}. \quad (6.8)$$

As energias vibracionais, incluindo correções não-adiabáticas, são obtidas resolvendo-se a equação nuclear (3.36) com a massa efetiva reduzida (6.8). Pode-se usar um algoritmo que permita a solução com massas reduzidas dependentes de R [51] ou algoritmos que utilizam massas reduzidas constantes, desde que, neste caso, essa massa seja mediada sobre os estados vibracionais determinados com a massa $m_{A,v}^{i+1}$ [15, 18], definida como

$$\langle m_{A,v}^{i+1} \rangle = \int m_A(R) [\chi_v^i(R)]^2 dR, \quad (6.9)$$

onde $\chi_v^i(R)$ é a função de onda nuclear do estado vibracional v na iteração i . A massa da primeira iteração é a massa nuclear. Em geral, se consegue uma convergência de ordem 10^{-3} já na primeira iteração.

Portanto, a massa de caroço é

$$m'_A(R) = m_A + \langle m_{A,\nu}^{i+1} \rangle, \quad (6.10)$$

O cálculo da energia de cada estado vibracional é obtido com a massa reduzida média correspondente. Como regra geral, as massas médias constantes funcionam bem para moléculas homonucleares, enquanto que, para as heteronucleares, as massas dependentes de R funcionam melhor.

Para comparar com outros cálculos de correções não-adiabáticas, primeiro calcula-se as energias de cada estado vibracional com o uso da equação (6.8) e delas subtraem-se energias obtidas com massas nucleares, obviamente do estado vibracional correspondente. Essas correções equivalem a algumas unidades de cm^{-1} . Para que sejam significativas, os níveis de energia devem ser obtidos resolvendo a equação vibracional com uma curva de energia potencial (CEP) com precisão apropriada, o que implica não apenas um cálculo eletrônico de Born-Oppenheimer preciso, mas também a inclusão de correções diagonais referidas como correções Born-Oppenheimer diagonais (CBOD) – definidas na seção 2.4 – e correções relativísticas, quando possível.

O método apresentado aqui para determinar as massas de caroço foi aplicado a sistemas covalentes apolares como H_2^+ e H_2 ; HeH^+ , que é fracamente covalente polar e à molécula de LiH , covalente iônica polar, com o intuito de testar sua acurácia. Para essas quatro pequenas moléculas, é possível realizar uma comparação com cálculos não adiabáticos *ab initio*.

6.2 Correções Não-Adiabáticas na Molécula de H_2^+

Como já discutido, os cálculos para obter os AIM são muito mais simples para moléculas homonucleares em configurações simétricas – uma vez que a densidade eletrônica deve ser igualmente dividida entre os AIM. Neste caso, a abordagem de Hirshfeld já fornece a melhor partição.

Aqui, as densidades eletrônicas da molécula foram obtidas com os métodos de estrutura eletrônica descritos no Capítulo [?] em várias configurações de R (distância internuclear) variando entre 0.20 à 12.0 u.a., com intervalos de 0.20 u.a. Esses cálculos foram feitos usando o pacote GAMESS [52] e as bases eletrônicas necessárias para dar início a esses procedimentos foram aug-cc-pV5Z. As densidades e os potenciais efetivos foram determinados em um *grid* contendo 20301 pontos distanciados 0.1 u.a. em uma

simetria cilíndrica. Todas as integrais forma calculadas pelo método de integração de Riemann com um programa escrito em linguagem FORTRAN que resulta uma precisão de 10^{-2} unidades.

Na Figura 10, pode-se ver um corte das densidades molecular e dos AIM ao longo do eixo da molécula bem como os potenciais efetivos.

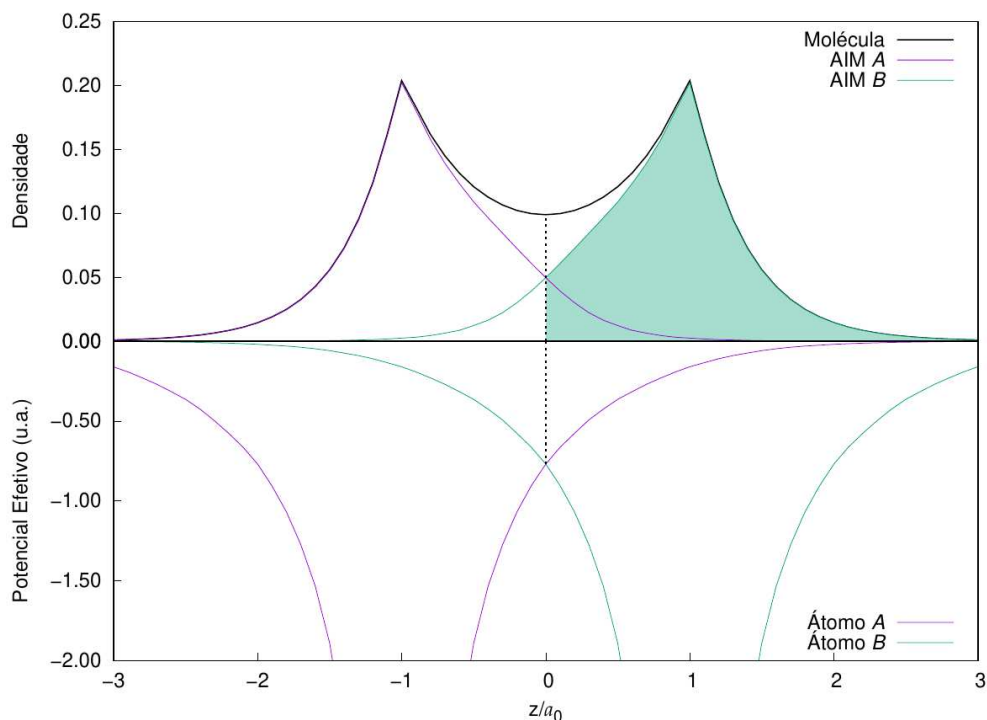


Figura 10 – Corte ao longo do eixo molecular z das densidades total e dos AIM, bem como os potenciais efetivos para H_2^+ na geometria de equilíbrio. As áreas sombreadas correspondem às frações eletrônicas que seguem as vibrações nucleares. A linha tracejada vertical é um limite entre as partes caroço e de valência de cada AIM.

As massas de caroço que vibram e levam em conta os efeitos não-adiabáticos são calculadas usando a equação (6.7). Na Figura 11, é exposto a massa de caroço eletrônico de cada átomo da molécula de H_2^+ em função da distância internuclear. Vê-se que essa massa de caroço, à medida que $R \rightarrow \infty$, tende para $0.5 m_e$, ou seja, meio elétron vibrando com cada núcleo. Esse comportamento condiz com o que era esperado. A curtas distâncias internucleares, a fração de elétrons que acompanha os núcleos são pequenas e a grandes distâncias, essa fração seria a atômica. Como a molécula de H_2^+ possui apenas 1 elétron, para R grande, tem-se o que é apresentado na figura.

Na Figura 12, observado o comportamento da massa reduzida em função de R .

Apenas uma única iteração é necessária para convergir as massas vibracionais na equação (6.9). A CEP para a equação vibracional, incluindo CBOD, é a de Bishop e Wetmore [53], que possui grande acurácia, mesma usada em um trabalho anterior de Diniz *et al.* [18]. A partir de então, calculou-se as correções não-adiabáticas. Para isso, obtém as energias com massas de caroço e dessas subtrai as energias determinadas com massa nuclear.

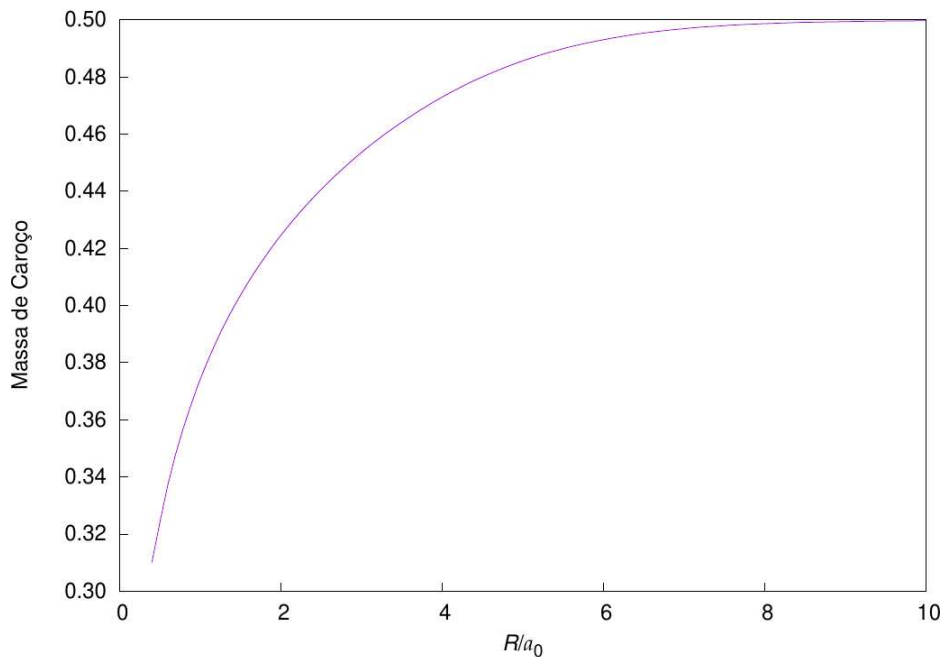


Figura 11 – Massa de carço eletrônico (unidades de massa do elétron) em função da distância internuclear R da molécula de H_2^+ .

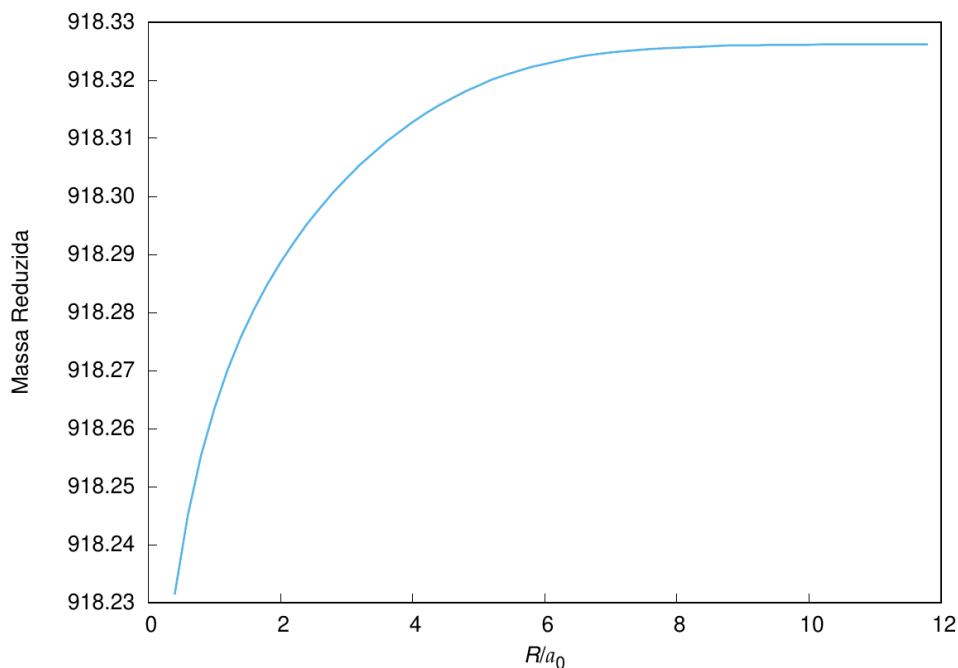


Figura 12 – Massa reduzida (unidades de massa do elétron) em função da distância internuclear R da molécula de H_2^+ .

Um fato interessante observado aqui é que as correções não-adiabáticas não possuem forte dependência com a acurácia da CEP. Esse comportamento foi também observado por Diniz *et al.* [18]. As correções não-adiabáticas calculadas aqui são comparadas com outros resultados da literatura na Figura 13.

Pode-se observar uma concordância notável entre as correções não-adiabáticas aqui avaliadas e os cálculos *ab initio* mais precisos de Wolniewicz e Poll [54], que são obtidos

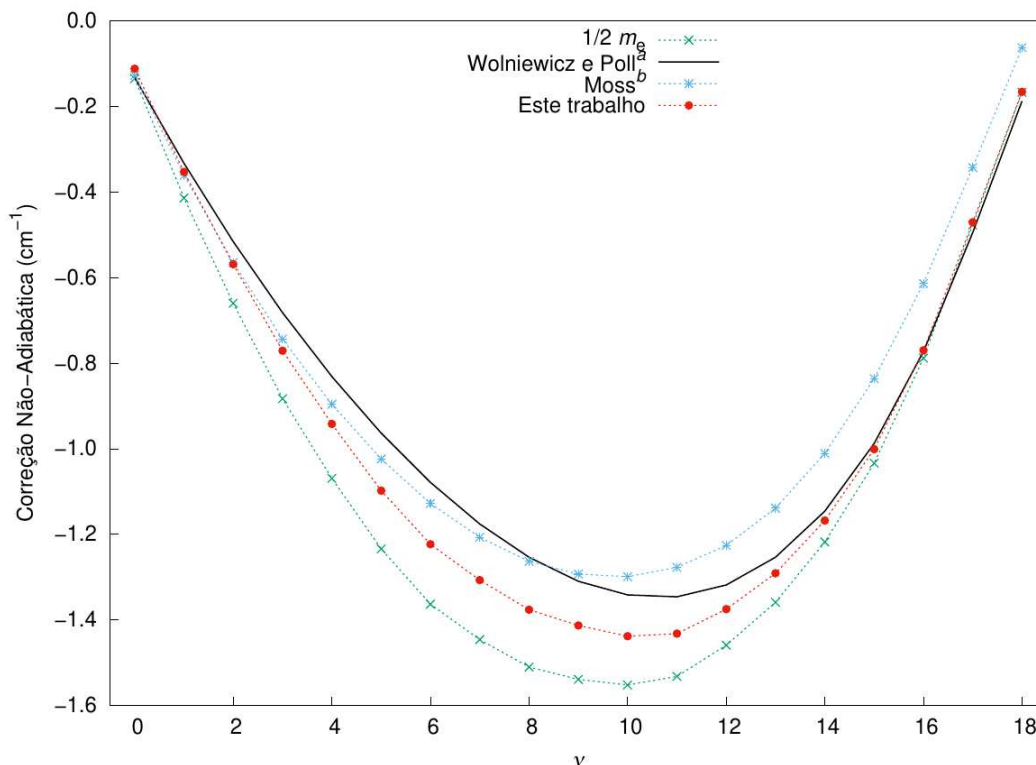


Figura 13 – Correções não-adiabáticas (cm^{-1}) aos níveis vibracionais da molécula de H_2^+ , *a* [54], *b* [13].

resolvendo as equações moleculares acopladas. Uma vez que os resultados do presente trabalho possuem tal concordância com os cálculos de Wolniewicz e Poll, conclui-se que o modelo proposto para a obtenção das correções não-adiabáticas é muito bom. Os resultados de Moss [13] são obtidos usando uma massa fixa otimizada, $\mu_v = 0.5037518 m_e$ para todos os estados vibracionais. Também, são apresentados os resultados de massa atômica – significando meio elétron para cada átomo –, revelando-se os piores valores.

6.3 Correções Não-Adiabáticas na Molécula de H_2

A molécula de H_2 possui uma simetria semelhante à molécula de H_2^+ discutida na sessão anterior. Portanto, a abordagem aqui feita para determinar as massas de carço é semelhante. Também aqui, as densidades eletrônicas da molécula foram obtidas para um conjunto de R_s (distâncias internucleares) entre 0.20 à 12.0 u.a., com intervalos de 0.20 u.a., com o conjunto de base aug-cc-pV5Z e o pacote GAMESS [52], com nível de cálculo *Full CI SD* (configurações de interações com excitações simples e duplas). O *grid* usado para calcular as densidades e os potenciais efetivos contém 20301 pontos, distanciados 0.1 u.a. em uma simetria cilíndrica. As integrais foram calculadas com uma precisão de 10^{-2} unidades com um programa escrito em linguagem FORTRAN exclusivamente para esse trabalho usando o método de integração de Riemann.

Na Figura 9, pode-se ver um corte das densidades molecular e dos AIM ao longo

do eixo da molécula bem como os potenciais efetivos. Da mesma forma, as massas de caroço que vibram e levam em conta os efeitos não-adiabáticos são calculadas usando a equação (6.7). Na Figura 14, a curva da massa de caroço eletrônico vibracional é mostrada e seu comportamento condiz com o que é esperado. Essa massa de caroço aumenta gradativamente até $1.0 m_e$ a medida que a distância internuclear aumenta. Quando $R \rightarrow \infty$, toda a nuvem eletrônica se torna caroço.

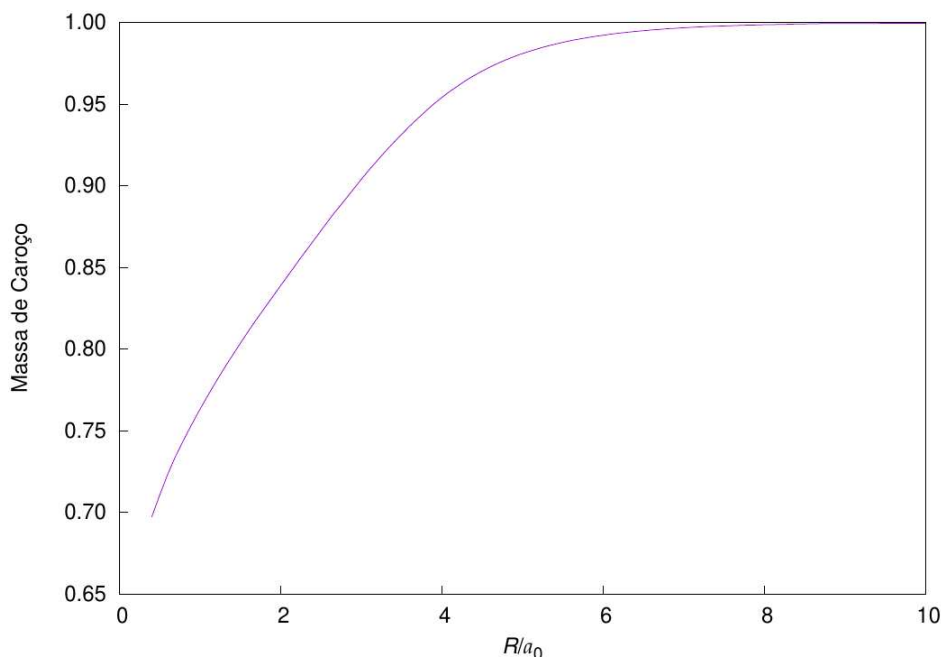


Figura 14 – Massa de caroço eletrônico (unidades de massa do elétron) em função da distância internuclear R da molécula de H_2 .

Na Figura 15, pode-se ver como a reduzida varia com a distância internuclear R .

Apenas uma única iteração é necessária para convergir as massas vibracionais na equação (6.9). As CEP para a equação vibracional, incluindo CBOD, é a de Wolniewicz [55] e é a mesma usada em um trabalho anterior de Diniz *et al.* [18]. A partir de então, as correções não-adiabáticas foram calculadas. Estas correções são comparadas com outros resultados da literatura na Figura 16.

Os resultados de referência são os de Wolniewicz de 1983 e 1995, obtidos resolvendo as equações acopladas. A diferença desses dois cálculos está no maior número de funções de base usadas no trabalho mais recente. Aqui, os valores de Bunker e Moss são obtidos usando uma massa constante otimizada $\mu_v = 0.5038920$ para todos os estados. Curiosamente, pode-se ver que os resultados do presente trabalho estão mais de acordo com os de Wolniewicz 1983. Também, é mostrado valores da correção não-adiabática utilizando massa atômica, repercutindo os piores resultados.

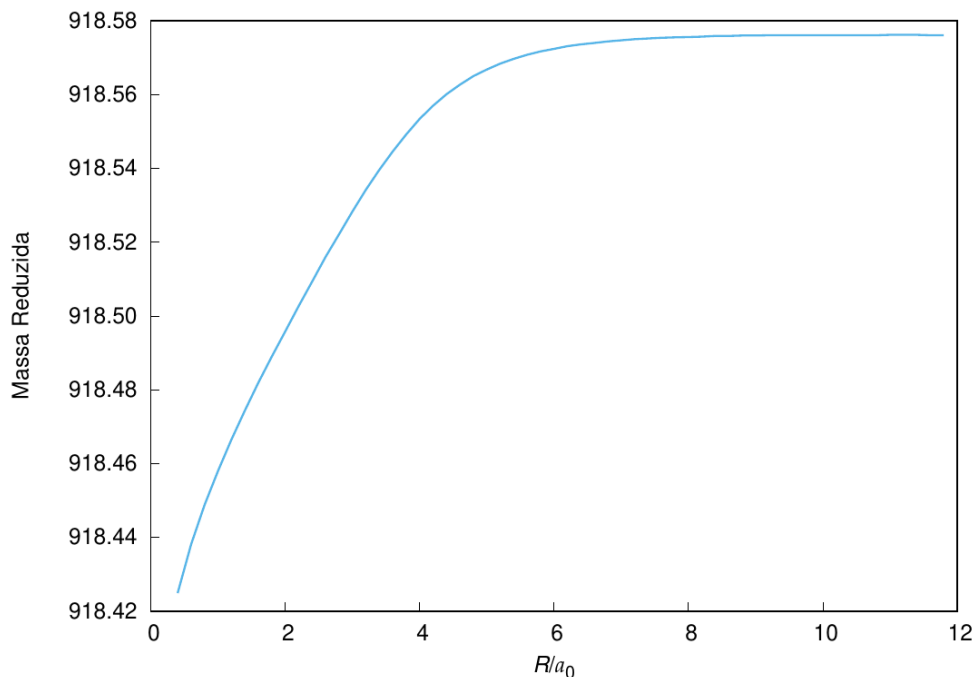


Figura 15 – Massa reduzida (unidades de massa do elétron) em função da distância internuclear R da molécula de H₂.

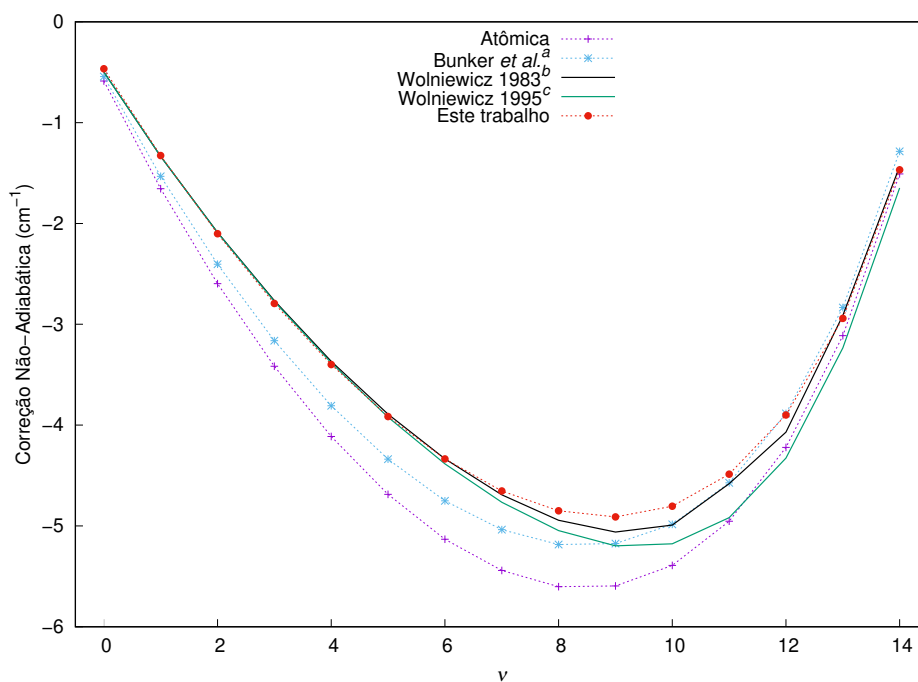


Figura 16 – Correções não-adiabáticas (cm⁻¹) aos níveis vibracionais da molécula de H₂, *a* [14], *b* [56] e *c* [55].

6.4 Correções Não-Adiabáticas na Molécula de HeH⁺

Aplicações a moléculas heteronucleares exigem um procedimento iterativo para determinar os AIM, como discutido anteriormente. A densidade eletrônica que circunda o

próton (H^+) não é bem construída com as funções de Fukui descritas pela equação (5.12). Então, preferiu-se utilizar o método ISA em vez do Hirshfeld-I.

As densidades eletrônicas da molécula foram obtidas com o conjunto de base aug-cc-pV5Z e o pacote GAMESS [52] com nível de cálculo *Full CI SD*. Para cada distância internuclear que varia de 0.25 a 15.05 u.a., com intervalos de 0.20 u.a., calculou-se as densidades eletrônicas necessárias e os potenciais efetivos em um *grid* contendo 12801 pontos. As integrais foram calculadas com uma precisão de 10^{-2} unidades usando o método de integração de Riemann com um programa escrito em linguagem FORTRAN.

O íon molecular HeH^+ , de dois elétrons, difere do H_2 pelo seu caráter heteronuclear. Até aonde se sabe, não há avaliação das populações atômicas para HeH^+ além das obtidas pela matriz de Mulliken. No entanto, com base em um cálculo mais preciso, Tung *et al.* [57] argumentaram que, em estados rovibracionais mais baixos, 0,84 unidades de massa do elétron estão conectados com o He e 0,16 unidades de massa do elétron com o H^+ . Nota-se que não há consideração de uma carga de valência nessa abordagem. A Figura 17 mostra um corte da partição da densidade molecular em AIM, os potenciais e as faixas correspondentes que definem os caroços de elétrons. Na distância de equilíbrio $R_{eq} = 1.46$ u.a, foram obtidas cargas eletrônicas para os AIM de +0.256 u.a para o átomo de He e +0.744 a.u. para o H.

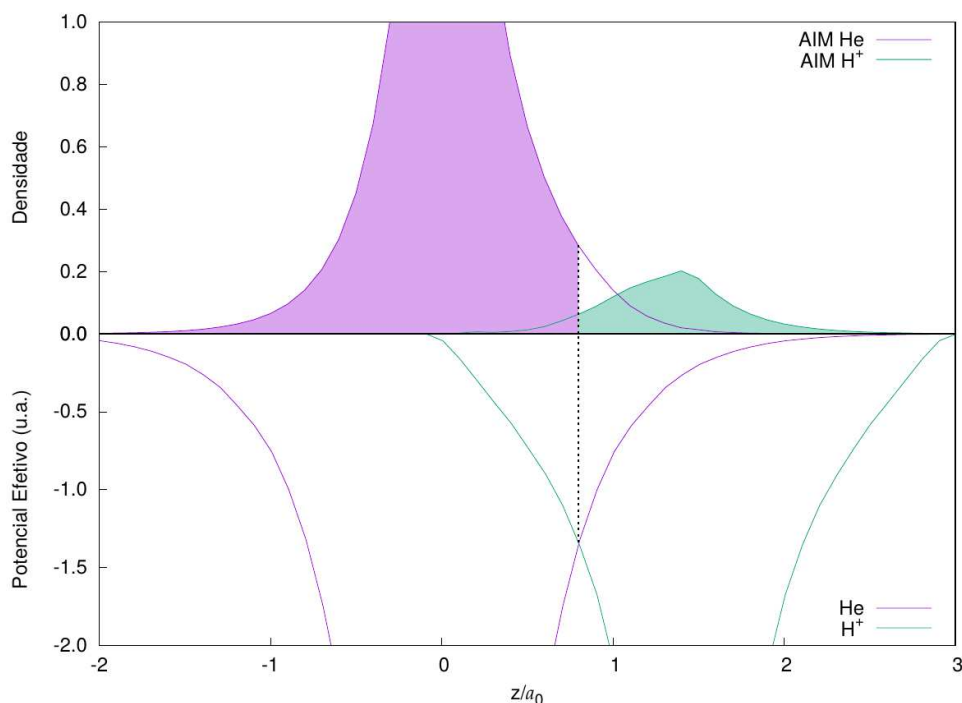


Figura 17 – Corte ao longo do eixo molecular z das densidades total e AIM bem como os potenciais efetivos para HeH^+ na geometria de equilíbrio. As áreas sombreadas correspondem às frações eletrônicas que seguem as vibrações nucleares. A linha tracejada vertical é um limite entre as partes de caroço e de valência de cada AIM.

Após a separação núcleo-valência, as massas dos núcleos na distância de equilíbrio resultam em 1.595 e 0.199 u.a., de modo que as frações de valência são 0.149 e 0.057 a.u.,

respectivamente para o He e H^+ . A fração de valência completa é então 0.206 u.a. Pode-se notar na Figura 17 que o AIM do He doa elétrons para o AIM do H^+ e mantém quase toda a fração de valência em seu AIM. Uma pequena parte da fração de valência pertence ao AIM do H^+ . Uma vez que se concorda que a participação de frações de valência pelos dois átomos caracteriza uma ligação covalente, do ponto de vista dos AIM, a ligação do HeH^+ parece ser realmente – ou levemente – covalente, apesar do AIM do He reter muito de seu caráter nobre, isto é, 1.74 de 2,0 elétrons ainda pertencem ao seu AIM. Um estudo sistemático futuro da caracterização da ligação pelo presente método pode introduzir novas percepções sobre o assunto.

Na Figura 18, é apresentada as curvas das massas de caroço para cada átomo da molécula de HeH^+ a partir dos AIM.

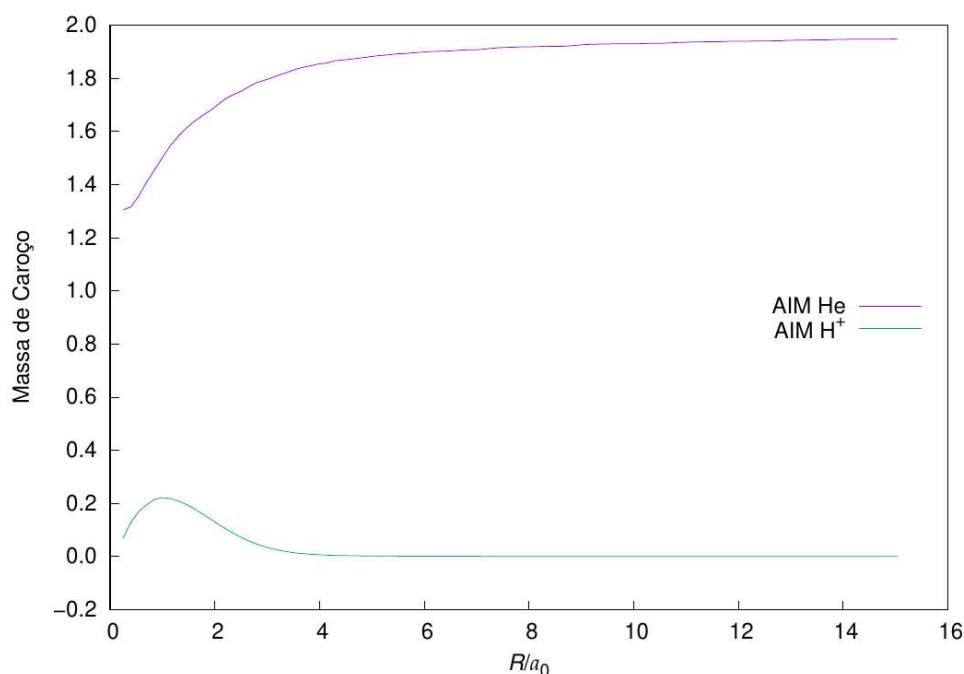


Figura 18 – Massa de caroço eletrônico (unidades de massa do elétron) em função da distância internuclear R da molécula de HeH^+ .

O comportamento condiz com o que era esperado qualitativamente. À medida que os núcleos se afastam, a massa de caroço do átomo de He tende para a massa atômica e a massa de caroço que acompanha o próton tende a zero.

Na Figura 19, é mostrada a curva da massa reduzida dependente de R .

Resolvendo a equação nuclear (6.3) com as massas reduzidas dependente de R , a CEP calculada a partir de um método correlacionado completo incluindo CBOD retiradas da referência [58], obtém-se as correções não-adiabáticas mostradas na Figura 20.

Os resultados de referência são os de Stanke *et al.*, obtidos a partir de cálculos que não assumem aproximação Born-Oppenheimer [58]. Pode-se ver que os presentes resultados

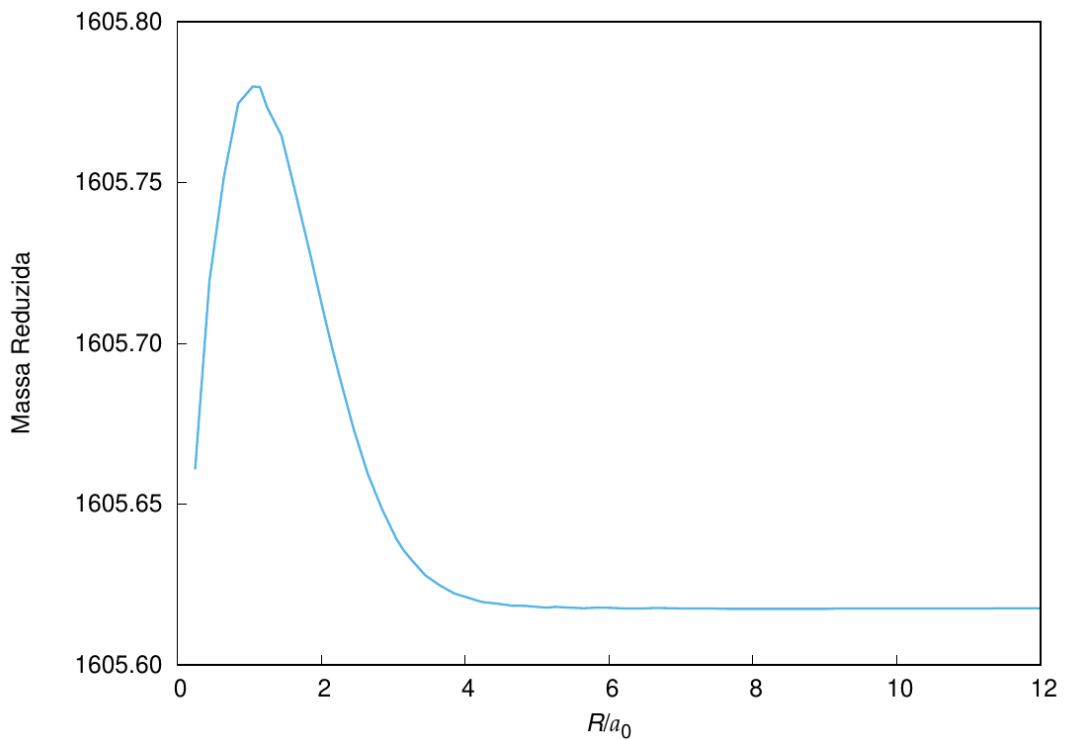


Figura 19 – Massa de reduzida (unidades de massa do elétron) em função da distância internuclear R da molécula de HeH^+ .

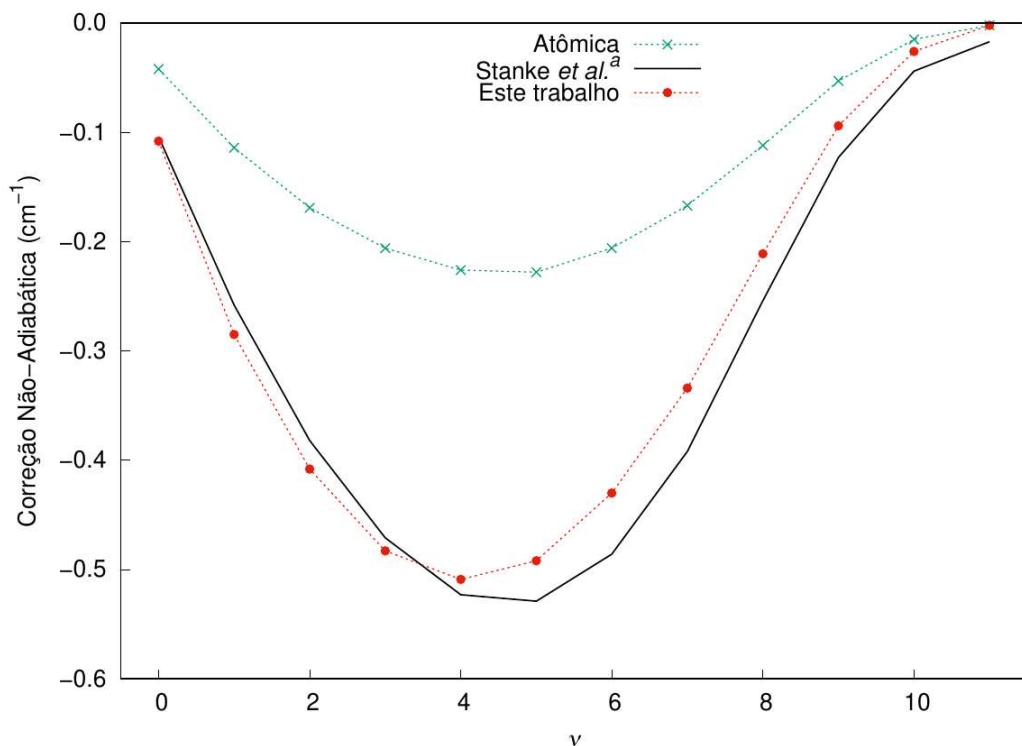


Figura 20 – Correções não-adiabáticas (cm^{-1}) aos níveis vibracionais da molécula de HeH^+ , *a* [58].

concordam muito bem com os valores de referência. Novamente, massas atômicas – que significa dois elétrons para He e nenhum para o H^+ – geram correções ruins.

A qualidade dessas correções obtidas para HeH^+ , uma molécula polar, é tão boa

quanto à qualidade das correções obtida anteriormente para uma molécula apolar, como H_2 . Esse bons resultados são um indicativo do caráter universal do método para determinar massas de caroços que proporcionam ótimas correções não-adiabáticas. Na próxima seção, será discutida a aplicação do método aqui proposto para a obtenção das massas dependentes de R para a molécula de LiH, de tal forma confirmar sua universalidade.

6.5 Correções Não-Adiabáticas na Molécula de LiH

O LiH é um caso singular, tendo em vista o caráter duplo de sua ligação química. Em distâncias curtas, em torno de $R_{eq} = 3.01$ u.a., é normalmente descrito como sendo predominantemente iônico, mas se tornando predominantemente covalente a distâncias maiores que $2R_{eq}$. Ou seja, as vibrações de LiH envolvem mudanças contínuas do caráter de sua ligação, ainda difíceis de serem explicadas quantitativamente. LiH torna-se então um teste rigoroso para a presente teoria proposta por este trabalho. Em uma avaliação anterior, o valor da carga atômica do AIM obtido pelo método de Hirshfeld-I equivale a ± 0.90 u.a. [59], concordando com alguns outros cálculos anteriores com diferentes métodos, incluindo a análise que se baseia na teoria de AIM do Bader, QTAIM [27].

Aqui, a densidade eletrônica foi obtida com o conjunto de base aug-cc-pVQZ e o pacote GAMESS [52] com nível de cálculo CI SD. Para cada distância internuclear que varia de 1.00 a 12.00 u.a., com intervalos de 0.20 u.a., calculou-se as densidades eletrônicas necessárias e os potenciais efetivos em um *grid* contendo 128000 pontos. As integrais foram calculadas com uma precisão de 10^{-2} unidades, usando o método de integração de Riemann com um programa escrito em linguagem FORTRAN.

A Figura 21 ilustra os AIM, os potenciais e as faixas correspondentes que definem os caroços de elétrons que são, mais uma vez, diferentes para cada núcleo.

A partir desses cálculos, o AIM do Li tem uma carga de +0,90 u.a. em $R_{eq} = 3.0$ u.a., mas há também uma parte de valência – no presente sentido quantitativo – que pertence ao AIM do H. Obviamente, a carga desse AIM do H é -0,90 u.a., onde -0,38 u.a. equivale ao caroço eletrônico e -0,52 u.a. à valência. Em uma distância maior, $R = 4,0$ u.a., as cargas são +0,80 a.u. no Li, -0,31 u.a. no caroço do H e -0,49 u.a. na sua valência, esta ainda restrita ao AIM do H.

Nesta análise, o panorama apresentado demonstra que, à medida que os átomos se aproximam, o AIM do Li – somente caroço – começa a perder frações de elétrons para o AIM do H, que o divide entre as partes de caroço e de valência. Este quadro é mais detalhado que a análise de particionamento de energia GVB (*generalized valence-bond*) de Fantuzzi e Chaer, que levou à conclusão de que a ligação no LiH é predominantemente covalente [60]. Do presente ponto de vista, a ligação é realmente iônica, já que o AIM do Li não contribui para a valência, não importa o valor da carga transferida para o AIM

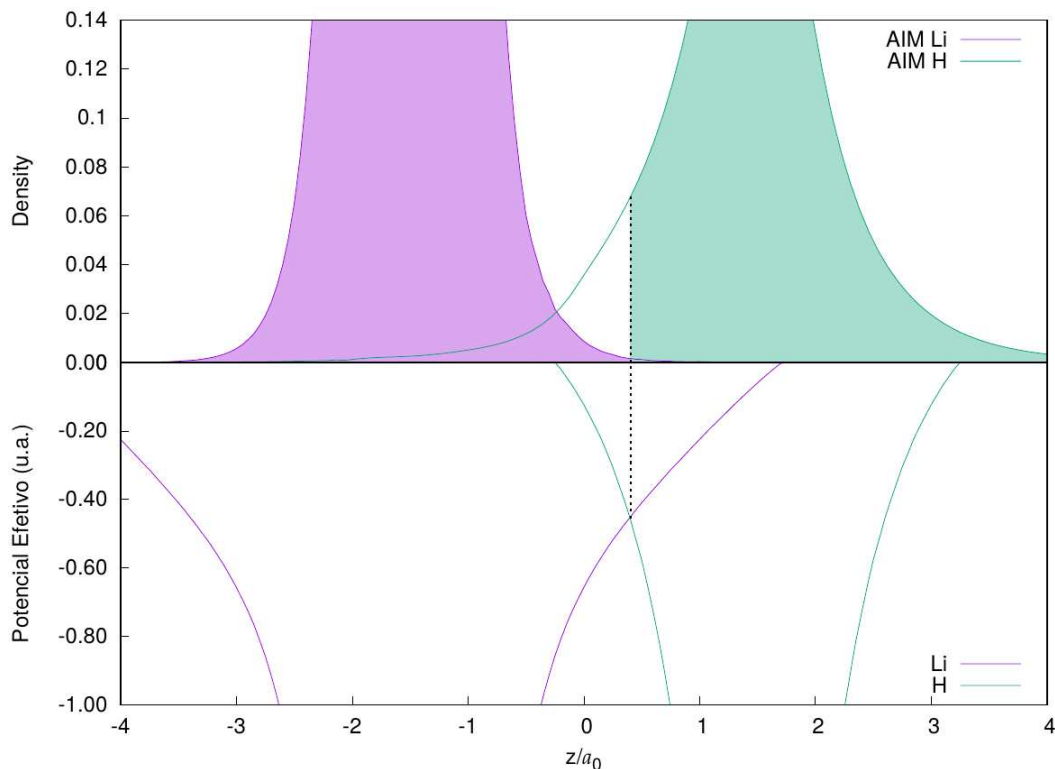


Figura 21 – Corte ao longo do eixo molecular z das densidades total e AIM bem como os potenciais efetivos para LiH na geometria de equilíbrio. As áreas sombreadas correspondem às frações eletrônicas que seguem as vibrações nucleares. A linha tracejada vertical é um limite entre as partes de caroço e de valência de cada AIM.

do H. A possibilidade desse tipo de análise aqui feita, é um novo resultado da presente abordagem.

Na Figura 22, é apresentada a curva da massa de caroço de cada AIM em função da distância internuclear R .

Aqui, o comportamento das curvas se comportam com o que é esperado qualitativamente. À medida que $R \rightarrow \infty$, a massa de caroço do Li aumenta até atingir a massa atômica, com três elétrons. Diferentemente, a massa de caroço do H – a partir de $R = 1.80$ u.a. – diminui até atingir a massa atômica, com um elétron.

O comportamento da massa reduzida em função de R é mostrada na Figura 23.

A equação nuclear (6.3) foi resolvida com a massa reduzida dependente de R , com um algoritmo que permite massas variáveis [51]. A PEC é a mesma usada na referência [19], incluindo CBOD e também correções relativísticas. As correções não-adiabáticas são contabilizadas utilizando as massas de caroço aqui determinadas, levando a uma concordância rigorosa com os resultados experimentais, como mostrado na Figura 24, que ilustra a diferença entre os resultados calculados e experimentais.

Vários outros resultados que foram obtidos por abordagens que lançam mão de massas efetivas são usadas para comparação. O desvio em relação aos resultados de Diniz *et al.* [19] não é fácil de ser explicado. De fato, a comparação com experimentos deve ser

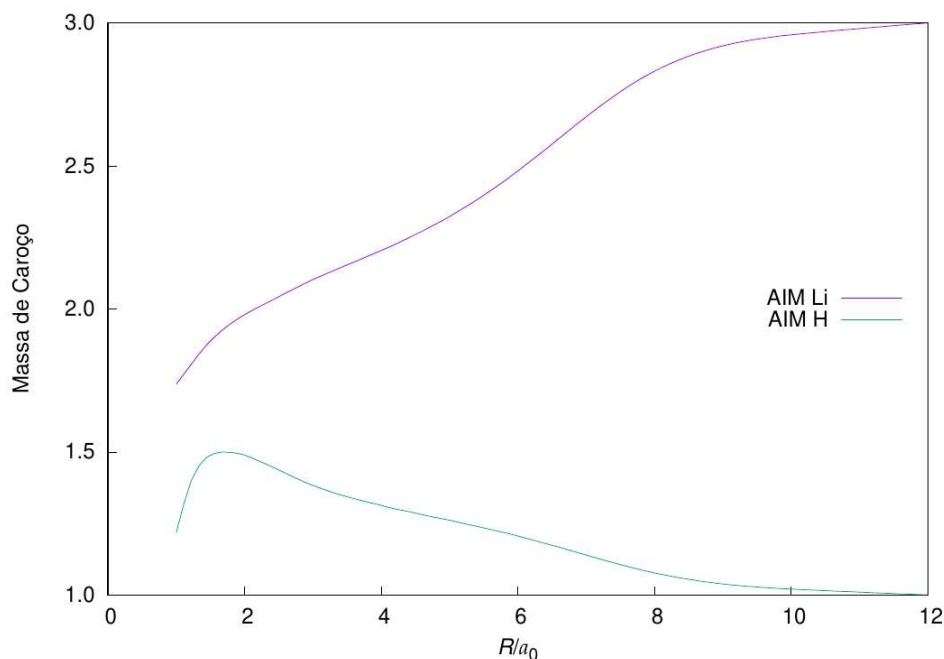


Figura 22 – Massa de caroço eletrônico (unidades de massa do elétron) em função da distância internuclear R da molécula de LiH.

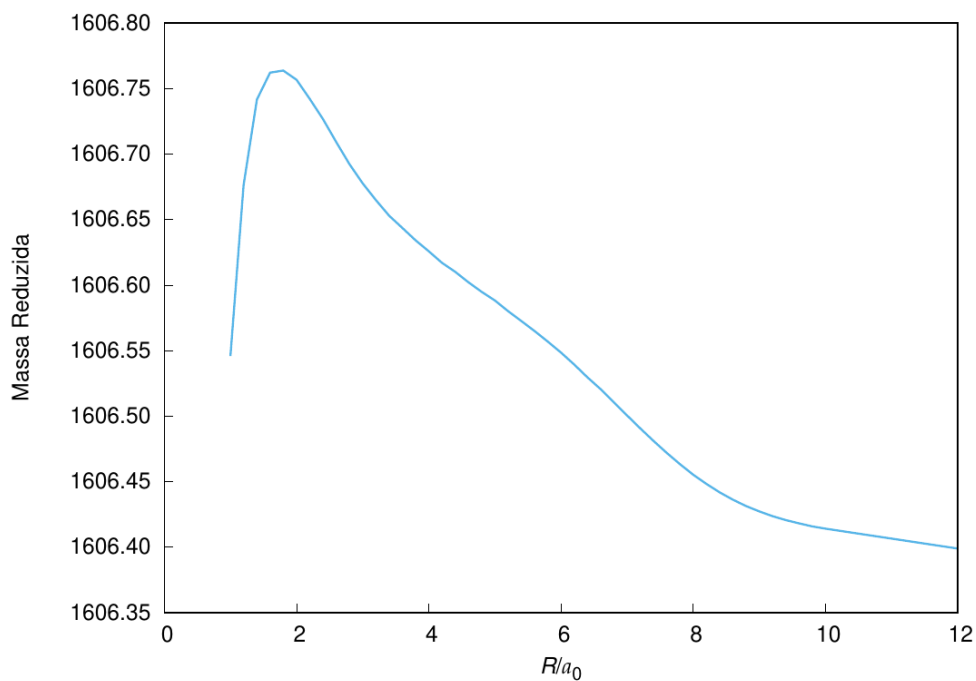


Figura 23 – Massa reduzida (unidades de massa do elétron) em função da distância internuclear R da molécula de LiH.

feita com cuidado, uma vez que algumas características experimentais e efeitos adicionais – como efeitos eletrodinâmicos quânticos da ordem de 10^{-1} cm^{-1} – não são contabilizados. É interessante notar que, todos os cálculos apontam para uma perda de precisão experimental em grandes números v . De qualquer forma, os resultados atuais parecem mais uma vez extremamente precisos.

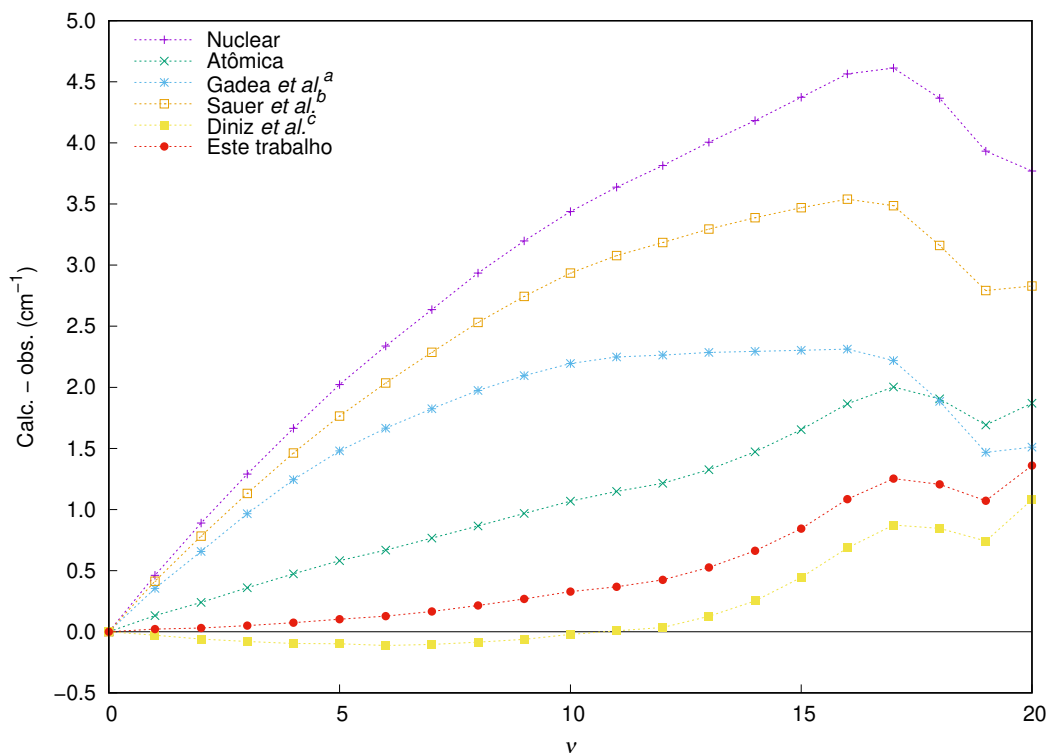


Figura 24 – Energias vibracionais observadas menos calculadas com diferentes receitas para as massas nucleares efetivas, a [61], b [62], e c [19].

O LiH possui um cruzamento evitado próximo de $R = 9.00$ u.a. Essa pode ser a base da explicação para os grandes desvios em relação ao experimento nos cenários de altos níveis vibracionais. Uma outra explicação, pode ser erros no experimento.

A vantagem da presente abordagem em relação à de Diniz *et al.* é a obtenção geral e bem fundamentada de massas de caroço do AIM. Em consequência, nenhum escalonamento das correções, como na referência [18], agora é necessário.

7 Listas de Linhas de Transições Rovibracionais e de Coeficientes A de Einstein para Moléculas Primordiais Polares e Isotopólogos

Dois fatores principais, abundância e polaridade, competem na discussão do papel espectroscópico desempenhado pelas moléculas primordiais do universo. Isto cobre o período desde sua gênese, quando a temperatura atingiu em torno de 4000 K – a era de recombinação – à formação de estrelas em épocas posteriores [63]. É esperado que as moléculas homonucleares H_2^+ e H_2 sejam as mais abundantes, mas suas contribuições espectroscópicas são insignificantes, porque se originam de transições de dipolo elétricos e/ou quadripolos. As moléculas polares iônicas HD^+ e HeH^+ e seus isotopólogos, por outro lado, devem ser menos abundantes, porém sua contribuição espectroscópica é muito maior devido a suas transições de dipolo elétrico muito mais intensas. O HD, levemente polar, está, em termos da contribuição espectroscópica, entre os dois grupos de moléculas acima, devido à sua maior abundância [64], mas uma pequena contribuição espectroscópica originada de seus pequenos momentos de dipolo elétrico.

As moléculas HD e HeH^+ desempenham papéis importantes no estudo da matéria interestelar e das regiões formadoras de estrelas e planetas. Fora do âmbito da astrofísica, os cálculos precisos para HD^+ são de interesse para a metrologia, em conexão com o desenvolvimento de relógios moleculares, bem como para a física das constantes fundamentais, ou seja, a melhora da relação das massas elétron/próton [65], por exemplo. É importante frisar que o HeH^+ foi detectado muito recentemente no espaço [1], fazendo com que seu estudo tenha interesse particular.

Mas, a fim de aprofundar a compreensão dos processos de resfriamento no universo primordial e estudar muitos outros processos que se tornaram importantes nos estágios posteriores da evolução do universo, as listas de linhas com energias de transição dos estados rovibracionais, bem como as listas dos coeficientes A de Einstein para essas moléculas, precisam ser determinadas com alta precisão. Os trabalhos mais recentes que relataram os dados considerados no presente trabalho são Coppola *et al.* [66] para HD^+ , Pachucki e Komasa [67] para HD e Engel *et al.* [68] para HeH^+ e seus isotopólogos. Em Tung *et al.* [57], algumas transições precisas são reportadas para HeH^+ e seus isotopólogos. Pachucki e Komasa [69] relataram energias de dissociação para níveis rovibracionais – $v \leq 5$ e $J \leq 14$ – apenas para $^4\text{HeH}^+$. Valores de energias correspondentes retirados de Coppola *et al.* [66]

e Engel *et al.* [68] são tabulados no site Exomol [70]. Os bancos de dados Exomol para HD^+ , HeH^+ e isotopólogos estão, em sua maioria, desatualizados. Já os dados para HD de Pachuki e Komasa são muito precisos, mas carecem de estados ressonantes (*quasibound* – Q). Logo, esse banco de dados para $^4\text{HeH}^+$ – sem outros isótopos – não exibem todas as transições e todos coeficientes A . Assim, o presente trabalho, envolvendo a geração de listas de linhas *estado da arte*, bem como conjuntos completos de coeficientes A de Einstein para os principais sistemas primordiais, é de grande relevância.

Neste capítulo serão apresentadas as tabelas das energias de transição calculadas e dados experimentais disponíveis. As listas de linhas completas podem ser acessadas no website Exomol [70]. Também, tabelas de coeficientes A de Einstein selecionados são mostradas. Os estados ligados rovibracionais são calculados com o código Numerov que emprega massas reduzidas dependentes da distância internuclear R [51]. Para tal, os parâmetros são ajustados para alcançar a convergência numérica de 10^{-14} Eh. As energias dos estados ressonantes são calculadas com o pacote LEVEL16 [71], modificado aqui para permitir o uso de diferentes massas vibracionais e rotacionais. Como este código não manipula massas dependentes de R , calcula-se com a média das massas, equação (6.9), as energias rovibracionais desejadas.

7.1 Absorção e Emissão de Radiação Eletromagnética

7.1.1 Coeficientes de Einstein

Quando um átomo ou molécula absorve energia eletromagnética – absorção –, seu estado pode saltar para um nível de energia superior. Essa energia absorvida estes devem possuir um valor exato que possibilite o sistema em questão mudar seu estado. Este sistema, ao decair para um nível energético mais baixo, emite fótons, processo conhecido como emissão.

As transições não possuem a mesma probabilidade de ocorrerem. Sendo assim, além do comprimento de onda preciso, cada transição é caracterizada por um fator que determina o quão provável ela pode ocorrer. A intensidade I_e de um espectro de emissão a partir do nível j para o nível i é dada por

$$I_e = N_j h \nu_{ij} A_{ji}, \quad (7.1)$$

onde N_j é o número de átomos no estado j por unidade de volume e $h \nu_{ij}$ é a diferença de energia entre os níveis. O termo A_{ji} é chamado *coeficiente A de Einstein* para emissões espontâneas. Ele fornece o número de transições por segundo a partir do estado excitado j para o estado i e é usado para determinar a probabilidade de uma certa transição ocorrer.

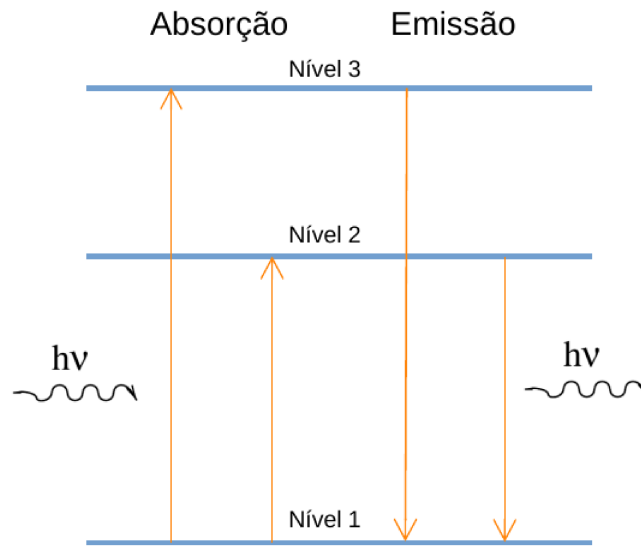


Figura 25 – Esquema de absorção e emissão.

A intensidade I_a com que um átomo absorve luz para se excitar, ou seja passar do nível i para o nível j , é dada por

$$I_a = N_i h \nu_{ji} B_{ij} \rho_\nu, \quad (7.2)$$

onde N_i é o número de átomos no estado i e ρ_ν é a densidade de radiação com frequência ν . O termo B_{ij} , chamado de *coeficiente B de Einstein*, fornece a probabilidade de transição por absorção.

Einstein demonstrou que A_{ji} e B_{ij} se relacionam por meio da equação

$$B_{ij} = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \frac{g_j}{g_i} A_{ji}, \quad (7.3)$$

onde g_j e g_i são as degenerescências dos estado j e i , respectivamente, que assumem o papel de pesos estatísticos. Se o sistema e a radiação eletromagnética estiverem em equilíbrio termodinâmico, $B_{ji} = B_{ij}$.

Existe um outro processo pelo qual o átomo pode passar de um estado superior para outro inferior. Esse processo é a emissão estimulada e para ela ocorrer, um fóton com comprimento de onda correto é necessário para iniciar a emissão de mais um fóton; os dois fótons de saída são coerentes e viajam na mesma direção. Se houver um número significativo de átomos em um estado excitado particular, então a emissão estimulada pode provocar uma cascata de fótons que podem resultar em lasers e masers.

7.1.2 Regras de Seleção

Os espectros moleculares são formados por três tipos de transições distintas. Transições *rotacionais puras* estão na faixa de grandes comprimentos de onda, desde ondas de rádio, para moléculas poliatômicas pesadas, passando pelo microondas até o infravermelho distante. As transições *vibracionais* se encontram na faixa do infravermelho médio. As transições eletrônicas estão na faixa de comprimentos de onda semelhantes às transições permitidas de átomos neutros: o visível e o ultravioleta. A seguir é apresentado de modo simples quais são as regras de seleção para transições rotacionais puras e vibracionais.

Transições rotacionais puras

Para uma molécula sofrer uma transição rotacional pura, ela deve ter um momento de dipolo permanente p . Para moléculas diatômicas, com momento de dipolo permanente, em estados eletrônicos Σ de simetria, as transições permitidas obedecem a regra de seleção,

$$\Delta J = \pm 1. \quad (7.4)$$

A partir do modelo de rotor rígido, a energia das transições rotacionais são facilmente obtidas,

$$\Delta E_{\text{rot}} = B_0[J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)], \quad (7.5)$$

onde $B_0 = \hbar^2/2\mu R$ e a convenção padrão para espectros moleculares foi seguida: ' é usado para denotar o estado superior e '' é usado para denotar o estado inferior.

Transições vibracionais

Dentro da aproximação do oscilador harmônico, tem-se uma rigorosa e simples regra de seleção:

$$\Delta v = \pm 1. \quad (7.6)$$

Logo, essa regra implica que

$$\Delta E_v = \hbar\omega \left(v + 1 + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega, \quad (7.7)$$

onde ω é a frequência fundamental.

7.1.3 A Estrutura de Um Espectro

Por simplicidade, será discutido o caso onde os espectros rovibracionais se referem a estados eletrônicos de simetria Σ . Seja a transição fundamental dada por $v' = 1 - v'' = 0$, com frequência ω . Nesse caso, a regra de seleção rotacional é $\Delta J = \pm 1$, significando que a banda vibracional tem duas ramificações. Assumindo a aproximação do rotor rígido, obtem-se

Ramo-P: $\Delta J = -1$, isto é, $J' = J'' - 1$,

Ramo-R: $\Delta J = +1$, isto é, $J' = J'' + 1$,

o que leva à estrutura mostrada na Figura 26.

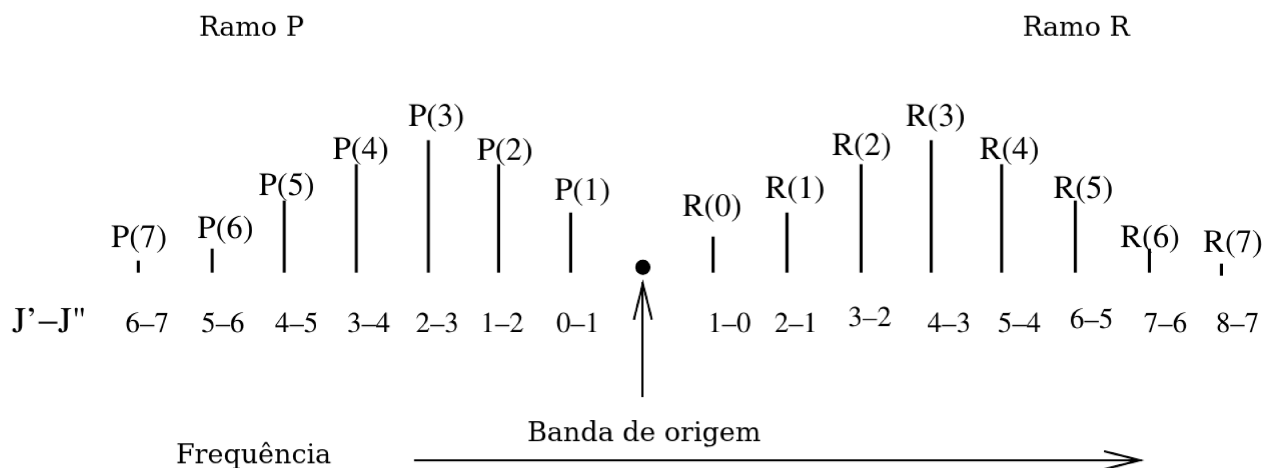


Figura 26 – Esquema de um espectro que mostra a estrutura de uma banda vibracional para uma molécula diatômica com um estado eletrônico de simetria Σ .

7.2 Energia Potencial e Curvas de Momento de Dipolo

Nos tempos atuais, a espectroscopia experimental de alta resolução de moléculas leves tem uma precisão de menos de 10^{-2} cm^{-1} , ver por exemplo, Sprecher *et al.* [72]. Alcançar exatidão semelhante em cálculos teóricos é um sério desafio. O ponto de partida para cálculos rovibracionais são geralmente CEPs altamente precisas obtidas dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Neste nível, as curvas são mais precisas que 0.002 cm^{-1} para cada ponto BO [57], o que resulta, sem mais correções, precisão de, no máximo, décimos de cm^{-1} para os níveis de energias vibracionais. A correção adiabática CBOD é de cerca de 10^2 cm^{-1} e contribui com $10^0 - 10^1 \text{ cm}^{-1}$ para os níveis de energia. Assim, elas devem ser incluídos nas CEPs. Como demonstrado por Tung *et al.* [57], esses termos podem ser avaliados com uma precisão melhor que $0,0005 \text{ cm}^{-1}$. As principais correções relativísticas para sistemas de dois elétrons [73] são cerca de uma ordem de magnitude

menor que a correção adiabática, mas quando somadas às correções de eletrodinâmica quântica (*quantum electrodynamics* – QED), tornam-se mais relevantes com o aumento do número quântico vibracional v . Ainda assim, as energias rovibracionais apresentam erros de unidades de cm^{-1} comparadas com dados experimentais. Essas diferenças são devidas principalmente à negligência dos efeitos não-adiabáticas.

Os cálculos realizados neste trabalho são baseados em novas CEPs de alta precisão obtidas em colaboração com K. A. Jones, M. Stanke e L. Adamowicz. Elas foram construídas por meio da minimização variacional do valor esperado do Hamiltoniano eletrônico BO, como feito por Tung *et al.* [57]. As funções de onda eletrônicas são expandidas em base de funções Gaussianas explicitamente correlacionadas (*explicitly correlated Gaussian functions* – ECG) com centros deslocados [74]. A forma funcional das bases é dada por,

$$\phi_k = \exp[-(\mathbf{r} - \mathbf{s}_k)'(\mathbf{A}_k \otimes \mathbf{I}_3)(\mathbf{r} - \mathbf{s}_k)]. \quad (7.8)$$

Nessa equação, \mathbf{I}_3 é a matriz identidade 3×3 ; \mathbf{r} e \mathbf{s}_k são vetores com dimensão $3N$, onde N é o número de elétrons, \mathbf{r} é o vetor posição dos elétrons, \mathbf{s}_k é o vetor dos deslocamentos dos centros gaussianos, e A_k é uma matriz simétrica $N \times N$. Os elementos da matriz A_k e o vetor \mathbf{s}_k são os parâmetros não-lineares cuja otimização é realizada em um processo cíclico como descrito por Jones *et al.* [75]. Esta otimização cíclica de funções individuais mostrou-se eficaz para uma base ECG de todas as partículas em cálculos não-Born-Oppenheimer de moléculas diatômicas [75], bem como para as moléculas abordadas neste trabalho. A expressão analítica do gradiente da energia em relação aos parâmetros não-lineares da ECG é empregada para acelerar a otimização [74]. No processo de crescimento das bases, novas funções são adicionadas, como descrito em Jones *et al.* [76]. Essa adição envolve a identificação de um subconjunto das funções que têm maior contribuição na energia. Em seguida, essas funções, denominadas funções candidatas, têm seus parâmetros não-lineares ligeiramente perturbados, seguidos pela otimização de seus parâmetros não-lineares. Depois de verificar as funções otimizadas para dependência linear com elas mesmas e com as funções já incluídas no conjunto de base e eliminar as funções que causam a dependência linear, as novas funções candidatas otimizadas de maior contribuição são incluídas no conjunto de base.

Para construir um CEP, um único ponto da curva é otimizado primeiro. Geralmente, este ponto corresponde à distância inter-nuclear de equilíbrio. Um novo ponto na proximidade do ponto otimizado é então selecionado e um procedimento baseado no teorema do produto Gaussiano é usado para mudar os centros das ECGs, otimizadas para o primeiro ponto da PEC, para um novo ponto [77]. Os parâmetros não-lineares das ECGs do novo ponto são então re-otimizados da maneira mencionada anteriormente. Depois que a otimização do conjunto de bases da ECG for concluída e a energia eletrônica correspondente, bem como a função de onda, forem calculadas, o próximo ponto da PEC

é selecionado e seu conjunto de bases de ECG é gerado e otimizado. Isso é novamente seguido pelos cálculos de energia e função de onda. O procedimento continua até que toda a CEP seja obtida. A densidade dos pontos ao longo da CEP é desigual – mais densa na faixa próxima ao mínimo.

Os cálculos das CBOD para os vários isotopólogos são feitos como descrito por Tung *et al.* [57], Cencek e Kutzelnigg [77]. A precisão dos cálculos é de cerca de $0,0005 \text{ cm}^{-1}$. As CBOD adicionadas à CEP, geraram também os potenciais para os diferentes isotopólogos.

A principal melhoria, relativamente à literatura, nas CEP's deste trabalho vem da inclusão de correções relativísticas calculadas com algoritmos derivados por Breit-Pauli [78]. Os valores esperados são calculados usando as ECGs otimizadas para cada ponto da CEP. Os detalhes da derivação e implementação dos algoritmos são descritos em Stanke *et al.* [79, 80].

A curva de momento de dipolo (*dipole moment curve* – DMC) para o HeH^+ , necessária para a avaliação dos coeficientes A de Einstein, é gerada nos mesmos cálculos onde as energias e funções de onda são obtidas. O vetor do momento dipolar \mathbf{p} para cada ponto da CEP é determinado como o valor esperado do operador dipolo

$$\mathbf{p} = \sum_{k,l} c_k c_l \langle \phi_k | \left(- \sum_i \mathbf{r}_i \right) | \phi_l \rangle + \sum_A Q_A \mathbf{R}_A \quad (7.9)$$

onde \mathbf{r}_i é o vetor posição do elétron i ; Q_A e \mathbf{R}_A são a carga e a coordenada do núcleo A , respectivamente. As funções ϕ são descritas pela equação (7.8). Com \mathbf{p} , é possível calcular coeficientes A de Einstein usando a equação

$$A_{\nu', J', \nu'', J''} = \left(\frac{16\pi^3}{3\epsilon_0 h} \right) \frac{S(J', J'')}{2J' + 1} \nu^3 |\langle \psi_{\nu', J'} | \mathbf{p} | \psi_{\nu'', J''} \rangle|^2, \quad (7.10)$$

onde $S(J', J'')$ são os fatores de intensidade rotacional de Hönl-London, ν é a frequência de transição e $\psi_{\nu, J}$, a função de onda de cada estado.

A obtenção dos momentos de dipolo isotópico de HD^+ e HD exigem tratamento especial. A DMC para HD^+ é obtida com o procedimento descrito anteriormente, porém com um detalhe: move-se o centro de coordenadas para o centro de massa dos núcleos. Por outro lado, a DMC para o HD neutro não pode ser determinada por esse método, pois as funções de ondas eletrônicas são funções de um Hamiltoniano BO, não havendo portanto quebra de simetria. Em vez disso, neste trabalho usa-se a DMC de Pachucki e Komasa [81] para os cálculos em que ela é necessária.

7.3 HD⁺ e HD

No plasma primordial “frio” e ambientes de estrelas ricos em átomos de D, moléculas de HD⁺ e HD podem ter sido formadas por reações químicas simples e processos de ionização, discutidos principalmente em Lepp *et al.* [63].

A geração de lista de linhas para estas espécies – polares e apolares – e seus isotopólogos é, portanto, de grande relevância para o estudo do plasma primordial. Energias experimentais para algumas transições dessas espécies são publicadas por Carrington *et al.* [82] – para HD⁺ – e por Chuang e Zare [83] – para HD. No âmbito teórico, valores quase exatos para HD⁺ existem para alguns níveis [84–90]. Já a lista de linhas completa mais precisa até então parece ser a de Coppola *et al.* [66]. Com o objetivo de calcular a função de resfriamento radiativo, eles usaram a PEC e a DMC calculadas por Esry e Sadeghpour [91].

Neste trabalho, as CEPs mais precisas citados na Seção 7.2 com CBOD e efeitos relativísticos são usadas nos cálculos. Para incluir as correções não-adiabáticas, resolve-se a equação

$$\left[-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_v(R)} + V'_k(R) + \frac{J(J+1)}{2\mu_r(R)R^2} - E \right] \chi_k = 0, \quad (7.11)$$

onde as massas vibracionais de caroço são obtidas seguindo o método descrito anteriormente no Capítulo 6. A massa de caroço rotacional é obtida empiricamente por

$$m_{A,r} = m_A + a\{1 - [1 + e^{\alpha(R-R_T)}]^{-1}\}, \quad (7.12)$$

onde m_A é a massa do núcleo atômico A e a é a carga de elétrons dos átomos da dissociação. Os parâmetros α e R_T são obtidos usando o procedimento descrito em Diniz *et al.* [18]. Essa equação é obtida de tal forma que, para $R = 0$, a massa de caroço rotacional é zero, e para $R \rightarrow \infty$, a massa de caroço rotacional tende para a massa atômica. Assim, produz-se uma lista de linhas completa para HD⁺, que é provavelmente a mais precisas até à data, e uma lista de linhas completa muito precisa para HD.

A Tabela 1 apresenta energias de transição vibracionais puras ($J=0$) para HD⁺. Os resultados são comparados com cálculos quase exatos de alguns estados publicados por Balint-Kurti *et al.* [92]. A melhoria em comparação com a lista apresentada por Coppola *et al.* [66] é notável. Comparando o primeiro RMS da tabela anterior (55.477 e 1.821), tem-se uma melhora de aproximadamente 3000%. Já para o segundo RMS (59.478 e 0.107), tem-se uma melhora ainda mais surpreendente, cerca de 50000%. Os desvios relativamente altos que aparecem nos estados mais elevados são certamente devido a um cruzamento evitado semelhante ao que aparece no H₂⁺ em $R \simeq 6$ u.a. [93]. Esses erros se tornam particularmente significativos para níveis vibracionais com um $v \geq 18$.

Tabela 1 – HD⁺ - Frequência de transições vibracionais puras para HD⁺ comparadas (exatos-calculado) com valores quase exatos.

$v \rightarrow 0$	Quase exato ^a	Coppola ^b	Este trabalho
1	1912.995	-1.100	-0.019
2	3729.856	-1.558	-0.034
3	5453.444	-0.723	-0.043
4	7086.244	2.181	-0.053
5	8630.377	7.775	-0.060
6	10087.608	16.265	-0.060
7	11459.343	27.309	-0.057
8	12746.631	40.095	-0.047
9	13950.155	53.515	-0.032
10	15070.223	66.381	-0.015
11	16106.744	77.573	0.012
12	17059.214	86.141	0.036
13	17926.673	91.341	0.066
14	18707.675	92.638	0.112
15	19400.231	89.697	0.166
16	20001.755	82.359	0.222
17	20508.990	70.636	0.284
18	20917.964	54.704	0.372
19	21223.991	34.941	0.538
20	21422.017	11.784	1.176
21	21505.860	-11.857	8.225
RMS		55.477	1.821
RMS*		59.478	0.107

Notas – Coppola: valores calculados de Tennyson *et al.* [70]. Todos os dados estão em cm^{-1} . O *rms descarta estados com $v \geq 18$, para os quais o R médio se aproxima/excede a região de cruzamento evitado.

^a Balint-Kurti *et al.* [92].

^b Coppola *et al.* [66].

A Tabela 2 apresenta as energias das transições rovibracionais dos ramos P e R do HD⁺, para as quais os valores experimentais estão disponíveis. As transições são comparadas com a lista de linhas de Coppola *et al.* [66]. Os resultados presentes são claramente superiores. A melhora no primeiro RMS do ramo P e R é de aproximadamente 735% e 1010%, respectivamente. Para o segundo RMS, tem-se uma melhora de aproximadamente 10600% e 14100% os ramos P e R , respectivamente.

Para aplicações em astrofísica, é importante que a lista inclua estados ressonantes, que são frequentemente necessários para a compreensão de muitas propriedades moleculares físicas e químicas, mesmo que algumas dessas transições envolva estados com tempos de vida muito pequenos [94, 95]. Como dito na introdução deste capítulo, para obter as energias destes estados ressonantes, utilizou-se o pacote LEVEL16 [71] modificado de modo permitir o uso de diferentes massas vibracionais e rotacionais. Calculou-se a média das massas vibracional e rotacional dependentes de R usando a equação (6.9), uma vez que esse programa não manipula massas dependentes da distância internuclear.

Carrington *et al.* [94] realizaram medições – dentro de 0.001 cm^{-1} – para algumas transições entre estados ligados e ressonantes (Q), mostrados na Tabela 3. A partir dos desvios RMS, nota-se que a qualidade dos resultados atuais é mantida para os estados ressonantes, mesmo utilizando o procedimento de mediação de massas descrito no parágrafo

Tabela 2 – Frequências de transições rovibracionais para HD^+ comparadas (observado-calculado) com dados experimentais.

$v' - v''$	J	$P(J)$			$R(J)$		
		Experimento ^a	Coppola ^b	Este trabalho	Experimento ^a	Coppola ^b	Este trabalho
1 - 0	1	1869.134	1.036	0.020			
	2	1823.533	0.978	0.021			
	3	1776.459	0.928	0.023			
2 - 1	0				1856.778	0.556	0.011
3 - 2	0				1761.616	-0.664	0.006
	1				1797.522	-0.433	0.005
17 - 14	2	1642.108	-0.955	0.011	1831.083	-0.162	0.004
	0				1813.852	23.954	-0.173
	1	1782.772	19.650	-0.169	1820.209	25.416	-0.173
17 - 15	2				1820.199	26.306	-0.178
	3				1813.644	26.581	-0.182
	4				1800.358	26.224	-0.186
	5				1780.145	25.246	-0.191
	1	1092.124	16.782	-0.115			
	2	1071.561	14.285	-0.115			
	3	1047.239	11.692	-0.114			
18 - 16	5	987.917	6.688	-0.115			
	6	953.180	4.504	-0.117			
	7				1078.853	20.126	-0.149
	0				926.490	29.362	-0.152
	1	901.565	25.509	-0.148	932.224	30.542	-0.156
	2	882.731	23.026	-0.150	933.213	31.124	-0.161
	3				929.247	31.063	-0.168
20 - 17	4				920.100	30.340	-0.177
	5				905.519	28.963	-0.191
	6				885.218	26.979	-0.208
	0				918.102	59.974	-0.927
	1	900.488	56.898	-0.889	915.476	60.207	-1.006
	2	880.668	54.212	-0.920	904.833	59.533	-1.145
21 - 17	3				885.749	58.000	-1.388
	0				998.533	83.009	-8.459
	1	984.330	80.537	-7.935	988.993	81.980	-9.553
	2				967.811	79.404	-11.235
22 - 17	3	927.192	72.691	-9.543	-	-	-
	4	882.523	67.049	-11.223	-	-	-
	0				1006.965	86.886	-14.720
	1	994.112	84.685	-14.605			
	2	969.530	81.191	-14.714			
	RMS		44.994	6.120		44.790	4.434
	RMS*		10.380	0.098		19.885	0.141

Notas – Todas as unidades são cm^{-1} . RMS* descarta estados com $v \geq 18$, para os quais o R médio se aproxima/excede a região de cruzamento evitado.

^a Carrington *et al.* [82]

^b Coppola *et al.* [66].

anterior. Nesse caso, ouve uma melhora no RMS do ramo P , porém os erros de Coppola *et al.* [66] e os obtidos no presente trabalho em relação aos dados experimentais estão na mesma ordem de grandeza. Para o ramo R , a melhora do RMS foi cerca de 300%.

Para HD , o trabalho de referência Wolniewicz [55] exibe valores e transições de energia muito precisos, embora nenhuma tentativa de gerar uma lista de linhas completa ou conjunto completo de coeficientes A de Einstein tenha sido feita. Uma lista antiga de Abgrall *et al.* [96] inclui transições de quadrupolo elétrico, mas apresenta grandes desvios na casa de 1 cm^{-1} nas transições. A lista de linhas mais recente para HD é de Pachucki e Komasa [67], com um conjunto completo de dados exibido no banco HITRAN [97]. Ela

Tabela 3 – Frequências de transições rovibracionais entre estados ligados e ressonantes para HD^+ comparadas (observado-calculado) com dados experimentais.

$v' - v''$	J	$P(J)$			$R(J)$		
		Experimento ^a	Coppola ^b	Este trabalho	Experimento ^a	Coppola ^b	Este trabalho
1 - 0	44				1022.667	-0.202	0.137
2 - 1	42				1010.735	-0.161	0.109
3 - 2	40				999.144	-0.108	0.081
4 - 3	38				986.392	-0.047	0.054
13 - 10	24	1087.426	0.052	0.004			
14 - 11	22	1047.787	0.145	-0.050			
14 - 12	20				1034.779	0.426	-0.043
15 - 13	18				949.049	0.660	-0.118
15 - 12	20	994.682	0.211	-0.132			
16 - 13	18	926.176	0.284	-0.265			
		RMS	0.193	0.150		0.341	0.097

Notas – Todas as unidades são cm^{-1} .

^a Carrington *et al.* [94]

^b Coppola *et al.* [66].

inclui efeitos não adiabáticos, relativísticos e de QED, apresentando valores de transição extremamente precisos dentro de $0,01 \text{ cm}^{-1}$, mas sem transições envolvendo estados ressonantes.

A Tabela 4 mostra as energias de algumas transições rovibracionais obtidas aqui em comparação com valores experimentais, resultando em um desvio RMS muito bom, de $0,05 \text{ cm}^{-1}$, o que é consistente com as outras aplicações, apesar de ser pior do que o RMS de Pachucki e Komasa [67]. Não é fácil explicar essa diferença nesse nível de precisão. Aparentemente, a abordagem quase exata aplicada ao H_2 em Pachucki e Komasa [98] é fácil de ser estendida ao HD [67] de modo perturbativo. Além disso, alguns outros fatores influenciam as diferenças observadas além da inclusão das correções de QED. Enquanto as correções não-adiabáticas atuais são totalmente baseadas em massas nucleares efetivas retiradas da densidade eletrônica, parte das correções não-adiabáticas em Pachucki e Komasa [67] está no potencial, enquanto a soma da massa de caroço vibracional assume valores maiores que a massa molecular para um certo *range* de R . Por outro lado, o presente trabalho inclui estados ressonantes e coeficientes A , ausentes em [98].

As Figuras 27 e 28 exibem exemplos de resultados para coeficientes A de Einstein e os compara com cálculos anteriores. Foi demonstrado que os coeficientes A são pouco afetados pelos efeitos não adiabáticos [99], mas são sensíveis à qualidade das funções de onda e energias, de forma a se esperar que difiram de valores publicados anteriormente. A Figura 27 compara os valores atuais dos coeficientes A para a faixa (18–16) do ramo R do HD^+ com os de Coppola *et al.* [66]. Pequenas, mas significativas diferenças podem ser notadas. Para a faixa (5–10) do ramo R do HD – Figura 28 –, os valores atuais são comparados com os dados de Abgrall *et al.* [96] e Pachucki e Komasa [67]. Como esperado, as probabilidades de transição do presente trabalho são muito próximas às de [67], mas não exatamente iguais. O cálculo dos parâmetros espectroscópicos de alta resolução das moléculas estudadas deve se beneficiar das melhorias de precisão implementadas aqui.

Tabela 4 – Frequências de transições rovibracionais para HD comparadas (observado-calculado) com dados experimentais.

$v' - v''$	J	$P(J)$			$R(J)$		
		Experimento ^a	Pachucki ^b	Este trabalho	Experimento ^a	Pachucki ^b	Este trabalho
1 - 0	0				3717.532	-0.0003	0.048
	1	3542.932	-0.0005	0.055	3798.455	0.0035	0.050
	2	3450.463	-0.001	0.060	3874.357	0.0038	0.049
	3	3355.361	-0.009	0.058	3944.720	0.0011	0.047
	4				4009.088	0.0012	0.049
4 - 0	0				13551.065	-0.0117	0.003
	1	13387.646	-0.0149	0.000	13609.664	-0.0121	0.002
	2	13283.993	-0.0145	0.007	13652.215	-0.0032	0.012
	3				13678.322	-0.0039	0.014
5 - 0	0				16486.537	-0.0115	-0.090
	1	16326.791	-0.0138	-0.093	16537.816	-0.0017	-0.087
	2	16219.473	-0.0063	-0.082	16569.404	0.0044	-0.088
	3				16581.008	0.0501	-0.050
RMS			0.0105	0.060		0.0152	0.054

Notas – Todas as unidades são cm^{-1} .

^a Carrington *et al.* [82]

^b Pachucki e Komasa [67].

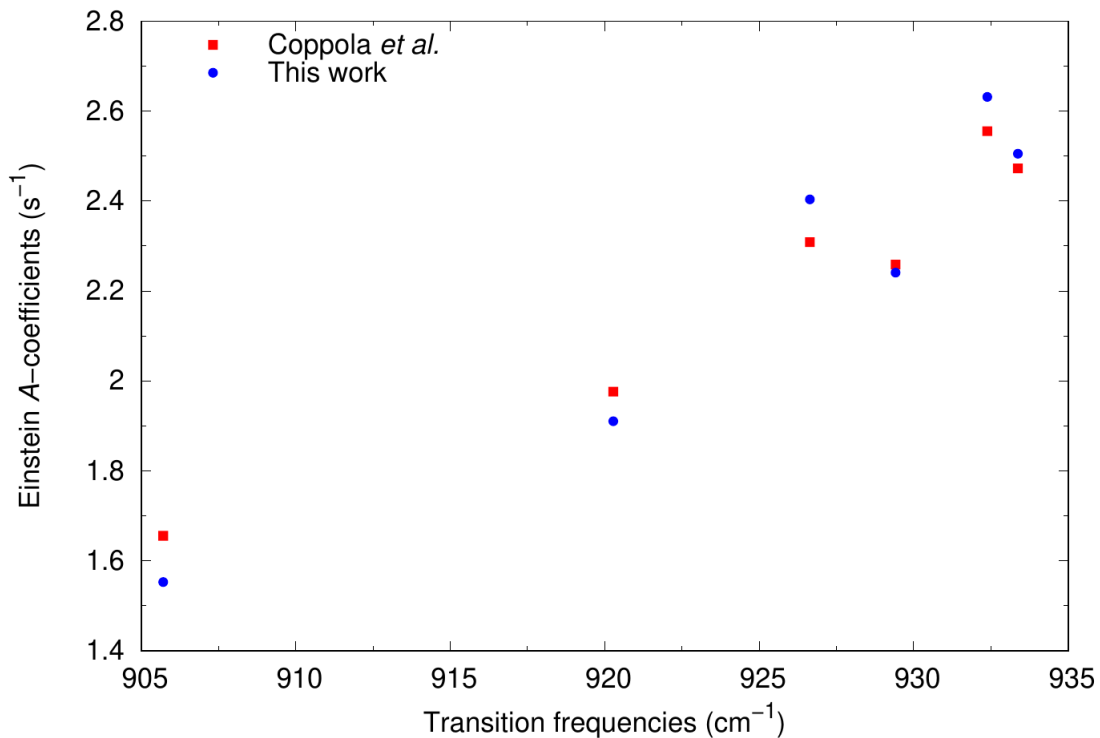


Figura 27 – Comparação dos coeficientes A de Einstein para a faixa (18–16) do ramo R referente ao HD^+ .

7.4 HeH^+ e isotopólogos

É sabido que HeH^+ é a menor molécula heteronuclear e supostamente é a primeira molécula formada no universo primordial. Sua recente descoberta no espaço representa um progresso espetacular para o campo da astrofísica molecular [1]. No trabalho de Roberge e Dalgarno [100], pode-se encontrar um interessante estudo sobre o processo de formação e destruição do HeH^+ em plasmas astrofísicos.

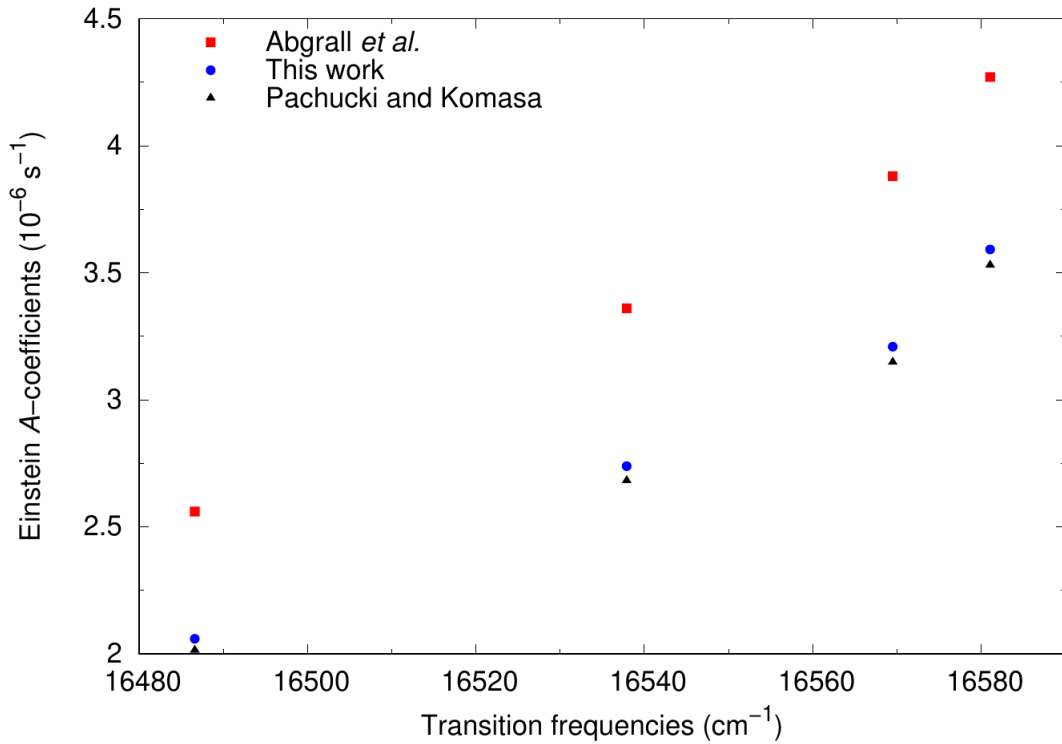


Figura 28 – Comparação dos coeficientes A de Einstein para a faixa (5–10) do ramo R referente ao HD .

Existem seis isotólogos estáveis do sistema, $^4\text{HeH}^+$, $^4\text{HeD}^+$, $^4\text{HeT}^+$, $^3\text{HeH}^+$, $^3\text{HeD}^+$ e $^3\text{HeT}^+$, sendo o primeiro o mais predominante. Alguns conjuntos de transições rotacionais puras e rovibracionais, obtidos usando diferentes técnicas experimentais, foram coletados por Coxon e Hajigeorgiou [101], e foram usados para confrontar valores teóricos.

A comparação dos resultados atuais é feita na Tabela 5 com alguns dados experimentais recentes de Perry *et al.* [102], obtidos com espectroscopia de infravermelho sub-Doppler de alta precisão, bem como os cálculos de Pachucki e Komasa [69] para $^4\text{HeH}^+$. Nota-se que os resultados atuais são sistematicamente maiores, enquanto que os valores de [69] são sistematicamente inferiores aos resultados experimentais. Como Pachucki e Komasa empregam no trabalho de 2012 a mesma abordagem usada para HD, é oportuno verificar a suposição levantada na seção anterior, de que as diferenças dos resultados são devidas principalmente às diferentes correções não-adiabáticas. Para tal, as correções QED de Pachucki e Komasa [69] são adicionadas à presente CEP e um conjunto correspondente de energias de transição é produzido, mostrado na última coluna da Tabela 5. A melhoria na precisão dos resultados atuais na segunda casa decimal em cm^{-1} é notável, mas apenas alguns valores se tornam menores que os experimentais. Com relação aos resultados de Pachucki e Komasa, há uma melhora do RMS na segunda casa decimal, reforçando a suposição de que a principal fonte de diferenças entre os resultados teóricos são as diferentes abordagens não-adiabáticas e que o desempenho superior do método usado para HD proposto por Pachucky e Komasa é provavelmente devido a sua

adequação a este sistema particular. Nota-se também que, diferentemente do caso de HD, os resultados atuais, mesmo sem contribuições QED, são mais precisos do que os de Pachucky e Komasa [69]. Com QED, tem-se uma melhora de aproximadamente 15% e sem QED, há uma melhora de aproximadamente 90%, ambos em relação aos resultados de Pachucky e Komasa.

Tabela 5 – Frequências de transição rovibracionais para ${}^4\text{HeH}^+$, Pachucki e Komasa [69] e este trabalho com e sem QED, comparadas (observado-calculado) com dados experimentais.

v	J	Experiment ^a	Pachucki	Este trabalho	Este trabalho QED
1	1	67.053	0.004	-0.002	-0.001
	2	200.769	0.010	-0.007	-0.005
	3	400.379	0.020	-0.013	-0.008
	4	664.732	0.032	-0.025	-0.016
	5	992.324	0.051	-0.034	-0.021
	6	1381.287	0.067	-0.051	-0.033
	7	1829.447	0.093	-0.064	-0.040
2	0	2910.958	0.006	-0.010	0.007
	1	2972.574	0.009	-0.013	0.005
	2	3095.427	0.014	-0.017	0.003
	3	3278.761	0.023	-0.024	-0.002
	4	3521.456	0.036	-0.032	-0.007
	5	3822.029	0.050	-0.044	-0.015
	6	4178.661	0.067	-0.057	-0.024
	7	4589.196	0.079	-0.079	-0.041
	8	5051.199	0.107	-0.089	-0.046
RMS			0.052	0.044	0.023

Notas – Todas as unidades são cm^{-1} .

^a Carrington *et al.* [82].

^b Perry *et al.* [102].

Na literatura, existem listas de linhas muito precisas para HeH^+ e seus isotopólogos, de tal modo que os presentes resultados obtidos com as novas CEPs e as massas vibracionais dependentes de R podem ser bem analisados. Os resultados atuais são comparados com dois cálculos anteriores. A CEP de Kolos e Peek [103] corrigida com CBOD por Bishop e Cheung [104], mas sem as correções relativísticas, foi usada nos cálculos rovibracionais realizados por Engel *et al.* [68]. Para simular efeitos não-adiabáticos, eles tentaram várias massas reduzidas efetivas de caroço, mas no final a massa escolhida foi a massa de dissociação. Essa massa, no caso do HeH^+ corresponde à massa do átomo de He para o caroço correspondente ao He e a massas do próton, pois essa molécula se dissocia em $\text{He} + p^+$. O motivo pelo qual Engel *et al.* escolheram essas massas foi porque elas produziram valores que concordaram melhor com os resultados experimentais. Aqui, apenas os cálculos obtidos com essa escolha de massa reduzida por eles são usados para comparação. Enquanto seus resultados para ${}^4\text{HeH}^+$ são explicitamente apresentados na publicação [68], para os outros isotopólogos são encontrados na compilação ExoMol [70].

No trabalho de Tung *et al.* [57], uma CEP muito precisa de Pachucki [105] acrescida de CBOD, mas sem as correções relativísticas, foi utilizada nos cálculos. Para contabilizar os efeitos não-adiabáticos, eles também usaram uma única massa reduzida efetiva no cálculo de todas as energias. O valor dessa massa é tal que anula o erro na primeira energia relativa obtida com a CEP calculada usando um método não-BO [106] para ${}^4\text{HeH}^+$.

O procedimento de Tung *et al.* [57] melhora aproximadamente uma ordem de magnitude em relação aos resultados de Engel *et al.* [68]. Com uma análise das Tabelas 1 ou 2 em Engel *et al.*, nota-se claramente que as diferenças significativas entre os dois conjuntos de resultados não podem ser atribuídas apenas às correções não-adiabáticas, mas também são resultadas das melhorias tanto da CEP BO quanto do CBOD feitas por Tung *et al.* Já as CEPs usadas no presente trabalho, são melhoradas em relação às CEPs de Tung *et al.* por meio da inclusão de correções relativísticas.

A comparação na Tabela 6 para transições puramente rotacionais de $^4\text{HeH}^+$ fornece algumas informações interessantes. Pode-se perceber que os resultados atuais, os de Engel *et al.* e de Tung *et al.* têm aproximadamente a mesma qualidade, determinada pela comparação dos desvios RMS. De fato, torna-se claro que qualquer massa rotacional razoável funciona bem e a inclusão das correções relativísticas, neste trabalho, modifica os resultados expressos em cm^{-1} apenas na terceira casa decimal.

A melhora significativa dos resultados é alcançada na abordagem atual devido ao uso das massas vibracionais aprimoradas, como mostrado nas Tabelas 7 à 10. Para $^4\text{HeH}^+$, Tabela 7, e para $^4\text{HeD}^+$, Tabela 8, onde uma comparação mais abrangente pode ser realizada devido a um grande número de transições experimentais, os desvios RMS atuais são uma ordem de magnitude menor, em média, que os de Engel *et al.* e aproximadamente metade dos de Tung *et al.* Para $^3\text{HeH}^+$, Tabela 9, e $^3\text{HeD}^+$, Tabela 10, a melhora no RMS não é tão impressionante, embora ainda perceptível. Isso pode ser devido principalmente ao pequeno número de resultados experimentais disponíveis usados na comparação.

Como mostrado no presente trabalho, o método proposto para levar em conta os efeitos não-adiabáticos permite alcançar alta precisão no cálculo das transições rovibracionais. Conseqüentemente, as listas de linhas e os coeficientes A de Einstein foram obtidos com grande acurácia. Os resultados mostram que os limites para a qualidade das CEPs, para as correções adiabáticas e não-adiabáticas podem ter sido alcançados, pelo menos para os estados vibracionais mais baixos. Além disso, não há necessidade de qualquer ajuste empírico das massas, como o feito por Engel *et al.* [68] e Tung *et al.* [57].

Os cálculos de Coppola *et al.*, Tung *et al.* e Engel *et al.* para HeH^+ são muito precisos – particularmente os de Tung *et al.* Daí, a melhoria dos resultados do HeH^+ alcançados no presente trabalho é claramente devida a melhores massas vibracionais. No entanto, para alcançar a precisão de 10^{-2} cm^{-1} , as correções relativísticas e QED tornam-se relevantes. Particularmente, os efeitos de QED, que aumentam com v e J [118], tornam-se importantes. Isso explica os desvios restantes entre os resultados atuais e o experimento. Deve-se notar que as energias de transição envolvendo estados superiores podem estar sujeitas a compensação de erros que precisa ser melhor avaliada e compreendida. Em qualquer caso, a qualidade dos presentes resultados em relação aos sistemas moleculares carregados e neutros estudados representa, provavelmente, o estado da arte.

Tabela 6 – Frequências puramente rotacionais para ${}^4\text{HeH}^+$, Engel *et al.* [68], Tung *et al.* [57] e este trabalho, comparadas (observado-calculado) com dados experimentais.

v	J''	J'	Experimento	Engel	Tung	Este trabalho		
0	0	1	67.053 ^a	0.002	-0.001	-0.002		
	1	2	133.717 ^a	0.003	-0.002	-0.004		
	6	7	448.160 ^b	0.016	-0.006	-0.012		
	10	11	657.221 ^c	0.005	-0.016	-0.022		
	11	12	701.317 ^c	0.013	-0.009	-0.014		
	12	13	741.706 ^c	0.007	-0.014	-0.018		
	13	14	778.224 ^c	0.002	-0.018	-0.022		
	14	15	810.708 ^c	-0.005	-0.023	-0.026		
	15	16	839.010 ^c	-0.008	-0.027	-0.027		
	16	17	862.984 ^c	-0.011	-0.028	-0.027		
	17	18	882.475 ^c	-0.015	-0.032	-0.028		
	18	19	897.334 ^c	-0.005	-0.022	-0.015		
	20	21	912.242 ^c	-0.012	-0.028	-0.016		
	21	22	911.704 ^c	-0.011	-0.028	-0.012		
	23	24	891.888 ^d	-0.024	-0.035	-0.002	QB	
	24	25	870.298 ^d	-0.025	-0.038	-0.005	QQ	
	25	26	837.180 ^d	-0.042	-0.038	0.007	QQ	
	1	10	11	598.829 ^c	0.009	-0.016	-0.025	
		11	12	637.767 ^c	0.014	-0.014	-0.023	
		12	13	672.989 ^c	0.018	-0.103	-0.019	
		13	14	704.270 ^c	0.009	-0.022	-0.029	
		14	15	731.430 ^c	0.012	-0.019	-0.024	
		15	16	754.235 ^c	0.007	-0.022	-0.026	
		16	17	772.464 ^c	0.007	-0.018	-0.020	
		17	18	785.837 ^c	0.009	-0.013	-0.012	
18		19	793.997 ^c	-0.003	-0.019	-0.015		
19		20	796.490 ^c	-0.010	-0.019	-0.012		
20		21	792.616 ^d	-0.020	-0.021	-0.010	QB	
21		22	781.245 ^e	-0.042	-0.033	-0.008	QQ	
22		23	760.340 ^d	-0.033	-0.022	0.003	QQ	
2	23	24	724.933 ^c	-0.063	-0.016	0.015		
	13	14	627.320 ^c	0.002	-0.014	-0.022		
	14	15	648.324 ^c	0.005	-0.011	-0.018		
	15	16	664.559 ^c	0.003	-0.014	-0.020		
	16	17	675.609 ^c	0.003	-0.013	-0.016		
	17	18	680.895 ^c	-0.001	-0.014	-0.015		
	18	19	679.586 ^c	-0.011	-0.016	-0.014		
	19	20	670.340 ^c	-0.023	-0.012	-0.005		
20	21	650.613 ^d	-0.034	0.007	0.008	QB		
RMS ^f				0.015	0.026	0.019		
RMS ^g				0.019	0.026	0.018		

Notas – QB denota transição entre um estado *quasibound* e outro *bound*. QQ denota transição entre dois estados *quasibound*. Todas as unidades são cm^{-1} .

^a Matsushima *et al.* [107].

^b Lillestonen *et al.* [108].

^c Liu e Davies [109].

^d Liu e Davies [110].

^e Holyand *et al.* [111].

^f RMS calculado negligenciando transições QB e QQ.

^g RMS calculado incluindo transições QB e QQ.

Tabela 7 – Frequências de transições rovibracionais para ${}^4\text{HeH}^+$, Engel *et al.* [68], Tung *et al.* [57] e este trabalho, comparadas (observado-calculado) com dados experimentais.

$v' - v''$	J	$P(J)$				$R(J)$			
		Experiment	Engel	Tung	This work	Experiment	Engel	Tung	This work
1 - 0	0					2972.573 ^a	-0.213	-0.061	-0.014
	1	2843.903 ^a	-0.216	-0.060	-0.010	3028.375 ^a	-0.212	-0.060	-0.014
	2	2771.806 ^a	-0.215	-0.056	-0.005	3077.992 ^a	-0.216	-0.061	-0.017
	3	2695.050 ^a	-0.218	-0.053	-0.001	3121.077 ^a	-0.220	-0.061	-0.019
	4	2614.030 ^a	-0.223	-0.051	0.001	3157.297 ^a	-0.223	-0.060	-0.020
	5	2529.134 ^b	-0.228	-0.048	0.004	3186.337 ^b	-0.230	-0.062	-0.023
	6	2440.742 ^b	-0.232	-0.044	0.007	3207.909 ^b	-0.226	-0.064	-0.028
	7					3221.752 ^b	-0.228	-0.060	-0.025
	9	2158.140 ^c	-0.240	-0.032	0.015				
	10	2059.210 ^c	-0.238	-0.029	0.016				
	11	1958.388 ^c	-0.234	-0.027	0.016				
	12	1855.905 ^d	-0.233	-0.029	0.011				
	2 - 1	13	1751.971 ^d	-0.221	-0.025	0.011			
0						2660.284 ^e	-0.017	-0.063	-0.024
1		2542.531 ^e	-0.017	-0.063	-0.021	2710.566 ^e	-0.021	-0.063	-0.026
2		2475.814 ^e	-0.019	-0.062	-0.019	2754.624 ^b	-0.031	-0.067	-0.031
3						2792.110 ^b	-0.039	-0.068	-0.034
4						2822.683 ^b	-0.047	-0.066	-0.034
5		2248.854 ^c	-0.028	-0.047	-0.002	2846.009 ^b	-0.060	-0.067	-0.037
6		2165.485 ^c	-0.040	-0.046	-0.002	2861.786 ^b	-0.053	-0.061	-0.033
7		2078.841 ^c	-0.067	-0.048	-0.003	2869.690 ^b	-0.079	-0.069	-0.043
8		1989.251 ^c	-0.069	-0.042	0.002	2869.478 ^b	-0.062	-0.041	-0.017
9		1896.992 ^d	-0.092	-0.047	-0.004				
10		1802.349 ^d	-0.105	-0.043	-0.001				
11		1705.543 ^d	-0.117	-0.036	0.003				
3 - 2	19	862.529 ^f	-0.156	0.026	0.035				
	20	745.624 ^f	-0.158	0.028	0.032				
	4					2484.912 ^c	-0.039	-0.053	-0.028
	5	1966.356 ^c	-0.023	-0.062	-0.022	2501.941 ^c	-0.045	-0.053	-0.030
	6					2511.188 ^c	-0.055	-0.054	-0.033
	8					2504.914 ^c	-0.076	-0.046	-0.028
	9					2488.632 ^c	-0.083	-0.043	-0.027
5 - 4	17	833.640 ^f	-0.147	0.001	0.020				
	18	719.769 ^f	-0.158	0.019	0.034				
6 - 5	11	901.963 ^f	-0.102	-0.029	0.012				
	12	807.806 ^f	-0.127	-0.035	0.005				
7 - 6	8	863.378 ^f	-0.091	-0.050	0.001				
	9	782.925 ^f	-0.093	-0.038	0.013				
7 - 5	12					979.904 ⁱ	-0.248	0.065	0.050 QB
	4	817.337 ^f	-0.172	-0.020	0.040				
	5	760.367 ^g	-0.200	-0.039	0.022				
	12	938.200 ^h	0.136	0.095	0.161 QB				
		RMS ^j	0.163	0.042	0.017		0.140	0.060	0.028
		RMS ^k	0.162	0.045	0.033		0.146	0.060	0.029

Notas – QB denota transição entre um estado *quasibound* e outro *bound*. Todas as unidades são cm^{-1} .

^a Bernath *et al.* [112]

^b Crofton *et al.* [113]

^c Purder *et al.* [114]

^d Tolliver *et al.* [115]

^e Blom *et al.* [116]

^f Liu e Davies [109]

^g Carrington *et al.* [82]

^h Hoyland [111]

ⁱ Carrington *et al.* [117]

^j RMS calculado negligenciando transições QB.

^k RMS calculado incluindo transições QB.

Tabela 8 – Frequências de transições rovibracionais para ${}^4\text{HeD}^+$, Engel *et al.* [68], Tung *et al.* [57] e este trabalho, comparadas (observado-calculado) com dados experimentais.

$v' - v''$	J	$P(J)$				$R(J)$					
		Experimento	Engel	Tung	Este Trabalho	Experimento	Engel	Tung	Este trabalho		
1 - 0	0					2348.628 ^a	-0.184	-0.069	-0.039		
	1	2269.812 ^a	-0.183	-0.062	-0.031	2384.108 ^a	-0.180	-0.066	-0.037		
	2					2416.780 ^a	-0.181	-0.069	-0.040		
	3	2181.432 ^a	-0.191	-0.061	-0.029	2446.518 ^a	-0.185	-0.072	-0.044		
	4	2134.011 ^b	-0.198	-0.063	-0.031	2473.202 ^a	-0.184	-0.071	-0.044		
	5	2084.633 ^b	-0.202	-0.060	-0.029	2496.703 ^a	-0.191	-0.075	-0.049		
	6					2516.917 ^a	-0.191	-0.075	-0.049		
	7					2533.732 ^a	-0.193	-0.075	-0.050		
	8	1926.132 ^b	-0.212	-0.052	-0.021	2547.048 ^a	-0.196	-0.075	-0.051		
	9					2556.772 ^a	-0.188	-0.074	-0.051		
2 - 1	10					2562.812 ^a	-0.186	-0.075	-0.053		
	1	2088.030 ^b	-0.054	-0.069	-0.040						
	3					2252.028 ^b	-0.050	-0.069	-0.043		
3 - 2	4	1959.756 ^b	-0.055	-0.056	-0.026						
	5					2297.086 ^b	-0.057	-0.072	-0.048		
	4					2078.586 ^b	-0.004	-0.061	-0.037		
4 - 3	5					2096.816 ^b	-0.021	-0.070	-0.046		
	8					2131.027 ^b	-0.056	-0.072	-0.050		
6 - 4	9					1920.660 ^b	-0.029	-0.061	-0.037		
	12					1899.333 ^b	-0.060	-0.055	-0.033		
6 - 5	22	1088.373 ^c	-0.405	0.091	0.085	QB					
7 - 5	20	944.720 ^c	-0.429	0.100	0.103	QB	1003.329 ^c	-0.263	0.066	0.041	QB
13 - 9	4						1073.475 ^c	0.298	-0.013	0.158	QB
	6	911.705 ^c	0.381	-0.023	0.159	QB					
	RMS ^d		0.169	0.061	0.030			0.149	0.070	0.045	
	RMS ^e		0.263	0.067	0.070			0.167	0.068	0.056	

Notas – QB denota transição entre um estado *quasibound* e outro *bound*. Todas as unidades são cm^{-1} .

^a Crofton *et al.* [113]

^b Purder *et al.* [114]

^c Carrington *et al.* [82]

^d RMS calculado negligenciando transições QB.

^e RMS calculado incluindo transições QB.

Tabela 9 – Frequências de transições rovibracionais para ${}^3\text{HeH}^+$, Engel *et al.* [68], Tung *et al.* [57] e este trabalho, comparadas (observado-calculado) com dados experimentais.

$v' - v''$	J	$P(J)$				$R(J)$				
		Experimento	Engel	Tung	Este trabalho	Experimento	Engel	Tung	Este trabalho	
1 - 0	0					3060.433 ^a	-0.271	-0.080	-0.037	
	1	2923.680 ^a	-0.279	-0.078	-0.033	3119.405 ^a	-0.268	-0.082	-0.040	
	2	2846.775 ^a	-0.281	-0.072	-0.026	3171.549 ^a	-0.266	-0.083	-0.043	
	3	2764.768 ^a	-0.287	-0.073	-0.026	3216.468 ^a	-0.265	-0.084	-0.047	
	4	2678.113 ^a	-0.290	-0.069	-0.023	3253.785 ^a	-0.267	-0.088	-0.052	
	5	2587.243 ^a	-0.296	-0.068	-0.023	3283.156 ^a	-0.258	-0.086	-0.053	
	6	2492.591 ^a	-0.298	-0.064	-0.020	3304.247 ^a	-0.254	-0.088	-0.057	
	7					3316.761 ^a	-0.257	-0.088	-0.059	
6 - 5	11					981.322 ^b	-0.208	0.123	0.096	QB
	RMS ^c		0.289	0.071	0.026		0.263	0.085	0.049	
	RMS ^d						0.258	0.090	0.056	

Notas – QB denota transição entre um estado *quasibound* e outro *bound*. Todas as unidades são cm^{-1} .

^a Crofton *et al.* [113]

^b Carrington *et al.* [82]

^c RMS calculado negligenciando transições QB.

^d RMS calculado incluindo transições QB.

Tabela 10 – Frequências de transições rovibracionais para ${}^3\text{HeD}^+$, Engel *et al.* [68], Tung *et al.* [57] e este trabalho, comparadas (observado-calculado) com dados experimentais.

$v' - v''$	J	$P(J)$				$R(J)$				
		Experimento	Engel	Tung	Este trabalho	Experimento	Engel	Tung	Este trabalho	
1 - 0	1	2378.374 ^a	-0.219	-0.079	-0.053	2504.487 ^a	-0.213	-0.089	-0.065	
	2					2540.161 ^a	-0.214	-0.094	-0.071	
	3	2280.081 ^a	-0.237	-0.083	-0.058	2572.388 ^a	-0.211	-0.094	-0.071	
	4					2601.007 ^a	-0.214	-0.098	-0.076	
6 - 5	18					1034.144 ^b	-0.289	0.145	0.185	QB
7 - 5	18	995.415 ^b	-0.463	0.207	0.253					
		RMS ^c	0.228	0.081	0.056		0.213	0.094	0.071	
		RMS ^d	0.326	0.137	0.153		0.230	0.106	0.104	

Notas – QB denota transição entre um estado *quasibound* e outro *bound*. Todas as unidades são cm^{-1} .

^a Crofton *et al.* [113]

^b Carrington *et al.* [82]

^c RMS calculado negligenciando transições QB.

^d RMS calculado incluindo transições QB.

8 Correções Não-Adiabáticas nos Íons H_3^+ e D_3^+

Desde a sua descoberta em 1911 por J. J. Thomson [119], o íon H_3^+ atrai teóricos e espectroscopistas experimentais. Sendo uma molécula triatômica simples, no ramo teórico esse sistema é usado como teste para tratamentos *ab initio*. Por outro lado, uma vez que é um dos íons mais abundantes no universo e estável no meio estelar, o H_3^+ , e seu isotópologo D_3^+ , são peças chave para o entendimento de estrelas.

Esse cenário impõe fortemente a necessidade de estudos que visam um conhecimento acurado das propriedades físico-químicas desse íon. Diante dessa necessidade, vários trabalhos que tratam dos seus estados rovibracionais foram publicados [120–126]. Para se chegar à atual acurácia experimental, de 10^{-2} cm^{-1} , é necessário um sofisticado tratamento de sua estrutura eletrônica.

Sabe-se que, para o H_3^+ , é impraticável uma abordagem totalmente *ab initio*. Com o intuito de os cálculos contabilizarem efeitos não-adiabáticos, vários autores publicaram trabalhos que usam a ideia de massas efetivas. A princípio, Dinelli *et al.* e Watson usaram uma massa efetiva de caroço eletrônico com $2/3$ dos elétrons do H_3^+ acompanhando cada núcleo [127,128]. Com uma abordagem mais elaborada, Polyansky e Tennyson [129] usaram a massa de Moss, onde cada caroço eletrônico possui 0.4758 unidades de massa do elétron. Diniz *et al.* [50] também publicaram um trabalho onde massas de caroços efetivas são obtidas a partir da matriz de Mulliken, o que será discutido neste capítulo. Outro trabalho a ser citado é o de Jaquet e Khoma [130], que exploram a ideia de acoplamento entre o movimento dos núcleos e dos elétrons para determinarem suas massas de caroço.

Aqui, empregou-se a receita apresentada no Capítulo 6, de forma a levar em conta os efeitos não-adiabáticos, com o intuito de se obter as melhores energias possíveis. Os resultados aqui obtidos – até o momento – são o melhores da literatura.

8.1 Sistema de Coordenadas

Para se ter uma boa compreensão do trabalho que será descrito aqui, é importante ter noção dos sistemas de coordenadas usados nos diferentes cálculos feitos. Foram utilizados três sistemas de coordenadas: coordenadas internas, coordenadas de Jacobi e coordenadas hiperesféricas. As coordenadas internas são utilizadas porque uma série de configurações que determinam a posição dos átomos da molécula, que estão escritas nessas coordenadas, bem conhecidas na literatura, serão base para os cálculos das superfícies de massa aqui

calculadas. As energias rovibracionais são obtidas por meio de um programa que utiliza as coordenadas de Jacobi. Um outro software é usado para determinar energias rovibracionais, porém com coordenadas hipersféricas. Isso, porque serão analisados dados experimentais e para fazer identificação de linhas, são necessários números quânticos hipersféricos.

8.1.1 As Coordenadas Internas

As coordenadas internas de uma molécula – no caso, uma molécula triatômica – são definidas como os módulos dos vetores distância entre dois átomos quaisquer. Na Figura 29, chama-se de: $R_1 = |\mathbf{R}_{AB}|$, $R_2 = |\mathbf{R}_{BC}|$ e $R_3 = |\mathbf{R}_{CA}|$. Dessa forma, tem-se as coordenadas de cada átomo em relação aos demais.

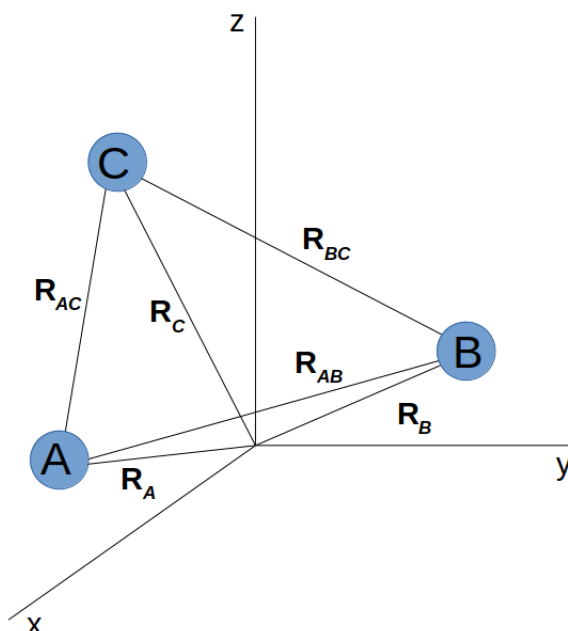


Figura 29 – Coordenadas interna de uma molécula triatômica.

8.1.2 Coordenadas de Jacobi

As coordenadas de Jacobi, assim como as coordenadas internas, definem a posição de cada átomo na molécula triatômica a partir da posição dos demais. Aqui, define-se a distância entre dois átomos quaisquer, por exemplo, com relação ao esquema mostrado na Figura 29, $r_1 = |\mathbf{R}_{AB}|$. A partir do centro de massa desses dois átomos, define-se a coordenada do terceiro, sendo esta obtida por meio da distância do átomo até o CM – \mathbf{r}_2 e um um ângulo θ . A Figura 30 ilustra esse sistema de coordenadas.

8.1.3 Coordenadas Hipersféricas

No trabalho de Wolniewicz *et al.* [131], há uma apresentação clara sobre o assunto. Aqui, será seguido, de modo geral, o que lá é posto. Sejam \mathbf{x}_i e m_i ($i = 1, 2, 3$) posições e

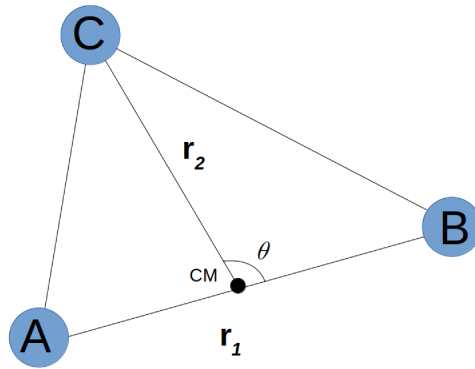


Figura 30 – Coordenadas de Jacobi de uma molécula triatômica.

massas de três partículas. As coordenadas do centro de massa são dadas por

$$\mathbf{X} = \sum_i \frac{m_i \mathbf{x}_i}{M}. \quad (8.1)$$

Os três tipos de coordenadas de Jacobi normalizadas são definidos por

$$\mathbf{r}^k = \frac{(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i)}{d_k} \quad (8.2)$$

e

$$\mathbf{R}^k = d_k \left[\mathbf{x}_k - \frac{m_i \mathbf{x}_i + m_j \mathbf{x}_j}{m_i + m_j} \right], \quad (8.3)$$

onde $M = \sum_{i=1}^3 m_i$ é a massa total, $d_k^2 = (1 - m_k/M)m_k/\mu$ e

$$\mu = \sqrt{\frac{m_1 m_2 m_3}{M}}, \quad (8.4)$$

a massa reduzida, onde (i,j,k) é uma permutação cíclica de (1,2,3). Como é bem conhecido, as coordenadas de Jacobi \mathbf{r}^i e \mathbf{R}^i são relacionadas às coordenadas \mathbf{r}^j e \mathbf{R}^j por uma *rotação cinemática* através do ângulo obtuso β_{ij} ,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{r}^j \\ \mathbf{R}^j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \beta_{ij} & \text{sen} \beta_{ij} \\ -\text{sen} \beta_{ij} & \cos \beta_{ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{r}^i \\ \mathbf{R}^i \end{pmatrix}, \quad (8.5)$$

onde esse ângulo β_{ij} é definido como

$$\tan \beta_{ij} = -m_k/\mu; \quad \beta_{ji} = \beta_{ij}. \quad (8.6)$$

As coordenadas hiperesféricas são escolhidas de modo que os ângulos de Euler α, β e γ definam a orientação do sistema de coordenadas fixo no corpo, com o eixo z apontando na direção do produto vetorial

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{r} \times \mathbf{R}). \quad (8.7)$$

As coordenadas ρ, θ e ϕ^k são dadas por

$$\rho^2 = \mathbf{r}^2 + \mathbf{R}^2, \quad (8.8)$$

$$\cos\theta = 4|\mathbf{A}|/\rho^2, \quad (8.9)$$

e

$$\cos\phi^k = 2(\mathbf{r}^k \cdot \mathbf{R}^k)/(\rho^2 \sin\theta), \quad (8.10)$$

onde apenas ϕ depende de k , o índice do conjunto particular de coordenadas de Jacobi. Os diferentes conjuntos de coordenadas de Jacobi são conectados através de rotações cinemáticas. Isto relaciona os diferentes ângulos ϕ como

$$\phi^j = \phi^i + 2\beta_{ij}. \quad (8.11)$$

Daí, a distância entre as partículas é obtida por

$$|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| = \frac{d_k \rho}{\sqrt{2}} [1 + \sin\theta \sin\phi^k]^{1/2}. \quad (8.12)$$

É necessário escolher alguma origem para ϕ . Convenientemente, seleciona-se $\phi^k = \phi^3 = \phi$. A partir das definições anteriores, o elemento de volume nessas coordenadas é

$$d^6v = \frac{1}{16} \rho^5 d\rho \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi d\omega, \quad (8.13)$$

com

$$d\omega = d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma, \quad (8.14)$$

$$0 \leq \rho \leq \infty \quad 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \quad 0 \leq \phi \leq 4\pi,$$

$$0 \leq \alpha \leq 2\pi \quad 0 \leq \beta \leq \pi \quad 0 \leq \gamma \leq 2\pi.$$

8.2 A Superfície de Massa de Caroço

Em um trabalho recente, Diniz *et al.* [50], usando termos diagonais da matriz de Mulliken como massas de caroço eletrônico, obtiveram ótimos resultados para os níveis rovibracionais do H_3^+ . Nesse trabalho, os autores determinaram a primeira superfície de massa vibracional para uma molécula triatômica, expressa em termos de coordenadas de Jacobi. Para isso, utilizaram as tradicionais 69 configurações em coordenadas internas (R_1, R_2, R_3) sugeridas por Meyer *et al.* [132] mais 134 reportadas por Polyansky *et al.* [133]. Dessas 134 geometrias acrescentadas, 16 foram descartadas, pois já estavam contidas no conjunto sugerido por Meyer *et al.*, resultando em 187 configurações. Todas elas estão em unidades atômicas.

Com o pacote GAMESS [52] e o conjunto de bases aug-cc-pV5Z, foram obtidas as densidades do H_3^+ eletrônicas nas 187 geometrias, com nível de cálculo *Full CI SD*. Para cada configuração, calculou-se uma densidade com 206681 pontos em um *grid* espaçado de 0.20 u.a., de modo que as integrais dependentes destas densidades foram resolvidas numericamente com um programa escrito em linguagem FORTRAN que resulta uma precisão de 10^{-2} unidades, usando o método de integração de Riemann.

Na Figura 31, é ilustrada a densidade eletrônica desse íon no plano dos átomos na configuração de equilíbrio, em coordenadas internas, ($R_1 = R_2 = R_3 = 1.65$) u.a.

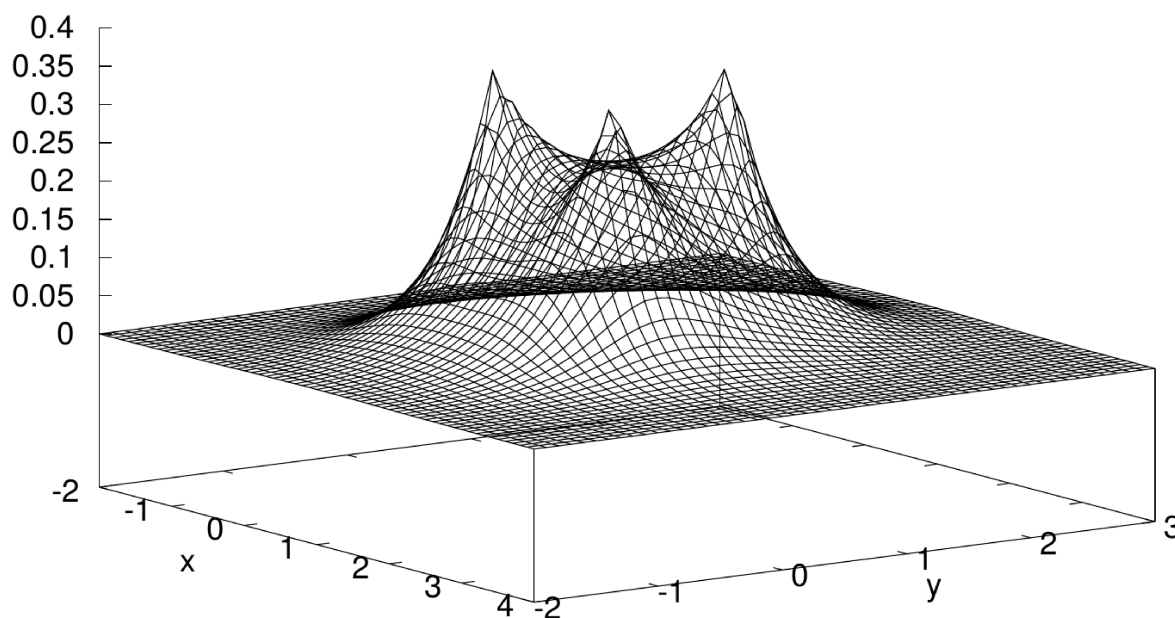


Figura 31 – Densidade eletrônica da molécula de H_3^+ .

Daí, usando o método Hirshfeld-I, descrito na seção 5.2, determinou-se os AIM e os potenciais efetivos – equação (6.6) – nas 187 configurações. Para o AIM *A*, a definição

do que é caroço e valência se baseia no seguinte critério:

$$V_A(r_A) \begin{cases} < V_B(r_B) + V_C(r_C), & \text{região de caroço,} \\ \geq V_B(r_B) + V_C(r_C), & \text{região de valência.} \end{cases} \quad (8.15)$$

Na Figura 32, observa-se a densidade eletrônica do AIM-A do H_3^+ , os potenciais efetivos dos 3 núcleos da molécula, bem como as partes caroço/valência dessa densidade eletrônica.

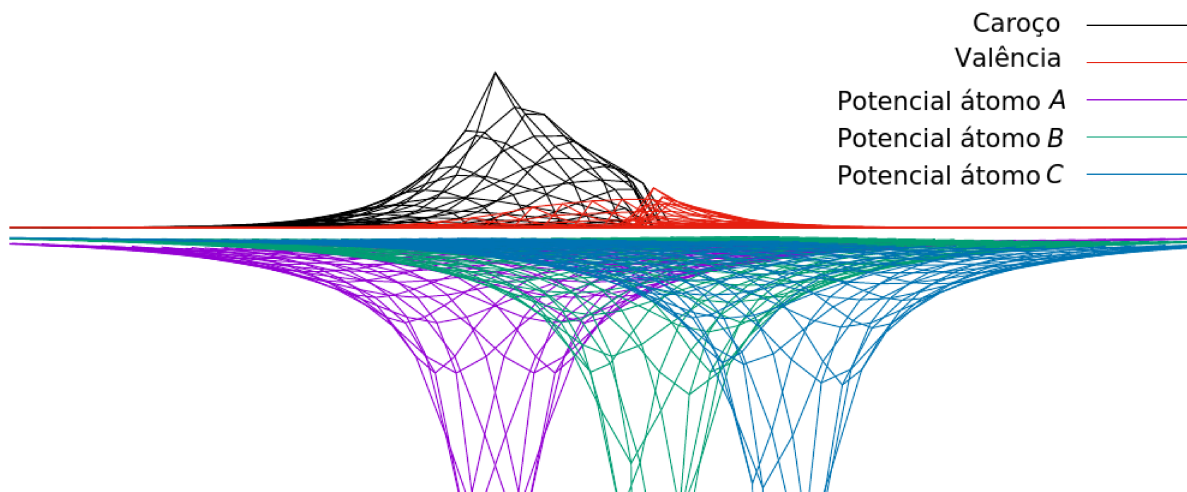


Figura 32 – Densidade eletrônica do AIM-A com indicação das partes caroço/valência e os potenciais efetivos dos núcleos.

A massa de caroço para o átomo A é obtida integrando a parte “preta” no volume. Dessa forma, obtém-se as massas de caroço eletrônico de cada átomo para as 187 configurações. Alguns destes valores estão na Tabela 11.

Tabela 11 – Massas de caroço eletrônico para algumas configurações.

Coordenadas			Massas de caroço eletrônica		
R_1	R_2	R_3	AIM-A	AIM-B	AIM-C
1.514	1.514	1.514	0.374	0.374	0.374
1.650	1.650	1.650	0.409	0.409	0.409
1.801	1.801	1.801	0.426	0.426	0.426
1.973	1.973	1.973	0.434	0.434	0.434
2.700	2.700	2.700	0.514	0.514	0.514
1.024	2.136	2.136	0.408	0.408	0.248
1.154	1.996	1.996	0.424	0.424	0.294
1.299	1.870	1.870	0.400	0.400	0.334
1.462	1.755	1.755	0.419	0.419	0.375
1.870	1.552	1.552	0.386	0.386	0.437
1.392	1.715	1.134	0.400	0.295	0.338
1.650	2.059	1.340	0.447	0.330	0.365
1.973	2.532	1.587	0.483	0.361	0.410
1.392	1.915	1.023	0.433	0.240	0.276
1.650	2.327	1.210	0.463	0.271	0.316

Notas – Aqui, usa-se coordenadas de Jacobi em unidades atômicas. As massas estão em unidades de massa do elétron.

Com esses dados, um ajuste de curva é feito, porém para a massa **média** – essa aproximação é feita com o intuito de facilitar a aplicação futuras – dos caroços em cada

configuração. Por exemplo, para a geometria $R_1 = 1.650$, $R_2 = 2.327$, $R_3 = 1.210$, a massa de caroço dos três átomos é 0.350 unidades de massa do elétron. Esse ajuste de curva polinomial foi feito por meio do método de expansão de muitos corpos (MBE, do inglês *many body expansion*) [134], em coordenadas de Jacobi. Nesse procedimento, o grau do polinômio foi de ordem 11, resultando em um RMS da ordem de 10^{-3} unidades de massa do elétron, o que não gera efeitos relevantes nas energias rovibracionais. O *grid* desse ajuste foi $0.10 < r_1 < 5.0$, com 31 pontos; $0.10 < r_2 < 5.0$, com 31 pontos e $4.30 \times 10^{-3} < \cos(\theta) < 1.00$, com 36 pontos, totalizando um conjunto de 34596 configurações nas coordenadas de Jacobi.

Na Figura 33, é mostrada a superfície de massa em coordenadas de Jacobi com $\theta \approx \pi/2$.

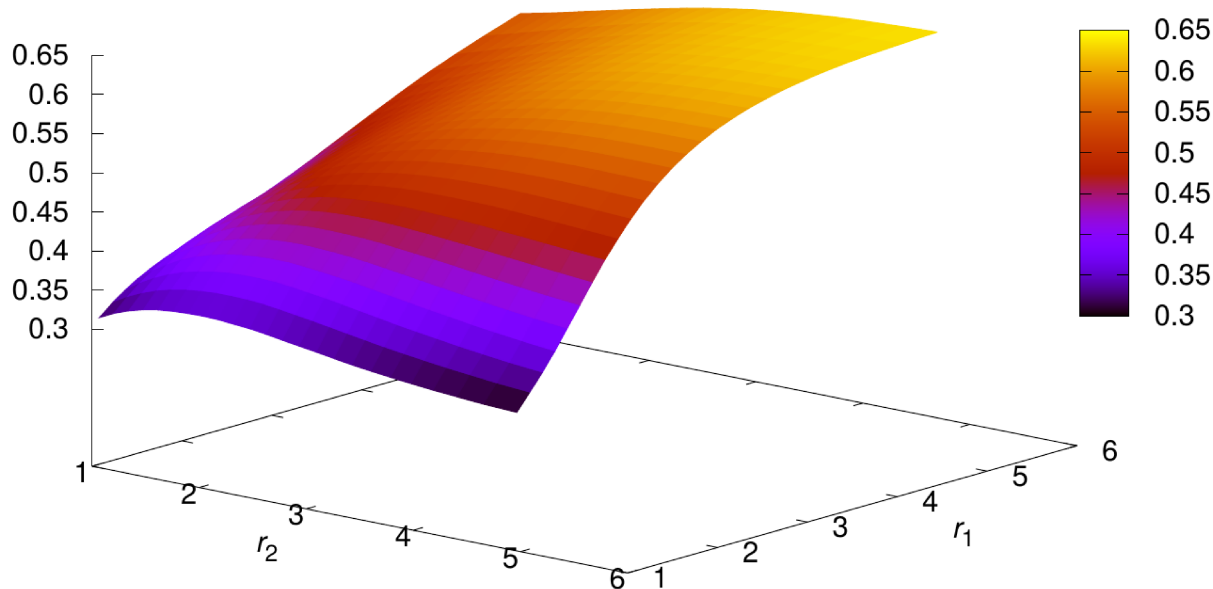


Figura 33 – Superfície de massa em coordenadas de Jacobi com $\theta = \pi/2$.

8.3 Os Números Quânticos Rovibracionais

Nesta sessão, serão discutidos sucintamente os números quânticos da teoria espectroscópica utilizada para a obtenção dos estados rovibracionais das moléculas H_3^+ e D_3^+ . Mais detalhes, encontram-se em [135–138].

O momento angular total de uma molécula é dado por:

$$\mathbf{F} = \mathbf{L} + \mathbf{S} + \mathbf{R} + \mathbf{\Pi} + \mathbf{I}, \quad (8.16)$$

onde \mathbf{L} é o momento angular orbital eletrônico, \mathbf{S} o momento angular de spin eletrônico, \mathbf{R} é o momento angular rotacional dos núcleos, $\mathbf{\Pi}$ o momento angular vibracional nuclear

e \mathbf{I} é o momento angular de spin nuclear. Aqui, define-se $\mathbf{J} = \mathbf{F} - \mathbf{I}$ e, uma vez que, para o estado eletrônico fundamental do H_3^+ e D_3^+ \mathbf{L} e \mathbf{S} são iguais a zero, $\mathbf{J} = \mathbf{R} + \mathbf{\Pi}$.

Para a compreensão do comportamento desses íons, existem outros números quânticos vibracionais importantes. Na Figura 34, estão representados os modos normais desses sistemas.

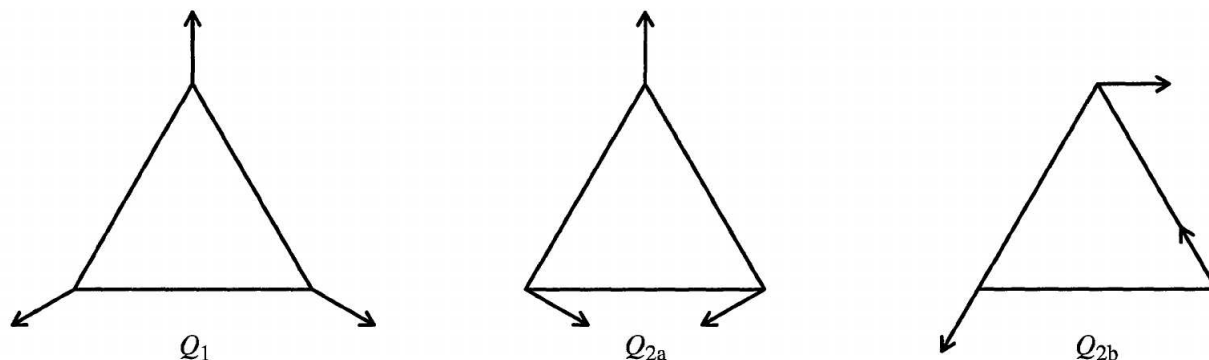


Figura 34 – Modos normais de vibração do H_3^+ .

O número quântico v_1 descreve o modo conhecido como estiramento simétrico Q_1 ou respiratório. O modo Q_2 é degenerado, possui duas componentes: Q_{2a} e Q_{2b} , chamadas modos flexão e estiramento anti-simétrico, respectivamente. Os estados vibracionais Q_{2a} e Q_{2b} podem ser representados por dois números quânticos das componentes, v_{2a} e v_{2b} . No entanto, usando os números quânticos v_2 e l , onde $l = -v_2, -v_2 + 2, \dots, v_2 - 2, v_2$, a notação fica mais conveniente. Aqui, l é o número quântico relacionado ao momento angular projetado sobre o eixo principal do modo Q_2 – modo degenerado de vibração. Portanto, esse número é chamado momento angular vibracional.

Para descrever a projeção de \mathbf{J} sobre o eixo principal de simetria, usa-se o número quântico k . Porém, existe acoplamento entre k e l [137]. Logo, os níveis com mesmo valor de $|k - l|$ se misturam, de modo que é útil fazer a definição de um outro número quântico $g = k - l$. Pode-se assumir que o número g é a porção da projeção de \mathbf{J} sobre o eixo principal de simetria da molécula. Uma vez que a energia é independente do sinal de g , cada nível pode ser definido por um novo número quântico $G = |g|$.

Aqui, cada estado vibracional é descrito por $(v_1, v_2^{|l|})$.

8.4 Resultados para H_3^+

Para calcular as energias rovibracionais das moléculas de H_3^+ e D_3^+ é preciso utilizar um programa que resolva a equação de Schrödinger em três dimensões. Nesse caso, usou-se o programa DVR3D (*Discrete Variable Representation 3D*) [139], elaborado para ser aplicado a sistemas triatômicos, em coordenadas de Jacobi.

Com a superfície de energia potencial GLH3P [122], atualmente a SEP mais precisa da literatura, somada as correções relativística e QED, como descrito por Lodi *et al.* [140], foi obtida a SEP para a molécula H_3^+ escrita como,

$$E_{\text{tot}}(R) = E_{\text{BO}}(R) + E_{\text{CBOD}}(R) + E_{\text{rel}}(R) + E_{\text{QED}}(R). \quad (8.17)$$

Com essa superfície de energia potencial, calculou-se as energias dos rovibracionais. Aqui, é importante destacar que cada termo que compõe a SEP é ajustado separadamente. Esses ajustes são usados pelo DVR3D. Novamente, os efeitos não-adiabáticos devem ser levados em conta. Usando a receita aplicada para as moléculas estudadas no Capítulo 7, os melhores resultados para o íon em questão são aqui apresentados.

As massas vibracionais de caroço usadas são obtidas como descrito pela equação (6.10), onde $m_A(R)$ é a superfície de massa. Para isso, primeiro calculou-se as funções de onda com massa nuclear, no mesmo *grid* em que o ajuste da superfície de massa foi obtido. A massa rotacional usada foi a massa nuclear. Daí, com o DVR3D, calculou-se as energias dos estados rovibracionais de interesse, lembrando que, para cada estado rovibracional foi utilizada uma massa de caroço diferente, obtida com a mediação da superfície de massa na função de onda nuclear do estado de interesse.

Os resultados para a energia de alguns estados rovibracionais relativos ao estado base são apresentados na Tabela 12 e contrastados com aqueles obtidos para a mesma superfície com o modelo de massa de Moss, obtidos por Polyansky e Tennyson [129], Diniz *et al.* [50] e a massa efetiva de Jaquet e Khoma [130]. Os valores calculados no presente trabalho são claramente os mais precisos. Além disso, os resultados de Polyansky e Tennyson e os resultados de Jaquet e Khoma pioram quando a QED é incluída, enquanto os resultados de Diniz *et al.* e os presentes obtidos com a massa AIM melhoram. Os dados observados estão disponíveis a partir da análise MARVEL [141] de 26 fontes experimentais.

Tabela 12 – Energias (observado-calculado) da molécula de H_3^+ , experimento [141], Polyansky e Tennyson [129], Diniz *et al.* [50] e Jaquet e Khoma [130].

(v_1, v_2^ℓ)	Experimento	PT	Din	JK	Este trabalho (AIM)
$(0, 1^1)$	2521.41	0.16	0.05	0.10	0.11
$(0, 2^2)$	4998.04	0.23	0.05	0.19	0.14
$(1, 1^1)$	5554.06	-0.07	-0.28	-0.19	-0.16
$(0, 3^3)$	7492.91	0.26	-0.03	0.35	0.12
$(2, 2^2)$	10645.38	0.20	-0.16	0.08	0.05
$(0, 5^1)$	10862.90	0.34	0.00	0.31	0.16
$(3, 1^1)$	11323.10	0.11	-0.29	-0.08	-0.04
$(0, 5^5)$	11658.40	0.27	-0.10	0.32	0.08
$(2, 3^1)$	12303.37	0.22	-0.16	0.25	0.03
$(0, 6^2)$	12477.38	0.18	-0.19	0.19	-0.01
$(0, 7^1)$	13702.38	0.00	-0.41	0.02	-0.21
$(0, 8^2)$	15122.80	0.38	-0.18	0.47	0.13
RMS		0.23	0.20	0.25	0.12

Notas – Todas as unidades são cm^{-1} .

8.5 Resultados para D_3^+

Estudos que buscam implementar correções não-adiabáticas são abundantes para a molécula de H_3^+ . O mesmo não é verdade para D_3^+ . O último trabalho teórico relevante que tenta levar em conta efeitos de acoplamento de estados eletrônicos para essa molécula foi de Alijah *et al.*, no ano de 1995, o que justifica um grande interesse por resultados *ab initio* precisos.

Adamowicz e Stanke implementaram, recentemente, um novo método que leva em conta correções relativísticas e QED para determinar funções de onda expandidas em termos Gaussianos explicitamente correlacionadas [142]. Com isso, eles computaram esses termos para a mesma grade definida por meio de coordenadas hiperesféricas, como usada por Pavanello *et al.* [122] para o cálculo das energias Born-Oppenheimer e das CBOD.

Para essa SEP obtida por Adamowicz e Stanke, um ajuste local altamente preciso, em uma forma polinomial, foi obtido para o isotópologo D_3^+ . Essa energia total composta pelos termos BO, CBOD, relativístico e QED, foi ajustada diretamente, ao invés de ajustes separados para cada termo, como no caso do H_3^+ . A forma analítica do ajuste é

$$V(R) = P^N(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3) = \sum_{i+2j+3k \leq N} c_{ijk} \Gamma_1^i \Gamma_2^j \Gamma_3^k, \quad (8.18)$$

onde as funções de base Γ 's são definidas em termos das coordenadas Q 's como

$$\Gamma_1 = Q_1, \quad \Gamma_2 = Q_2^2 + Q_3^2, \quad \Gamma_3 = Q_3(Q_3^2 - 3Q_2^2). \quad (8.19)$$

Como apresentado por Weyl [143], as funções da equação (8.19) formam a chamada base de integridade e, portanto, qualquer produto delas é totalmente simétrico com relação a permutação dos três núcleos. As coordenadas de simetria têm a forma conhecida

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{1}{6}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{R}_1 \\ \tilde{R}_2 \\ \tilde{R}_3 \end{pmatrix}, \quad (8.20)$$

onde estão em termos dos \tilde{R} s – coordenadas de expansão – para a qual se usa, seguindo Meyer *et al.* [132], as coordenadas de deslocamento de Morse

$$\tilde{R}_i = \frac{1 - e^{-\beta_\alpha(R_i/R_{0,\alpha}-1)}}{\beta_\alpha}. \quad (8.21)$$

A região de energia coberta pelo ajuste vai até 30000 cm^{-1} acima do mínimo, região esta suficiente para as comparações com dados experimentais que se deseja fazer. Aqui,

4249 pontos se enquadram na grade dessa região de energia. Para a obtenção do ajuste, um polinômio de grau $N = 16$ com 204 coeficientes foi utilizado. O desvio RMS para o ajuste – de aproximadamente $4.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ – é uma ordem de magnitude menor do que o ajuste global de GLH3P [122] obtido para a mesma região de energia. Para até 20000 cm^{-1} , o desvio máximo é de apenas 0.01 cm^{-1} .

Com o intuito de acrescentar correções não-adiabáticas nos cálculos das energias rovibracionais do D_3^+ , foi utilizada a superfície de massa do H_3^+ . Uma vez que essa superfície de massa é obtida a partir de densidades eletrônicas BO, H_3^+ e D_3^+ terão a mesma superfície. As massas vibracionais de caroço para cada estado rovibracional são obtidas a partir da equação (6.10).

Usando a SEP, a superfície de massas de caroços eletrônicos descritos anteriormente e massa rotacional nuclear, com o programa DVR3D, calculou-se as energias rovibracionais para os sete primeiros estados de energia mais baixos. Na Tabela 13, encontram-se os valores dessas energias obtidas com massa nuclear (nu), massa efetiva obtida a partir dos AIM, e a correção não-adiabática (cna), que se obtém subtraindo da energia calculada com massa efetiva a energia calculada com massa nuclear.

Tabela 13 – Energias do D_3^+ para os sete primeiros estados mais baixos calculados com massa nuclear (nu) e com a massa proposta neste trabalho.

(v_1, v_2^J)	nu	AIM	cna
(0, 0 ⁰)	3112.397	3112.226	-0.171
(0, 1 ¹)	4947.130	4946.863	-0.267
(1, 0 ⁰)	5413.595	5413.299	-0.296
(0, 2 ⁰)	6643.048	6642.700	-0.348
(0, 2 ²)	6763.226	6762.866	-0.360
(1, 1 ¹)	7172.488	7172.103	-0.385
(2, 0 ⁰)	7667.169	7666.751	-0.418

Notas – Todas as unidades são cm^{-1} .

Amano *et al.* [144], no ano de 1994, publicaram 529 frequências de transições rovibracionais observadas da molécula D_3^+ . Com base nesses dados experimentais, ajustaram seis parâmetros de um potencial definido por Meyer *et al.* [132] para o D_3^+ , obtendo um Hamiltoniano modelo. A partir desse Hamiltoniano modelo, calcularam as energias dos sete estados rovibracionais mais baixos da molécula. Na Tabela 14, é feita uma comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com as energias “experimentais” de Amano *et al.* Nessa tabela, as energias são relativas ao estado base.

Aqui, nota-se diferenças relativamente grandes para as bandas com $v_1 \neq 0$. A princípio, há duas causas para esse problema: ou os nossos cálculos não são bons para estados com $v_1 \neq 0$ ou o Hamiltoniano modelo de Amano *et al.* não descreve bem essas bandas. Para responder essa questão, calculou-se todas as transições que envolvem $J \leq 10$ presentes nos dados experimentais de Amano *et al.*, um total de 381 linhas. Isso foi feito usando um programa que utiliza coordenadas hipersféricas e que, a partir dos números quânticos hipersféricos, é possível identificar os estados envolvidos nas transições. Desse modo, é

Tabela 14 – Comparação (observado-calculado) das energias do D_3^+ relativas ao estado base derivadas a partir das transições experimentais [144] e obtidas neste trabalho.

(v_1, v_2^l)	Experimento	exp-AIM
$(0, 1^1)$	1834.674	0.035
$(1, 0^0)$	2300.843	-0.233
$(0, 2^0)$	3530.385	-0.092
$(0, 2^2)$	3650.658	0.014
$(1, 1^1)$	4059.470	-0.411
$(2, 0^0)$	4553.792	0.738

Notas – Todas as unidades são cm^{-1} .

possível fazer uma comparação direta com os dados experimentais, ao invés de comparar com os resultados obtidos a partir do Hamiltoniano modelo.

Como foi dito anteriormente, a massa vibracional é uma massa efetiva e a massa rotacional utilizada nos cálculos foi a massa nuclear. Logo, estados com mesmo v e diferentes J possuem a mesma correção não-adiabática. Os estados calculados com o programa que utiliza coordenadas hiperesféricas foram obtidos usando massa nuclear e em seguida, subtraiu-se as energias relativas às correções não-adiabáticas. Com base na Tabela 13, a correção que se deve fazer devido aos efeitos de acoplamento de estados na transição entre os níveis 0 e 1, por exemplo, é $-0.267 - (-0.171) = -0.096$. Os valores para todos os estados calculados estão listados nas tabelas do Anexo A.

A seguir, é apresentada uma tabela onde se encontram os RMS das transições e o número de transições comparadas com os valores experimentais – observado-calculado.

Tabela 15 – RMS de transições em relação a valores experimentais [144].

Transição	N	RMS
$(0, 1^1) - (0, 0^0)$	163	0.034
$(0, 2^0) - (0, 0^0)$	1	0.064
$(0, 2^2) - (0, 0^0)$	111	0.054
$(0, 2^0) - (0, 1^1)$	22	0.038
$(0, 2^2) - (0, 1^1)$	80	0.044
$(0, 3^{1,3}) - (0, 2^{0,2})$	3	0.120
$(1, 1^1) - (1, 0^0)$	6	0.050
$(1, 2^{0,2}) - (1, 1^1)$	1	0.035

Notas – Aqui, usam-se coordenadas de Jacobi, em unidades atômicas. As massas estão em unidades de massa do elétron.

Aqui, nota-se que, ao se comparar diretamente cada frequência de transição observada com a correspondente calculada, transições envolvendo $v_1 \neq 0$ deveriam ter uma diferença em relação aos dados experimentais em torno de 0.045 cm^{-1} – médias dos RMS que envolvem $v_1 \neq 0$. Logo, para as bandas $(1, 0^0)$, $(1, 1^1)$ e $(2, 0^0)$ da Tabela 14, a variação em relação às energias observadas deveriam estar na faixa de 0.045 cm^{-1} . Daí, pode-se concluir que as energias derivadas por Amano *et al.* descritas na Tabela 14 talvez não sejam tão precisas para alguns estados. Uma observação semelhante foi feita por Polyansky

e Tennyson [129]. Isso sugere que o H_3^+ e isotopólogos são difíceis de serem descritos por meio de Hamiltonianos modelo e que nossos dados são possivelmente mais acurados.

9 Conclusões e Projetos Futuros

Em cálculos moleculares, efeitos de acoplamento de estados eletrônicos são levados em conta assumindo que, longe de cruzamentos evitados e intercessões cônicas, durante o processo rovibracional molecular, parte da nuvem eletrônica se movimenta juntamente com os núcleos. Dessa forma, é possível calcular energias muito precisas. Com base na teoria de átomos em moléculas (do inglês – AIM), um modelo para determinar as frações de elétrons que participam da vibração e rotação das moléculas é aqui proposto. Daí, listas de linhas de transições rovibracionais de grande acurácia são obtidas para moléculas importantes no estudo do universo primordial.

Como perspectiva, pretende-se recalcular as listas de linhas e outras propriedades das moléculas primordiais com a inclusão das correções QED. Também, o íon He_2^+ será objeto de estudo. Além do mais, tem-se a expectativa de avançar na direção de sistemas maiores que possuem interesse astrofísico.

O método para obtenção de massas de caroços proposto por este trabalho permitirá abordar um problema de outro importante campo, a físico-química de pósitron (e^+) e positrônio (Ps). Aqui, tem-se um problema em que a teoria é a única fonte de informação: os estados ligados de e^+ e Ps com átomos e moléculas [145]. Até agora, tal problema só pôde ser abordado por meio de cálculos sofisticados devido à presença de três tipos de partículas – núcleo, elétrons e pósitron. O cálculo preciso dessa interação é, naturalmente, um exercício desafiador na física de multicorpos.

Um certo número de cálculos que preveem a ligação de pósitron a átomos e íons foi apresentado no final do século passado, mas a teoria está praticamente parada devido às dificuldades para estender os cálculos de muitos corpos a sistemas maiores. Na esteira desses trabalhos, vários cálculos que se baseiam em técnicas variacionais e Monte Carlo relatam a ligação de e^+ a átomos com até dois elétrons.

Até o presente momento, todos os métodos utilizados para determinar a energia de ligação de pósitron com átomos levam em conta correlação elétron-pósitron explicitamente na função de onda. Para sistemas com muitas partículas, esses métodos dificilmente são empregados. Uma vez que não há muitos experimentos que apresentam resultados da energia para uma variedade de sistemas átomo-pósitron, é fundamental a elaboração de novos métodos que possuem uma ampla aplicabilidade e com custo computacional dentro do que se considera razoável.

Em uma série de trabalhos sobre espalhamento de pósitron, este é tratado como um núcleo leve [146–148]. Nessa abordagem, o e^+ está sujeito a um potencial que leva em conta efeitos adiabáticos. Esses trabalhos parecem sugerir que um tratamento semelhante à

descrição rovibracional de moléculas pode ser explorado para determinar energias de ligação entre pósitron-átomos e positrônio-átomos, onde as correções não-adiabáticas são evidentemente fundamentais. Aqui entra a experiência de gerar essas correções determinando as frações de elétrons arrastadas pelos núcleos e pelo pósitron e modificando as massas reduzidas na equação rovibracional. Daí, será possível obter os possíveis estados ligados como níveis moleculares em um potencial, simplificando sobremaneira a metodologia – até o presente momento, teoria de mult corpos – e permitindo a sua extensão a sistemas maiores.

Referências

- [1] R. Güsten, H. Wiesemeyer, D. Neufeld, K. M. Menten, U. U. Graf, K. Jacobs, B. Klein, O. Ricken, C. Risacher, and J. Stutzki. *Nature*, 568:357, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 13, 83 e 94.
- [2] W. Kutzelnigg. *Mol. Phys.*, 105:2627, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 14, 27 e 66.
- [3] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry – Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1982. Citado na página 14.
- [4] Nelson H. Morgon and Kline Coutinho (Eds). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. 2007. Citado 3 vezes nas páginas 14, 16 e 19.
- [5] P. H. R. Amaral and J. R. Mohallem. *J. Chem. Phys.*, 146:194103, 2017. Citado na página 14.
- [6] P. H. R. Amaral, L. G. Diniz, K. A. Jones, M. Stanke, A. Alijah, L. Adamowicz, and J. R. Mohallem. *Astroph. J.*, 878:95, 2019. Citado na página 14.
- [7] P. H. R. Amaral, M. Stanke, L. Adamowicz, L. G. Diniz, J. R. Mohallem, and A. Alijah. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 377:20180411, 2019. Citado na página 14.
- [8] R. T. Pack and J. O. Hirschfelder. *J. Chem. Phys.*, 49:4009, 1968. Citado na página 17.
- [9] M. Baer. *Phys. Rep.*, 358:75, 2002. Citado na página 20.
- [10] P. R. Bunker and R. E. Moss. *Mol. Phys.*, 33:412–424, 1977. Citado 4 vezes nas páginas 23, 26, 27 e 66.
- [11] E. C. Kemble. *Fundamental Principles of Quantum Mechanics*. Dover. 1958. Citado na página 24.
- [12] D. W. Schwenke. *J. Chem. Phys.*, 114:1693, 2001. Citado na página 26.
- [13] R. E. Moss. *Mol. Phys.*, 89:195, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 73.
- [14] P. R. Bunker, J. McLarnon, and R. E. Moss. *Mol. Phys.*, 33:425, 1977. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 75.
- [15] J. R. Mohallem, L. G. Diniz, and A. S. Dutra. *Chem. Phys. Lett.*, 501:575–579, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 27, 66 e 69.
- [16] D. S. Hughes and C. Eckart. *Phys. Rev.*, 36:694, 1930. Citado na página 29.

- [17] J. P. Vinti. *Phys. Rev.*, 58:882, 1940. Citado na página 29.
- [18] L. G. Diniz, A. Alijah, and J. R. Mohallem. *J. Chem. Phys.*, 137:164316, 2012. Citado 8 vezes nas páginas 32, 67, 69, 71, 72, 74, 82 e 90.
- [19] L. G. Diniz, A. Alijah, L. Adamowicz, and J. R. Mohallem. *Chem. Phys. Lett.*, 633:89, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 33, 67, 80 e 82.
- [20] L. G. Diniz, A. Alijah, and J. R. Mohallem. *Astro. J. Supplem. Ser.*, 235:35, 2018. Citado na página 33.
- [21] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 34:1293, 1929. Citado na página 51.
- [22] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, 26:69, 1951. Citado na página 51.
- [23] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 23:1833, 1955. Citado na página 59.
- [24] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 23:1841, 1955. Citado na página 59.
- [25] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 23:2338, 1955. Citado na página 59.
- [26] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 23:2343, 1955. Citado na página 59.
- [27] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Clarendon, Oxford, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 79.
- [28] R. F. W. Bader. *Chem. Rev.*, 91:893, 1991. Citado na página 59.
- [29] F. L. Hirshfeld. *Theoret. Chim. Acta*, 44:129–138, 1977. Citado na página 59.
- [30] P. Bultinck, C. Van Alsenoy, P. W. Ayers, and R. Carbó-Dorca. *J. Chem. Phys.*, 126(14), 2007. Citado 3 vezes nas páginas 59, 62 e 64.
- [31] T. C. Lillestolen and R. J. Wheatley. *Chem. Commun.*, 45:5905, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 65.
- [32] E. R. Davidson and S. Chakravorty. *Chim. Acta*, 83:319, 1992. Citado na página 61.
- [33] P. W. Ayers. *J. Chem. Phys.*, 113:10886, 2000. Citado na página 61.
- [34] P. W. Ayers, R. C. Morrison, and R. K. Roy. *J. Chem. Phys.*, 116:8731, 2002. Citado na página 61.
- [35] R. F. Nalewajski and R. G. Parr. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 97:8879, 2000. Citado na página 62.
- [36] S. Kullback. *Information Theory and Statistics; Dover*. Mineola, NY, 1997. Citado na página 62.

- [37] R. G. Parr, P. W. Ayers, and R. F. Nalewajski. *J. Phys. Chem. A*, 109:3957, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 63.
- [38] R. F. Nalewajski, E. Switka, and Michalak A. *Int. J. Quantum Chem.*, 87:198, 2002. Citado na página 62.
- [39] R. F. Nalewajski. *Chem. Phys. Lett.*, 372:28, 2003. Citado na página 62.
- [40] R. F. Nalewajski and E. Broniatowska. *Int. J. Quantum Chem.*, 101:394, 2005. Citado na página 62.
- [41] S. Kullback. *Information Theory and Statistics*. Wiley, New York, 1959. Citado na página 62.
- [42] R. G. Parr and L. J. Bartolotti. *J. Phys. Chem.*, 87:2810, 1983. Citado na página 63.
- [43] Carbó-Dorca. *J. Math. Chem.*, 23:365, 1998. Citado na página 63.
- [44] P. W. Ayers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 97:1959, 2000. Citado na página 63.
- [45] P. Bultinck and Carbó-Dorca. *J. Math. Chem.*, 36:201, 2004. Citado na página 63.
- [46] F. De Proft, P. W. Ayers, K. D. Sen, and P. Geerlings. *J. Chem. Phys.*, 120:9969, 2004. Citado na página 63.
- [47] P. W. Ayers. *Phys. Rev. A*, 71:062506, 2005. Citado na página 63.
- [48] P. W. Ayers. *Theor. Chem. Acc*, 115:301, 2006. Citado na página 63.
- [49] G. R. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. 1989. Citado na página 64.
- [50] L. G. Diniz, J. R. Mohallem, A. Alijah, M. Pavanello, L. Adamowicz, O. L. Polyansky, and J. Tennyson. *Phys. Rev. A*, 88:032506, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 67, 102, 106 e 110.
- [51] A Alijah and G. Duxbury. *Mol. Phys.*, 70:605, 1990. Citado 3 vezes nas páginas 69, 80 e 84.
- [52] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A Nguyen, S Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery. *J. Comput. Chem.*, 4:1347–1363, 1993. Citado 5 vezes nas páginas 70, 73, 76, 79 e 106.
- [53] D. M. Bishop and R. W. Wetmore. *Mol. Phys*, 26:145, 1973. Citado na página 71.

- [54] L. Wolniewicz and D. Poll. *Mol. Phys.*, 59:953, 1986. Citado 2 vezes nas páginas 72 e 73.
- [55] L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 103:1792, 1995. Citado 3 vezes nas páginas 74, 75 e 92.
- [56] L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 78:6173, 1983. Citado na página 75.
- [57] W. Tung, M. Pavanello, and L. Adamowicz. *J. Chem. Phys.*, 137:164305, 2012. Citado 11 vezes nas páginas 76, 83, 87, 88, 89, 96, 97, 98, 99, 100 e 101.
- [58] M. Stanke, D. Kedziera, S. Bubin, and L. Adamowicz. *Phys. Rev. A*, 77:022506, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 77 e 78.
- [59] E. Francisco, A. M. Pendás, A. Costales, and M. García-Revilla. *Comput. Theor. Chem.*, 975:2, 2011. Citado na página 79.
- [60] F. Fantuzzi and M. A. C. Nascimento. *Chem. Tehory Comput.*, 10:2322, 2014. Citado na página 79.
- [61] F. X. Gadea, F. Gemperle, H. Berriche, P. Villareal, and G. Delgado Barrio. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 30:L427, 1997. Citado na página 82.
- [62] S. P. A. Sauer, I. Paidarová, J. Oddershede, K. L. Bak, and F. G. Oquilvie. *Int. J. Quantum Chem.*, 111:736, 2011. Citado na página 82.
- [63] S. Lepp, P. C. Stancil, and A. Dalgarno. *Int. J. Phys. B*, 35:R57, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 83 e 90.
- [64] D. Galli and F. Palla. *Astron. Astro.*, 335:403, 1998. Citado na página 83.
- [65] S Patra, J.-P. Karr, L. Hilico, M. Germann, V. I. Korobov, and J. C. J. Koelemeij. *J. Phys. B: Atom., Molec. and Optic. Phys*, 51:024003, 2017. Citado na página 83.
- [66] C. M. Coppola, L. Lodi, and J. Tennyson. *Mon. Not. Roy. Astro. Soc.*, 415:487, 2011. Citado 5 vezes nas páginas 83, 90, 91, 92 e 93.
- [67] K. Pachucki and J. Komasa. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:9188, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 83, 92, 93 e 94.
- [68] E. A. Engel, N. Doss, G. J. Harris, and J. Tennyson. *Mon. Not. Roy. Astro. Soc.*, 357:471, 2005. Citado 8 vezes nas páginas 83, 84, 96, 97, 98, 99, 100 e 101.
- [69] K. Pachucki and J. Komasa. *J. Chem. Phys.*, 137:204314, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 83, 95 e 96.

- [70] J. Tennyson, S. N. Yurchenko, A. F. Al-Refaie, and *et al.* *J. Mol. Spec.*, 327:73, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 84, 91 e 96.
- [71] R. J. LeRoy. *J. Quan. Spec. Radi. Trans.*, 186:167, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 84 e 91.
- [72] D. Sprecher, J. Liu, C. Jungen, W. Ubachs, and F. Merkt. *J. Chem. Phys.*, 133:111102, 2010. Citado na página 87.
- [73] D. Kediziera, M. Stanke, S. Bubin, M. Barysz, and L. Adamowicz. *J. Chem. Phys.*, 15:014318, 2006. Citado na página 87.
- [74] M. Pavanello, M. Cafiero, S. Bubin, and L. Adamowicz. *Int. J. Quat. Chem.*, 108:2291, 2008. Citado na página 88.
- [75] K. Jones, N. Kirnosov, K. L. Sharkey, and L. Adamowicz. *Mol. Phys.*, 114:2052, 2016b. Citado na página 88.
- [76] K. Jones, M. Formanek, R. Mazumder, N. Kirnosov, and L. Adamowicz. *Mol. Phys.*, 114:1634, 2016a. Citado na página 88.
- [77] W. Cencek and W. Kutzelnigg. *Chem. Phys. Let.*, 266:383, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 88 e 89.
- [78] H. A. Bethe and E. E. Salpeter. *Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms (New York: Plenum)*. (New York: Plenum), 1977. Citado na página 89.
- [79] M. Stanke, E. Palikot, and L. Adamowicz. *J. Chem. Phys.*, 144:174101, 2016. Citado na página 89.
- [80] M. Stanke, E. Palikot, D. kediziera, and L. Adamowicz. *J. Chem. Phys.*, 144:224111, 2016b. Citado na página 89.
- [81] K. Pachucki and J. Komasa. *Phys. Rev. A*, 78:052503, 2008. Citado na página 89.
- [82] A. Carrington, R. A. Kennedy, and T. P. Softley. *Chem. Phys.*, 81:251, 1983. Citado 7 vezes nas páginas 90, 92, 94, 96, 99, 100 e 101.
- [83] M.-C. Chuang and R. N. Zare. *J. Mol. Spec.*, 121:380, 1987. Citado na página 90.
- [84] L. Wolniewicz and J. D. Poll. *Mol. Phys.*, 59:953, 1986. Citado na página 90.
- [85] G. G. Balint-Kurti, R. E. Moss, I. A. Slader, and M. Shapiro. *Phys. Rev. A*, 41:4913, 1990. Citado na página 90.
- [86] V. I. Korobov. *Phys. Rev. A*, 74:052506, 2006. Citado na página 90.
- [87] V. I. Korobov. *Phys. Rev. A*, 77:022509, 2008. Citado na página 90.

- [88] A. Ishikawaa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji. *Chem. Phys.*, 401:62, 2012. Citado na página 90.
- [89] H. Nakashima, Y. Hijikata, and H. Nakatsuji. *Astroph. J.*, 770:144, 2013. Citado na página 90.
- [90] H. Nakashima and H. Nakatsuji. *J. Chem. Phys.*, 139:074105, 2013. Citado na página 90.
- [91] B. D. Esry and H. R. Sadeghpour. *Phys. Rev. A*, 60:3604, 1999. Citado na página 90.
- [92] G. G. Balint-Kurti, R. E. Moss, I. A. Slader, and M. Shapiro. *Phys. Rev. A*, 41:4913, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 90 e 91.
- [93] S. Jiang, C. Yu, G. Yuan, T. Wu, and R. Lu. *Nat. Sci. Rep.*, 7:42086, 2017. Citado na página 90.
- [94] A. Carrington, C. A. Leach, A. J. Marr, R. E. Moss, C. H. Pyne, M. R. Viant, Y. D. West, R. A. Kennedy, and I. R. McNab. *Chem. Phys.*, 166:145, 1992. Citado 2 vezes nas páginas 91 e 93.
- [95] A. Carrington, C. A. Leach, A. J. Marr, R. E. Moss, C. H. Pyne, and T. C. Steimle. *J. Chem. Phys.*, 98:5290, 1993. Citado na página 91.
- [96] H. Abgrall, E. Roueff, and Y. Viala. *Ast. Ast. Supp. Seri.*, 50:505, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 92 e 93.
- [97] L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, and *et al.* *J. Quant. Spec. Rad. Trans.*, 203:3, 2017. Citado na página 92.
- [98] K. Pachucki and J. Komasa. *J. Chem. Phys.*, 130:164113, 2009. Citado na página 93.
- [99] L. G. Diniz, N. Kirnosov, A. Alijah, J. R. Mohallem, and L. Adamowicz. *J. Mol. Spec.*, 322:22, 2016. Citado na página 93.
- [100] W. Roberge and A. Dalgarno. *Astroph. J.*, 255:489, 1982. Citado na página 94.
- [101] J. A. Coxon and P. G. Hajigeorgiou. *J. Mol. Spec.*, 193:306, 1999. Citado na página 95.
- [102] A. J. Perry, J. N. Hodqesl, C. R. Markusl, G. S. Kocherill, and B. J. J. McCall. *J. Chem. Phys.*, 141:101101, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 95 e 96.
- [103] W. Kolos and J. M. Peek. *Chem. Phys.*, 12:381, 1976. Citado na página 96.

- [104] D. M. Bishop and L. M. Cheung. *J. Mol. Spec.*, 75:462, 1979. Citado na página 96.
- [105] K. Pachucki. *Phys. Rev. A*, 85:042511, 2012. Citado na página 96.
- [106] M. Stanke, D. Kedziera, M. molski, S. Budin, M. Barysz, and L. Adamowicz. *Phys. Rev. Lett.*, 96:233002, 2006. Citado na página 96.
- [107] F. Matsushima, T. Oka, and K. Tagaki. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1664, 1997. Citado na página 98.
- [108] D.-J. Liu, W.-C. Ho, and T. Oka. *J. Chem. Phys.*, 87:2442, 1987. Citado na página 98.
- [109] Z. Liu and P. B. Davies. *J. Chem. Phys.*, 107:337, 1997a. Citado 2 vezes nas páginas 98 e 99.
- [110] Z. Liu and P. B. Davies. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2779, 1997b. Citado na página 98.
- [111] J. R. Hoyland. *Phys. Rev. Lett.*, 47:49, 1967. Citado 2 vezes nas páginas 98 e 99.
- [112] P. Bernath and T. Amano. *Phys. Rev. Lett.*, 48:20, 1982. Citado na página 99.
- [113] M. W. Crofton, R. S. Altman, N. N. Haese, and T. Oka. *J. Chem. Phys.*, 91:5882, 1989. Citado 3 vezes nas páginas 99, 100 e 101.
- [114] J. Purder, S. Civis, C. E. Blom, and M. C. van Hemert. *J. Mol. Spect.*, 153:701, 1992. Citado 2 vezes nas páginas 99 e 100.
- [115] D. E. Tolliver, G. A. Kyrala, and W. H. Wing. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1719, 1979. Citado na página 99.
- [116] C. E. Blom, K. Mller, and R. R. Filgueira. *Chem. Phys. Lett.*, 140:489, 1987. Citado na página 99.
- [117] A. Carrington, J. Buttenshaw, R. A. Kennedy, and T. P. Softley. *Mol. Phys.*, 44:1233, 1981. Citado na página 99.
- [118] J. Komasa, K. Piszczatowski, G. Ach, Przybytek M., Jeziorski B., and Pachucki. *J. Chem. Theory Comput.*, 7:3105, 2011. Citado na página 97.
- [119] J. J. Thomson. *Phil. Mag.*, 24:209, 1912. Citado na página 102.
- [120] A. Alijah. *J. Mol. Spectrosc.*, 264:111, 2010. Citado na página 102.
- [121] 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, and A. Wolf. *Phys. Rev. Lett.*, 108:023002, 2012. Citado na página 102.

- [122] M. Pavanello, L. Adamowicz, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, O. L. Polyansky, J. Tennyson, T. Szidarovsky, and A. G. Császár. *J. Chem. Phys.*, 136:184303, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 102, 110, 111 e 112.
- [123] L. Adamowicz and M. Pavanello. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 370:5001, 2012. Citado na página 102.
- [124] O. L. Polyansky, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, R. I. Ovsyannikov, J. Tennyson, T. Szidarovsky, and A. G. Császár. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 370:5014, 2012. Citado na página 102.
- [125] R. Jaquet and V. Khoma. *J. Chem. Phys.*, 136:154307, 2012. Citado na página 102.
- [126] R. Jaquet and V. Khoma. *J. Phys. Chem. A*, 117:9493, 2013. Citado na página 102.
- [127] B. M. Dinelli, L. Neale, O. L. Polyansky, and J. Tennyson. *J. Mol. Spectrosc.*, 163:71, 1994. Citado na página 102.
- [128] J. K. G. Watson. *Chem. Phys*, 190:291, 1995. Citado na página 102.
- [129] O. L. Polyansky and J. Tennyson. *J. Chem. Phys.*, 110:5056, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 102, 110 e 114.
- [130] R. Jaquet and V. Khoma. *J. Phys. Chem. A*, 121:7016, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 102 e 110.
- [131] L. Wolniewicz, J. Hinze, and A. Alijah. *J. Chem. Phys.*, 99:2695, 1993. Citado na página 103.
- [132] W. Meyer, P. Botschwina, and P. Burton. *J. Chem. Phys.*, 84:891, 1986. Citado 3 vezes nas páginas 106, 111 e 112.
- [133] O. L. Polyansky, R. Prosmiti, K. Klopper, and J. Tennyson. *Mol. Phys.*, 98:261, 2000. Citado na página 106.
- [134] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley, and A. J. C. Varandas. *Molecular Potential Energy Functions*. Wiley-VCH, NY, 1984. Citado na página 108.
- [135] J. K. G. Watson. *J. Mol. Spect.*, 103:350, 1984. Citado na página 108.
- [136] J. K. G. Watson. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 358:2371, 2000. Citado na página 108.
- [137] C. M. Lindsay and B. J. McCall. *J. Mol. Spect.*, 210:60, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 108 e 109.

- [138] C. P. Morong, J. L. Gottfried, and T. Oka. *J. Mol. Spect.*, 255:13, 2009. Citado na página 108.
- [139] J. Tennyson, J. R. Henderson, and N. G. Fulton. *Comput. Phys. Commun.*, 86:175, 1995. Citado na página 109.
- [140] L. Lodi, O. L. Polyansky, J. Tennyson, A. Alijah, and N. F. Zobov. *Phys. Rev. A*, 89:032505, 2014. Citado na página 110.
- [141] T. Furtenbacher, T. Szidarovszky, E. Mátyus, C. Fábri, and Császár A. G. *J. Chem. Theory Comput.*, 9:5471, 2013. Citado na página 110.
- [142] L. Adamowicz and M. Stanke. Em preparo para publicação na presente data. Citado na página 111.
- [143] H. Weyl. *The classical theory of groups. Princeton, NJ.* (Princeton University Press), 1946. Citado na página 111.
- [144] T. Amano, M. C. Chan, S. Civiš, A. R. W. McKellar, W. A. Majewski, D. Sadovskii, and J. K. G. Watson. *Can. J. Phys.*, 72:1007, 1994. Citado 3 vezes nas páginas 112, 113 e 127.
- [145] D. M. Schrader and R. C. Wedlich. *From Atoms to Polymers: Isoelectronic analogies.* J.F.Liebman and A.Greenburg, Wiley-VCH, NY, 1989. Citado na página 115.
- [146] L. A. Poveda, A. Dutra, J. R. Mohallem, and Assafrão D. *Phys. Rev. A*, 87:052702, 2013. Citado na página 115.
- [147] D. Assafrão, A. S. Dutra, F. Arretche, H. R. J. Walters, and J. R. Mohallem. *J. Phys. Conf. Series*, 388:072020, 2012. Citado na página 115.
- [148] D. Assafrão, H. R. J. Walters, F. Arretche, A. Dutra, and J. R. Mohallem. *Phys. Rev. A*, 84:022713, 2011. Citado na página 115.

Anexos

ANEXO A – Frequências de transição do D_3^+

Tabelas com comparações ente frequências de transição observadas [144] e calculadas para D_3^+ com $J \leq 10$, todas em cm^{-1} . Aqui, ν_1 , ν_2 , l , J , G e n são números quânticos; Γ descreve a simetria molecular.

Tabela 3 – Transições $(0, 1^1) - (0, 0^0)$. O erro é 0.034 cm^{-1} , $N = 163$ linhas.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	<i>calc</i>	<i>obs</i>	<i>obs - calc</i>
0	1	1	3	3	0	A'_1	2011.806	0	0	0	4	3	0	A''_1	333.171	1678.635	1678.672	0.037
0	1	1	3	4	1	E''	1933.626	0	0	0	4	4	0	E'	254.983	1678.643	1678.680	0.037
0	1	1	3	2	3	E''	2068.588	0	0	0	4	2	1	E'	388.546	1680.042	1680.082	0.040
0	1	1	3	1	2	E'	2103.412	0	0	0	4	1	0	E''	421.583	1681.829	1681.864	0.035
0	1	1	3	0	1	A''_1	2115.142	0	0	0	4	0	0	A'_1	432.565	1682.577	1682.612	0.035
0	1	1	2	1	2	E'	1968.061	0	0	0	3	1	0	E''	249.357	1718.703	1718.739	0.036
0	1	1	2	0	0	A''_2	1979.187	0	0	0	3	0	0	A'_2	260.471	1718.717	1718.752	0.035
0	1	1	2	3	1	A'_1	1880.293	0	0	0	3	3	0	A''_1	159.874	1720.419	1720.456	0.037
0	1	1	2	3	0	A'_2	1880.319	0	0	0	3	3	0	A''_2	159.872	1720.446	1720.481	0.035
0	1	1	1	0	0	A''_1	1888.033	0	0	0	2	0	0	A'_1	130.589	1757.444	1757.479	0.035
0	1	1	1	1	0	E'	1878.545	0	0	0	2	1	0	E''	119.374	1759.171	1759.206	0.035
0	1	1	1	2	1	E''	1847.306	0	0	0	2	2	0	E'	85.632	1761.674	1761.710	0.036
0	1	1	9	1	8	E'	3653.704	0	0	0	9	1	2	E''	1878.984	1774.720	1774.762	0.042
0	1	1	9	5	5	E'	3417.066	0	0	0	9	5	1	E''	1636.085	1780.981	1781.012	0.031
0	1	1	9	6	2	A''_1	3303.705	0	0	0	9	6	0	A'_1	1522.463	1781.242	1781.267	0.025
0	1	1	9	6	2	A''_2	3303.699	0	0	0	9	6	0	A'_2	1522.462	1781.237	1781.267	0.030
0	1	1	8	0	3	A''_1	3310.284	0	0	0	8	0	1	A'_1	1522.564	1787.719	1787.762	0.043
0	1	1	8	1	8	E'	3300.366	0	0	0	8	1	2	E''	1512.348	1788.018	1788.058	0.040
0	1	1	8	2	6	E''	3270.572	0	0	0	8	2	2	E'	1481.630	1788.943	1788.981	0.038
0	1	1	0	1	0	E'	1834.639	0	0	0	1	1	0	E''	32.325	1802.314	1802.349	0.035
0	1	1	7	3	1	A'_1	2900.467	0	0	0	7	3	0	A''_1	1098.017	1802.450	1802.485	0.035

Continua na próxima página...

Tabela 3 – Transições $(0, 1^1) - (0, 0^0)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	1	1	7	6	1	A''_1	2610.757	0	0	0	7	6	0	A'_1	808.073	1802.684	1802.717	0.033
0	1	1	7	6	1	A''_2	2610.756	0	0	0	7	6	0	A'_2	808.073	1802.684	1802.717	0.033
0	1	1	7	4	4	E''	2827.046	0	0	0	7	4	0	E'	1023.746	1803.300	1803.335	0.035
0	1	1	6	0	2	A''_1	2709.849	0	0	0	6	0	1	A'_1	899.633	1810.216	1810.251	0.035
0	1	1	6	1	5	E'	2699.440	0	0	0	6	1	1	E''	888.992	1810.448	1810.484	0.036
0	1	1	6	5	3	E'	2440.263	0	0	0	6	5	0	E''	629.380	1810.883	1810.916	0.033
0	1	1	6	3	2	A'_1	2614.982	0	0	0	6	3	0	A''_1	803.325	1811.657	1811.692	0.035
0	1	1	5	4	2	E''	2289.407	0	0	0	5	4	0	E'	471.034	1818.372	1818.405	0.033
0	1	1	5	1	3	E'	2454.622	0	0	0	5	1	1	E''	635.155	1819.467	1819.502	0.035
0	1	1	5	3	1	A'_2	2367.794	0	0	0	5	3	0	A''_2	548.028	1819.766	1819.800	0.034
0	1	1	5	2	4	E''	2422.403	0	0	0	5	2	1	E'	602.599	1819.804	1819.839	0.035
0	1	1	5	3	0	A'_1	2368.020	0	0	0	5	3	0	A''_1	548.062	1819.958	1819.992	0.034
0	1	1	4	2	2	E''	2215.224	0	0	0	4	2	1	E'	388.546	1826.678	1826.712	0.034
0	1	1	4	1	3	E'	2248.522	0	0	0	4	1	0	E''	421.583	1826.939	1826.973	0.034
0	1	1	4	0	1	A''_1	2259.506	0	0	0	4	0	0	A'_1	432.565	1826.940	1826.975	0.035
0	1	1	3	2	2	E''	2047.162	0	0	0	3	2	0	E'	215.922	1831.240	1831.274	0.034
0	1	1	3	1	1	E'	2082.104	0	0	0	3	1	0	E''	249.357	1832.746	1832.780	0.034
0	1	1	3	0	1	A''_2	2093.538	0	0	0	3	0	0	A'_2	260.471	1833.067	1833.103	0.036
0	1	1	2	1	1	E'	1955.967	0	0	0	2	1	0	E''	119.374	1836.593	1836.627	0.034
0	1	1	2	0	0	A''_1	1968.265	0	0	0	2	0	0	A'_1	130.589	1837.676	1837.712	0.036
0	1	1	1	0	0	A''_2	1884.365	0	0	0	1	0	0	A'_2	43.609	1840.756	1840.789	0.033
0	1	1	1	1	0	E'	1878.545	0	0	0	1	1	0	E''	32.325	1846.219	1846.256	0.037

Continua na próxima página...

Tabela 3 – Transições $(0, 1^1) - (0, 0^0)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	<i>calc</i>	<i>obs</i>	<i>obs - calc</i>
0	1	1	2	1	2	E'	1968.061	0	0	0	2	1	0	E''	119.374	1848.687	1848.720	0.033
0	1	1	2	2	1	E''	1935.028	0	0	0	2	2	0	E'	85.632	1849.396	1849.430	0.034
0	1	1	3	3	1	A'_2	2011.679	0	0	0	3	3	0	A''_2	159.872	1851.806	1851.841	0.035
0	1	1	3	3	0	A'_1	2011.806	0	0	0	3	3	0	A''_1	159.874	1851.932	1851.969	0.037
0	1	1	3	2	3	E''	2068.588	0	0	0	3	2	0	E'	215.922	1852.666	1852.700	0.034
0	1	1	4	4	1	E''	2108.659	0	0	0	4	4	0	E'	254.983	1853.677	1853.712	0.035
0	1	1	3	1	2	E'	2103.412	0	0	0	3	1	0	E''	249.357	1854.054	1854.086	0.032
0	1	1	9	9	1	A'_1	2893.858	0	0	0	9	9	0	A''_1	1039.815	1854.043	1854.145	0.102
0	1	1	9	9	2	A'_2	2893.858	0	0	0	9	9	0	A''_2	1039.815	1854.043	1854.145	0.102
0	1	1	5	5	2	E'	2225.729	0	0	0	5	5	0	E''	370.873	1854.856	1854.890	0.034
0	1	1	8	8	3	E''	2697.060	0	0	0	8	8	0	E'	842.064	1854.996	1854.944	-0.052
0	1	1	6	6	1	A''_1	2362.881	0	0	0	6	6	0	A'_1	507.438	1855.444	1855.478	0.034
0	1	1	6	6	1	A''_2	2362.882	0	0	0	6	6	0	A'_2	507.438	1855.444	1855.478	0.034
0	1	1	7	7	2	E'	2520.027	0	0	0	7	7	0	E''	664.550	1855.477	1855.530	0.053
0	1	1	4	3	2	A'_1	2188.968	0	0	0	4	3	0	A''_1	333.171	1855.797	1855.831	0.034
0	1	1	4	3	1	A'_2	2189.294	0	0	0	4	3	0	A''_2	333.180	1856.114	1856.151	0.037
0	1	1	5	4	3	E''	2329.607	0	0	0	5	4	0	E'	471.034	1858.573	1858.604	0.031
0	1	1	4	2	3	E''	2247.697	0	0	0	4	2	1	E'	388.546	1859.151	1859.185	0.034
0	1	1	4	1	4	E'	2283.146	0	0	0	4	1	0	E''	421.583	1861.563	1861.595	0.032
0	1	1	7	6	2	A''_1	2670.037	0	0	0	7	6	0	A'_1	808.073	1861.964	1861.997	0.033
0	1	1	7	6	2	A''_2	2670.035	0	0	0	7	6	0	A'_2	808.073	1861.962	1861.997	0.035
0	1	1	8	7	4	E'	2869.778	0	0	0	8	7	0	E''	1006.953	1862.826	1862.859	0.033

Continua na próxima página...

Tabela 3 – Transições $(0, 1^1) - (0, 0^0)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	<i>calc</i>	<i>obs</i>	<i>obs - calc</i>
0	1	1	9	7	4	E'	3261.220	0	0	0	9	7	0	E''	1386.138	1875.082	1875.112	0.030
0	1	1	1	0	0	A''_1	1888.033	0	0	0	0	0	0	A'_1	0.000	1888.033	1888.065	0.032
0	1	1	2	1	1	E'	1955.967	0	0	0	1	1	0	E''	32.325	1923.642	1923.674	0.032
0	1	1	2	0	0	A''_2	1979.187	0	0	0	1	0	0	A'_2	43.609	1935.579	1935.609	0.030
0	1	1	2	1	2	E'	1968.061	0	0	0	1	1	0	E''	32.325	1935.735	1935.765	0.030
0	1	1	3	2	2	E''	2047.162	0	0	0	2	2	0	E'	85.632	1961.531	1961.567	0.036
0	1	1	3	1	1	E'	2082.104	0	0	0	2	1	0	E''	119.374	1962.730	1962.762	0.032
0	1	1	3	2	3	E''	2068.588	0	0	0	2	2	0	E'	85.632	1982.957	1982.988	0.031
0	1	1	3	1	2	E'	2103.412	0	0	0	2	1	0	E''	119.374	1984.037	1984.068	0.031
0	1	1	3	0	1	A''_1	2115.142	0	0	0	2	0	0	A'_1	130.589	1984.553	1984.583	0.030
0	1	1	4	3	1	A'_1	2158.310	0	0	0	3	3	0	A''_1	159.874	1998.436	1998.467	0.031
0	1	1	4	3	0	A'_2	2158.355	0	0	0	3	3	0	A''_2	159.872	1998.483	1998.514	0.031
0	1	1	4	1	3	E'	2248.522	0	0	0	3	1	0	E''	249.357	1999.165	1999.198	0.033
0	1	1	4	2	2	E''	2215.224	0	0	0	3	2	0	E'	215.922	1999.302	1999.332	0.030
0	1	1	4	3	2	A'_1	2188.968	0	0	0	3	3	0	A''_1	159.874	2029.094	2029.125	0.031
0	1	1	4	3	1	A'_2	2189.294	0	0	0	3	3	0	A''_2	159.872	2029.421	2029.451	0.030
0	1	1	4	2	3	E''	2247.697	0	0	0	3	2	0	E'	215.922	2031.775	2031.803	0.028
0	1	1	4	1	4	E'	2283.146	0	0	0	3	1	0	E''	249.357	2033.789	2033.817	0.028
0	1	1	5	2	4	E''	2422.403	0	0	0	4	2	1	E'	388.546	2033.857	2033.885	0.028
0	1	1	5	4	2	E''	2289.407	0	0	0	4	4	0	E'	254.983	2034.424	2034.454	0.030
0	1	1	4	0	1	A''_2	2294.995	0	0	0	3	0	0	A'_2	260.471	2034.524	2034.551	0.027
0	1	1	5	3	1	A'_2	2367.794	0	0	0	4	3	0	A''_2	333.180	2034.614	2034.643	0.029

Continua na próxima página...

Tabela 3 – Transições $(0, 1^1) - (0, 0^0)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	<i>calc</i>	<i>obs</i>	<i>obs - calc</i>
0	1	1	5	3	0	A'_1	2368.020	0	0	0	4	3	0	A''_1	333.171	2034.849	2034.879	0.030
0	1	1	6	3	2	A'_1	2614.982	0	0	0	5	3	0	A''_1	548.062	2066.920	2066.950	0.030
0	1	1	6	4	2	E''	2540.093	0	0	0	5	4	0	E'	471.034	2069.058	2069.087	0.029
0	1	1	6	5	3	E'	2440.263	0	0	0	5	5	0	E''	370.873	2069.390	2069.419	0.029
0	1	1	5	4	3	E''	2329.607	0	0	0	4	4	0	E'	254.983	2074.624	2074.655	0.031
0	1	1	5	3	1	A'_1	2411.933	0	0	0	4	3	0	A''_1	333.171	2078.763	2078.791	0.028
0	1	1	5	2	5	E''	2470.496	0	0	0	4	2	1	E'	388.546	2081.950	2081.977	0.027
0	1	1	5	1	4	E'	2505.823	0	0	0	4	1	0	E''	421.583	2084.240	2084.267	0.027
0	1	1	5	0	2	A''_1	2517.591	0	0	0	4	0	0	A'_1	432.565	2085.026	2085.053	0.027
0	1	1	7	1	5	E'	2981.798	0	0	0	6	1	1	E''	888.992	2092.806	2092.837	0.031
0	1	1	7	3	1	A'_1	2900.467	0	0	0	6	3	0	A''_1	803.325	2097.141	2097.168	0.027
0	1	1	7	5	3	E'	2731.648	0	0	0	6	5	0	E''	629.380	2102.268	2102.297	0.029
0	1	1	7	6	1	A''_1	2610.757	0	0	0	6	6	0	A'_1	507.438	2103.319	2103.345	0.026
0	1	1	7	6	1	A''_2	2610.756	0	0	0	6	6	0	A'_2	507.438	2103.319	2103.345	0.026
0	1	1	6	5	4	E'	2489.941	0	0	0	5	5	0	E''	370.873	2119.067	2119.096	0.029
0	1	1	8	3	3	A'_1	3219.284	0	0	0	7	3	0	A''_1	1098.017	2121.267	2121.289	0.022
0	1	1	6	4	3	E''	2595.062	0	0	0	5	4	0	E'	471.034	2124.028	2124.055	0.027
0	1	1	8	4	4	E''	3149.665	0	0	0	7	4	0	E'	1023.746	2125.919	2125.938	0.019
0	1	1	6	3	3	A'_1	2676.372	0	0	0	5	3	0	A''_1	548.062	2128.309	2128.336	0.027
0	1	1	8	5	5	E'	3057.337	0	0	0	7	5	1	E''	927.418	2129.920	2129.945	0.025
0	1	1	6	2	5	E''	2735.130	0	0	0	5	2	1	E'	602.599	2132.531	2132.557	0.026
0	1	1	8	6	1	A''_1	2942.405	0	0	0	7	6	0	A'_1	808.073	2134.332	2134.354	0.022

Continua na próxima página...

Tabela 3 – Transições $(0, 1^1) - (0, 0^0)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	<i>calc</i>	<i>obs</i>	<i>obs - calc</i>
0	1	1	8	6	1	A''_2	2942.406	0	0	0	7	6	0	A'_2	808.073	2134.333	2134.354	0.021
0	1	1	6	1	6	E'	2769.968	0	0	0	5	1	1	E''	635.155	2134.813	2134.838	0.025
0	1	1	6	0	2	A''_2	2781.559	0	0	0	5	0	0	A'_2	645.979	2135.581	2135.596	0.015
0	1	1	8	7	3	E'	2800.719	0	0	0	7	7	0	E''	664.550	2136.169	2136.193	0.024
0	1	1	9	3	2	A'_1	3577.623	0	0	0	8	3	0	A''_1	1429.938	2147.686	2147.709	0.023
0	1	1	9	5	5	E'	3417.066	0	0	0	8	5	1	E''	1263.514	2153.552	2153.581	0.029
0	1	1	9	6	2	A''_1	3303.705	0	0	0	8	6	0	A'_1	1146.957	2156.748	2156.755	0.007
0	1	1	9	6	2	A''_2	3303.699	0	0	0	8	6	0	A'_2	1146.957	2156.743	2156.755	0.012
0	1	1	10	3	4	A'_1	3961.279	0	0	0	9	3	1	A''_1	1799.233	2162.046	2162.220	0.174
0	1	1	7	6	2	A''_1	2670.037	0	0	0	6	6	0	A'_1	507.438	2162.599	2162.627	0.028
0	1	1	7	6	2	A''_2	2670.035	0	0	0	6	6	0	A'_2	507.438	2162.597	2162.627	0.030
0	1	1	9	7	3	E'	3172.175	0	0	0	8	7	0	E''	1006.953	2165.222	2165.244	0.022
0	1	1	9	8	4	E''	3009.961	0	0	0	8	8	0	E'	842.064	2167.897	2167.920	0.023
0	1	1	7	5	4	E'	2797.898	0	0	0	6	5	0	E''	629.380	2168.518	2168.543	0.025
0	1	1	10	5	8	E'	3809.752	0	0	0	5	9	1	E''	1636.085	2173.667	2173.698	0.031
0	1	1	10	6	2	A''_1	3699.946	0	0	0	9	6	0	A'_1	1522.463	2177.483	2177.497	0.014
0	1	1	7	3	2	A'_1	2983.371	0	0	0	6	3	0	A''_1	803.325	2180.046	2180.067	0.021
0	1	1	7	1	6	E'	3073.979	0	0	0	6	1	1	E''	888.992	2184.986	2185.004	0.018
0	1	1	10	7	6	E'	3576.625	0	0	0	9	7	0	E''	1386.138	2190.487	2190.507	0.020
0	1	1	10	8	4	E''	3420.744	0	0	0	9	8	0	E'	1225.843	2194.901	2194.923	0.022
0	1	1	10	9	2	A'_1	3238.276	0	0	0	9	9	0	A''_1	1039.815	2198.461	2198.483	0.022
0	1	1	10	9	1	A'_2	3238.276	0	0	0	9	9	0	A''_2	1039.815	2198.461	2198.483	0.022

Continua na próxima página...

Tabela 3 – Transições $(0, 1^1) - (0, 0^0)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	1	1	8	7	4	E'	2869.778	0	0	0	7	7	0	E''	664.550	2205.229	2205.259	0.030
0	1	1	8	6	2	A''_1	3019.997	0	0	0	7	6	0	A'_1	808.073	2211.925	2211.951	0.026
0	1	1	8	6	2	A''_2	3020.003	0	0	0	7	6	0	A'_2	808.073	2211.930	2211.951	0.021
0	1	1	8	5	7	E'	3147.210	0	0	0	7	5	1	E''	927.418	2219.792	2219.810	0.018
0	1	1	8	4	5	E''	3247.455	0	0	0	7	4	0	E'	1023.746	2223.710	2223.733	0.023
0	1	1	8	3	4	A'_1	3325.637	0	0	0	7	3	0	A''_1	1098.017	2227.620	2227.644	0.024
0	1	1	8	3	3	A'_2	3327.803	0	0	0	7	3	0	A''_2	1097.774	2230.029	2230.037	0.008
0	1	1	8	2	8	E''	3382.713	0	0	0	7	2	1	E'	1150.464	2232.249	2232.268	0.019
0	1	1	8	1	9	E'	3416.119	0	0	0	7	1	2	E''	1181.851	2234.268	2234.291	0.023
0	1	1	8	0	3	A''_2	3427.226	0	0	0	7	0	1	A'_2	1192.288	2234.938	2234.953	0.015
0	1	1	8	0	3	A''_2	3427.226	0	0	0	7	0	1	A'_2	1192.288	2234.937	2234.953	0.016
0	1	1	9	8	5	E''	3089.036	0	0	0	8	8	0	E'	842.064	2246.972	2247.000	0.028
0	1	1	9	7	4	E'	3261.220	0	0	0	8	7	0	E''	1006.953	2254.267	2254.292	0.025
0	1	1	9	6	4	A''_1	3409.260	0	0	0	8	6	0	A'_1	1146.957	2262.303	2262.324	0.021
0	1	1	9	6	4	A''_2	3409.243	0	0	0	8	6	0	A'_2	1146.957	2262.286	2262.324	0.038
0	1	1	9	5	7	E'	3534.657	0	0	0	8	5	1	E''	1263.514	2271.143	2271.159	0.016
0	1	1	9	4	8	E''	3629.327	0	0	0	8	4	1	E'	1357.671	2271.656	2271.671	0.015
0	1	1	9	3	3	A'_1	3708.533	0	0	0	8	3	0	A''_1	1429.938	2278.595	2278.614	0.019
0	1	1	9	2	10	E''	3761.903	0	0	0	8	2	2	E'	1481.630	2280.273	2280.290	0.017
0	1	1	9	1	9	E'	3794.538	0	0	0	8	1	2	E''	1512.348	2282.190	2282.211	0.021
0	1	1	9	0	5	A''_1	3805.383	0	0	0	8	0	1	A'_1	1522.564	2282.819	2282.840	0.021
0	1	1	10	9	3	A'_1	3327.658	0	0	0	9	9	0	A''_1	1039.815	2287.843	2287.865	0.022

Continua na próxima página...

Tabela 3 – Transições $(0, 1^1) - (0, 0^0)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	1	1	10	9	2	A'_2	3327.658	0	0	0	9	9	0	A''_2	1039.815	2287.843	2287.865	0.022
0	1	1	10	8	5	E''	3521.387	0	0	0	9	8	0	E'	1225.843	2295.544	2295.569	0.025
0	1	1	10	7	7	E'	3690.236	0	0	0	9	7	0	E''	1386.138	2304.098	2304.119	0.021
0	1	1	10	6	4	A''_1	3834.768	0	0	0	9	6	0	A'_1	1522.463	2312.305	2312.326	0.021
0	1	1	10	6	4	A'_2	3834.813	0	0	0	9	6	0	A'_2	1522.462	2312.351	2312.326	-0.025
0	1	1	10	4	8	E''	4042.542	0	0	0	9	4	1	E'	1727.946	2314.596	2314.601	0.005
0	1	1	10	3	5	A'_1	4119.630	0	0	0	9	3	1	A''_1	1799.233	2320.397	2320.413	0.016
0	1	1	10	5	10	E'	3957.598	0	0	0	9	5	1	E''	1636.085	2321.513	2321.519	0.006
0	1	1	10	2	10	E''	4175.366	0	0	0	9	2	2	E'	1848.977	2326.389	2326.402	0.013
0	1	1	10	1	12	E'	4207.291	0	0	0	9	1	2	E''	1878.984	2328.307	2328.323	0.016

Tabela 4 – Transições $(0, 2^0) - (0, 0^0)$. O erro é 0.064 cm^{-1} , $N = 1$ linha.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	2	0	4	0	5	A'_1	3964.894	0	0	0	4	3	0	A''_1	333.171	3631.723	3631.787	0.064

Tabela 5 – Transições $(0, 2^2) - (0, 0^0)$. O erro é 0.054 cm^{-1} , $N = 111$ linhas.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	2	2	5	6	2	A'_1	3972.981	0	0	0	6	3	0	A''_1	803.325	3169.656	3169.703	0.046
0	2	2	7	9	5	A''_1	4035.342	0	0	0	7	6	0	A'_1	808.073	3227.269	3227.326	0.057
0	2	2	7	9	5	A''_2	4035.342	0	0	0	7	6	0	A'_2	808.073	3227.269	3227.326	0.057
0	2	2	4	5	5	E''	3874.007	0	0	0	5	2	1	E'	602.599	3271.408	3271.473	0.065
0	2	2	6	8	9	E'	3921.417	0	0	0	6	5	0	E''	629.380	3292.038	3292.104	0.066
0	2	2	3	5	5	E''	3697.556	0	0	0	4	2	1	E'	388.546	3309.010	3309.061	0.051
0	2	2	5	7	8	E''	3827.124	0	0	0	5	4	0	E'	471.034	3356.090	3356.159	0.069
0	2	2	5	3	6	A''_1	4268.572	0	0	0	6	0	1	A'_1	899.633	3368.939	3368.996	0.057
0	2	2	3	4	5	E'	3794.685	0	0	0	4	4	0	E''	421.583	3373.102	3373.152	0.051
0	2	2	2	2	5	E'	3662.292	0	0	0	3	1	0	E''	249.357	3412.936	3412.992	0.056
0	2	2	4	6	4	A'_1	3752.498	0	0	0	4	3	0	A''_1	333.171	3419.327	3419.384	0.057
0	2	2	4	6	2	A'_2	3752.499	0	0	0	4	3	0	A''_2	333.180	3419.319	3419.384	0.065
0	2	2	5	2	11	E'	4312.095	0	0	0	6	1	1	E''	888.992	3423.103	3423.162	0.059
0	2	2	5	6	2	A'_1	3972.981	0	0	0	5	3	0	A''_1	548.062	3424.919	3424.973	0.053
0	2	2	5	6	4	A'_2	3972.973	0	0	0	5	3	0	A''_2	548.028	3424.945	3425.001	0.056
0	2	2	6	6	5	A'_2	4236.328	0	0	0	6	3	0	A''_2	803.426	3432.902	3432.951	0.049
0	2	2	6	6	7	A'_1	4236.281	0	0	0	6	3	0	A''_1	803.325	3432.956	3433.009	0.053
0	2	2	3	3	4	A''_1	3869.912	0	0	0	4	0	0	A'_1	432.565	3437.347	3437.400	0.053
0	2	2	4	2	11	E'	4091.869	0	0	0	5	1	1	E''	635.155	3456.714	3456.761	0.047
0	2	2	2	3	1	A''_2	3736.345	0	0	0	3	0	0	A'_2	260.471	3475.875	3475.923	0.049
0	2	2	9	11	13	E''	4321.851	0	0	0	8	8	0	E'	842.064	3479.787	3479.848	0.061

Continua na próxima página...

Tabela 5 – Transições $(0, 2^2) - (0, 0^0)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	<i>calc</i>	<i>obs</i>	<i>obs - calc</i>
0	2	2	3	5	5	E''	3697.556	0	0	0	3	2	0	E'	215.922	3481.634	3481.688	0.054
0	2	2	4	5	5	E''	3874.007	0	0	0	4	2	1	E'	388.546	3485.461	3485.514	0.053
0	2	2	5	5	10	E''	4093.788	0	0	0	5	2	1	E'	602.599	3491.188	3491.248	0.060
0	2	2	3	2	6	E'	3915.561	0	0	0	4	1	0	E''	421.583	3493.978	3494.035	0.057
0	2	2	8	10	12	E'	4168.843	0	0	0	7	7	0	E''	664.550	3504.293	3504.356	0.063
0	2	2	4	1	8	E''	4116.108	0	0	0	5	2	1	E'	602.599	3513.509	3513.562	0.053
0	2	2	1	3	1	A''_1	3647.135	0	0	0	2	0	0	A'_1	130.589	3516.546	3516.603	0.057
0	2	2	5	0	3	A'_1	4325.432	0	0	0	6	3	0	A''_1	803.325	3522.107	3522.158	0.051
0	2	2	7	9	5	A''_1	4035.342	0	0	0	6	6	0	A'_1	507.438	3527.904	3527.964	0.061
0	2	2	7	9	5	A''_2	4035.342	0	0	0	6	6	0	A'_2	507.438	3527.904	3527.964	0.061
0	2	2	2	2	6	E'	3783.176	0	0	0	3	1	0	E''	249.357	3533.819	3533.873	0.054
0	2	2	2	4	5	E'	3662.292	0	0	0	2	1	0	E''	119.374	3542.918	3542.972	0.053
0	2	2	3	4	5	E'	3794.685	0	0	0	3	1	0	E''	249.357	3545.328	3545.385	0.057
0	2	2	4	4	9	E'	3970.792	0	0	0	4	1	0	E''	421.583	3549.208	3549.270	0.062
0	2	2	6	8	9	E'	3921.417	0	0	0	5	5	0	E''	370.873	3550.544	3550.604	0.060
0	2	2	3	1	8	E''	3939.265	0	0	0	4	2	1	E'	388.546	3550.719	3550.770	0.051
0	2	2	5	4	9	E'	4190.238	0	0	0	5	1	1	E''	635.155	3555.083	3555.132	0.049
0	2	2	6	4	14	E'	4452.764	0	0	0	6	1	1	E''	888.992	3563.772	3563.825	0.053
0	2	2	4	0	6	A'_1	4119.164	0	0	0	5	3	0	A''_1	548.062	3571.102	3571.158	0.056
0	2	2	5	7	8	E''	3827.124	0	0	0	4	4	0	E'	254.983	3572.141	3572.200	0.059
0	2	2	1	2	1	E'	3694.835	0	0	0	2	1	0	E''	119.374	3575.461	3575.510	0.049
0	2	2	8	9	5	A''_1	4387.676	0	0	0	7	6	0	A'_1	808.073	3579.603	3579.665	0.062

Continua na próxima página...

Tabela 5 – Transições $(0, 2^2) - (0, 0^0)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	2	2	8	9	5	A''_2	4387.676	0	0	0	7	6	0	A'_2	808.073	3579.603	3579.665	0.062
0	2	2	2	1	4	E''	3806.708	0	0	0	3	2	0	E'	215.922	3590.786	3590.836	0.050
0	2	2	6	2	15	E'	4519.662	0	0	0	7	5	1	E''	927.418	3592.244	3592.277	0.033
0	2	2	4	6	4	A'_1	3752.498	0	0	0	3	3	0	A''_1	159.874	3592.624	3592.667	0.043
0	2	2	4	6	2	A'_2	3752.499	0	0	0	3	3	0	A''_2	159.872	3592.626	3592.667	0.041
0	2	2	7	8	9	E'	4229.840	0	0	0	6	5	0	E''	629.380	3600.460	3600.519	0.059
0	2	2	1	3	1	A''_2	3646.230	0	0	0	1	0	0	A'_2	43.609	3602.622	3602.669	0.047
0	2	2	2	3	1	A''_1	3733.677	0	0	0	2	0	0	A'_1	130.589	3603.088	3603.143	0.055
0	2	2	3	0	1	A'_1	3936.551	0	0	0	4	3	0	A''_1	333.171	3603.380	3603.428	0.048
0	2	2	3	3	4	A''_2	3864.747	0	0	0	3	0	0	A'_2	260.471	3604.276	3604.329	0.053
0	2	2	3	0	4	A'_2	3939.638	0	0	0	4	3	0	A''_2	333.180	3606.458	3606.513	0.054
0	2	2	4	3	4	A''_1	4039.327	0	0	0	4	0	0	A'_1	432.565	3606.762	3606.816	0.054
0	2	2	5	3	6	A''_2	4257.381	0	0	0	5	0	0	A'_2	645.979	3611.402	3611.459	0.057
0	2	2	3	5	5	E''	3697.556	0	0	0	2	2	0	E'	85.632	3611.924	3611.983	0.059
0	2	2	4	1	7	E''	4088.349	0	0	0	5	4	0	E'	471.034	3617.315	3617.364	0.049
0	2	2	0	2	1	E'	3650.644	0	0	0	1	1	0	E''	32.325	3618.319	3618.371	0.052
0	2	2	6	7	8	E''	4091.594	0	0	0	5	4	0	E'	471.034	3620.560	3620.617	0.057
0	2	2	2	4	5	E'	3662.292	0	0	0	1	1	0	E''	32.325	3629.968	3630.022	0.054
0	2	2	1	1	4	E''	3718.297	0	0	0	2	2	0	E'	85.632	3632.665	3632.719	0.054
0	2	2	6	3	5	A''_1	4445.561	0	0	0	7	6	0	A'_1	808.073	3637.488	3637.532	0.044
0	2	2	5	6	2	A'_1	3972.981	0	0	0	4	3	0	A''_1	333.171	3639.811	3639.849	0.039
0	2	2	5	6	4	A'_2	3972.973	0	0	0	4	3	0	A''_2	333.180	3639.793	3639.849	0.056

Continua na próxima página...

Tabela 5 – Transições $(0, 2^2) - (0, 0^0)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	2	2	5	6	2	A'_1	3972.981	0	0	0	4	3	0	A''_1	333.171	3639.811	3639.868	0.057
0	2	2	5	6	4	A'_2	3972.973	0	0	0	4	3	0	A''_2	333.180	3639.793	3639.868	0.075
0	2	2	2	0	1	A'_2	3805.025	0	0	0	3	3	0	A''_2	159.872	3645.153	3645.203	0.050
0	2	2	2	0	4	A'_1	3805.663	0	0	0	3	3	0	A''_1	159.874	3645.789	3645.841	0.052
0	2	2	8	8	14	E'	4579.616	0	0	0	7	5	1	E''	927.418	3652.198	3652.256	0.058
0	2	2	3	1	7	E''	3911.560	0	0	0	4	4	0	E'	254.983	3656.577	3656.627	0.050
0	2	2	4	5	5	E''	3874.007	0	0	0	3	2	0	E'	215.922	3658.084	3658.146	0.062
0	2	2	1	2	1	E'	3694.835	0	0	0	1	1	0	E''	32.325	3662.510	3662.557	0.046
0	2	2	2	2	6	E'	3783.176	0	0	0	2	1	0	E''	119.374	3663.802	3663.856	0.054
0	2	2	4	2	10	E'	4036.669	0	0	0	5	5	0	E''	370.873	3665.796	3665.848	0.052
0	2	2	3	2	6	E'	3915.561	0	0	0	3	1	0	E''	249.357	3666.204	3666.273	0.069
0	2	2	4	2	11	E'	4091.869	0	0	0	4	1	0	E''	421.583	3670.286	3670.336	0.050
0	2	2	5	3	5	A''_2	4179.937	0	0	0	6	6	0	A'_2	507.438	3672.499	3672.547	0.048
0	2	2	5	3	5	A''_1	4180.029	0	0	0	6	6	0	A'_1	507.438	3672.591	3672.638	0.047
0	2	2	3	4	5	E'	3794.685	0	0	0	2	1	0	E''	119.374	3675.311	3675.366	0.055
0	2	2	5	2	11	E'	4312.095	0	0	0	5	1	1	E''	635.155	3676.940	3676.990	0.050
0	2	2	2	3	1	A''_2	3736.345	0	0	0	1	0	0	A'_2	43.609	3692.737	3692.785	0.048
0	2	2	5	5	10	E''	4093.788	0	0	0	4	2	1	E'	388.546	3705.242	3705.327	0.085
0	2	2	2	1	4	E''	3806.708	0	0	0	2	2	0	E'	85.632	3721.075	3721.126	0.051
0	2	2	4	4	9	E'	3970.792	0	0	0	3	1	0	E''	249.357	3721.435	3721.482	0.047
0	2	2	3	1	8	E''	3939.265	0	0	0	3	2	0	E'	215.922	3723.343	3723.392	0.049
0	2	2	4	1	8	E''	4116.108	0	0	0	4	2	1	E'	388.546	3727.562	3727.614	0.052

Continua na próxima página...

Tabela 5 – Transições $(0, 2^2) - (0, 0^0)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	2	2	5	1	13	E''	4337.792	0	0	0	5	2	1	E'	602.599	3735.193	3735.242	0.049
0	2	2	3	3	4	A''_1	3869.912	0	0	0	2	0	0	A'_1	130.589	3739.323	3739.376	0.053
0	2	2	2	2	6	E'	3783.176	0	0	0	1	1	0	E''	32.325	3750.851	3750.879	0.028
0	2	2	6	5	10	E''	4356.265	0	0	0	5	2	1	E'	602.599	3753.666	3753.720	0.054
0	2	2	5	4	9	E'	4190.238	0	0	0	4	1	0	E''	421.583	3768.655	3768.706	0.051
0	2	2	3	0	1	A'_1	3936.551	0	0	0	3	3	0	A''_1	159.874	3776.677	3776.741	0.064
0	2	2	4	0	3	A'_2	4110.421	0	0	0	4	3	0	A''_2	333.180	3777.241	3777.292	0.051
0	2	2	5	0	3	A'_1	4325.432	0	0	0	5	3	0	A''_1	548.062	3777.370	3777.416	0.046
0	2	2	4	0	6	A'_1	4119.164	0	0	0	4	3	0	A''_1	333.171	3785.993	3786.041	0.048
0	2	2	4	3	4	A''_2	4047.478	0	0	0	3	0	0	A'_2	260.471	3787.007	3787.058	0.052
0	2	2	3	2	6	E'	3915.561	0	0	0	2	1	0	E''	119.374	3796.187	3796.243	0.056
0	2	2	6	4	14	E'	4452.764	0	0	0	5	1	1	E''	635.155	3817.609	3817.658	0.049
0	2	2	4	1	7	E''	4088.349	0	0	0	4	4	0	E'	254.983	3833.366	3833.409	0.043
0	2	2	5	1	12	E''	4306.962	0	0	0	5	4	0	E'	471.034	3835.928	3835.968	0.040
0	2	2	5	3	6	A''_1	4268.572	0	0	0	4	0	0	A'_1	432.565	3836.007	3836.054	0.047
0	2	2	4	2	11	E'	4091.869	0	0	0	3	1	0	E''	249.357	3842.512	3842.557	0.045
0	2	2	6	2	15	E'	4519.662	0	0	0	6	5	0	E''	629.380	3890.282	3890.325	0.043
0	2	2	5	2	11	E'	4312.095	0	0	0	4	1	0	E''	421.583	3890.512	3890.559	0.047
0	2	2	4	1	8	E''	4116.108	0	0	0	3	2	0	E'	215.922	3900.186	3900.232	0.046
0	2	2	6	3	5	A''_1	4445.561	0	0	0	6	6	0	A'_1	507.438	3938.123	3938.161	0.038
0	2	2	6	2	16	E'	4576.346	0	0	0	5	1	1	E''	635.155	3941.191	3941.270	0.079
0	2	2	5	1	13	E''	4337.792	0	0	0	4	2	1	E'	388.546	3949.246	3949.291	0.045

Continua na próxima página...

Tabela 5 – Transições $(0, 2^2) - (0, 0^0)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	2	2	4	0	6	A'_1	4119.164	0	0	0	3	3	0	A''_1	159.874	3959.290	3959.331	0.042
0	2	2	5	0	3	A'_1	4325.432	0	0	0	4	3	0	A''_1	333.171	3992.261	3992.306	0.045

Tabela 6 – Transições $(0, 2^0) - (0, 1^1)$. O erro é 0.038 cm^{-1} , $N = 22$ linhas.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	2	0	4	2	8	E'	3919.334	0	1	1	3	2	3	E''	2068.588	1850.746	1850.684	-0.062
0	2	0	5	5	9	E''	3883.988	0	1	1	4	5	2	E'	2007.233	1876.755	1876.788	0.033
0	2	0	5	4	7	E'	3993.896	0	1	1	4	4	1	E''	2108.659	1885.237	1885.146	-0.091
0	2	0	6	6	6	A'_1	4012.392	0	1	1	5	6	1	A''_1	2101.074	1911.318	1911.348	0.030
0	2	0	6	6	4	A'_2	4012.393	0	1	1	5	6	1	A''_2	2101.074	1911.319	1911.348	0.029
0	2	0	6	5	9	E''	4145.858	0	1	1	5	5	2	E'	2225.729	1920.129	1920.151	0.022
0	2	0	7	6	4	A'_1	4316.700	0	1	1	6	6	1	A''_1	2362.881	1953.819	1953.834	0.015
0	2	0	7	6	6	A'_2	4316.697	0	1	1	6	6	1	A''_2	2362.882	1953.815	1953.834	0.019
0	2	0	8	6	7	A'_1	4637.694	0	1	1	7	6	2	A''_1	2670.037	1967.657	1967.643	-0.014
0	2	0	8	6	5	A'_2	4637.707	0	1	1	7	6	2	A''_2	2670.035	1967.672	1967.643	-0.029
0	2	0	8	8	13	E'	4326.257	0	1	1	7	8	3	E''	2349.152	1977.105	1977.124	0.019
0	2	0	8	7	11	E''	4506.333	0	1	1	7	7	2	E'	2520.027	1986.306	1986.336	0.030
0	2	0	9	9	7	A''_1	4511.455	0	1	1	8	9	2	A'_1	2503.191	2008.264	2008.282	0.018
0	2	0	9	9	7	A''_2	4511.455	0	1	1	8	9	1	A'_2	2503.191	2008.264	2008.282	0.018

Continua na próxima página...

Tabela 6 – Transições $(0, 2^0) - (0, 1^1)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	2	0	9	8	13	E'	4714.658	0	1	1	8	8	3	E''	2697.060	2017.598	2017.622	0.024
0	2	0	10	10	15	E'	4715.294	0	1	1	9	10	3	E''	2677.070	2038.224	2038.243	0.019
0	2	0	10	9	7	A''_1	4941.548	0	1	1	9	9	1	A'_1	2893.858	2047.690	2047.699	0.009
0	2	0	10	9	7	A''_2	4941.548	0	1	1	9	9	2	A'_2	2893.858	2047.690	2047.699	0.009
0	2	0	9	6	7	A'_2	4993.329	0	1	1	8	6	1	A''_2	2942.406	2050.923	2050.985	0.062
0	2	0	10	7	14	E''	5244.199	0	1	1	9	7	3	E'	3172.175	2072.024	2072.020	-0.004
0	2	0	10	6	9	A'_1	5376.305	0	1	1	9	6	2	A''_1	3303.705	2072.600	2072.628	0.028
0	2	0	10	6	7	A'_2	5376.418	0	1	1	9	6	2	A''_2	3303.699	2072.719	2072.628	-0.091

Tabela 7 – Transições $(0, 2^2) - (0, 1^1)$. O erro é 0.044 cm^{-1} , $N = 80$ linhas.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	2	2	2	0	4	A'_1	3805.663	0	1	1	2	0	0	A''_1	1968.265	1837.398	1837.415	0.017
0	2	2	6	3	6	A''_1	4519.131	0	1	1	6	3	3	A'_1	2676.372	1842.759	1842.805	0.046
0	2	2	4	2	11	E'	4091.869	0	1	1	4	2	3	E''	2247.697	1844.172	1844.191	0.019
0	2	2	2	3	1	A''_1	3733.678	0	1	1	2	3	1	A'_1	1880.293	1853.385	1853.398	0.013
0	2	2	5	3	6	A''_1	4268.572	0	1	1	5	3	1	A'_1	2411.933	1856.639	1856.656	0.017
0	2	2	3	3	4	A''_1	3869.912	0	1	1	3	3	0	A'_1	2011.806	1858.106	1858.123	0.017
0	2	2	4	0	6	A'_1	4119.164	0	1	1	4	0	1	A''_1	2259.506	1859.658	1859.655	-0.003
0	2	2	3	4	5	E'	3794.685	0	1	1	3	4	1	E''	1933.626	1861.059	1861.077	0.018

Continua na próxima página...

Tabela 7 – Transições $(0, 2^2) - (0, 1^1)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	<i>calc</i>	<i>obs</i>	<i>obs - calc</i>
0	2	2	4	4	9	E'	3970.792	0	1	1	4	4	1	E''	2108.659	1862.133	1862.150	0.017
0	2	2	9	6	6	E'	3502.854	0	1	1	9	6	1	E''	1635.991	1866.863	1866.770	-0.093
0	2	2	4	5	5	E''	3874.007	0	1	1	4	5	2	E'	2007.233	1866.774	1866.770	-0.004
0	2	2	5	5	10	E''	4093.788	0	1	1	5	5	2	E'	2225.729	1868.059	1868.113	0.054
0	2	2	6	6	7	A'_1	4236.282	0	1	1	6	6	1	A''_1	2362.881	1873.401	1873.413	0.012
0	2	2	6	6	5	A'_2	4236.328	0	1	1	6	6	1	A''_2	2362.882	1873.446	1873.413	-0.033
0	2	2	9	9	14	E'	4969.536	0	1	1	9	9	5	E''	3089.036	1880.500	1880.683	0.183
0	2	2	8	8	14	E'	4579.616	0	1	1	8	8	3	E''	2697.060	1882.556	1882.701	0.145
0	2	2	8	9	5	A''_1	4387.676	0	1	1	8	9	2	A'_1	2503.191	1884.485	1884.674	0.189
0	2	2	8	9	5	A''_2	4387.676	0	1	1	8	9	1	A'_2	2503.191	1884.485	1884.674	0.189
0	2	2	9	9	8	A''_1	4780.313	0	1	1	9	9	1	A'_1	2893.858	1886.455	1886.461	0.006
0	2	2	2	0	4	A'_1	3805.663	0	1	1	1	0	0	A''_1	1888.033	1917.630	1917.646	0.016
0	2	2	3	1	7	E''	3911.560	0	1	1	2	1	1	E'	1955.967	1955.593	1955.594	0.001
0	2	2	3	0	1	A'_1	3936.551	0	1	1	2	0	0	A''_1	1968.265	1968.286	1968.304	0.018
0	2	2	3	1	8	E''	3939.265	0	1	1	2	1	2	E'	1968.061	1971.204	1971.233	0.029
0	2	2	3	2	6	E'	3915.561	0	1	1	2	2	1	E''	1935.028	1980.533	1980.581	0.048
0	2	2	4	0	6	A'_1	4119.164	0	1	1	3	0	1	A''_1	2115.142	2004.022	2004.029	0.007
0	2	2	4	1	7	E''	4088.349	0	1	1	3	1	1	E'	2082.104	2006.245	2006.264	0.019
0	2	2	5	2	10	E'	4257.969	0	1	1	4	2	3	E''	2247.697	2010.272	2010.321	0.049
0	2	2	5	3	5	A''_1	4180.029	0	1	1	4	3	1	A'_1	2158.310	2021.719	2021.730	0.011
0	2	2	5	2	10	E'	4257.969	0	1	1	4	2	2	E''	2215.224	2042.745	2042.788	0.043
0	2	2	6	2	15	E'	4519.662	0	1	1	5	2	5	E''	2470.496	2049.166	2049.187	0.021

Continua na próxima página...

Tabela 7 – Transições $(0, 2^2) - (0, 1^1)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	<i>calc</i>	<i>obs</i>	<i>obs - calc</i>
0	2	2	5	1	13	E''	4337.792	0	1	1	4	1	4	E'	2283.146	2054.646	2054.658	0.012
0	2	2	5	1	12	E''	4306.962	0	1	1	4	1	3	E'	2248.522	2058.440	2058.445	0.005
0	2	2	5	0	3	A'_1	4325.432	0	1	1	4	0	1	A''_1	2259.506	2065.926	2065.937	0.011
0	2	2	7	3	7	A''_1	4750.019	0	1	1	6	3	3	A'_1	2676.372	2073.647	2073.640	-0.007
0	2	2	5	3	6	A''_1	4268.572	0	1	1	4	3	2	A'_1	2188.968	2079.604	2079.620	0.016
0	2	2	6	0	9	A'_1	4613.249	0	1	1	5	0	2	A''_1	2517.591	2095.658	2095.671	0.013
0	2	2	6	2	15	E'	4519.662	0	1	1	5	2	4	E''	2422.403	2097.259	2097.258	-0.001
0	2	2	6	1	13	E''	4604.492	0	1	1	5	1	4	E'	2505.823	2098.669	2098.677	0.008
0	2	2	6	3	6	A''_1	4519.131	0	1	1	5	3	1	A'_1	2411.933	2107.198	2107.229	0.031
0	2	2	7	4	11	E'	4650.166	0	1	1	6	4	2	E''	2540.093	2110.073	2110.041	-0.032
0	2	2	9	5	21	E'	5518.515	0	1	1	8	5	8	E''	3382.713	2135.802	2135.768	-0.034
0	2	2	9	6	7	A'_1	5160.887	0	1	1	8	6	2	A''_1	3019.997	2140.890	2140.873	-0.017
0	2	2	9	6	9	A'_2	5160.854	0	1	1	8	6	2	A''_2	3020.003	2140.851	2140.873	0.022
0	2	2	7	1	22	E''	5160.217	0	1	1	6	1	7	E'	3015.762	2144.455	2144.434	-0.021
0	2	2	7	2	16	E'	4883.983	0	1	1	6	2	5	E''	2735.130	2148.853	2148.873	0.020
0	2	2	7	2	15	E'	4818.395	0	1	1	6	2	4	E''	2668.077	2150.318	2150.319	0.001
0	2	2	7	0	6	A'_1	4873.027	0	1	1	6	0	2	A''_1	2709.849	2163.178	2163.195	0.017
0	2	2	7	3	9	A''_1	4839.584	0	1	1	6	3	3	A'_1	2676.372	2163.212	2163.195	-0.017
0	2	2	7	0	6	A'_1	4873.027	0	1	1	6	0	2	A''_1	2709.849	2163.178	2163.195	0.017
0	2	2	8	6	9	A'_1	4774.590	0	1	1	7	6	1	A''_1	2610.757	2163.833	2163.806	-0.027
0	2	2	8	6	7	A'_2	4774.592	0	1	1	7	6	1	A''_2	2610.756	2163.836	2163.806	-0.030
0	2	2	7	5	16	E''	4660.382	0	1	1	6	5	4	E'	2489.940	2170.442	2170.451	0.009

Continua na próxima página...

Tabela 7 – Transições $(0, 2^2) - (0, 1^1)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	2	2	8	3	7	A''_1	5082.371	0	1	1	7	3	1	A'_1	2900.467	2181.904	2181.898	-0.006
0	2	2	9	7	16	E''	4986.606	0	1	1	8	7	3	E'	2800.719	2185.887	2185.883	-0.004
0	2	2	8	0	12	A'_1	5275.723	0	1	1	7	0	3	A''_1	3085.340	2190.383	2190.390	0.007
0	2	2	8	1	19	E''	5264.932	0	1	1	7	1	6	E'	3073.979	2190.953	2190.956	0.003
0	2	2	8	2	22	E'	5232.175	0	1	1	7	2	8	E''	3039.814	2192.361	2192.374	0.013
0	2	2	8	3	9	A''_1	5176.824	0	1	1	7	3	2	A'_1	2983.371	2193.453	2193.451	-0.002
0	2	2	8	2	21	E'	5151.764	0	1	1	7	2	6	E''	2951.214	2200.550	2200.554	0.004
0	2	2	8	1	18	E''	5189.702	0	1	1	7	1	5	E'	2981.798	2207.904	2207.904	0.000
0	2	2	10	2	19	E'	5223.819	0	1	1	9	2	4	E''	3009.961	2213.858	2213.856	-0.002
0	2	2	9	6	7	A'_1	5160.887	0	1	1	8	6	1	A''_1	2942.405	2218.482	2218.469	-0.013
0	2	2	9	1	25	E''	5652.052	0	1	1	8	1	9	E'	3416.119	2235.933	2235.935	0.002
0	2	2	9	3	10	A''_1	5455.719	0	1	1	8	3	3	A'_1	3219.284	2236.435	2236.439	0.004
0	2	2	9	4	20	E'	5492.361	0	1	1	8	4	5	E''	3247.455	2244.906	2244.913	0.007
0	2	2	10	7	16	E''	5418.169	0	1	1	9	7	3	E'	3172.175	2245.994	2245.987	-0.007
0	2	2	9	2	21	E'	5518.515	0	1	1	8	2	6	E''	3270.572	2247.943	2247.941	-0.002
0	2	2	9	5	23	E''	5396.438	0	1	1	8	5	7	E'	3147.210	2249.228	2249.248	0.020
0	2	2	9	3	13	A''_1	5575.596	0	1	1	8	3	4	A'_1	3325.637	2249.959	2249.959	-0.000
0	2	2	9	1	24	E''	5554.116	0	1	1	8	1	8	E'	3300.366	2253.750	2253.752	0.002
0	2	2	9	0	9	A'_1	5566.057	0	1	1	8	0	3	A''_1	3310.284	2255.773	2255.775	0.002
0	2	2	10	6	12	A'_1	5580.180	0	1	1	9	6	2	A''_1	3303.705	2276.475	2276.470	-0.005
0	2	2	10	0	15	A'_1	6084.701	0	1	1	9	0	5	A''_1	3805.383	2279.318	2279.311	-0.007
0	2	2	10	3	13	A''_1	5990.331	0	1	1	9	3	3	A'_1	3708.533	2281.798	2281.802	0.004

Continua na próxima página...

Tabela 7 – Transições $(0, 2^2) - (0, 1^1)$, continuação.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	2	2	10	4	27	E'	5911.226	0	1	1	9	4	8	E''	3629.327	2281.899	2281.908	0.009
0	2	2	10	6	13	A'_1	5696.315	0	1	1	9	6	4	A''_1	3409.260	2287.055	2287.080	0.025
0	2	2	10	5	23	E''	5822.881	0	1	1	9	5	7	E'	3534.657	2288.224	2288.220	-0.004
0	2	2	10	2	30	E'	6051.872	0	1	1	9	2	10	E''	3761.903	2289.969	2289.969	0.000
0	2	2	10	1	24	E''	5950.833	0	1	1	9	1	8	E'	3653.704	2297.129	2297.128	-0.001
0	2	2	10	7	18	E''	5561.401	0	1	1	9	7	4	E'	3261.220	2300.181	2300.324	0.143

Tabela 8 – Transições $(0, 3^{1,3}) - (0, 2^{0,2})$. O erro é 0.120 cm^{-1} , $N = 3$ linhas.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
0	3	1	3	1	11	E'	5498.869	0	2	0	2	1	3	E''	3651.629	1847.240	1847.151	-0.089
0	3	1	3	0	8	A''_1	5512.728	0	2	0	2	0	3	A'_1	3663.950	1848.778	1848.701	-0.077
0	3	3	1	3	0	A'_1	5513.198	0	2	2	1	3	1	A''_1	3647.136	1866.062	1866.233	0.171

Tabela 9 – Transições $(1, 1^1) - (1, 0^0)$. O erro é 0.050 cm^{-1} , $N = 6$ linhas.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
1	1	1	6	5	17	E'	4653.294	1	0	0	5	5	6	E''	2664.878	1988.416	1988.447	0.031
1	1	1	5	0	8	A''_1	4729.500	1	0	0	4	0	3	A'_1	2725.926	2003.574	2003.602	0.028
1	1	1	7	5	17	E'	4944.261	1	0	0	6	5	6	E''	2918.963	2025.298	2025.332	0.034
1	1	1	8	7	18	E'	5020.459	1	0	0	7	7	7	E''	2953.218	2067.240	2067.197	-0.043
1	1	1	9	3	14	A'_2	5896.755	1	0	0	8	3	4	A''_2	3706.704	2190.050	2189.951	-0.099
1	1	1	9	0	16	A''_1	5994.088	1	0	0	8	0	6	A'_1	3796.879	2197.208	2197.228	0.020

Tabela 10 – Transições $(1, 2^{0,2}) - (1, 1^1)$. O erro é 0.035 cm^{-1} , $N = 1$ linha.

v'_1	v'_2	ℓ'	J'	G'	n'	Γ'	E'	v''_1	v''_2	ℓ''	J''	G''	n''	Γ''	E''	$calc$	obs	$obs - calc$
1	2	2	4	2	27	E'	6169.010	1	1	1	3	2	10	E''	4267.245	1901.764	1901.799	0.035

ANEXO B – Artigos Publicados

Core-valence stockholder AIM analysis and its connection to nonadiabatic effects in small molecules

Paulo H. R. Amaral and José R. Mohallem^{a)}

Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais, Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antonio Carlos 6627, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

(Received 31 January 2017; accepted 1 May 2017; published online 17 May 2017)

A previous theory of separation of motions of core and valence fractions of electrons in a molecule [J. R. Mohallem *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **501**, 575 (2011)] is invoked as basis for the useful concept of Atoms-in-Molecules (AIM) in the stockholder scheme. The output is a new tool for the analysis of the chemical bond that identifies core and valence electron density fractions (core-valence stockholder AIM (CVSAIM)). One-electron effective potentials for each atom are developed, which allow the identification of the parts of the AIM which move along with the nuclei (cores). This procedure results in a general method for obtaining effective masses that yields accurate non-adiabatic corrections to vibrational energies, necessary to attain cm^{-1} accuracy in molecular spectroscopy. The clear-cut determination of the core masses is exemplified for either homonuclear (H_2^+ , H_2) or heteronuclear (HeH^+ , LiH) molecules. The connection of CVSAIM with independent physically meaningful quantities can resume the question of whether they are observable or not. *Published by AIP Publishing.* [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4983394>]

I. INTRODUCTION AND REASONING

The interest in the description of the properties of a molecule in terms of its constituent atoms, with an emphasis on atomic charges, is kept alive in chemistry, despite no rigorous quantum chemical basis has been found for this procedure so far. Atoms-in-Molecules (AIM) are conceptual constructions, defined by *ad hoc* partitions of the molecular density, designed with this aim in view. AIM are thus considered as being not observables. The partition of the molecular density with boundary surfaces as in the models of Politzer and Harris¹ and Bader (QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules))² defines topological AIM, having mutually exclusive densities. These constructs yield non-spherical, non-superposing atoms.

On the other hand, the stockholder model proposed by Hirshfeld³ attempts to define AIM that mimic the atomic densities in the promolecule, namely, the sum of the atomic densities previous to deformation caused by chemical bonding. Stockholder AIM (SAIM from now on) then yield superposing and non-superposing density fractions. In applications to heteronuclear molecules, however, the original recipe for the density partition is not constrained to be the *best* partition. In practice, for strongly polar molecules, the original SAIM approach yields too lower atomic charges than their usually recognized values. It took some decades for SAIM to regain the attention of researchers, thanks to the development of new iterative algorithms.⁴⁻⁶

In order to find a constraining procedure (somewhat analogous to the variational method for approximate wavefunctions) to define the best SAIM for heteronuclear molecules,

researchers resorted to the minimization of the information entropy.⁷ The Hir-I method of Bultinck *et al.*⁴ and the ISA (Iterative Stockholder Atoms) method of Lillestolen and Wheatley⁶ aim to iteratively reproduce SAIM in a molecule obeying this principle and corrected the original approach (called Hir), at least in the sense of generating atomic charges compatible with those reported in the literature. Details of the two approaches may be found in the cited articles. In consequence, SAIM are becoming popular in the analysis of chemical bonding.⁸⁻¹⁰

Besides being helpful constructions in the practical sense, SAIM have also been a subject of intense debate, recently reviewed by Shahbazian,¹¹ concerning their physical meaning. The main criticism towards considering them as real physical objects seems to be based on that their connected properties, e.g., atomic charges, are neither measurable nor conceptually independent.^{7,12} The discussion would be enriched, on the other hand, in the event of the identification of independent properties of clear physical meaning, whose values could be directly connected to SAIM. Since real atoms are always in motion, in order to connect SAIM with physical quantities, it seems more reasonable to look for spectroscopic molecular properties, instead of just properties of the static electronic density at a rather idealized equilibrium geometry.

In this paper, we propose that the SAIM can have their physical embasement on a previous theory of the separation of movements of core and valence electrons (defined just below).¹³ Exploring effective atomic potentials, a core-valence-SAIM (CVSAIM) density partition is introduced. Upon identifying the CVSAIM core fractions, we connect them to non-adiabatic corrections to vibrational energy levels of small molecules, which are needed to reach the spectroscopy

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: rachid@fisica.ufmg.br

accuracy of cm^{-1} . The approach is consistently applied to small molecules for which very accurate calculated non-adiabatic corrections are available, namely, H_2^+ , H_2 , and HeH^+ . For LiH , the comparison is performed directly with experimental vibrational energies, as well as with other calculations. As an important by-product, the CVSAIM analysis reveals more details of the chemical bonding than the standard AIM approaches, including SAIM itself.

The SAIM can be rationalized from the core-valence separation of motions, following their original definition from the one-electron molecular density ρ_{mol} . In a diatomic molecule AB , for example, being ρ_A^0 and ρ_B^0 the densities of the isolated atoms and $\rho_{mol}^0 = \rho_A^0 + \rho_B^0$ the density of the promolecule, the density of the SAIM corresponding to the bonded atom A is given by

$$\rho_A = w_A \rho_{mol} = \frac{\rho_A^0}{\rho_{mol}^0} \rho_{mol}, \quad (1)$$

with an analogous definition for ρ_B , where $w_A = \frac{\rho_A^0}{\rho_{mol}^0}$ plays the role of a statistical weight. It follows immediately that

$$\rho_{mol} = \rho_A + \rho_B, \quad (2)$$

as expected in any AIM theory. The SAIM densities superpose each other, since they spread over the entire coordinate space as an atomic density must do. This feature becomes fundamental as one tries to connect AIM to observable quantities, different from topological atoms.

In isolated electronic states, non-adiabatic effects on the energy levels are a consequence of fractions of electrons being dragged by the nuclei mainly as they vibrate. We refer to the nuclei plus the electrons attached to them during vibrations as *cores*. The fraction that lies between the atoms and moves slower during vibrations is called *valence*. In a recent paper,¹³ the quasi-adiabatic separation of motions of atomic cores and valence electron fractions was performed. A result from this work, which is important to the present context, is that the usual nuclear reduced mass that appears in the vibrational equation is replaced by a R -dependent reduced mass $\mu(R)$ of the cores, where $R \equiv R_{AB}$ stands for the internuclear separation.

Another point concerning the cited separation of motions deserves a more detailed explanation. The valence fraction of electrons is shared by the two atoms, being under the influence of both nuclei. The coulombic nuclear attraction over them is cancelled in average but the exchange effects still couple their motion, so that the populations of these fractions change as the molecule vibrates. All of this is very well known in quantum chemistry. What has been ignored for a long time is that, as a consequence, the fraction of valence electrons follows the nuclear movement much more slowly than the core fraction. This behavior implies that the molecular density can, to a good approximation, be divided into core and valence parts,

$$\rho_{mol} = \rho_{co} + \rho_{val}. \quad (3)$$

In order for Eqs. (2) and (3) to be consistent, we must assert to each SAIM a valence part, so that

$$\rho_{mol} = \rho_{A,co} + \rho_{A,val} + \rho_{B,co} + \rho_{B,val}. \quad (4)$$

Of course, despite its consistency with the theory of core-valence separation, the previous argument does not prove that the so-defined AIM are *real* AIM. In fact, other partition schemes could eventually be devised, also reproducing Eq. (2). It remains to be checked whether the ρ_{co} and ρ_{va} obtained from the CVSAIM scheme bring new insights on chemical bonding and/or are connected to measurable quantities. These fundamental points are addressed in Sections II–IV.

II. EFFECTIVE POTENTIALS FOR SAIM AND CORE MASSES

Once the molecular density $\rho(\vec{r})$ is available, the first step of our calculations involves obtaining its SAIM partition. For this, two main approaches appeared in the literature, which are outlined as follows.

In the Hir-I procedure,⁴ the molecular density is partitioned in SAIM densities according to Eqs. (1) and (2). The densities of the isolated atoms ρ_A^0 and ρ_B^0 are initially used to start the iterative procedure. The SAIM densities obtained in the first iteration have fractionary populations. New isolated SAIM densities ρ_A^1 and ρ_B^1 are then obtained from these populations, by using Fukui functions, built in order to describe the change of the electron density under a change in the number of electrons.¹⁴ For symmetric configurations of homonuclear molecules, just the first step leading to ρ_A^1 and ρ_B^1 is enough (Hir). In other cases, some further iterations are needed to converge the SAIM (Hir-I). The ISA procedure⁶ differs from Hir-I by just replacing the Fukui procedure by spherical averaging of the SAIM from the previous iteration. Like the Hir-I procedure, a single iteration is needed for symmetric homonuclear systems, while with few iterations the convergence is achieved for heteronuclear molecules. The converged SAIM then obeys

$$\rho_A = \frac{\rho_A^{n-1}}{\rho_{mol}^{n-1}} \rho_{mol}, \quad (5)$$

within a convergence criterion. The two approaches, compared in Ref. 15 for usual applications, have been tested in this work. They show almost equivalent performances, except for HeH^+ , since the Fukui function does not apply properly to an H atom with less than one electron. So, for the sake of consistency, we display only the ISA results for all the systems studied.

In the cases of well isolated ground electronic states, non-adiabatic corrections to vibrational energy levels have been evaluated with high accuracy by taking the difference of the energies calculated with nuclear masses, from those obtained with empirical effective masses^{16,17} in the vibrational equation. In previous calculations in our group, the R -dependent effective masses, now identified as core masses,¹³ are tried case by case, following heuristic arguments. Diagonal Mulliken populations were used for the evaluation of core masses for H_2^+ , H_2 ,¹⁸ H_3^+ ,¹⁹ and isotopologues. Application to LiH as well as improvement of the results for H_2 was possible by extracting the core masses from the coefficients of suitably chosen valence-bond structures.²⁰ However, these wavefunction-dependent applications suffer from the lack of a common approach. For example, the recipes for core masses from VB Ansätze that worked for LiH

and H_2 are not consistent between themselves, meaning that the basis for these successful applications is not yet fully understood.

It seems mandatory that a universal approach be based not on trial wavefunctions, but on wavefunction-independent accurate molecular densities. The problem with such an approach is how to distinguish the core and the valence parts of each SAIM from the full molecular density. A hint to this problem comes from homonuclear systems, H_2 , for example, see the top of Figure 1. From symmetry, it seems reasonable to take the nonsuperposed parts as the cores, one of them shadowed in Figure 1, taking the rest as valence. However, this easy procedure does not work in the heteronuclear cases, since the range of the atomic potentials is no longer equivalent and symmetry is no help anymore.

In order to overcome this problem, giving also physical support to the procedure for homonuclear molecules, we devise a general approach for obtaining the effective core densities from the SAIM partition of the molecular density. For this, we first construct effective one-electron potentials for each atom, from the molecular density, by the following elementary procedure. Starting from each atomic center ($r = 0$), say A , a charge $q(r_A)$ is obtained by numerical integration,

$$q(r_A) = 4\pi \int_0^{r_A} \rho_{mol} r^2 dr. \quad (6)$$

The effective potential $V_A(r_A)$ is simply

$$V_A(r_A) = -\frac{Z_A - q(r_A)}{r_A}, \quad (7)$$

where Z_A is the charge of nucleus A , r_A ranges from 0 to a limit value set by the condition $V_A(r_A) = 0$, and the same procedure is followed for atom B . Since $q(r)$ is taken from ρ_{mol} instead from the corresponding SAIM density, $V(r)$ goes to zero at finite distances, see Figures 1, 4, and 6.

Now, consider the molecular density already partitioned in SAIM components. On physical grounds, the core fraction

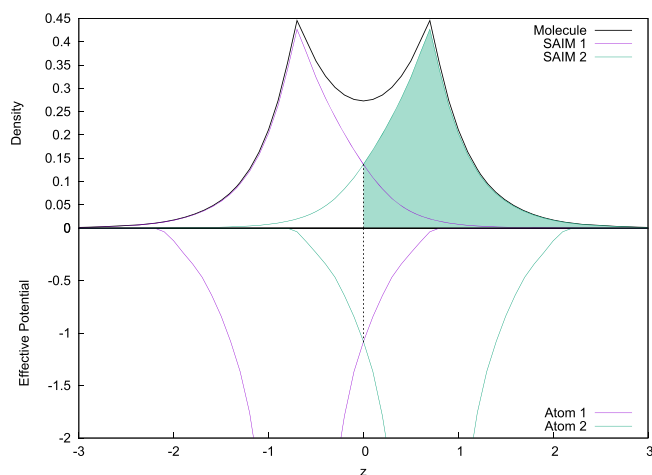


FIG. 1. Cut along the molecular axis z of the total and CVSAIM densities and effective potentials for H_2 at equilibrium geometry. The shaded areas correspond to the electron fractions that follow the nuclear vibrations (cores). The vertical dashed line is a boundary between the core and valence parts of each CVSAIM.

of the electron density of SAIM A , $\rho_{A,c}$, is chosen as the part of the SAIM density preponderantly subject to the potential V_A , that is, corresponding to the region where V_A is more attractive than V_B . The bottom parts of Figures 1, 4, and 6 in Section III illustrate these ideas in more detail, for H_2 , HeH^+ , and LiH , respectively. It can be seen that a part of the density of each SAIM falls outside the so-defined core region and accounts together for the valence density ρ_{va} , that is, the electron fraction that moves slowly as the nuclei vibrate. For homonuclear molecules (Figure 1), it coincides with the SAIM superposed parts, as seen before. See, in Figures 4 and 6, that the different core-valence partitions of each SAIM depend on the relative ranges of the potentials.

In view of its new features, from now on we use CVSAIM to refer to the present method. We keep using SAIM to refer to the stockholder AIM.

III. NON-ADIABATIC CORRECTIONS

The electronic mass which is to be added to the nuclear one to compose the core mass is obtained by the numerical volume integration of the core part of the SAIM density, so that the effective mass of nucleus A is

$$m_A(R) = m_A^{nuc} + m_e \int \rho_{A,c}(\vec{r}, R) dr^3, \quad (8)$$

where m_A^{nuc} is the mass of the bare nucleus A and m_e is the electron mass, with an analogous expression for $m_B(R)$. Once this procedure is accomplished for a grid of R , the effective reduced mass of the cores is calculated as

$$\mu(R) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}. \quad (9)$$

Vibrational energies, including non-adiabatic corrections, are obtained by solving the vibrational equation with the effective reduced mass [Eq. (9)]. Either an algorithm that allows R -dependent reduced masses²¹ or common algorithms running with a constant reduced mass can be used, provided that, in the second case, the masses are averaged over the vibrational states^{13,18} as

$$\langle m_{A,v}^{i+1} \rangle = \int m_A^i(R) [\chi_v^i(R)]^2 dR, \quad (10)$$

where $\chi_v^i(R)$ is the wavefunction for the vibrational level v at iteration i . As a general rule, constant averaged masses work well for homonuclear molecules, while for the heteronuclear ones the R -dependent masses work better. This rule is followed in the next applications. For comparison with other calculations, recall that the energies obtained with the use of Eq. (9) minus those obtained with the nuclear masses are the non-adiabatic corrections. These corrections amount to some units of cm^{-1} . For them to be meaningful, the energy levels must be obtained by solving the vibrational equation with a potential energy curve (PEC) having appropriate accuracy, which implies not only a high accurate Born-Oppenheimer electronic calculation but also the inclusion of diagonal corrections (usually referred to as diagonal-Born-Oppenheimer-corrections, DBOCs) and possibly relativistic corrections.

We perform applications to the apolar covalent H_2^+ and H_2 , the polar weakly covalent (or van der Waals) HeH^+ , and

the polar ionic-covalent LiH molecules. The aim is to investigate the central hypothesis of this work, namely, an actual spectroscopic role of SAIM, for different fundamental bonding schemes. Furthermore, for these four small molecules, it is possible to perform a comparison with *ab initio* non-adiabatic calculations and even with measurements (LiH) of vibrational transitions having spectroscopic (cm^{-1}) accuracy, where the non-adiabatic corrections play a fundamental role.

Densities are obtained by running the Gamess package²² on the full-CI level for H_2 and HeH^+ and on the CISD (single and double excitations) level for LiH.

A. H_2^+ and H_2

As already discussed, calculations are much simpler for homonuclear molecules in symmetric configurations (all configurations of homonuclear diatoms), since the electronic density must be equally divided between the SAIM. The Hir approach already gives the best partition. The electronic densities of the two molecules were obtained with the aug-cc-pV5Z basis set. Figure 1 shows the total and the SAIM densities for H_2 at the equilibrium distance $R_{eq} = 1.40$ a.u. Each core (shadowed just for one SAIM) is identified as the part of the SAIM density preponderantly subject to the corresponding potential. They are separated from the valence part, in the figure, by a vertical hatched line. Results for H_2^+ refer to $R_{eq} = 2.00$ a.u.

Just a single iteration is needed to converge the vibrational masses in Eq. (10). The effective averaged reduced mass and the corresponding non-adiabatic corrections were obtained as described in Sec. II. The PECs for the vibrational equation, including DBOCs, are the same used in a previous work.¹⁸ Figures 2 and 3 show remarkable agreement between the non-adiabatic corrections evaluated here and the most accurate *ab initio* calculations. For comparison, atomic mass results (meaning half electron for each atom in H_2^+ and one electron each for H_2) are also included, yielding the worst results. Curiously, between the two sets of *ab initio* H_2 calculations in Figure 3 by Wolniewicz,^{23,24} the present results agree better with the 1983²³ results than with the more recent 1995²⁴ ones,

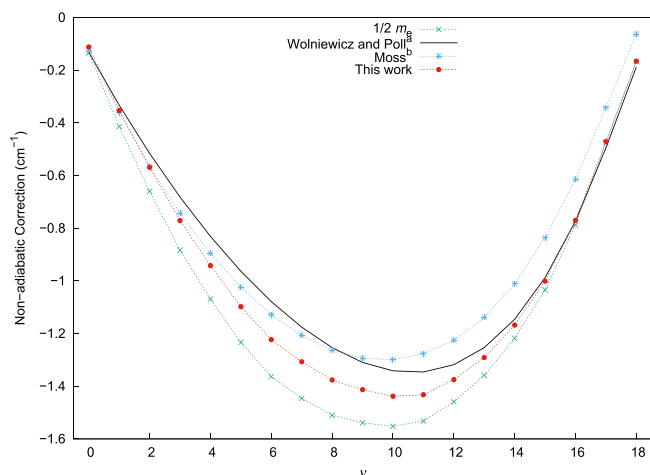


FIG. 2. Nonadiabatic corrections (cm^{-1}) to the vibrational levels of H_2^+ , *a*,³⁶ and *b*.³⁷

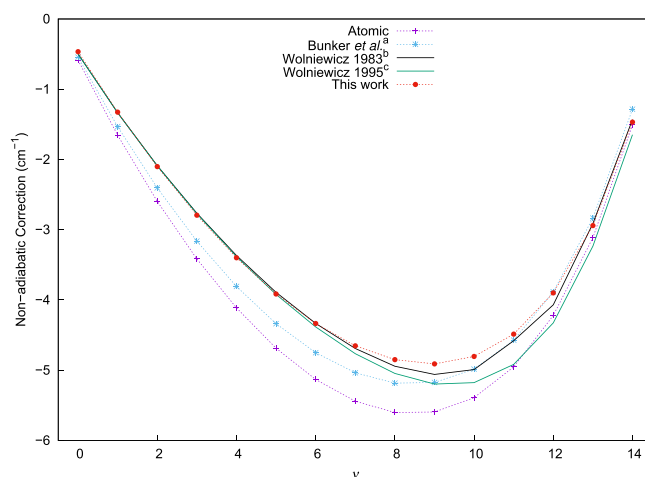


FIG. 3. Nonadiabatic corrections (cm^{-1}) to the vibrational levels of H_2 , *a*,³⁸ *b*,²³ and *c*.²⁴

which are improved in energy. At this point, we are unable to explain this finding.

B. HeH^+

Applications to heteronuclear molecules demand the iterative ISA procedure, as discussed previously. The two-electron molecular ion HeH^+ differs from H_2 for its heteronuclear character. Its molecular density was also calculated with the aug-cc-pV5Z basis set. To the best of our knowledge, there is no evaluation of atomic charges for HeH^+ other than doubtful Mulliken charges. However, based on a further accurate calculation,²⁵ Tung *et al.* argued that, in low vibrational states, 0.16 a.u. of electron mass moves with H and 0.84 a.u. with He (there is no consideration of a valence charge in that approach). Figure 4 shows a cut of the CVSAIM partition of the density, the potentials, and the corresponding ranges that define the SAIM, which are now different for each nucleus, as expected. At the equilibrium distance $R_{eq} = 1.46$ a.u., we obtain electronic charges of +0.256 a.u. for the He SAIM and +0.744 a.u. for the H^+ SAIM. After core-valence separation,

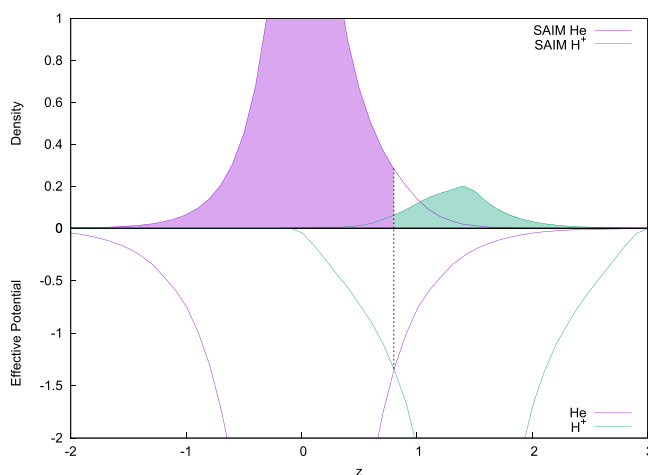


FIG. 4. Cut along the molecular axis z of the total and CVSAIM densities and effective potentials for HeH^+ at equilibrium geometry. The shaded areas correspond to the electron fractions that follow the nuclear vibrations (cores). The vertical dashed line is a boundary between the core and valence parts of each CVSAIM.

the core masses result in 1.595 and 0.199 a.u., so that the valence fractions are 0.149 and 0.057 a.u., respectively. The full valence fraction is then quantified as 0.206 a.u. The He SAIM donates charge to the H^+ SAIM core and keeps almost all valence fractions on its SAIM. A small part of the valence fraction belongs to the H^+ SAIM. Once we agree that the share of the valence fraction by the two atoms characterizes a covalent bond, from the CVSAIM point of view, the bond in HeH^+ appears to be really slightly covalent, despite the He SAIM retains much of its noble character, that is, 1.74 of 2.0 electrons still belong to the He SAIM. A future systematic study of bonding characterization by the present method can introduce further insights on the subject.

Having the R -depending effective nuclear masses, the core reduced mass $\mu(R)$ is obtained from Eq. (8) and, as argued before, the nuclear equation with variable reduced mass is solved in this case. The HeH^+ PEC from a full-correlated method including DBOCs is taken from Ref. 26. The resulting non-adiabatic corrections, shown in Figure 5, agree very well with those from the same work. Since Tung *et al.*²⁵ reported the mass values for low vibrational states, we believe the agreement is good and notice a consistent evaluation of charges and non-adiabatic corrections from the CVSAIM partition. Again, atomic masses (meaning here two electrons for He and no electron fraction for H^+) yield bad corrections.

C. LiH

LiH is a singular case, in view of its accepted double bonding character. At short distances, around $R_{eq} = 3.01$ a.u., it is normally described as being predominantly ionic, but turning to predominantly covalent at distances larger than about $2R_{eq}$. That is, in standard chemical terms, the LiH vibrations involve continuous changes of its bonding character, still difficult to be quantitatively explained. LiH becomes then a stringent test to the present theory. A previous Hir-I SAIM evaluation of the atomic charge amounts to ± 0.90 a.u.,²⁷ agreeing with some other previous calculations with different methods, including the QTAIM analysis.²⁸

The density was obtained with the aug-cc-pVQZ basis set. Figure 6 illustrates the CVSAIM partition of the density,

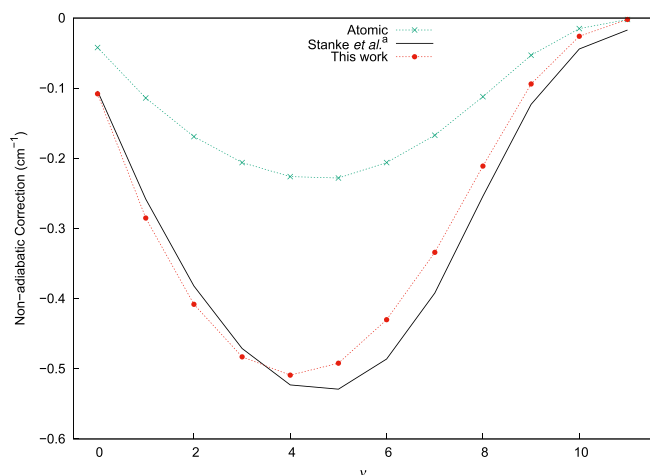


FIG. 5. Nonadiabatic corrections (cm^{-1}) to the vibrational levels of HeH^+ , *a*.²⁶

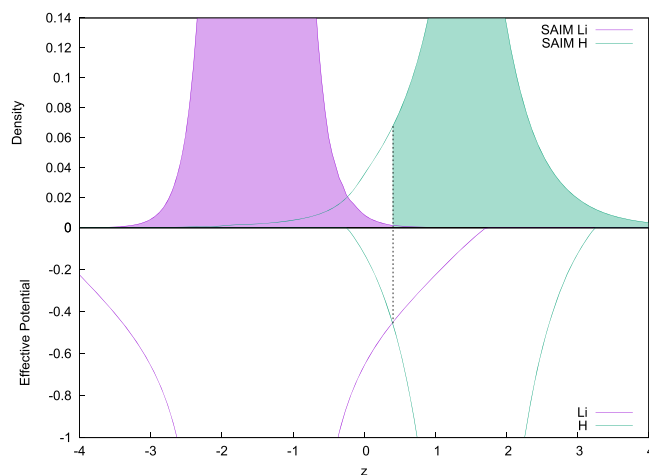


FIG. 6. Cut along the molecular axis z of the CVSAIM densities and effective potentials for LiH at equilibrium geometry. The shaded areas correspond to the electron fractions that follow the nuclear vibrations (cores). The vertical dashed line is a boundary between the core and valence parts of each CVSAIM (here the valence part of the Li CVSAIM almost vanishes).

the potentials, and the corresponding ranges that define the SAIM, which are again different for each nucleus. As long known, the valence electrons of Li and H have almost zero overlap. This feature led us previously to conclude for the lack of a valence (in the classical sense) electron fraction and that the cores would exchange electron fractions directly between themselves.²⁰ On the other hand, we see now that the Li core is really the full Li SAIM, having the recognized charge of +0.90 a.u. at $R_{eq} = 3.0$ a.u., but there is also a valence part (in the present quantitative sense) belonging exclusively to the H SAIM. The negative charge excess is transferred to the H SAIM as -0.38 a.u. on its core and -0.52 a.u. on its valence. At a larger distance, $R = 4.0$ a.u., the charges are +0.80 a.u. on Li, -0.31 a.u. on the H SAIM core, and -0.49 a.u. for its valence, the last still restricted to the H SAIM. The bonding picture that comes out is that as the atoms approach each other, the Li SAIM (only core) start loosing R -dependent electron fractions to the H SAIM, which divides it between core and valence parts. This picture is more detailed than the GVB (generalized valence-bond) energy partitioning

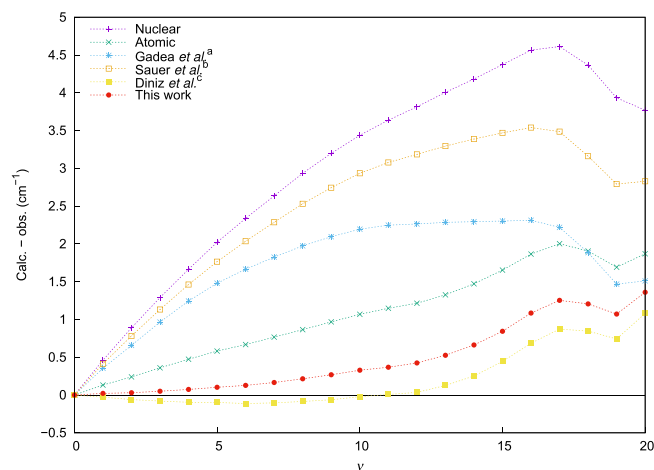


FIG. 7. Observed minus calculated vibrational energies LiH with different recipes for the effective nuclear masses, *a*,³⁹ *b*,⁴⁰ and *c*.²⁰

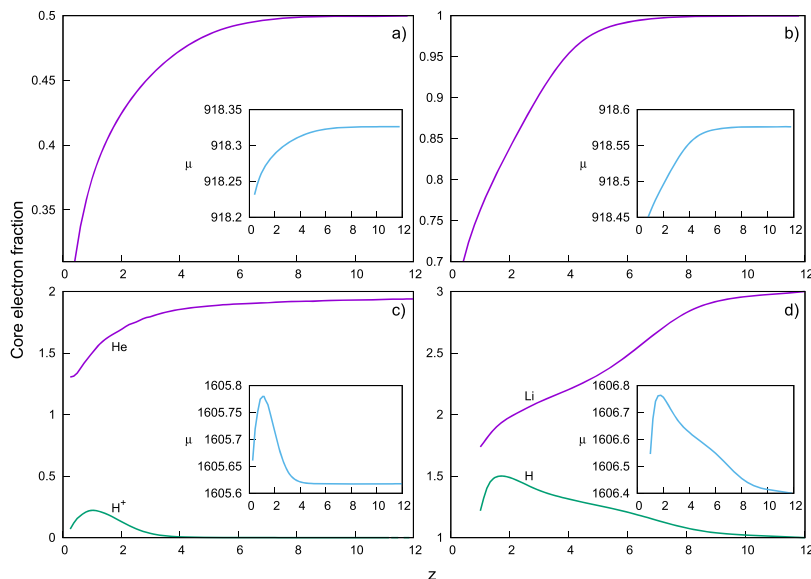


FIG. 8. Core electron fractions and reduced masses μ (in the insets) in atomic units versus the interatomic distance $R = z$. (a) H_2^+ , (b) H_2 , (c) HeH^+ , (d) LiH .

analysis of Fantuzzi and Chaer, which led to the conclusion that the bonding in LiH is predominantly covalent.²⁹ From the present point of view, the bond is actually ionic, since the Li SAIM does not contribute to valence, no matter the amount of charge transferred to the H SAIM. Common AIM approaches, including QTAIM and SAIM (without core-valence separation), give only the net charges on each atom. The possibility of this kind of analysis is a new outcome of the present approach.

The PEC is the same as that used in Ref. 20, including not only DBOCs but also relativistic corrections. The non-adiabatic corrections are obtained in the same way as for HeH^+ and are then added to the vibrational levels, leading to stringent agreement with experimental results, as shown in Figure 7. Various other approaches for effective masses are used for comparison. Note that the seemingly greater deviation from the experiments relative to the work in Ref. 20 can be elusive. In fact, comparison with experiments must be made carefully, since some experimental features and further effects (like quantum electrodynamics effects of the order of 10^{-1} cm^{-1}) are not accounted for. Particularly, all calculations point to an experimental loss of accuracy at large quantum numbers ν , in view of the ubiquitous oscillations. Anyway, the present results look extremely accurate one more time.

The advantage of the present approach over the older one²⁰ is the general and well-founded obtaining of core masses from SAIM. In consequence, no guessing for $\mu(R)$ or scaling of the corrections, as in Ref. 18, is now needed.

D. Further general data

Figure 8 shows the R -dependent core electron fractions for the four systems treated here. The insets show the resulting R -dependent reduced masses. Most interesting are the core fractions of H^+ and H in HeH^+ and LiH , respectively. Both present a peak at a distance lower than the equilibrium distance, at the expense of the decrease of the cores He and Li. At even smaller distances, both core masses get smaller, meaning that the valence fraction now increases. The limits $R \rightarrow 0$ and

$R \rightarrow \infty$ for all the systems are consistent with what is expected on physical grounds.

In the [supplementary material](#), the reader can find the vibrational energy data needed to calculate the nonadiabatic corrections for all the systems.

IV. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The first insights that non-adiabatic effects on the energy levels of well isolated PECs (or surfaces) were related to the dragging of electrons by the nuclei during vibrations or rotations refer back to the work of Herman and Asgharian,³⁰ where effective vibrational and rotational reduced masses were introduced in the nuclear equation. The connection of this idea with *ab initio* non-adiabatic theory was accomplished by Bunker and Moss³¹ and is in practice restricted to one-electron ions like H_2^+ . Further applications resorted (at least in part) to different heuristic arguments for each system,^{17,32–35} including previous works of our group.^{13,18,20} In the present paper, we develop a common approach for non-adiabatic corrections based on the role played by SAIM in the definition of the core electrons, namely, those that go along with the nuclei as they move.

SAIM were not originally defined from rigorous quantum chemical concepts but they avoid interpretative drawbacks presented by topological AIM. In fact, SAIM are quasi-spherically symmetrical and their densities spread over the full coordinate space, so they have non-zero superposition. Hence, SAIM are good choices for trying to connect the AIM behavior with molecular spectroscopic properties. Here we start from the definition of SAIM, obtain effective atomic potentials, and, with their help, identify the electron fractions that go along with the nuclei as they vibrate, the cores, which lead to the accurate evaluation of non-adiabatic corrections to the molecular energy levels.

Once we admit that the principle of minimum information entropy has a fundamental meaning, the present method results in an axiomatic (in opposition to the previous heuristic ones based on trial wavefunctions), also universal, way to obtain

effective masses and, consequently, non-adiabatic corrections. Of course, non-adiabatic corrections are not observables *per se*. Instead, they correct the approximate values of observables, the ro-vibrational energy levels of a molecule. They are, on the other hand, fully independent of the AIM concept, different from atomic charges, for example. They also have clear physical meaning, namely, they account for the dragging effect which the nuclei impose to a part of the electronic cloud, not accounted for by an adiabatic model.

The CVSAIM partition of the density gives further insights on the bonding mechanism of HeH⁺ and LiH, not present in the usual population or the AIM analysis, and projects itself as a possible new tool for the chemical bonding analysis. The assertion of an ionic character to the bond in LiH shows that the CVSAIM point of view can recover classical concepts of chemical bonding from quantum chemistry calculations.

The results presented here address two important issues. The first concerns the quantum chemical foundations of CVSAIM. On the one hand, to develop the present CVSAIM analysis we started with the fractioning of the molecular Hamiltonian in core and valence parts, which is a basic assumption for the core-valence separation of motions in Ref. 13. On the other hand, it seems clear that those Hamiltonian fractions are quite difficult to conceive, since they should account for the molecular density in the form of Eq. (2). At present, we can say that, despite the lack of quantum chemical foundations, the CVSAIM analysis helped us to devise a general method to nonadiabatic corrections based on effective masses as well as furnish reliable new insights on chemical bonding. Furthermore, the level of theoretical-experimental agreement depends, among other aspects, on our ability in producing appropriate effective reduced masses. This point seems now to be well satisfied by the choice of core masses from the CVSAIM densities, so it addresses the second issue.

Are SAIM observables? In considering this question, we first recall that the theory in Ref. 13 was not devised to define SAIM at all. Instead, it was designed to theoretically explain and support the procedure of using effective core masses in non-adiabatic calculations. What we showed here is that the independent concept of SAIM, having superposed and non-superposed parts, fully agrees with that theory, so that it gives the best recipe so far to evaluate those effective masses. With “best recipe,” we mean here the one that, having a general character, leads to the agreement with experiments or accurate calculations within cm⁻¹ accuracy. Our results then point to an indirect connection of CVSAIM with quantities directly connected to observables.

Whether CVSAIM are actual quantum objects or not is still a matter of discussion. The results in the present paper seem to suggest that the discussion on a real character of AIM could be resumed.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

See [supplementary material](#) for the numerical values of the vibrational energy levels for all the systems, calculated with both nuclear and effective core masses, as well as the corresponding non-adiabatic corrections to these levels.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Brazilian agencies Fapemig and CNPq. We acknowledge Professor Alex Alijah and Dr. Leonardo Diniz for useful discussions and suggestions.

- ¹P. Politzer and R. R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6451 (1970).
- ²F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Clarendon, Oxford, 1990).
- ³F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **44**, 129 (1977).
- ⁴P. Bultinck, C. Van Alsenoy, P. W. Ayers, and R. Carbó-Dorca, *J. Chem. Phys.* **126**, 144111 (2007).
- ⁵K. Finzel, A. M. Pendás, and E. Francisco, *J. Chem. Phys.* **143**, 084115 (2015).
- ⁶T. C. Lillestolen and R. J. Wheatley, *Chem. Commun.* **45**, 5909 (2008).
- ⁷R. G. Parr, P. W. Ayers, and R. Nalewajski, *J. Phys. Chem. A* **109**, 3957 (2005).
- ⁸D. E. P. Vanpoucke, P. Bultinck, and I. Van Driessche, *J. Comput. Chem.* **34**, 405 (2013).
- ⁹T. Verstraelen, P. W. Ayers, V. Van Speybroeck, and M. Waroquier, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2221 (2013).
- ¹⁰T. Verstraelen, S. Vandenbrande, F. Heidar-Zadeh, L. Vanduyfhuys, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, and P. W. Ayers, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 3894 (2016).
- ¹¹S. Shahbazian, *Found. Chem.* **16**, 77 (2014).
- ¹²S. Fliszár, *Atomic Charges, Bond Properties, and Molecular Energies* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2009).
- ¹³J. R. Mohallem, L. G. Diniz, and A. S. Dutra, *Chem. Phys. Lett.* **501**, 575 (2011).
- ¹⁴G. R. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989).
- ¹⁵P. Bultinck, D. L. Cooper, and D. Van Neck, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3424 (2009).
- ¹⁶R. E. Moss and D. Jopling, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 377 (1996).
- ¹⁷R. Jaquet, W. Cencek, W. Kutzelnigg, and J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.* **108**, 2837 (1998).
- ¹⁸L. G. Diniz, A. Alijah, and J. R. Mohallem, *J. Chem. Phys.* **137**, 164316 (2012).
- ¹⁹L. G. Diniz, J. R. Mohallem, A. Alijah, M. Pavanello, L. Adamowicz, O. L. Polyansky, and J. Tennyson, *Phys. Rev. A* **88**, 032506 (2013).
- ²⁰L. G. Diniz, A. Alijah, L. Adamowicz, and J. R. Mohallem, *Chem. Phys. Lett.* **633**, 89 (2015).
- ²¹A. Alijah and G. Duxbury, *Mol. Phys.* **70**, 605 (1990).
- ²²M. W. Schimidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- ²³L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **78**, 6173 (1983).
- ²⁴L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **103**, 1792 (1995).
- ²⁵W. Tung, M. Pavanello, and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **137**, 164305 (2012).
- ²⁶M. Stanke, D. Kedziera, S. Bubin, and L. Adamowicz, *Phys. Rev. A* **77**, 022506 (2008).
- ²⁷E. Francisco, A. M. Pendás, A. Costales, and M. García-Revilla, *Comput. Theor. Chem.* **975**, 2 (2011).
- ²⁸See <http://cccbdb.nist.gov/> for calculated atomic charges with various methods.
- ²⁹F. Fantuzzi and M. A. C. Nascimento, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 2322 (2014).
- ³⁰R. M. Herman and A. Asgharian, *J. Mol. Spectrosc.* **19**, 305 (1966).
- ³¹P. R. Bunker and R. E. Moss, *Mol. Phys.* **33**, 417 (1977).
- ³²W. Kutzelnigg, *Mol. Phys.* **105**, 2627 (2007).
- ³³R. Jaquet and W. Kutzelnigg, *Chem. Phys.* **346**, 69 (2008).
- ³⁴K. Pachucki and J. Komasa, *J. Chem. Phys.* **130**, 164113 (2009).
- ³⁵E. Mátyus, T. Szidarovszky, and A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **141**, 154111 (2014).
- ³⁶L. Wolniewicz and D. Poll, *Mol. Phys.* **59**, 953 (1986).
- ³⁷R. E. Moss, *Mol. Phys.* **89**, 195 (1996).
- ³⁸P. R. Bunker, C. J. McLarnon, and R. E. Moss, *Mol. Phys.* **33**, 425 (1977).
- ³⁹F. X. Gadea, F. Gemperle, H. Berriche, P. Villareal, and G. Delgado Barrio, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **30**, L427 (1997).
- ⁴⁰S. P. A. Sauer, I. Paidarová, J. Oddershede, K. L. Bak, and F. G. Ogilvie, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 736 (2011).



Benchmark Rovibrational Linelists and Einstein A-coefficients for the Primordial Molecules and Isotopologues

Paulo H. R. Amaral¹, Leonardo G. Diniz², Keith A. Jones³, Monika Stanke⁴, Alexander Alijah⁵,

Ludwik Adamowicz^{3,6}, and José R. Mohallem¹

¹ 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; pamaral@gmail.com

² Coordenação de Ciências, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 30.421-169, Belo Horizonte, MG, Brasil; leogabriel@cefetmg.br

³ Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Arizona, Tucson, AZ 85721, USA; joneska@email.arizona.edu

⁴ Institute of Physics, Faculty of Physics, Astronomy, and Informatics, Nicolaus Copernicus University, ul. Grudziądzka 5, Toruń, PL 87-100, Poland
monika@fizyka.umk.pl

⁵ Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, GSMA, UMR CNRS 7331, Université de Reims Champagne-Ardenne, U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles, Moulin de la Housse B.P. 1039, F-51687 Reims Cedex 2, France; alexander.alijah@univ-reims.fr

⁶ Interdisciplinary Center for Modern Technologies, Nicolaus Copernicus University, ul. Wileńska 4, Toruń, PL 87-100, Poland; ludwik@email.arizona.edu,
rachid@fisica.ufmg.br

Received 2019 January 11; revised 2019 April 30; accepted 2019 May 2; published 2019 June 18

Abstract

Complete benchmark rovibrational energy linelists calculated for the primordial polar molecules of the universe, namely HD^+ , HD, and the HeH^+ isotopologues, with accuracy up to 10^{-2} cm^{-1} for low-lying states, are presented. To allow for these calculations to be performed, new high-accuracy potential energy curves, which include the diagonal Born–Oppenheimer adiabatic corrections and the leading relativistic corrections, are determined. Also, a new approach for calculating non-adiabatic corrections involving an effective vibrational nuclear mass obtained based on the atoms-in-molecules theory is employed. The vibrational and rotational masses are taken as being different and dependent on the nuclear distance. Accurate dipole moment curves are calculated and used to generate lists of Einstein A-coefficients. The energy linelists and the sets of Einstein A-coefficients for HD are upgrades of previous calculations including quasibound states, while for HD^+ and HeH^+ and its isotopologues the present results represent significant improvement over the previous calculations. The results obtained here suggest that, with the inclusion of the non-adiabatic corrections, the accuracy limit at least for low-lying states might have been reached. Thus, further progress should involve accounting for even smaller effects such as the quantum-electrodynamics corrections. The present results represent the state-of-the-art of theoretical spectroscopy of the primordial polar molecules.

Key words: astrochemistry – molecular data – molecular processes

Supporting material: tar.gz file

1. Introduction

Two main factors, abundance and polarity, compete in the discussion of the spectroscopic role played by the smallest primordial molecules of the universe. This covers the period that started from their genesis when the temperature reached less than 4000 K (the recombination era) to the star formation at later times (Lepp et al. 2002). The homonuclear molecules H_2 and H_2^+ are expected to be the more abundant ones, but their spectroscopic contributions are negligible because they originate from quadrupole electric and/or dipole magnetic transitions. The ionic polar HD^+ and HeH^+ and its isotopologues, on the other hand, are expected to be less abundant but their spectroscopic contribution is much larger due to their much more intense electric dipole transitions. The slightly polar HD lies in terms of the spectroscopic contribution in between the above two groups of molecules due to its larger abundance (Galli & Palla 1998), but a small (though finite) spectroscopic contribution originating from its very small electric dipole moments. The HD and HeH^+ molecules play important roles in the study of interstellar matter and star- and planet-forming regions. Outside the scope of astrophysics, accurate calculations for HD^+ are of interest for metrology, in connection with the development of molecular clocks, as well as for the physics of fundamental constants, namely the improvement of the

electron/proton mass ratio (Patra et al. 2018). Notably, HeH^+ has been detected very recently in space (Güsten et al. 2019).

But, in order to deepen the understanding of the cooling processes in the primordial universe and to study many other processes that became important in the later stages of the evolution of the universe, rovibrational linelists, as well as lists of Einstein A-coefficients, for these molecules, need to be determined with high accuracy. The more recent works that reported the data considered in the present work, namely energy linelists and Einstein A-coefficients, are Coppola et al. (2011) for HD^+ , Pachucki & Komasa (2010) for HD, and Engel et al. (2005) for HeH^+ and its isotopologues. In Tung et al. (2012) some accurate transitions are reported for HeH^+ and its isotopologues. Pachucki & Komasa (2012) reported dissociation energies of the lowest rovibrational levels ($v \leq 5$ and $J \leq 14$) only for $^4\text{HeH}^+$. The corresponding total energy values taken from Coppola et al. (2011) and Engel et al. (2005) are tabulated in the website Exomol (Tennyson et al. 2016). Exomol databases for HD^+ and HeH^+ and isotopologues are mostly out-of-date. Pachucki and Komasa’s databases for HD are very accurate but lack quasibound states, while their databases for $^4\text{HeH}^+$ (without other isotopologues) do not display all transitions and lack quasibound states and A-coefficients. Thus, the present work involving generation of state-of-the-art linelists, as well as complete sets of Einstein

A-coefficients for the key primordial systems, is very much in order.

Only a few groups have capabilities today to produce very accurate potential energy curves (PECs) for the electronic ground states of the molecules considered in the present work that include relativistic and diagonal Born–Oppenheimer (DBOC) corrections. In order to achieve an accuracy of at least 10^{-1} cm^{-1} , the inclusion of non-adiabatic corrections to the energy levels is imperative.

Non-adiabatic corrections are more difficult to obtain from ab initio calculations. One way to include these corrections is by using effective masses of the nuclei in determining rovibrational transitions. The effective masses simulate the electron dragging by the nuclei when the molecule is vibrating and/or rotating (Kutzelnigg 2007; Mohallem et al. 2011). The simple use of constant nuclear masses for the rotation calculations and atomic (or dissociation) masses for the vibration calculations already significantly improves the results. However, to reach the 10^{-1} cm^{-1} accuracy in the calculations of the energy levels more sophisticated effective-mass models need to be employed. In these models, the effective vibrational and rotational masses need to depend on the inter-nuclear distance (i.e., the masses should be R -dependent).

In one of our previous papers (Diniz et al. 2018), the most accurate linelists and radiative cooling functions for the LiH isotopologues were calculated. In the calculations very accurate PEC and dipole moment curves (DMC) reported before (Diniz et al. 2016) were employed. The non-adiabatic corrections were obtained with the use of a constant reduced nuclear mass for rotations and a R -dependent mass taken from Diniz et al. (2015; obtained in valence-bond calculations) for vibrations.

In the present work, further progress in calculating PECs (Jones et al. 2016a), as well as a new procedure for calculating non-adiabatic corrections, are reported. The approach is used in state-of-the-art rovibrational calculations for the target molecules. The progress in the PEC calculations includes implementation of improved procedures for calculating the leading relativistic corrections. The progress in calculating the non-adiabatic effects includes implementation of a procedure based the atoms-in-molecules (AIM) core-valence partition of the electronic density (Amaral & Mohallem 2017). The partition allows for the determination of the fractions of the electron density that needs to be added to the nuclear masses to produce the effective vibrational reduced masses. Both implementations have allowed us to achieve the 10^{-1} cm^{-1} accuracy in the transition energy calculations.

The present paper is organized as follows. Section 2 contains a brief discussion of the basic spectroscopy equations for calculating the rovibrational energy levels and A-coefficients. Section 3 describes the methodology used to calculate the PECs and DMCs. In Section 4 the AIM approach for calculating effective nuclear masses is discussed. In Section 5 the results for which comparison with available experimental and theoretical data is possible are presented. The complete set of the data calculated in this work are presented in the tar.gz package in the Appendix. The paper is concluded with a general discussion and a summary.

2. Basic Equations

For an electronic state well separate from other states (the so-called one-state approximation), Schrödinger’s radial equation

for a diatomic molecule is (Bunker & Moss 1977):

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

where μ_{vib} and μ_{rot} are the vibrational and rotational reduced masses, respectively, $E_e(R)$ is the PEC, and E_{vJ} and χ_{vJ} are the eigenvalues and rovibrational wavefunctions of the quantum state characterized by the vibrational and rotational quantum numbers v and J . In the electronic calculations, in which the PEC is obtained, the nuclei are considered to have infinite masses (the Born–Oppenheimer (BO) approximation). To solve the above radial equation, Equation (1), the masses μ_{vib} and μ_{rot} are usually assumed to be the same and equal to the reduced mass of the nuclei. This assumption is not used in the present work because, as shown later in this work, the R -dependence of the masses is found to be crucial to improve the calculation accuracy. In highly accurate calculations, diagonal Born–Oppenheimer and relativistic corrections are typically added to the BO PEC before solving Equation (1). Once this equation is solved and a set of rovibrational wavefunctions and the corresponding energies is obtained, the Einstein A-coefficients (or dipole transition probabilities) are calculated using the DMC, $d(R)$, as

$$A_{v'J'v''J''} = \left(\frac{16\pi^3}{3\epsilon_0 h} \right) \frac{S(J', J'')}{2J' + 1} \nu^3 |\langle \chi_{v'J'} | d(R) | \chi_{v''J''} \rangle|^2, \quad (2)$$

where $S(J', J'')$ are the Hönl–London rotational intensity factors, ϵ_0 is the permittivity of vacuum, h is the Plank constant, and ν is the transition frequency. Here, the symbols (v', J') and (v'', J'') denote, respectively, the upper and lower rovibrational states between which a spontaneous transition occurs. For further details of the theoretical procedure the reader is referred to Diniz et al. (2016).

3. Potential Energy and DMCs

The present-day experimental high-resolution spectroscopy of small molecules has an accuracy of less than 10^{-2} cm^{-1} (see, for example, Sprecher et al. 2010). Reaching similar accuracy in theoretical calculations is a serious challenge for theoreticians. The starting point for rovibrational calculations are usually highly accurate PECs obtained within the Born–Oppenheimer approximation. At this level, the accuracy of state-of-the-art curves is better than 0.002 cm^{-1} for each BO point (Tung et al. 2012), which results, without further corrections, in an accuracy of at most tenths of cm^{-1} for the rovibrational energy levels. The adiabatic correction (DBOC) amounts to about 10^2 cm^{-1} and contributes within 10^0 – 10^1 cm^{-1} to the energy levels. Thus they must be included in the PECs. As demonstrated by Tung et al. (2012), these terms can be presently evaluated with an accuracy better than 0.0005 cm^{-1} . The leading relativistic corrections for two electron systems (Kediziera et al. 2006) are about one order of magnitude smaller than the adiabatic correction, but when summed with the leading quantum-electrodynamics (QED) corrections they become more relevant with increasing vibrational quantum number v . The remaining differences between the calculated and the experimental levels are mainly due to non-adiabatic corrections.

The calculations performed in the present work are based on the new high accurate PECs presented in the tar.gz package [Appendix](#). They were constructed by the variational minimization of the expectation value of the BO electronic Hamiltonian for each point of the PEC, as done in [Tung et al. \(2012\)](#). The electronic wavefunctions are expanded on a basis of explicitly correlated Gaussian functions (ECGs) with shifted centers. The functional form of the basis functions can be seen in Equation (2) in [Pavanello et al. \(2008\)](#). The optimization of the nonlinear parameters of the ECGs is carried out in a cyclic process as described in [Jones et al. \(2016b\)](#). This cyclic optimization of individual functions was shown to be effective for an all-particle ECG basis in non-Born–Oppenheimer calculations of diatomic molecules ([Jones et al. 2016b](#)), and proved effective in this work as well. The analytic expression of the gradient of the energy with respect to the nonlinear ECG parameters is employed to speed up the optimization ([Pavanello et al. 2008](#)). In the process of growing the basis set new functions are added to the basis as described in [Jones et al. \(2016a\)](#). This addition involves identifying a subset of the functions that have the greatest energy contribution. Next, these functions, called candidate functions, have their nonlinear parameters perturbed slightly, followed by optimization of their nonlinear parameters. After checking the optimized functions for linear dependence with themselves and with the functions already included in the basis set and eliminating the functions that cause the linear dependence, the new most contributing optimized candidate functions are included in the basis set.

In order to construct a PEC, a single point on the curve is first optimized. Usually this point corresponds to the equilibrium inter-nuclear distance. A new point in proximity to the optimized point is then selected and a procedure based on the Gaussian product theorem is used to shift the centers of the ECGs optimized for the first PEC point to the new point ([Cencek & Kutzelnigg 1997](#)). The nonlinear parameters of the ECGs of the new point are then re-optimized in the way previously mentioned. After the optimization of the ECG basis set is completed and the corresponding electronic energy and the wavefunction is calculated, the next PEC point is selected and its ECG basis set is generated and optimized. This is again followed by the energy and wavefunction calculations. The procedure continues until the whole PEC is calculated. The density of the points along the PEC is uneven—more dense in the range where PEC changes more and less dense for more linearly behaving parts of the PEC.

The calculations of the DBOCs for the various isotopologues are carried out as described in [Tung et al. \(2012\)](#) and [Cencek & Kutzelnigg \(1997\)](#). As pointed out, the accuracy of the calculations is about 0.0005 cm^{-1} . The DBOCs are added to the PEC to generate PECs for different isotopologues.

The main improvement in the PECs in this work comes from including the leading relativistic corrections calculated with the newly derived algorithms involving expectation values of the operators representing the corrections in the electronic relativistic Breit-Pauli Hamiltonian ([Bethe & Salpeter 1977](#)). The relativistic corrections to the electronic energy include mass–velocity, one- and two-electron Darwin, orbit–orbit, and spin–spin corrections. The expectation values are calculated using the ECGs optimized for each PEC point. The details of the derivation and implementation of the algorithms are outlined in [Stanke et al. \(2016a, 2016b\)](#).

The HeH^+ DMC needed for the evaluation of the Einstein A-coefficients are generated in the same calculations where the energies and wavefunctions for the PEC points are determined. The DMC is the same for $^4\text{HeH}^+$ and its isotopologues. Details on the procedure followed here can be found in [Diniz et al. \(2016\)](#).

Computations of the isotopic dipole moments of HD^+ and HD demand special treatment. The DMC for HD^+ is also obtained here, by moving the center of coordinates to the center of mass of the nuclei. On the other hand, the DMC for the neutral HD is not performed here. Instead, it is taken from [Pachucki & Komasa \(2008\)](#), and is the same DMC used by [Coppola et al. \(2011\)](#). The new PECs and DMCs obtained for the particular grids of R used for the considered systems, are shown in the tar.gz package.

4. Non-adiabatic Effects on the Energy Levels

Along with the high accuracy of the PEC calculations, accounting for the non-adiabatic effects is crucial to improve the energy linelists. In cases of well-isolated ground electronic states weakly coupled to excited states, non-adiabatic corrections to the vibrational energy levels have their origin in the dragging of some fraction of the electron density by the nuclei when they rotate and vibrate (this effect contributes to the inaccuracy of the adiabatic model). Considering the physical nature of the non-adiabatic effect, it has been accounted for with increasing accuracy by taking the difference between the rovibrational energies calculated with nuclear masses and those obtained with empirical effective masses ([Kutzelnigg 2007](#); [Mohallem et al. 2011](#); [Diniz et al. 2012](#)) (the calculations with different masses are performed with the nuclear equation, Equation (1)). However, the empirical mass models introduced so far have been unable to account for the whole non-adiabatic effect.

In our recent paper, using the AIM theory developed within the iterative stockholder framework of [Hirshfeld \(1977\)](#) (SAIM), a core-valence electron separation (CVSAIM) model was introduced ([Amaral & Mohallem 2017](#)). The CVSAIM core electron densities are considered as moving along with the corresponding nuclei as these nuclei vibrate and rotate. These densities are R -dependent and should be added to the nuclear masses to determine the effective nuclear masses. These effective masses are to be used in the rovibrational nuclear equation to account for the non-adiabatic effects in the calculations of the rovibrational energy levels. As shown in [Amaral & Mohallem \(2017\)](#), this accounting for the non-adiabatic effects is so far the most accurate for the systems studied in that work. In the procedure there is no need to use any empirical scaling of the correction curves, such as, for example, the scaling used in [Diniz et al. \(2012\)](#).

The CVSAIM method for attributing effective masses to the nuclei can be outlined as follows. In the first step of the approach the one-electron density of the system, $\rho_{\text{mol}}(r)$, is calculated for all PEC points. In the next step the CVSAIM density partition is performed for the density at each of the PEC points. The CVSAIM method is based on the AIM concept and the SAIM scheme introduced by [Hirshfeld \(1977\)](#). For example, let us take a diatomic molecule, AB, and let ρ_{A}^0 and ρ_{B}^0 be the densities of the isolated atoms. Let us call the sum of the two atomic densities, $\rho_{\text{mol}}^0 = \rho_{\text{A}}^0 + \rho_{\text{B}}^0$, the promolecule density. Then, in the first-order approximation, the density of SAIM A,

ρ_A^1 , is determined as

$$\rho_A^1 = \frac{\rho_A^0}{\rho_{\text{mol}}^0} \rho_{\text{mol}}, \quad (3)$$

with an analogous definition for ρ_B^1 . The same procedure is followed for the n th-order approximation, namely,

$$\rho_A^n = \frac{\rho_A^{n-1}}{\rho_{\text{mol}}^{n-1}} \rho_{\text{mol}}. \quad (4)$$

The iterative procedure called ISA (iterated stockholder atoms, Lillestonen & Wheatley 2008), which is explained in Amaral & Mohallem (2017), allows determination of the SAIM densities of atoms A and B, ρ_A and ρ_B . The sum of these densities is the molecular density

$$\rho_{\text{mol}} = \rho_A + \rho_B. \quad (5)$$

SAIM introduces the concept of imitated atoms in the molecule, while CVSAIM introduces the idea that each SAIM has two different R -dependent parts, a core part that moves along with the nucleus when it vibrates and a valence part that does not participate in this motion. For the purpose of the present application of the SAIM approach, the core fraction of the CVSAIM for each atom must be identified. With this in mind, an effective one-electron potential for each AIM is constructed from the molecular density using the following procedure.

For each atomic center, say, atomic center A, its charge, $q(r_A)$, is obtained by numerical integration:

$$q(r_A) = \int \rho_{\text{mol}} d\tau, \quad (6)$$

where the integration is performed over a sphere of volume τ in which r varies from 0 to r_A . The effective potential, $V_A(r_A)$, is

$$V_A(r_A) = -\frac{Z_A + q(r_A)}{r_A}, \quad q(r_A) < 0, \quad (7)$$

where Z_A is the charge of nucleus A, and r_A ranges from 0 to the value that is determined from the condition: $V_A(r_A) = 0$. The same procedure is followed for atom B.

Once the molecular density is partitioned into the CVSAIM components, the core fraction of the electron density of CVSAIM A, $\rho_{A,c}$, is chosen as the part of the whole SAIM density preponderantly subject to the potential V_A , that is, corresponding to the region where V_A is more attractive than V_B (Figure 4 of Amaral & Mohallem (2017) illustrates this feature). The same procedure is followed to obtain the core fraction of the CVSAIM density of atom B, $\rho_{B,c}$. It should be noted that for homonuclear molecules the cores are easily identified as the non-superposed parts of the CVSAIM densities. Then, the superposing part of the densities correspond to the stationary density of the valence electrons (see Figure 1 in Amaral & Mohallem 2017).

The electronic masses to be added to the nuclear masses, in order to determine the effective nuclear masses, are obtained by numerical integration of the core part of the CVSAIM density for each atomic center. With that the effective mass of, for example, nucleus A, is:

$$m_{A,\text{vib}}(R) = m_A + m_e \int \rho_{A,c}(r, R) d\tau, \quad (8)$$

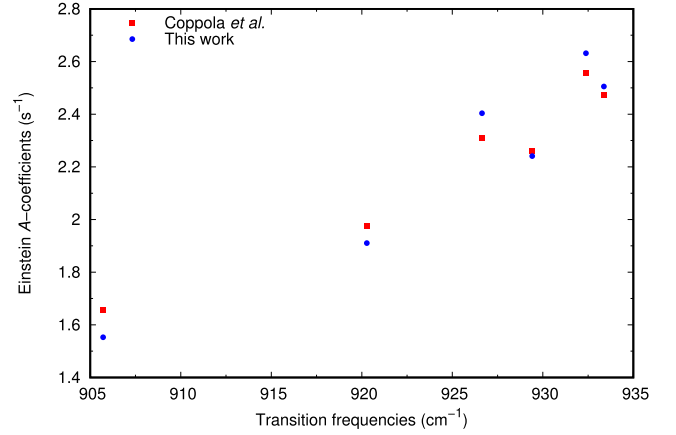


Figure 1. Comparison of the Einstein A-coefficients for the (18–16) band of the R-branch of HD⁺.

where m_A is the mass of the bare nucleus A and m_e is the electron mass, with an analogous expression for $m_{B,\text{vib}}(R)$. Once $m_{A,\text{vib}}(R)$ and $m_{B,\text{vib}}(R)$ are determined for all grid points of the PEC, the effective vibrational reduced mass is calculated as

$$\mu_{\text{vib}}(R) = \frac{m_{A,\text{vib}}(R)m_{B,\text{vib}}(R)}{m_{A,\text{vib}}(R) + m_{B,\text{vib}}(R)}. \quad (9)$$

Vibrational energies that include the non-adiabatic corrections are obtained by solving the vibrational equation with the effective reduced mass of Equation (9). Either an algorithm that allows for the reduced mass to be R -dependent (Alijah & Duxbury 1990), or an algorithm that employs a constant reduced mass can be used, provided that, in the latter case, the masses are averaged over the vibrational states as

$$m_{A,v} = \int m_A(R) \chi_v(R)^2 dR, \quad (10)$$

as described in Mohallem et al. (2011), where $\chi_v(R)$ is the wavefunction for vibrational level v .

In order to obtain good-quality effective masses using the above-described approach, electronic densities are obtained using the GAMESS program package (Schmidt et al. 1993). The calculations are performed at the full-CI level with the cc-pV5Z basis set for HD and HD⁺ and with the cc-pVQZ basis set for HeH⁺. The inclusion of finite nuclear mass effects (Gonçalves & Mohallem 2004) in the calculations of the electronic energies and the corresponding wavefunctions, and the subsequent calculations of the CVSAIM from the electronic density, is not needed because the densities obtained from the BO calculations are not significantly different (Mohallem et al. 2011; Diniz et al. 2012).

The use of effective rotational masses is less important in the calculations of the rovibrational levels than the use of effective vibrational masses. So far, there has not been a physically motivated model for determining effective rotational masses such as the models used for determining effective vibrational masses. As the potential in rovibrational equation depends on the quantum number J , for a fixed J a model for determining a common vibrational and rotational reduced mass can be established. Also, an empirical approach to determine such a reduced mass can, perhaps, be used. The approach chosen here involves determining an effective reduced rotational mass

through an interpolation of R -dependent reduced mass, which at the limit of small R can be accurately approximated using the nuclear masses and at large R can be approximated using the atomic masses (Diniz et al. 2012). The reasoning behind such an approach is that, for low values of J , a good approximation is to use a constant rotational reduced mass equal to $\mu_{\text{rot}}(R) = m_A m_B / (m_A + m_B)$, since the length of the bond is affected little by the rotation. However, as the values of J become larger and the molecule rotates more vigorously, the bond stretches (to eventually break at dissociation) and the nuclear rotational reduced mass approaches the atomic (or dissociation) reduced mass. Thus, a parameterization of the rotational reduced mass can be considered that, near the equilibrium distance, becomes equal to the reduced mass obtained from the nuclear masses and near dissociation becomes equal to the reduced mass obtained from the atomic masses. Such a behavior of $m_{A,\text{rot}}$ can be represented by the following formula:

$$m_{A,\text{rot}}(R) = m_A + a[1 - [1 + e^{\alpha(R-R_T)}]^{-1}]. \quad (11)$$

Here, a is the net number of electrons in each atomic fragment (for example, $a = 1$ for H_2 , $a = \frac{1}{2}$ for H_2^+), while α and R_T , the turning-point parameters of the function, are empirical parameters. They are obtained for each system using the procedure described in Diniz et al. (2012). The effective, R -dependent rotational reduced mass in Equation (1) is then obtained using Equation (9) with the rotational masses of the nuclei determined as described above.

5. Transition Energies and Einstein A-coefficients

In this section, tables of the calculated transition energies for which experimental and previous theoretical data are available and tables of selected Einstein A-coefficients are presented. The complete linelists and Einstein A-coefficients data are shown in the tar.gz package. In the Appendix, extracts from the full material are presented for the $^3\text{HeH}^+$.

The rovibrational bound states are computed with the renormalized Numerov code that employs coordinate-dependent reduced masses (Alijah & Duxbury 1990). The numerical integration is performed within the R ranges and for the same R grids used in the PEC calculations. The parameters of the procedure are adjusted to achieve numerical convergence of $10^{-14}E_h$.

The energies of resonant (Q, quasibound) states are calculated with the LEVEL16 package (LeRoy 2017) modified to allow the use of different vibrational and rotational masses. As this code does not handle R -dependent masses, the effective vibrational and rotational masses are averaged, using Equation (10), over the wavefunctions obtained using nuclear masses in Equation (1).

5.1. HD^+ and HD

In the cooled primordial plasma and star environments rich in D atoms, HD^+ and HD could be formed by simple chemical reactions and ionization processes mostly discussed in Lepp et al. (2002), where their abundance at large redshifts are also discussed.

The generation of linelists for these species (polar and apolar) and their isotopologues is thus of great relevance to the study of the primordial plasma. Experimental energies for some transitions of the species can be obtained from Carrington et al. (1983)

Table 1
 HD^+ —Comparison between Calculated Vibrational Term Values and the Quasi-exact Ones Taken from Balint-Kurti et al. (1990)

$v \rightarrow 0$	Quasi Exact ^a	Coppola ^b	This Work
1	1912.9954	-1.1002	-0.0194
2	3729.8563	-1.5577	-0.0342
3	5453.4437	-0.7228	-0.0434
4	7086.2436	2.1810	-0.0530
5	8630.3773	7.7749	-0.0598
6	10087.6081	16.2648	-0.0602
7	11459.3429	27.3092	-0.0567
8	12746.6309	40.0948	-0.0469
9	13950.1552	53.5150	-0.0316
10	15070.2225	66.3806	-0.0145
11	16106.7442	77.5729	0.0117
12	17059.2135	86.1407	0.0360
13	17926.6727	91.3406	0.0656
14	18707.6747	92.6380	0.1124
15	19400.2309	89.6969	0.1655
16	20001.7545	82.3592	0.2218
17	20508.9903	70.6362	0.2841
18	20917.9639	54.7035	0.3717
19	21223.9914	34.9411	0.5376
20	21422.0170	11.7839	1.1761
21	21505.8596	-11.8565	8.2245
rms		55.4767	1.8211
rms*		59.478	0.107

Notes. Coppola: calculated term values from Tennyson et al. (2016). This work: term values calculated in this work. The two last columns contain the differences between calculated and quasi-exact term values. All data are in wavenumbers, cm^{-1} . rms* discards states with v larger or equal to 18, for which the average R approaches/exceeds the avoided-crossing region.

^a Balint-Kurti et al. (1990).

^b Coppola et al. (2011).

(for HD^+) and Chuang & Zare (1987) (for HD). On the theoretical side, while for the one-electron ion HD^+ quasi-exact values exist for some levels (Wolniewicz & Poll 1986; Balint-Kurti et al. 1990; Korobov 2006, 2008; Ishikawaa et al. 2012; Nakashima & Nakatsuji 2013; Nakashima et al. 2013), the most accurate full linelist seems to be that from Coppola et al. (2011). With the aim of calculating the radiative cooling function, they used the PEC and the DMC generated in Esry & Sadeghpour (1999) using an approach that resorts to a particular adiabatic formalism that generates isotopic electronic splitting instead of accounting for the ab initio DBOC.

Here, the most accurate PECs referred to in Section 3 corrected for DBOC and relativistic effects are used, and the results include non-adiabatic corrections obtained with the method described in Section 4. This yields a complete linelist for HD^+ that is likely the most accurate to date, and a very accurate full linelist for HD.

Table 1 presents pure vibrational transition energies for HD^+ . The results are compared to quasi-exact results from Balint-Kurti et al. (1990). The improvement in comparison with the linelist presented in Coppola et al. (2011) is remarkable. The deviations between the present linelist and that of Coppola et al. (2011) of dozens of cm^{-1} can probably be attributed to the inaccuracy of their non-adiabatic corrections, as well as the procedure of using the adiabatic corrections taken from Esry & Sadeghpour (1999), which are not equivalent to the ab initio DBOC. On the other hand, the larger error that

Table 2
Computed Transition Frequencies for HD⁺ Compared (Observed–Calculated) with Experimental Data

$\nu' - \nu''$	J	$P(J)$			$R(J)$		
		Experiment ^a	Coppola ^b	This Work	Experiment ^a	Coppola ^b	This Work
1–0	0						
	1	1869.134	1.036	0.020			
	2	1823.533	0.978	0.021			
2–1	3	1776.459	0.928	0.023			
	0				1856.778	0.556	0.011
3–2	0				1761.616	−0.664	0.006
	1				1797.522	−0.433	0.005
	2	1642.108	−0.955	0.011	1831.083	−0.162	0.004
17–14	0				1813.852	23.954	−0.173
	1	1782.772	19.650	−0.169	1820.209	25.416	−0.173
	2				1820.199	26.306	−0.178
	3				1813.644	26.581	−0.182
	4				1800.358	26.224	−0.186
17–15	5				1780.145	25.246	−0.191
	1	1092.124	16.782	−0.115			
	2	1071.561	14.285	−0.115			
	3	1047.239	11.692	−0.114			
	5	987.917	6.688	−0.115			
	6	953.180	4.504	−0.117			
	7				1078.853	20.126	−0.149
18–16	0				926.490	29.362	−0.152
	1	901.565	25.509	−0.148	932.224	30.542	−0.156
	2	882.731	23.026	−0.150	933.213	31.124	−0.161
	3				929.247	31.063	−0.168
	4				920.100	30.340	−0.177
	5				905.519	28.963	−0.191
20–17	6				885.218	26.979	−0.208
	0				918.102	59.974	−0.927
	1	900.488	56.898	−0.889	915.476	60.207	−1.006
	2	880.668	54.212	−0.920	904.833	59.533	−1.145
21–17	3				885.749	58.000	−1.388
	0				998.533	83.009	−8.459
	1	984.330	80.537	−7.935	988.993	81.980	−9.553
	2				967.811	79.404	−11.235
	3	927.192	72.691	−9.543
22–17	4	882.523	67.049	−11.223
	0				1006.965	86.886	−14.720
	1	994.112	84.685	−14.605			
	2	969.530	81.191	−14.714			
	rms		44.994	6.120		44.790	4.434
	rms*		10.380	0.098		19.885	0.141

Notes. All units are cm^{-1} . rms* discards states with ν larger or equal to 18, for which the average R approaches/exceeds the avoided-crossing region.

^a Carrington et al. (1989).

^b Coppola et al. (2011).

appears for higher states and affects both their and our calculations is most certainly due to an avoided crossing similar to that appearing in H_2^+ at $R \simeq 6$ au (Jiang et al. 2017). The error becomes particularly significant for vibrational levels with a ν equal and larger than 18.

Table 2 presents energies of the rovibrational transitions of the P and R branches of HD⁺ for which experimental values are available. The transitions are compared with the linelist taken from Coppola et al. (2011). The present results are clearly superior, with some low-lying transitions having an accuracy of less than 0.1 cm^{-1} .

Shen et al. (2012) resolved the hyperfine structure of the fundamental rotational transition (0,0)–(0,1), which turns to extend over $+0.0100$ and -0.0233 cm^{-1} around the spinless theoretical value of $43.861201872 \text{ cm}^{-1}$ from Korobov (see reference 23 in

Shen et al. 2012 and Korobov 2006, 2008). Remarkably, the present result for this transition, $43.862873992 \text{ cm}^{-1}$, deviates by only 0.0017 cm^{-1} from Korobov’s result.

Carrington et al. (1992) performed measurements and accurate calculations (within 0.001 cm^{-1}) for some transitions between bound and quasibound states. In Table 3 the performances of the two linelists are compared for these transitions, showing again the superiority of the present results. A look to the rms deviations shows that the quality of the present results is kept for the quasibound states.

For applications in astrophysics it is important that the linelist include the quasibound states, which are frequently necessary for understanding many physical and chemical molecular properties. On the other hand, some transitions involving these states have lifetimes that are too small due to

Table 3
Bound to Quasibound Computed Transition Frequencies for HD⁺ Compared (Observed–Calculated) with Experimental Data

$\nu' - \nu''$	J	$P(J)$			$R(J)$		
		Experiment ^a	Coppola ^b	This Work	Experiment ^a	Coppola ^b	This Work
1–0	44				1022.667	–0.202	0.137
2–1	42				1010.735	–0.161	0.109
3–2	40				999.144	–0.108	0.081
4–3	38				986.392	–0.047	0.054
13–10	24	1087.426	0.052	0.004			
14–11	22	1047.787	0.145	–0.050			
14–12	20				1034.779	0.426	–0.043
15–13	18				949.049	0.660	–0.118
15–12	20	994.682	0.211	–0.132			
17–15	7				1078.853	20.126	–0.149
	8				1051.735	17.916	–0.156
	10				978.917	12.766	–0.183
	11				932.229	10.139	–0.211
16–13	18	926.176	0.284	–0.265			
19–16	6	1036.961	27.789	–0.398			
	7	983.693	23.9367	–0.456			
	rms		14.974	0.276		9.962	0.134

Notes. All units are cm^{-1} .

^a Carrington et al. (1992).

^b Coppola et al. (2011).

Table 4
Computed Transition Frequencies for HD Compared with Experimental Data (Observed–Calculated)

$\nu' - \nu''$	J	$P(J)$			$R(J)$		
		Experiment ^a	Pachucki ^b	This Work	Experiment ^a	Pachucki ^b	This Work
1–0	0				3717.532	–0.0003	0.048
	1	3542.932	–0.0005	0.055	3798.455	0.0035	0.050
	2	3450.463	–0.001	0.060	3874.357	0.0038	0.049
	3	3355.361	–0.009	0.058	3944.720	0.0011	0.047
	4				4009.088	0.0012	0.049
4–0	0				13551.065	–0.0117	0.003
	1	13387.646	–0.0149	0.000	13609.664	–0.0121	0.002
	2	13283.993	–0.0145	0.007	13652.215	–0.0032	0.012
	3				13678.322	–0.0039	0.014
5–0	0				16486.537	–0.0115	–0.090
	1	16326.791	–0.0138	–0.093	16537.816	–0.0017	–0.087
	2	16219.473	–0.0063	–0.082	16569.404	0.0044	–0.088
	3				16581.008	0.0501	–0.050
	rms		0.0105	0.060		0.0152	0.054

Notes. All units are cm^{-1} .

^a Chuang & Zare (1987).

^b Pachucki & Komasa (2010).

predissociation Carrington et al. (1992, 1993). For the convenience of the reader, in the tar.gz package these states are separated and located at the bottom of the tables.

Moving to HD, the reference work from Wolniewicz (1995) displays very accurate energy values and transitions, though no attempt to generate the full linelist or complete set of Einstein A-coefficients has been made. An old linelist from Abgrall et al. shows an attempt to include electric quadrupole transitions but presents large deviations of about 1 cm^{-1} in the transitions. The more recent linelist for HD is from Pachucki & Komasa (2010), with the full data set displayed in

the HITRAN Database (Rothman et al. 2017). It includes non-adiabatic, relativistic, QED, and smaller effects, thus presenting extremely accurate transition values within 0.01 cm^{-1} , but no transitions involving quasibond states.

Table 4 shows energies of some rovibrational transitions obtained here compared with experimental values, resulting in a very good rms deviation of 0.05 cm^{-1} , which is consistent with the other applications despite being worse than that in Pachucki & Komasa (2010). It is not easy to explain this difference at this level of accuracy. Apparently, their quasi-exact approach for H_2 bound states in Pachucki & Komasa (2009) is easier to be extend

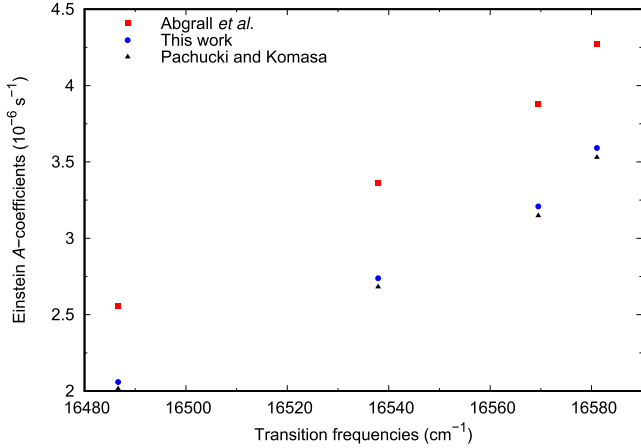


Figure 2. Comparison of the Einstein A-coefficients for the (5–0) band of the R-branch of HD.

to HD (Pachucki & Komasa 2010) with a perturbative approach. Furthermore, some other factors influence the observed differences besides the inclusion of QED corrections. While the present non-adiabatic corrections are fully based on effective nuclear masses taken from the electronic density, part of the non-adiabatic corrections in Pachucki & Komasa (2010) is in the potential, while their vibrational effective mass assumes “non-physical” values larger than the atomic mass, namely the sum of the masses of the atoms, for some values of R . On the other hand, the present work includes quasibound states in the linelist as well as A-coefficients, absent in Pachucki & Komasa (2010).

The full lists of Einstein A-coefficients for HD^+ and HD can be found in the tar.gz package. Figures 1 and 2 display selected examples concerning comparison with previous calculations. It has been shown that the A-coefficients are affected little by the non-adiabatic effects (Diniz et al. 2016), but they are sensitive to the quality of the wavefunctions and energies, so that they are expected to differ from the previously reported values. Figure 1 compares the present values of A-coefficients for the (18–16) band of the R-branch of HD^+ with those from Coppola et al. (2011). Small but significant differences can be seen. For the (5–0) band of the R-branch of HD (Figure 2), the present values are compared with the data from Abgrall et al. (1982) and Pachucki & Komasa (2010). As expected, the present transition probabilities are very close but not exactly equal to those from Pachucki & Komasa (2010). The calculation of the high-resolution spectroscopic parameters of the studied molecules should profit from the accuracy improvements implemented in the present work.

5.2. HeH^+ and Isotopologues

HeH^+ is the smallest heteronuclear molecule and is supposed to be the first molecule formed in the primordial universe. Its recent discovery in space represents a spectacular progress for the field of molecular astrophysics (Güsten et al. 2019). In Roberge & Dalgarno (1982) one can find a study of the formation and destruction of HeH^+ in astrophysical plasmas. There are six stable isotopologues of the system, $^4\text{HeH}^+$, $^4\text{HeD}^+$, $^4\text{HeT}^+$, $^3\text{HeH}^+$, $^3\text{HeD}^+$, and $^3\text{HeT}^+$ with the first being the most prevalent. Some sets of rovibrational and pure rotational transitions obtained using different experimental techniques were collected (Coxon & Hajigeorgiou 1999) and have been used for comparison by theoreticians. In this work they are used too.

Table 5
Rotation-vibration Frequencies for $^4\text{HeH}^+$ (Observed–Calculated), Pachucki & Komasa (2012), and Present Work without and with QED, Compared with Experimental Data

ν	J	Experiment ^a	Pachucki	This Work	This Work QED
1	1	67.053	0.004	−0.002	−0.001
	2	200.769	0.010	−0.007	−0.005
	3	400.379	0.020	−0.013	−0.008
	4	664.732	0.032	−0.025	−0.016
	5	992.324	0.051	−0.034	−0.021
	6	1381.287	0.067	−0.051	−0.033
	7	1829.447	0.093	−0.064	−0.040
2	0	2910.958	0.006	−0.010	0.007
	1	2972.574	0.009	−0.013	0.005
	2	3095.427	0.014	−0.017	0.003
	3	3278.761	0.023	−0.024	−0.002
	4	3521.456	0.036	−0.032	−0.007
	5	3822.029	0.050	−0.044	−0.015
	6	4178.661	0.067	−0.057	−0.024
	7	4589.196	0.079	−0.079	−0.041
8	5051.199	0.107	−0.089	−0.046	
rms			0.052	0.044	0.023

Note. All units are cm^{-1} .

^a Perry et al. (2014).

Comparison of the present results is made in Table 5 with some recent experimental data from Perry et al. (2014), obtained with high precision sub-Doppler infrared spectroscopy, as well as to the $^4\text{HeH}^+$ calculations in Pachucki & Komasa (2012). It is notable that the present results are systematically larger while, in contrast, Pachucki & Komasa (2012) values are systematically lower than the experimental results. Since Pachucki & Komasa (2012) use the same approach of their application to HD, this becomes an opportunity to check our supposition in the previous section that the differences of the two approaches lie mainly in the different non-adiabatic corrections. With this goal, the QED corrections from Pachucki & Komasa (2012) are added to the present PEC and a corresponding set of transition energies is produced, shown in the last column of Table 5. The improvement in the accuracy of the present results in the second decimal place in cm^{-1} is notable, but only a few values become lower than the experimental ones. The differences from Pachucki & Komasa (2012) diminish but still keep in the second decimal place thus reinforcing our supposition that their main source is the different non-adiabatic approaches and that the superior performance of Pachucki and Komasa’s method for HD is probably due to its fitness to this particular system. Note also that, different from the HD case, even the present results without QED contributions are more accurate than those in Pachucki & Komasa (2012). Thus, for further comparison, only the works displaying large number of transitions and different isotopologues are kept.

Contrary to the previously described systems, very accurate linelists exist for HeH^+ and its isotopologues such that the present results obtained with the new PECs and the R -dependent vibrational masses can be gauged. The present results are compared with two previous calculations. The PEC from Kolos & Peek (1976) corrected for DBOC in Bishop & Cheung (1979), but without the relativistic corrections, was used in the rovibrational calculations performed in Engel et al. (2005). To simulate non-adiabatic effects they tried various effective

reduced nuclear masses, but in the end chose the dissociation reduced mass, as it produced results that agreed best with the experimental results. Here, only their results obtained with the latter choice of reduced mass are used for comparison. While their results for ${}^4\text{HeH}^+$ are explicitly presented in Engel et al. (2005), those for the other isotopologues are found in the ExoMol compilation (Tennyson et al. 2016). In Tung et al. (2012) a very accurate HeH^+ PEC from Pachucki (2012) augmented with DBOCs, but without the relativistic corrections, was used in the calculations. To account for non-adiabatic effects, they also used a constant vibrational reduced mass obtained by the minimization of the difference between their transition energy of the lowest pure vibrational transition of ${}^4\text{HeH}^+$ and that of their previous non-BO calculation. The difference of their lowest calculated transition and the experimental transition then becomes zero. This optimized reduced mass was also used for the other states without reoptimization.

The procedure of Tung et al. (2012) improved upon the results of Engel et al. (2005) by about one order of magnitude. An analysis of Table 1 or 2 in Engel et al. (2005) shows clearly that the significant differences between the two sets of results cannot be attributed to only the non-adiabatic corrections, but are result of the improvements of both the BO PEC and the DBOC by Tung et al. The present PECs are further improved relative to the PECs of Tung et al. through the inclusion of relativistic corrections.

The comparison presented in Table 6 for purely rotational transitions of ${}^4\text{HeH}^+$ provides some interesting information. One can see that the present results and those of Engel et al. and Tung et al. have approximately the same quality, as determined by comparing the rms deviations. In fact, it becomes clear that any reasonable rotational mass works well and the inclusion of the relativistic corrections (this work) changes the results expressed in cm^{-1} only at the third figure after the decimal point.

The most significant improvement of the results is achieved in the present approach due to the use of the improved vibrational masses, as shown in Tables 7–10. For ${}^4\text{HeH}^+$ (Table 7) and for ${}^4\text{HeD}^+$ (Table 8), for which the most comprehensive comparison can be performed due to a large number of experimental transitions, the present rms deviations are one order of magnitude smaller, on average, than those of Engel et al., and about half of those of Tung et al. For ${}^3\text{HeH}^+$ (Table 9) and ${}^3\text{HeD}^+$ (Table 10) the improvement is not as impressive, though still noticeable. This mostly results from the small number of available experimental transition energies that can be used in the comparison.

6. Discussion

Present-day experimental spectroscopy of primordial molecules has accuracy better than 10^{-2}cm^{-1} . Experimental data, however, are limited to few transitions and need to be supplemented with theoretical computations of high accuracy, which are fundamental for those working with molecular astrophysics and cosmology.

Once very accurate BO PECs (PESs) are calculated, they can be augmented by a hierarchy of the corrections that make the calculation of the rovibrational levels more accurate. These corrections are: (i) adiabatic (DBOC; changing the transition energies by a few cm^{-1}), (ii) non-adiabatic (changing the results of tenths to few units of cm^{-1}), and (iii) relativistic plus QED (affecting the results by fractions of cm^{-1}). While DBOC, relativistic, and QED corrections are directly included in the PECs, the non-adiabatic corrections are usually included at the level of the nuclear equation that is solved for the rovibrational

Table 6
Computed Pure Rotational Transition Frequencies for ${}^4\text{HeH}^+$ (Observed–Calculated), Engel et al. (2005), Tung et al. (2012), and the Present Work, Compared with Experimental Data

v	J''	J'	Experiment	Engel	Tung	This work		
0	0	1	67.053 ^a	0.002	−0.001	−0.002		
	1	2	133.717 ^a	0.003	−0.002	−0.004		
	6	7	448.160 ^b	0.016	−0.006	−0.012		
	10	11	657.221 ^c	0.005	−0.016	−0.022		
	11	12	701.317 ^c	0.013	−0.009	−0.014		
	12	13	741.706 ^c	0.007	−0.014	−0.018		
	13	14	778.224 ^c	0.002	−0.018	−0.022		
	14	15	810.708 ^c	−0.005	−0.023	−0.026		
	15	16	839.010 ^c	−0.008	−0.027	−0.027		
	16	17	862.984 ^c	−0.011	−0.028	−0.027		
	17	18	882.475 ^c	−0.015	−0.032	−0.028		
	18	19	897.334 ^c	−0.005	−0.022	−0.015		
	20	21	912.242 ^c	−0.012	−0.028	−0.016		
	21	22	911.704 ^c	−0.011	−0.028	−0.012		
	23	24	891.888 ^d	−0.024	−0.035	−0.002	QB	
	24	25	870.298 ^d	−0.025	−0.038	−0.005	QQ	
	25	26	837.180 ^d	−0.042	−0.038	0.007	QQ	
	1	10	11	598.829 ^c	0.009	−0.016	−0.025	
		11	12	637.767 ^c	0.014	−0.014	−0.023	
		12	13	672.989 ^c	0.018	−0.103	−0.019	
		13	14	704.270 ^c	0.009	−0.022	−0.029	
		14	15	731.430 ^c	0.012	−0.019	−0.024	
		15	16	754.235 ^c	0.007	−0.022	−0.026	
		16	17	772.464 ^c	0.007	−0.018	−0.020	
		17	18	785.837 ^c	0.009	−0.013	−0.012	
18		19	793.997 ^c	−0.003	−0.019	−0.015		
19		20	796.490 ^c	−0.010	−0.019	−0.012		
20		21	792.616 ^d	−0.020	−0.021	−0.010	QB	
21		22	781.245 ^c	−0.042	−0.033	−0.008	QQ	
22		23	760.340 ^d	−0.033	−0.022	0.003	QQ	
23	24	724.933 ^c	−0.063	−0.016	0.015			
2	13	14	627.320 ^c	0.002	−0.014	−0.022		
	14	15	648.324 ^c	0.005	−0.011	−0.018		
	15	16	664.559 ^c	0.003	−0.014	−0.020		
	16	17	675.609 ^c	0.003	−0.013	−0.016		
	17	18	680.895 ^c	−0.001	−0.014	−0.015		
	18	19	679.586 ^c	−0.011	−0.016	−0.014		
	19	20	670.340 ^c	−0.023	−0.012	−0.005		
	20	21	650.613 ^d	−0.034	0.007	0.008	QB	
		rms ^f		0.015	0.026	0.019		
	rms ^g		0.019	0.026	0.018			

Notes. QB denotes transitions between a quasibound and a bound state and QQ denotes transitions between two quasibound states. All units are cm^{-1} .

^a Matsushima et al. (1997).

^b Liu et al. (1987).

^c Liu & Davies (1997a).

^d Liu & Davies (1997b).

^e Hoyland (1967).

^f rms calculated neglecting QB and QQ transitions.

^g rms calculated including QB and QQ transitions.

energies. Furthermore, the relativistic and QED corrections can be positive or negative, depending on the rovibrational quantum numbers. It is possible that some results appearing in the linelists may be very close to the experiment, but others may be quite inaccurate. This problem can only be overcome using truly accurate non-adiabatic corrections. Corrections due to rotational masses also amount for about 10^{-1}cm^{-1} and can be reliably evaluated with an empirical procedure. The major effect that needs to be accounted for in order to reach the point

Table 7Computed Rovibrational Transition Frequencies for ${}^4\text{HeH}^+$ (Observed–Calculated), Engel et al. (2005), Tung et al. (2012), and the Present Work, Compared with Experimental Data

$v'-v''$	J	$P(J)$				$R(J)$					
		Experiment	Engel	Tung	This Work	Experiment	Engel	Tung	This Work		
1–0	0					2972.573 ^a	–0.213	–0.061	–0.014		
	1	2843.903 ^a	–0.216	–0.060	–0.010	3028.375 ^a	–0.212	–0.060	–0.014		
	2	2771.806 ^a	–0.215	–0.056	–0.005	3077.992 ^a	–0.216	–0.061	–0.017		
	3	2695.050 ^a	–0.218	–0.053	–0.001	3121.077 ^a	–0.220	–0.061	–0.019		
	4	2614.030 ^a	–0.223	–0.051	0.001	3157.297 ^a	–0.223	–0.060	–0.020		
	5	2529.134 ^b	–0.228	–0.048	0.004	3186.337 ^b	–0.230	–0.062	–0.023		
	6	2440.742 ^b	–0.232	–0.044	0.007	3207.909 ^b	–0.226	–0.064	–0.028		
	7					3221.752 ^b	–0.228	–0.060	–0.025		
	9	2158.140 ^c	–0.240	–0.032	0.015						
	10	2059.210 ^c	–0.238	–0.029	0.016						
	11	1958.388 ^c	–0.234	–0.027	0.016						
	12	1855.905 ^d	–0.233	–0.029	0.011						
	13	1751.971 ^d	–0.221	–0.025	0.011						
2–1	0					2660.284 ^e	–0.017	–0.063	–0.024		
	1	2542.531 ^e	–0.017	–0.063	–0.021	2710.566 ^e	–0.021	–0.063	–0.026		
	2	2475.814 ^e	–0.019	–0.062	–0.019	2754.624 ^b	–0.031	–0.067	–0.031		
	3					2792.110 ^b	–0.039	–0.068	–0.034		
	4					2822.683 ^b	–0.047	–0.066	–0.034		
	5	2248.854 ^c	–0.028	–0.047	–0.002	2846.009 ^b	–0.060	–0.067	–0.037		
	6	2165.485 ^c	–0.040	–0.046	–0.002	2861.786 ^b	–0.053	–0.061	–0.033		
	7	2078.841 ^c	–0.067	–0.048	–0.003	2869.690 ^b	–0.079	–0.069	–0.043		
	8	1989.251 ^c	–0.069	–0.042	0.002	2869.478 ^b	–0.062	–0.041	–0.017		
	9	1896.992 ^d	–0.092	–0.047	–0.004						
	10	1802.349 ^d	–0.105	–0.043	–0.001						
3–2	4					2484.912 ^c	–0.039	–0.053	–0.028		
	5	1966.356 ^c	–0.023	–0.062	–0.022	2501.941 ^c	–0.045	–0.053	–0.030		
	6					2511.188 ^c	–0.055	–0.054	–0.033		
	8					2504.914 ^c	–0.076	–0.046	–0.028		
	9					2488.632 ^c	–0.083	–0.043	–0.027		
	17	833.640 ^f	–0.147	0.001	0.020						
	18	719.769 ^f	–0.158	0.019	0.034						
	5–4	11	901.963 ^f	–0.102	–0.029	0.012					
		12	807.806 ^f	–0.127	–0.035	0.005					
	6–5	8	863.378 ^f	–0.091	–0.050	0.001					
9		782.925 ^f	–0.093	–0.038	0.013						
7–6	12					979.904 ^g	–0.248	0.065	0.050	QB	
	4	817.337 ^f	–0.172	–0.020	0.040						
7–5	5	760.367 ^h	–0.200	–0.039	0.022						
	12	938.200 ⁱ	0.136	0.095	0.161	QB					
	rms ^j		0.163	0.042	0.017		0.140	0.060	0.028		
	rms ^k		0.162	0.045	0.033		0.146	0.060	0.029		

Notes. QB denotes transitions between a quasibound and a bound state. All units are cm^{-1} .

^a Bernath & Amano (1982).

^b Crofton et al. (1989).

^c Purder et al. (1992).

^d Tolliver et al. (1979).

^e Blom et al. (1987).

^f Liu & Davies (1997a).

^g Carrington et al. (1983).

^h Hoyland (1967).

ⁱ Carrington et al. (1981).

^j rms calculated neglecting QB transitions.

^k rms calculated including QB transitions.

at which relativistic, QED, and rotational-mass corrections are relevant is the proper accounting for corrections to the vibrational masses.

In the present work, an improved procedure for determining vibrational masses is introduced. The procedure uses ab initio electronic densities and overcomes the problem of heuristically

Table 8Computed Rovibrational Transition Frequencies for ${}^4\text{HeD}^+$ (Observed–Calculated), Engel et al. (2005), Tung et al. (2012), and the Present Work, Compared with Experimental Data

$\nu'-\nu''$	J	$P(J)$				$R(J)$				
		Experiment	Engel	Tung	This work	Experiment	Engel	Tung	This work	
1–0	0					2348.628 ^a	–0.184	–0.069	–0.039	
	1	2269.812 ^a	–0.183	–0.062	–0.031	2384.108 ^a	–0.180	–0.066	–0.037	
	2					2416.780 ^a	–0.181	–0.069	–0.040	
	3	2181.432 ^a	–0.191	–0.061	–0.029	2446.518 ^a	–0.185	–0.072	–0.044	
	4	2134.011 ^b	–0.198	–0.063	–0.031	2473.202 ^a	–0.184	–0.071	–0.044	
	5	2084.633 ^b	–0.202	–0.060	–0.029	2496.703 ^a	–0.191	–0.075	–0.049	
	6					2516.917 ^a	–0.191	–0.075	–0.049	
	7					2533.732 ^a	–0.193	–0.075	–0.050	
	8	1926.132 ^b	–0.212	–0.052	–0.021	2547.048 ^a	–0.196	–0.075	–0.051	
	9					2556.772 ^a	–0.188	–0.074	–0.051	
	10					2562.812 ^a	–0.186	–0.075	–0.053	
2–1	1	2088.030 ^b	–0.054	–0.069	–0.040					
	3					2252.028 ^b	–0.050	–0.069	–0.043	
	4	1959.756 ^b	–0.055	–0.056	–0.026					
	5					2297.086 ^b	–0.057	–0.072	–0.048	
3–2	4					2078.586 ^b	–0.004	–0.061	–0.037	
	5					2096.816 ^b	–0.021	–0.070	–0.046	
	8					2131.027 ^b	–0.056	–0.072	–0.050	
4–3	9					1920.660 ^b	–0.029	–0.061	–0.037	
	12					1899.333 ^b	–0.060	–0.055	–0.033	
6–4	22	1088.373 ^c	–0.405	0.091	0.085	QB				
6–5	20					1003.329 ^c	–0.263	0.066	0.041	QB
7–5	20	944.720 ^c	–0.429	0.100	0.103	QB				
13–9	4					1073.475 ^c	0.298	–0.013	0.158	QB
	6	911.705 ^c	0.381	–0.023	0.159	QB				
	rms ^d		0.169	0.061	0.030		0.149	0.070	0.045	
	rms ^e		0.263	0.067	0.070		0.167	0.068	0.056	

Notes. QB denotes transitions between a quasibound and a bound state. All units are cm^{-1} .^a Crofton et al. (1989).^b Purder et al. (1992).^c Carrington et al. (1983).^d rms calculated neglecting QB transitions.^e rms calculated including QB transitions.**Table 9**Computed Rovibrational Transition Frequencies for ${}^3\text{HeH}^+$ (Observed–Calculated), Engel et al. (2005), Tung et al. (2012), and the Present Work, Compared with Experimental Data

$\nu'-\nu''$	J	$P(J)$				$R(J)$				
		Experiment	Engel	Tung	This work	Experiment	Engel	Tung	This work	
1–0	0					3060.433 ^a	–0.271	–0.080	–0.037	
	1	2923.680	–0.279	–0.078	–0.033	3119.405 ^a	–0.268	–0.082	–0.040	
	2	2846.775	–0.281	–0.072	–0.026	3171.549 ^a	–0.266	–0.083	–0.043	
	3	2764.768	–0.287	–0.073	–0.026	3216.468 ^a	–0.265	–0.084	–0.047	
	4	2678.113	–0.290	–0.069	–0.023	3253.785 ^a	–0.267	–0.088	–0.052	
	5	2587.243	–0.296	–0.068	–0.023	3283.156 ^a	–0.258	–0.086	–0.053	
	6	2492.591	–0.298	–0.064	–0.020	3304.247 ^a	–0.254	–0.088	–0.057	
	7					3316.761 ^a	–0.257	–0.088	–0.059	
6–5	11					981.322 ^b	–0.208	0.123	0.096	QB
	rms ^c		0.289	0.071	0.026		0.263	0.085	0.049	
	rms ^d						0.258	0.090	0.056	

Notes. QB denotes transitions between a quasibound and a bound state. All units are cm^{-1} .^a Crofton et al. (1989).^b Carrington et al. (1983).^c rms calculated neglecting QB transitions.^d rms calculated including QB transitions.

Table 10Computed Rovibrational Transition Frequencies for ${}^3\text{HeD}^+$ (Observed–Calculated), Engel et al. (2005), Tung et al. (2012), and the Present Work, Compared with Experimental Data

$\nu'-\nu''$	J	$P(J)$				$R(J)$				
		Experiment	Engel	Tung	This Work	Experiment	Engel	Tung	This Work	
1–0	1	2378.374 ^a	–0.219	–0.079	–0.053	2504.487 ^a	–0.213	–0.089	–0.065	
	2					2540.161 ^a	–0.214	–0.094	–0.071	
	3	2280.081 ^a	–0.237	–0.083	–0.058	2572.388 ^a	–0.211	–0.094	–0.071	
	4					2601.007 ^a	–0.214	–0.098	–0.076	
6–5	18									
7–5	18	995.415 ^b	–0.463	0.207	0.253	1034.144 ^b	–0.289	0.145	0.185	QB
	rms ^c		0.228	0.081	0.056		0.213	0.094	0.071	
	rms ^d		0.326	0.137	0.153		0.230	0.106	0.104	

Notes. QB denotes transitions between a quasibound and a bound state. All units are cm^{-1} .

^a Crofton et al. (1989).

^b Carrington et al. (1983).

^c rms calculated neglecting QB transitions.

^d rms calculated including QB transitions.

choosing the masses. As shown in the present work, it allows for reaching high accuracy in the calculation of the rovibrational transitions. Consequently, benchmark linelists and Einstein A-coefficients have been obtained. The calculations have made use of new very accurate potential energy and DMCs. The results show that the limits for the quality of the PECs and for the adiabatic and non-adiabatic corrections might have been reached, at least for low-lying states. Furthermore, there is no need for any empirical adjustment of the masses so they can be expected to be good for general use.

Contrary to HD^+ and HD, the calculations of Coppola et al., Tung et al., and Engel et al. for HeH^+ are very accurate (particularly those of Tung et al.). Thus, the improvement of the HeH^+ results achieved in the present work is clearly due to better vibrational masses. However, to reach the accuracy of 10^{-2}cm^{-1} , the relativistic and QED corrections become relevant. Particularly, the QED effects that increase with increasing ν and J (Komasa et al. 2011) become important. This explains the remaining deviations between the present results and the experiment. It should be noted that transition energies involving higher states can be subject to error compensation that needs to be assessed and understood. In any event, the quality of the present results concerning the studied charged and neutral molecular systems is likely state-of-the-art.

J.R.M. acknowledges the CNRS for a one month invited scientist position at the University of Reims Champagne-Ardenne in 2018. Support from the Brazilian agencies CNPq and CAPES is also acknowledged. This work was also supported in part by funds from the Polish National Science Centre granted on the basis of Decision no. DEC-2013/10/E/ST4/00033.

Appendix Supplementary Tabular Data Sets

Twenty nine tables are supplied, containing data for ${}^3\text{HeH}^+$, ${}^4\text{HeH}^+$, ${}^3\text{HeD}^+$, ${}^4\text{HeD}^+$, HD^+ , and HD calculated with effective masses. These data are provided in plain format in a tar.gz package.

Table 11
Potential Energy Curve for ${}^3\text{HeH}^+$

R (a.u.)	Energy (a.u.)
0.3500	–0.6636438612
0.4000	–1.2262242865
0.4500	–1.6362141802
0.5000	–1.9418274958
0.5500	–2.1735816512
0.6000	–2.3516580651
0.6500	–2.4898769615
0.7000	–2.5979773598
0.7500	–2.6829874901
0.8000	–2.7500815723

Table 12
Dipole Moment Curve for ${}^3\text{HeH}^+$

R (a.u.)	Dipole (a.u.)
0.3500	0.0476670167
0.4000	0.0591198908
0.4500	0.0719194239
0.5000	0.0860850194
0.5500	0.1016275588
0.6000	0.1185506199
0.6500	0.1368513598
0.7000	0.1565212256
0.7500	0.1775465621
0.8000	0.1999092100

Example data for the ${}^3\text{HeH}^+$ (potential energy and DMCs, rovibrational energy values, P -branch data and R -branch data) are shown in Tables 11–15; these are from the first 10 lines of data.

Table 13
Rovibrational Energy Values for ${}^3\text{HeH}^+$ Computed with Effective Masses

v	J	State Energy (cm^{-1})
0	0	0.000000
1	0	2995.082249
2	0	5663.172987
3	0	8002.114235
4	0	10006.125499
5	0	11665.761640
6	0	12968.796813
7	0	13904.147031
8	0	14475.464693
9	0	14736.893395

Table 14
 P -branch Data for ${}^3\text{HeH}^+$ Computed with Effective Masses

v'	J'	v''	J''	A -coefficient (s^{-1})	Upper State Energy (cm^{-1})	Lower State Energy (cm^{-1})	Transition Energy (cm^{-1})
1	0	0	1	824.763686	2995.082249	71.369657	2923.712592
1	1	0	2	537.166623	3060.469917	213.668464	2846.801453
1	2	0	3	469.613234	3190.814841	426.020550	2764.794290
1	3	0	4	431.954085	3385.260867	707.124780	2678.136087
1	4	0	5	403.227586	3642.535263	1055.269442	2587.265820
1	5	0	6	377.861281	3960.961962	1468.351007	2492.610955
1	6	0	7	353.837810	4338.478353	1943.896270	2394.582083
1	7	0	8	330.325373	4772.654892	2479.087126	2293.567765
1	8	0	9	306.978662	5260.716669	3070.787089	2189.929580
1	9	0	10	283.679731	5799.565981	3715.568637	2083.997344

Table 15
 R -branch Data for ${}^3\text{HeH}^+$ Computed with Effective Masses

v'	J'	v''	J''	A -coefficient (s^{-1})	Upper State Energy (cm^{-1})	Lower State Energy (cm^{-1})	Transition Energy (cm^{-1})
0	1	0	0	0.106062	71.369657	0.000000	71.369657
0	2	0	1	1.014328	213.668464	71.369657	142.298807
0	3	0	2	3.644720	426.020550	213.668464	212.352086
0	4	0	3	8.880237	707.124780	426.020550	281.104229
0	5	0	4	17.537466	1055.269442	707.124780	348.144663
0	6	0	5	30.345693	1468.351007	1055.269442	413.081564
0	7	0	6	47.928719	1943.896270	1468.351007	475.545263
0	8	0	7	70.789303	2479.087126	1943.896270	535.190856
0	9	0	8	99.296318	3070.787089	2479.087126	591.699963
0	10	0	9	133.674575	3715.568637	3070.787089	644.781548

ORCID iDs

Paulo H. R. Amaral  <https://orcid.org/0000-0003-0799-4143>
 Leonardo G. Diniz  <https://orcid.org/0000-0001-6994-2045>
 Alexander Alijah  <https://orcid.org/0000-0002-4915-0558>
 Ludwik Adamowicz  <https://orcid.org/0000-0001-9557-0484>
 José R. Mohallem  <https://orcid.org/0000-0002-4776-4417>

References

Abgrall, H., Roueff, E., & Viala, Y. 1982, *A&AS*, **50**, 505
 Alijah, A., & Duxbury, G. 1990, *MolPh*, **70**, 605
 Amaral, P. H. R., & Mohallem, J. R. 2017, *JChPh*, **146**, 194103
 Balint-Kurti, G. G., Moss, R. E., Slader, I. A., & Shapiro, M. 1990, *PhRvA*, **41**, 4913
 Bernath, P., & Amano, T. 1982, *PhRvL*, **48**, 20

Bethe, H. A., & Salpeter, E. E. 1977, *Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms* (New York: Plenum)
 Bishop, D. M., & Cheung, L. M. 1979, *JMoSp*, **75**, 462
 Blom, C. E., Mller, K., & Filgueira, R. R. 1987, *CPL*, **140**, 489
 Bunker, P. R., & Moss, R. E. 1977, *MolPh*, **33**, 417
 Carrington, A., Buttenshaw, J., Kennedy, R. A., & Softley, T. P. 1981, *MolPh*, **44**, 1233
 Carrington, A., Kennedy, R. A., & Softley, T. P. 1983, *CP*, **81**, 251
 Carrington, A., Leach, C. A., Marr, A. J., et al. 1992, *CP*, **166**, 145
 Carrington, A., Leach, C. A., Marr, A. J., et al. 1993, *JChPh*, **98**, 5290
 Carrington, A., McNab, I. R., & Montgomerie, C. A. 1989, *JPhB*, **22**, 3551
 Cencek, W., & Kutzelnigg, W. 1997, *CPL*, **266**, 383
 Chuang, M.-C., & Zare, R. N. 1987, *JMoSp*, **121**, 380
 Coppola, C. M., Lodi, L., & Tennyson, J. 2011, *MNRAS*, **415**, 487
 Coxon, J. A., & Hajigeorgiou, P. G. 1999, *JMoSp*, **193**, 306
 Crofton, M. W., Altman, R. S., Haese, N. N., & Oka, T. 1989, *JChPh*, **91**, 5882
 Diniz, L. G., Alijah, A., Adamowicz, L., & Mohallem, J. R. 2015, *CPL*, **633**, 89
 Diniz, L. G., Alijah, A., & Mohallem, J. R. 2012, *JChPh*, **137**, 164316

- Diniz, L. G., Alijah, A., & Mohallem, J. R. 2018, *ApJS*, **235**, 35
- Diniz, L. G., Kirnosov, N., Alijah, A., Mohallem, J. R., & Adamowicz, L. 2016, *JMoSp*, **322**, 22
- Engel, E. A., Doss, N., Harris, G. J., & Tennyson, J. 2005, *MNRAS*, **357**, 471
- Esry, B. D., & Sadeghpour, H. R. 1999, *PhRvA*, **60**, 3604
- Galli, D., & Palla, F. 1998, *A&A*, **335**, 403
- Gonçalves, C., & Mohallem, J. R. 2004, *JCoCh*, **25**, 1736
- Güsten, R., Wiesemeyer, H., Neufeld, D., et al. 2019, *Natur*, **568**, 357
- Hirshfeld, F. L. 1977, *AcTC*, **44**, 129
- Hoyland, J. R. 1967, *JChPh*, **47**, 49
- Ishikawaa, A., Nakashima, H., & Nakatsuji, H. 2012, *CP*, **401**, 62
- Jiang, S., Yu, C., Yuan, G., Wu, T., & Lu, R. 2017, *NatSR*, **7**, 42086
- Jones, K., Formanek, M., Mazumder, R., Kirnosov, N., & Adamowicz, L. 2016a, *MolPh*, **114**, 1634
- Jones, K., Kirnosov, N., Sharkey, K. L., & Adamowicz, L. 2016b, *MolPh*, **114**, 2052
- Kediziera, D., Stanke, M., Bubin, S., Barysz, M., & Adamowicz, L. 2006, *JChPh*, **15**, 014318
- Kolos, W., & Peek, J. M. 1976, *CP*, **12**, 381
- Komasa, J., Piszczatowski, K., Ach, G., et al. 2011, *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, 3105
- Korobov, V. I. 2006, *PhRvA*, **74**, 052506
- Korobov, V. I. 2008, *PhRvA*, **77**, 022509
- Kutzelnigg, W. 2007, *MolPh*, **105**, 2627
- Lepp, S., Stancil, P. C., & Dalgarno, A. 2002, *JPhB*, **35**, R57
- LeRoy, R. J. 2017, *JQSRT*, **186**, 167
- Lillestonen, T. C., & Wheatley, R. J. 2008, *ChCom*, **45**, 5909
- Liu, D.-J., Ho, W.-C., & Oka, T. 1987, *JChPh*, **87**, 2442
- Liu, Z., & Davies, P. B. 1997a, *JChPh*, **107**, 337
- Liu, Z., & Davies, P. B. 1997b, *PhRvL*, **79**, 2779
- Matsushima, F., Oka, T., & Tagaki, K. 1997, *PhRvL*, **78**, 1664
- Mohallem, J. R., Diniz, L. G., & Dutra, A. S. 2011, *CPL*, **501**, 575
- Nakashima, H., Hijikata, Y., & Nakatsuji, H. 2013, *ApJ*, **770**, 144
- Nakashima, H., & Nakatsuji, H. 2013, *JChPh*, **139**, 074105
- Pachucki, K. 2012, *PhRvA*, **85**, 042511
- Pachucki, K., & Komasa, J. 2008, *PhRvA*, **78**, 052503
- Pachucki, K., & Komasa, J. 2009, *JChPh*, **130**, 164113
- Pachucki, K., & Komasa, J. 2010, *PCCP*, **12**, 9188
- Pachucki, K., & Komasa, J. 2012, *JChPh*, **137**, 204314
- Patra, S., Karr, J.-P., Hilico, L., et al. 2018, *JPhB*, **51**, 024003
- Pavanello, M., Cafiero, M., Bubin, S., & Adamowicz, L. 2008, *IJQC*, **108**, 2291
- Perry, A. J., Hodquesl, J. N., Markusl, C. R., Kocherill, G. S., & McCall, B. J. J. 2014, *JChPh*, **141**, 101101
- Purder, J., Civis, S., Blom, C. E., & van Hemert, M. C. 1992, *JMoSp*, **153**, 701
- Roberge, W., & Dalgarno, A. 1982, *ApJ*, **255**, 489
- Rothman, L. S., Jacquemart, D., Barbe, A., et al. 2017, *JQSRT*, **203**, 3
- Schmidt, M. W., Baldrige, K. K., Boatz, J. A., et al. 1993, *JCoCh*, **14**, 1347
- Shen, J., Borodin, A., Hansen, M., & Schiller, S. 2012, *PhRvA*, **85**, 032519
- Sprecher, D., Liu, J., Jungen, C., Ubachs, W., & Merkt, F. 2010, *JChPh*, **133**, 111102
- Stanke, M., Palikot, E., & Adamowicz, L. 2016a, *JChPh*, **144**, 174101
- Stanke, M., Palikot, E., Kediziera, D., & Adamowicz, L. 2016b, *JChPh*, **144**, 224111
- Tennyson, J., Yurchenko, S. N., Al-Refaie, A. F., et al. 2016, *JMoSp*, **327**, 73
- Tolliver, D. E., Kyrala, G. A., & Wing, W. H. 1979, *PhRvL*, **43**, 1719
- Tung, W.-C., Pavanello, M., & Adamowicz, L. 2012, *JChPh*, **137**, 164305
- Wolniewicz, L. 1995, *JChPh*, **103**, 1792
- Wolniewicz, L., & Poll, J. D. 1986, *MolPh*, **59**, 953

Research



Cite this article: Amaral PHR, Stanke M, Adamowicz L, Diniz LG, Mohallem JR, Alijah A. 2019 Non-adiabatic effects in the H_3^+ spectrum. *Phil. Trans. R. Soc. A* **377**: 20180411. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2018.0411>

Accepted: 3 April 2019

One contribution of 18 to a discussion meeting issue 'Advances in hydrogen molecular ions: H_3^+ , H_5^+ and beyond'.

Subject Areas:

spectroscopy, chemical physics, atomic and molecular physics, chemical physics

Keywords:

theoretical high-resolution spectroscopy, rovibrational states, non-adiabatic effect, effective reduced mass

Author for correspondence:

Alexander Alijah

e-mail: alexander.aliyah@univ-reims.fr

Electronic supplementary material is available online at rs.figshare.com.

Non-adiabatic effects in the
 H_3^+ spectrum

Paulo H. R. Amaral¹, Monika Stanke², Ludwik Adamowicz³, Leonardo G. Diniz⁴, José R. Mohallem¹ and Alexander Alijah⁵

¹Department of Physics, Federal University of Minas Gerais, PO Box 702, 30123-970 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

²Institute of Physics, Faculty of Physics, Astronomy and Informatics, Nicolaus Copernicus University, ul. Grudziądzka 5, Toruń 87-100, Poland

³Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Arizona, Tucson, AZ 85721, USA

⁴CEFET Minas Gerais, 30421-169 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

⁵Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR CNRS 7331, University of Reims Champagne-Ardenne, 51687 Reims Cedex 2, France

AA, 0000-0002-4915-0558

The effect of non-adiabatic coupling on the computed rovibrational energy levels amounts to about 2 cm^{-1} for H_3^+ and must be included in high-accuracy calculations. Different strategies to obtain the corresponding energy shifts are reviewed in the article. A promising way is to introduce effective vibrational reduced masses that depend on the nuclear configuration. A new empirical method that uses the stockholder atoms-in-molecules approach to this effect is presented and applied to H_3^+ . Furthermore, a highly accurate potential energy surface for the D_3^+ isotopologue, which includes relativistic and leading quantum electrodynamic terms, is constructed and used to analyse the observed rovibrational frequencies for this molecule. Accurate band origins are obtained that improve existing data.

This article is part of the discussion meeting issue 'Advances in hydrogen molecular ions: H_3^+ , H_5^+ and beyond'.

1. Introduction

Rovibrational molecular states are routinely computed within the Born–Oppenheimer approximation using standard quantum chemical electronic structure methods and standard basis sets. The precision that can be obtained with such a procedure is far from reaching that of spectroscopic measurements. The first problem is related to the use of standard Gaussian basis sets that, even when extrapolated to the so-called complete basis set limit, are not satisfactory as they do not satisfy the boundary conditions of the electronic Schrödinger equation at both short and large distances. The introduction of electronic basis functions that depend explicitly on inter-particle (inter-electron) distances, even if they still have Gaussian forms, allows one to better satisfy the cusp conditions [1,2] as two particles approach each other, and greatly improves the Born–Oppenheimer electronic energy. One of the first potential energy surfaces of this type was published in 1998 by Cencek *et al.* [3]. Adding the energy of the diagonal adiabatic correction to the Born–Oppenheimer energy yielded an adiabatic surface accurate to about 0.1 microhartree or 0.02 cm^{-1} . The effect of the diagonal adiabatic correction on the vibrational energies is of the order of $1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$ for H_3^+ , relative to the vibrational zero-point energy. The adiabatic correction term is significant for light molecules, as it scales as one over the nuclear mass. With a very accurate adiabatic potential energy surface at hand, it is appropriate to include relativistic [3] and even quantum electrodynamic (QED) contributions [4], which both affect the vibrational energies by about 0.2 cm^{-1} . Very accurate potential energy surfaces have been published within recent years [3,5–7]; for a review, see Tennyson *et al.* [8]. Adamowicz, Stanke and co-workers recently developed algorithms for calculating the leading relativistic and QED terms with improved precision for a molecule with an arbitrary number of electrons [9], and these algorithms have been used in the present work, together with the adiabatic energy values published earlier [6]. However, non-adiabatic coupling, which is due to the off-diagonal terms of the nuclear kinetic energy operator in the basis of the adiabatic electronic wave functions, affects the computed vibrational energy levels by the same order of magnitude as the diagonal correction term. Hence this effect needs to be accounted for in high-accuracy computations. Unlike the other above-mentioned effects, due to its dynamical nature, the non-adiabatic effect cannot be described as a correction to the Born–Oppenheimer potential energy surface.

For the diatomic H_2 , with two electrons just as H_3^+ , impressive accuracy has been achieved, starting from the seminal work of Kołos & Wolniewicz [10], and culminating in the latest achievements by Pachucki, Komasa and co-workers [11–14] and by Nakatsuji and co-workers [15, 16]. In these works, non-adiabatic, relativistic and QED corrections were computed from first principles.

The procedures used to calculate the non-adiabatic effects in the above-cited works are highly specialized and cannot be easily transferred to the triatomic H_3^+ . Empirical approaches have instead been developed and will be reviewed in this article. Obviously, empirical approaches cannot compete with the sophisticated *ab initio* approaches used for H_2 , and cannot be expected to recover 100% of the non-adiabatic energy shifts for H_2 and H_2^+ . However, they are straightforward to use and yield physical insight. Due to the developments by Adamowicz and co-workers, we now have electronic energies calculated with outstanding accuracy for several systems, including H_3^+ , at our disposal. If these can be represented and interpolated with the same accuracy, any deviation between computed and experimentally derived rovibrational energies can be attributed to non-adiabatic effects, thus providing a testbed for the development of non-adiabatic models.

2. Effective mass approaches

In principle, the effect of non-adiabatic coupling on rovibrational states can be evaluated by integration of the system of coupled equations for the nuclear motion resulting from the adiabatic ansatz, in which the total wave function is expanded in a basis of electronic eigenfunctions. If the electronic state of interest is sufficiently decoupled from other electronic states, the multi-state problem may be reduced to an effective one-state problem, as has first been shown for diatomic

molecules by Herman & Asgharian [17] using perturbation theory and by Bunker & Moss [18] using contact transformations. Their formulations lead to effective Hamiltonians, in which the vibrational and rotational reduced masses are not only different but have now also become functions depending on the nuclear coordinates. Furthermore, there is an additional correction term to the potential, W_{NA} , which enters the nuclear-motion equation:

$$H = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{\text{vib}}(R)} + \frac{J(J+1)}{2\mu_{\text{rot}}(R)R^2} + W(R) \quad (2.1)$$

and

$$W(R) = W_0(R) + W_A(R) + W_{\text{NA}}(R). \quad (2.2)$$

The other quantities in the above equations are R , the internuclear distance, J , the angular momentum quantum number, $W_0(R)$, the Born–Oppenheimer energy curve, and $W_A(R)$, the diagonal adiabatic correction; $\mu_{\text{vib}}(R)$ and $\mu_{\text{rot}}(R)$ are the R -dependent vibrational and rotational reduced masses, respectively. Atomic units have been used.

Different approaches to determine vibrational reduced masses have been proposed by Kutzelnigg [19], Jaquet & Kutzelnigg [20] and Mátyus [21,22], all applicable to diatomic molecules. Bunker & Moss [18] extended the formalism to triatomic molecules [23], and it was applied to the water molecule by Schwenke [24]. Khoma & Jaquet [25], starting from the work of Herman & Asgharian [17], derived an effective rovibrational Hamiltonian for H_3^+ and computed vibrational [26] and rovibrational [27] states for this molecule. Their results demonstrated, as did the application of the Bunker & Moss [18] theory to the LiH molecule by Tyuterev and co-workers [28], that, despite considerable computational and numerical difficulties, the numerical results were not yet satisfactory. More practical, empirical approaches to the rovibrational problem have also been developed. Moss [29] derived a constant vibrational mass for the H_2^+ molecule, which is $m_{\text{Moss}} = m_{\text{p}} + 0.47531m_{\text{e}}$, where m_{p} and m_{e} denote the proton and electron masses, respectively. In his approach, the rotational mass was left equal to the nuclear mass. Mass m_{Moss} , which has become known as Moss mass, was then introduced to the theoretical spectroscopy of H_3^+ by Polyansky & Tennyson [30]. It worked extraordinarily well, but, as has been demonstrated later, the excellent performance was fortuitous and partially due to error cancellation [4]. These authors computed vibrational states using the very accurate adiabatic GLH3P potential energy surface [6], to which relativistic corrections were added. Unfortunately, inclusion of QED effects made the agreement with the experimental data slightly worse, as can be seen from table VI of Lodi *et al.* [4].

(a) Vibrational and rotational shifts by scaling

The non-adiabatic vibrational shifts are one order of magnitude stronger than the non-adiabatic rotational shifts. The reason is that the vibrating nuclei change their direction of motion at the classical turning points and the electrons lag behind. This interpretation of the non-adiabatic effects has led to an empirical formula for the vibrational shifts that incorporates the derivative of the potential with respect to the nuclear displacement from equilibrium [31,32]. The method reproduces approximately 90% of the non-adiabatic shift in the case of H_2 and its isotopologues, which for these molecules amounts to about 5 cm^{-1} . The approach has never been tested for H_3^+ .

In their earlier work on H_3^+ , Alijah and co-workers applied the empirical shifts obtained as differences between computed and experimental data to the band origins, first to the deuterated isotopologues, H_2D^+ , D_2H^+ and D_3^+ [33–35], and later to H_3^+ [36]. For the latter system, the shifts determined for states below the barrier to linearity ($\approx 10\,000 \text{ cm}^{-1}$) can be expressed as

$$\Delta E = E_{\text{obs}} - E_{\text{calc}} = a_0 + a_1J(J+1) + a_2G^2, \quad (2.3)$$

where $G = |k - \ell|$ is Watson's [37] quantum number, with k the a -axis projection of J and ℓ the vibrational angular momentum quantum number associated with the degenerate vibration ν_2 : $\ell = -\nu_2, -\nu_2 + 2, \dots, +\nu_2$. The constants a_0 , a_1 and a_2 are characteristic and specific to each vibrational

band. They can be parametrized in an efficient way. The vibrational shift parameter, a_0 , is a linear function of the energy and can be approximated as $a_0 = b_1 E_{\text{calc}}^0$, where E_{calc}^0 denotes the calculated energy of the band origin. For the rotational parameters, unique average values derived from all rotational transitions can be used. In this way, the following empirical formula was obtained:¹

$$E_{\text{exact}} \approx E_{\text{calc}} + \Delta E = E_{\text{calc}} + b_1 E_{\text{calc}}^0 + \bar{a}_1 J(J+1) + \bar{a}_2 G^2. \quad (2.4)$$

The numerical values of the parameters are $b_1 = -1.0123(41) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $\bar{a}_1 = -2.0436 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ and $\bar{a}_2 = -1.3600 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. In the case where spectroscopic quantum numbers have not been assigned to a computed rovibrational state, the energy, E_{calc} , may be scaled directly with the b_1 parameter, however, with some loss of accuracy. With that, extrapolation has become possible and has allowed predicting frequencies at higher energy range (up to $12\,000 \text{ cm}^{-1}$) for states not yet observed [38]. This was extended to the energy region of up to $15\,300 \text{ cm}^{-1}$ [39] after replacing the simple linear b_1 scaling with a quadratic scaling, for which numerical values of the scaling parameters were obtained with the help of the new experimental data [40,41]. The predictions made in the above-mentioned papers were useful to guiding the measurements performed by Wolf and co-workers [42] at the Max Planck Institute in Heidelberg. Extremely weak vibrational overtone lines were measured using an action spectroscopy method. The strongest lines were identified with the help of the line list provided by Neale *et al.* [43]. The line positions from that work provided an upper bound for the frequency scan, while those from [38] provided a lower bound [44]. New computations performed with the use of the GLH3P potential energy surface and the Moss vibrational masses gave close agreement with the experimental frequencies [44]. The smallness of the rotational parameters, \bar{a}_1 and \bar{a}_2 , demonstrated that the rotational non-adiabatic correction is one order of magnitude smaller than the vibrational correction. Furthermore, due to the fact that the rotational transitions obey the angular momentum selection rule $\Delta J = 0, \pm 1$, and hence the absolute J -dependent errors are similar for the two states, these errors almost cancel out when energy differences are formed. Therefore, the computed rotational transition frequencies are more accurate than the term values themselves (10^{-3} – 10^{-2} cm^{-1} for moderate values of J).

(b) Vibrational and rotational shifts by effective mass models

In a paper published in 2007, Kutzelnigg [19] addressed the question of ‘Which masses are vibrating or rotating in a molecule?’ and analysed the cases of H_2 and H_2^+ . Explicit formulae for effective masses for these molecules were derived starting from an LCAO (linear combination of atomic orbitals) approach. This inspired Mohallem and co-workers [45] to formulate a theory of separation of motions of core and valence electrons. In their approach, the electronic density is divided into a core density that closely follows the nuclei as they vibrate, and a valence density that participates in the formation of the chemical bond and moves less with the vibrations. The mass of the core fraction is then added to the nuclear mass, m_A , to yield

$$m_A(R) = m_A + n_{AA}(R)m_e. \quad (2.5)$$

Different empirical approaches have then been tested to obtain the core fraction of the electronic density, n_{AA} . The first idea was to obtain this fraction from the Mulliken population analysis; more precisely, from the diagonal elements of the population matrix. In the work by Diniz *et al.* [46], this approach was applied to H_2^+ , H_2 and their isotopologues. Using the atomic core masses of equation (2.5), the reduced vibrational mass of molecule AB was then obtained in the usual way as

$$\frac{1}{\mu_{\text{vib}}(R)} = \frac{1}{m_A(R)} + \frac{1}{m_B(R)}. \quad (2.6)$$

In the work of Diniz *et al.* [46], the electronic structure calculations to determine the Mulliken populations were performed at the CI/cc-pV5Z level of theory. The non-adiabatic shifts of the

¹In [36], ΔE was defined as $\Delta E = E_{\text{calc}} - E_{\text{obs}}$. The numerical values of the parameters are thus the negative of those given in the present review.

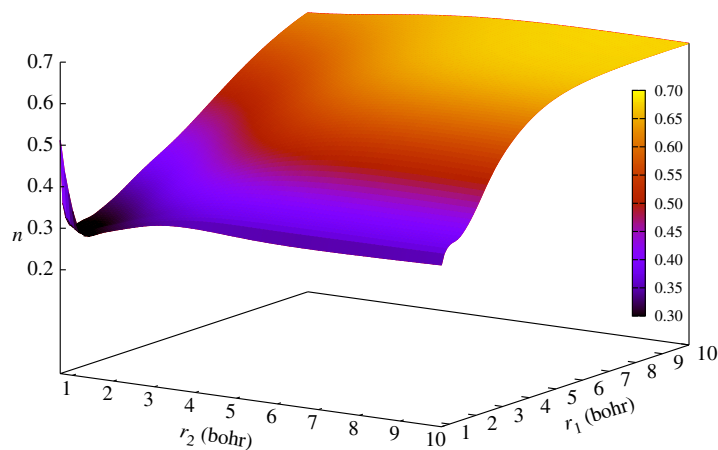


Figure 1. Visualization of the vibrational mass surface for configurations with the C_{2v} symmetry. r_1 is the atom–diatom distance and r_2 the diatomic distance. Reproduced with permission from [50].

vibrational energies were then determined as a difference between the results obtained using the effective reduced mass defined above and the results obtained using the nuclear reduced mass. Very good agreement was found when the calculated shifts were compared with the exact values of Wolniewicz & Poll [47] for H_2^+ and of Wolniewicz [48,49] for H_2 . Moreover, after application of a scaling factor, the agreement with the exact data was almost perfect. The agreement was also very good for the mixed isotopologues, for which the non-adiabatic calculations using the traditional approach are more complicated due to symmetry breaking. The need to use a scaling factor is perhaps not surprising. It is well known that the electronic density does not always converge to a single limit as the basis set is increased, in contrast to the energy, whose convergence is governed by the variational principle.

The above method has then been also applied to H_3^+ [50]. Note that, in general, the form of the reduced mass depends on the coordinate system used. It can make sophisticated non-empirical approaches for determining the vibrational mass very cumbersome. In our method, no particular difficulty arises, as the reduced masses are obtained using the standard formulae, in which the nuclear masses are simply replaced by the nuclear core masses. As the nuclear core masses are configuration-dependent, so are the reduced masses. In the work of Diniz *et al.* [50], the first ever vibrational mass surface for a triatomic molecule was obtained. That surface is shown in figure 1. It is expressed in terms of Jacobi coordinates. At equilibrium, when all three bond lengths are $1.65a_0$, the electronic contribution to the core mass is about $0.3m_e$. If effective masses are to be used in rovibrational calculations, the algorithm used in the calculations needs to allow for the use of masses that are dependent on the nuclear geometry of the molecule. Such algorithms (and the corresponding computer programs) exist for diatomic [51] and for triatomic [52] molecules. Alternatively, the rovibrational problem may be solved iteratively, starting from the nuclear mass, as

$$\bar{m}_{A,v}^{(i+1)} = m_A + m_e \int \bar{n}(\mathbf{R}) \left[\chi_v^{(i)}(\mathbf{R}) \right]^2 d\mathbf{R}, \quad (2.7)$$

where $\chi_v^{(i)}(\mathbf{R})$ is the vibrational wave function obtained with the mass $\bar{m}_{A,v}^{(i)}$, and $\bar{n}(\mathbf{R})$ denotes the mass surface; v stands for the set of vibrational quantum numbers, which for H_3^+ are v_1, v_2, ℓ . In our work, we used the DVR3D computer program [53]. A satisfactory convergence is typically achieved after one iteration step. Note that such an iterative approach leads to a different constant reduced vibrational mass for each vibrational state, v .

DVR3D does not use the full permutational symmetry of the nuclei. Thus, for H_3^+ with three identical nuclei the two components of the degenerate representations are obtained in two independent calculations. Their energies should be the same within the numerical accuracy used in the calculation. This was also numerically verified when the core masses were employed in

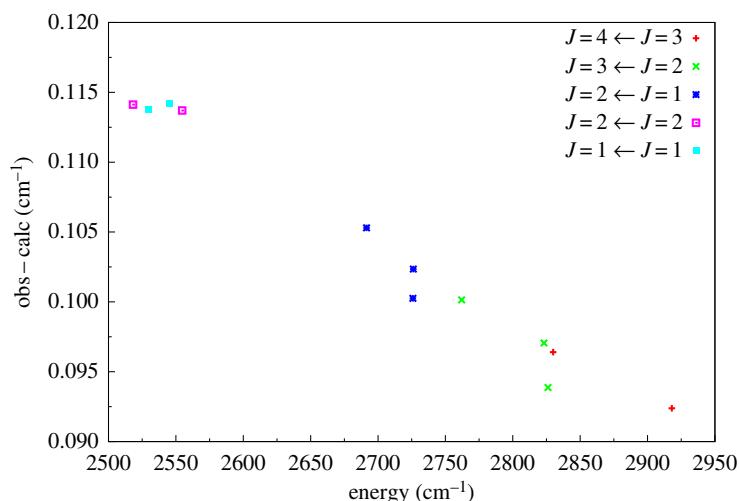


Figure 2. Obs – calc frequency differences obtained with the Moss mass model.

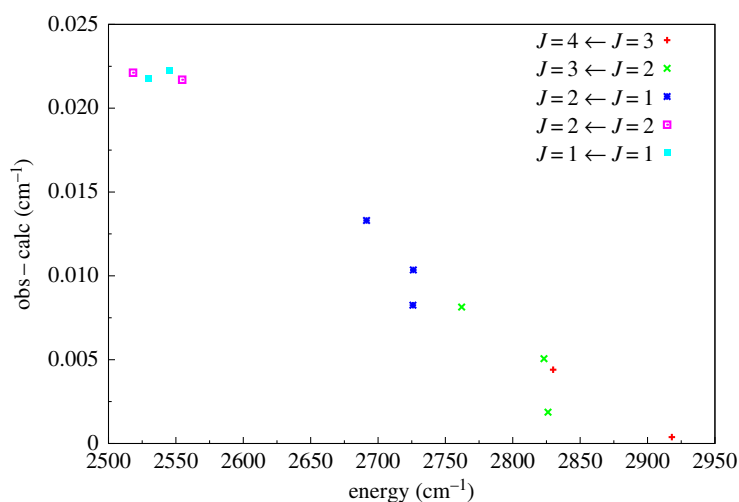


Figure 3. Obs – calc frequency differences obtained with the core mass model.

the calculation, even though the two vibrational masses were not identical. Conservation of the degeneracy validates our empirical ansatz.

The core mass approach was tested by comparing the calculated transition frequencies of 12 lines of the ν_2 band with the experimental frequencies that were measured with the outstanding accuracy of $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ by Wu *et al.* [54]. Figures 2 and 3 show the performance of the Moss mass model by Polyansky & Tennyson [30] and the core mass model. Nuclear masses were used as the rotational masses in both cases. Vibrational offsets can be identified from the four R-branch ($\Delta J = 0$) transitions, which are about 0.1 cm^{-1} in the case of Moss masses and are reduced by a factor of five in the case of core masses, without any additional scaling. There clearly is a J -dependent rotational shift that is linear in J . This shift is consistent with the correction term in equation (2.4). This deviation was modelled using the empirical rotational mass correction surface suggested by Diniz *et al.* [46]. Additionally, when a scaling factor was applied to the vibrational mass, an excellent agreement was observed, as shown in figure 4. The approach has also been proven applicable to D_3^+ in Diniz *et al.*'s work, using identical parameter values. The experimental paper by Wu *et al.* [54] and our theory paper [50] were published back-to-back.

It should be mentioned that Mátyus and co-workers [52] extended the original GENIUSH rovibrational code [55] to incorporate coordinate-dependent vibrational masses and used it to optimize the vibrational mass in order to reproduce the 12 experimental lines. Their vibrational mass is practically identical to our core mass before scaling.

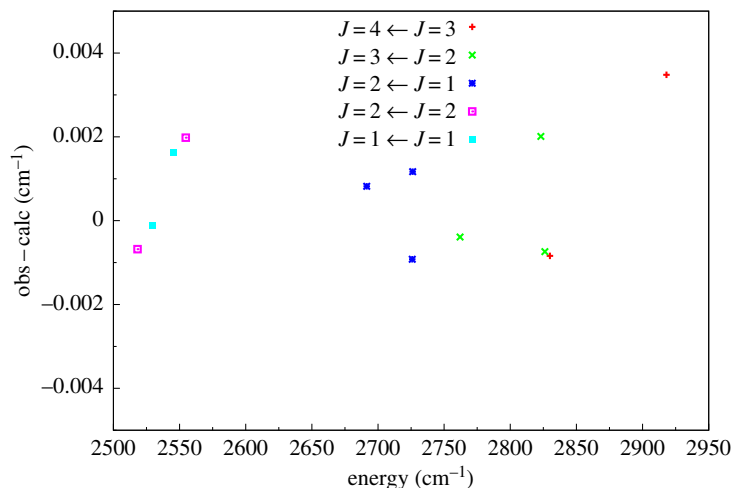


Figure 4. Obs – calc frequency differences obtained with a model employing scaled core masses and empirical rotational masses.

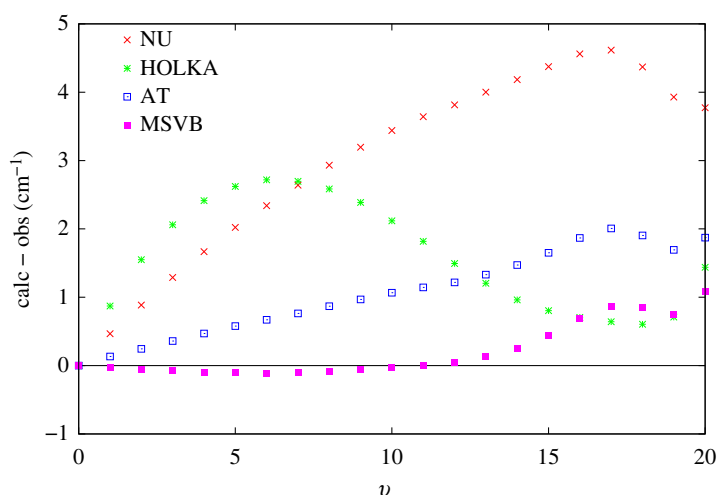


Figure 5. Calc – obs frequency differences for ${}^7\text{LiH}$. NU, nuclear masses; HOLKA, [28]; AT, atomic masses; MSVB, multi-structure valence-bond masses, equation (2.8). The experimental data are from Coxon & Dickinson [57].

Diniz *et al.*'s [46] strategy to extract the core fraction of the electronic density using the Mulliken population analysis has been proven to be highly successful in describing the non-adiabatic shifts for the molecules comprising only hydrogen. These are non-polar molecules. A question has thus arisen whether the method performs equally well for polar molecules. An ideal test molecule is lithium hydride, LiH. It has an ionic structure at equilibrium, but becomes covalent at larger distances and dissociates into two neutral atoms. This behaviour has been explained by Mulliken [56] and is due to an avoided crossing of the two lowest singlet adiabatic potential energy curves. The method of Diniz *et al.* [46] yields results equivalent to those obtained using the atomic masses in calculating the reduced vibrational mass. Figure 5 shows that such a mass is not sufficiently large to reach satisfactory agreement with the experimental results. Disappointingly, the sophisticated method by Holka *et al.* [28] that uses the Bunker & Moss [18] procedure, performs worse than the simple ad hoc method that uses the atomic masses. Considering the ionic–covalent nature of LiH, Diniz *et al.* [58,59] devised a different approach in which they described the electronic wave function of LiH as a superposition of an ionic and a covalent configuration. The distance-dependent weights of the two configurations in the wave function were then used to superimpose the two corresponding reduced masses:

$$\mu_{\text{vib}}(R) = c_{\text{ionic}}(R) \frac{m_{\text{Li}^+} m_{\text{H}^-}}{m_{\text{Li}^+} + m_{\text{H}^-}} + c_{\text{covalent}}(R) \frac{m_{\text{Li}} m_{\text{H}}}{m_{\text{Li}} + m_{\text{H}}}. \quad (2.8)$$

The ionic reduced mass is larger than the covalent reduced mass. For the ^7LiH isotopologue, for example, the nuclear, covalent (atomic) and ionic reduced masses are $1605.58701112m_e$, $1606.39892550m_e$ and $1607.14764909m_e$, respectively. Then $\mu_{\text{vib}}(R)$ is also larger than the atomic reduced mass, for any non-zero ionic contribution, which we interpret as due to participation of excited electronic states in the nuclear motion. It yields the best vibrational energies obtained so far for the LiH molecule (figure 5). For $v = 13$, the deviation between the experimental and theoretical data increases, as the probability of the average internuclear distance getting closer to the distance where the avoided crossing between the two lowest electronic states occurs, increases. Extended line lists and tables of cooling functions were compiled for LiH comprising lithium isotopes ^6Li and ^7Li and hydrogen isotopes H, D and T [60].

(c) Vibrational shifts by effective mass models: a unifying AIM approach

Though the results obtained so far are encouraging, the fact that two different methods should be used, depending on whether the molecule is polar or non-polar (e.g. in the LiH calculations), is not satisfactory. Amaral & Mohallem [61] recently developed a unifying single method which uses the stockholder atoms-in-molecules (AIM) approach by Hirshfeld [62], more precisely its iterative variant, Hirshfeld-I due to Bultinck *et al.* [63], to separate the core and valence electron density contributions. In his approach, Hirshfeld defined the density of a ‘promolecule’, which is the sum of the densities of the isolated atoms, as

$$\rho^{\text{pro}}(\mathbf{r}) = \sum_I \rho_I^{\text{at}}(\mathbf{r}). \quad (2.9)$$

He then introduced the following atomic weight functions:

$$w_I(\mathbf{r}) = \frac{\rho_I^{\text{at}}(\mathbf{r})}{\rho^{\text{pro}}(\mathbf{r})}, \quad (2.10)$$

which, when applied to the molecular density, give the AIM densities. For atom I , this density is

$$\rho_I^{\text{AIM}}(\mathbf{r}) = w_I(\mathbf{r})\rho^{\text{mol}}(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Within the iterative Hirshfeld-I scheme, the weight function and promolecule atomic densities are updated such as to make the atomic populations in the promolecule identical to those of the atoms in molecules. Amaral & Mohallem [61] defined an atomic potential within the molecule as

$$V_I(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \int_{|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_I|=0}^{\mathbf{r}} \frac{Z_I - \rho^{\text{mol}}(\mathbf{r}', \mathbf{R})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_I|} d\mathbf{r}', \quad (2.12)$$

where the dependence of ρ and of V_I on the nuclear coordinates, \mathbf{R} , is indicated for the sake of clarity. The atomic potentials are used to divide the AIM electronic density into a core fraction and a valence fraction, depending on whether, at a nuclear configuration $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$, the potential of atom A , $V_A(\mathbf{R}', \mathbf{r})$, is more attractive than the sum of the potentials of the other atoms, V_B, V_C , etc., or not:

$$V_A(\mathbf{R}', \mathbf{r}) \begin{cases} < V_B(\mathbf{R}', \mathbf{r}) + V_C(\mathbf{R}', \mathbf{r}) + \dots, & \mathbf{r} \in \text{core region}, \\ = V_B(\mathbf{R}', \mathbf{r}) + V_C(\mathbf{R}', \mathbf{r}) + \dots, & \mathbf{r} \text{ on division line}, \\ > V_B(\mathbf{R}', \mathbf{r}) + V_C(\mathbf{R}', \mathbf{r}) + \dots, & \mathbf{r} \in \text{valence region}. \end{cases} \quad (2.13)$$

Integrating the AIM electronic density over the core region and adding the result to the nuclear mass,

$$m_A(\mathbf{R}) = m_A^{\text{nuc}} + m_e \int_{\text{core region}} \rho_A^{\text{AIM}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r}, \quad (2.14)$$

yields the effective AIM mass. This is illustrated in figure 6.

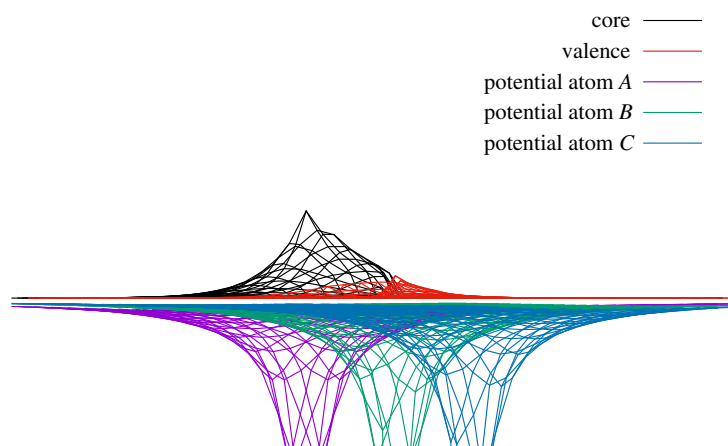


Figure 6. Determination of core and valence fractions within the AIM model, shown here for atom *A*.

(d) Vibrational shifts by *ab initio* effective masses

Jaquet & Khoma developed a procedure for determining effective masses from first principles [64] following the perturbative approach of Herman & Asgharian [17]. They also derived the kinetic energy operator for a triatomic molecule taking into account coordinate-dependent masses [26] and included the resulting correction terms in their rovibrational computer program [65]. Their H_3^+ mass surface contains contributions from as many as 499 excited singlet states. Rovibrational energies obtained in the calculations that used their approach were recently reported [25,27].

3. Results for H_3^+

In the present work, we have applied the stockholder AIM approach to H_3^+ . The stockholder AIM mass was computed for all configurations of the DVR grid that was later used to calculate the energies of vibrational states with the DVR3D computer code. This ensures that the numerical integration involved in the iterative determination of the state-dependent vibrational reduced masses (see equation (2.7)) can be performed without loss of accuracy. We have then computed the band origins for which experimentally derived data are available from the MARVEL analysis [66] of 26 experimental sources. The GLH3P potential energy surface was employed. It was augmented with relativistic and QED corrections as described by Lodi *et al.* [4]. The results are presented in table 1, where they are contrasted with those obtained for the same surface with the non-adiabatic Moss mass model of Polyansky & Tennyson [30], the effective mass model of Diniz *et al.* [50] and the effective mass of Jaquet & Khoma [26]. The stockholder AIM results are clearly the most accurate. This is quite amazing considering the simplicity of the approach. Furthermore, both the Polyansky & Tennyson results and the Jaquet & Khoma results deteriorated when the QED correction was included, while the results of Diniz *et al.* and the present ones obtained with the AIM mass were improved.

4. Results for D_3^+

Adamowic, Stanke and co-workers [9] have recently implemented a new method to determine relativistic and leading QED (including the Araki–Shuchar term) corrections for wave functions expanded in terms of explicitly correlated Gaussians. With this, they have computed these terms for the same large grid defined in terms of hyperspherical coordinates as the one used by Pavanello *et al.* [6] for the calculation of the Born–Oppenheimer energies and the diagonal adiabatic corrections. The total energy that includes the Born–Oppenheimer, relativistic, QED and

Table 1. Computed band origins and differences exp – calc, in cm^{-1} . Nuc, nuclear mass; PT, Polyansky–Tennyson mass [30]; Din, Diniz mass [50]; this work, Stockholder AIM mass; JK, Jaquet–Khoma mass [26]. QED shifts were added to the JK values using the nuc data from [4].

(v_1, v_2^ℓ)	exp	this work (nuc)	PT	Din	JK	this work (AIM)
$(0, 1^1)$	2521.41	−0.14	0.16	0.05	0.10	0.11
$(0, 2^2)$	4998.04	−0.33	0.23	0.05	0.19	0.14
$(1, 1^1)$	5554.06	−0.71	−0.07	−0.28	−0.19	−0.16
$(0, 3^3)$	7492.91	−0.61	0.26	−0.03	0.35	0.12
$(2, 2^2)$	10645.38	−0.95	0.20	−0.16	0.08	0.05
$(0, 5^1)$	10862.90	−0.66	0.34	0.00	0.31	0.16
$(3, 1^1)$	11323.10	−1.14	0.11	−0.29	−0.08	−0.04
$(0, 5^5)$	11658.40	−0.90	0.27	−0.10	0.32	0.08
$(2, 3^1)$	12303.37	−0.95	0.22	−0.16	0.25	0.03
$(0, 6^2)$	12477.38	−0.98	0.18	−0.19	0.19	−0.01
$(0, 7^1)$	13702.38	−1.12	0.00	−0.41	0.02	−0.21
$(0, 8^2)$	15122.80	−1.06	0.38	−0.18	0.47	0.13
RMS		0.85	0.23	0.20	0.25	0.12

adiabatic energies is

$$E_{\text{tot}}(\mathbf{R}) = E_{\text{BO}}(\mathbf{R}) + E_{\text{rel}}(\mathbf{R}) + E_{\text{QED}}(\mathbf{R}) - \sum_{I=1}^3 \frac{\langle \nabla_I^2(\mathbf{R}) \rangle}{2m_I}, \quad (4.1)$$

where the averaging of the adiabatic correction term is performed using the electronic wave function. The latter term is mass-dependent.

A highly accurate local fit of $E_{\text{tot}}(\mathbf{R})$ has been obtained for the D_3^+ isotopologue in a polynomial form. In contrast to the previous work, the total energy has been fitted directly, rather than through separate fits for each term in equation (4.1). The analytical form of the fit is

$$V(\mathbf{R}) = P^N(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3) = \sum_{i+2j+3k \leq N} c_{ijk} \Gamma_1^i \Gamma_2^j \Gamma_3^k, \quad (4.2)$$

where the basis functions, Γ_i , are defined in terms of symmetry coordinates, Q_i , as

$$\Gamma_1 = Q_1, \quad \Gamma_2 = Q_2^2 + Q_3^2 \quad \text{and} \quad \Gamma_3 = Q_3(Q_3^2 - 3Q_2^2). \quad (4.3)$$

These functions form the so-called integrity basis [67] and thus any product of them is totally symmetric with respect to any permutation of the three nuclei. The symmetry coordinates have the following well-known form:

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{1}{6}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{R}_1 \\ \tilde{R}_2 \\ \tilde{R}_3 \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

in terms of the expansion coordinates, \tilde{R}_i , for which we use, following Meyer *et al.* [68], the Morse displacement coordinates

$$\tilde{R}_i = \frac{1 - e^{-\beta_\alpha (R_i/R_{0,\alpha} - 1)}}{\beta_\alpha}. \quad (4.5)$$

Table 2. Lowest band origins of D_3^+ , derived from experiment (exp) and computed using nuclear masses (nuc) and effective masses (AIM).

(v_1, v_2^{ℓ})	exp	nuc	exp – nuc	AIM	exp – AIM
(0, 1 ¹)	1834.674	1834.733	–0.059	1834.639	0.035
(1, 0 ⁰)	2300.843	2301.198	–0.355	2301.076	–0.233
(0, 2 ⁰)	3530.385	3530.650	–0.265	3530.477	–0.092
(0, 2 ²)	3650.658	3650.829	–0.171	3650.644	0.014
(1, 1 ¹)	4059.470	4060.090	–0.620	4059.881	–0.411
(2, 0 ⁰)	4553.792	4554.771	–0.979	4554.530	–0.738

Our fit for D_3^+ covers the energy region up to $30\,000\text{ cm}^{-1}$ above the minimum. Some 4249 data points on our dense grid fall into this energy region. In obtaining the fit, a polynomial of degree $N = 16$ with 204 coefficients has been used. The root-mean-square deviation for the fit (of $\approx 4.5 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$) is one order of magnitude better than for our global fit GLH3P [6] obtained for the same energy region. For up to $20\,000\text{ cm}^{-1}$, the maximum deviation is only about 0.01 cm^{-1} .

In 1994, Amano *et al.* [69] analysed the available spectroscopic data of D_3^+ and fitted the rovibrational transition frequencies (529 lines) to a six-parameter model Hamiltonian. The transitions correspond to the following vibrational bands: (0, 0⁰)–(0, 1¹), (0, 0⁰)–(0, 2²), (0, 1¹)–(0, 2⁰), (0, 1¹)–(0, 2²), (0, 2⁰)–(0, 3³), (0, 2²)–(0, 3¹), (1, 0⁰)–(1, 1¹) and (1, 1¹)–(1, 2²), observed in the absorption and emission spectra. No further spectroscopic measurements have been carried out since then. The band origins derived by Amano *et al.* [69] are shown in table 2 and are compared there with our theoretical predictions. We note the relatively large differences for the (1, 0⁰), (1, 1¹) and (2, 0⁰) bands, where the latter band origin is derived from the model Hamiltonian and not directly supported by experimental data. However, if one directly compares each observed transition frequency with the corresponding computed one, one finds that most of the transitions are reproduced within about 0.045 cm^{-1} . This root-mean-square value was obtained in an analysis of all rovibrational transitions with $J \leq 10$, a total of 381 lines, which are compared in the electronic supplementary material, tables S3–S10. The deviations do not scale with J , which indicates that the use of the nuclear rotational reduced mass is adequate. It seems that the experimentally derived band origins are perhaps not accurate for some states. A similar observation has been made by Polyansky & Tennyson [30] and shows that H_3^+ and isotopologues are difficult to describe with model Hamiltonians. MARVEL energy levels should not suffer from this problem; however, the number of measured D_3^+ lines is not sufficient for such an analysis [66].

5. Conclusion

Non-adiabatic coupling to excited electronic states causes energy shifts to the rovibrational energy values computed on the electronic ground state potential energy surface of up to 2 cm^{-1} . Strategies to include non-adiabatic effects in the rovibrational computations are presented. The so far most successful approaches consist in using coordinate-dependent reduced masses for vibration and rotation. These can be constructed empirically. The iterative stockholder atoms-in-molecules approach provides a general access to the vibrational reduced mass. Its application, together with the use of a very accurate potential energy surface comprising the Born–Oppenheimer energy, diagonal adiabatic correction terms as well as relativistic and QED correction terms, has led to the most accurate energy levels obtained so far for H_3^+ and D_3^+ , which approach the experimentally determined values to within a fraction of a wavenumber.

Data accessibility. Electronic supplementary material is available online at rs.figshare.com.

Authors' contributions. P.H.R.A. developed and coded the AIM method to obtain reduced masses, and computed and processed the D_3^+ data. M.S. computed the QED corrections. L.A. developed the QED and electronic

structure codes. L.G.D. developed the Mulliken-based reduced masses. J.R.M. and A.A. are PhD supervisors of P.H.R.A. A.A. drafted the manuscript and analysed, with P.H.R.A., the D_3^+ data. All authors read and approved the manuscript.

Competing interests. We declare we have no competing interests.

Funding. A.A. acknowledges support given by the COST MOLIM project (CM1405) and by the Programme National de Planétologie (PNP) of CNRS/INSU, co-funded by CNES. This work was also partially supported by funds from the Polish National Science Centre granted on the basis of Decision no. DEC-2013/10/E/ST4/00033. Support from the Brazilian agencies CNPq and FAPEMIG is also acknowledged.

Acknowledgements. The authors thank the high-performance computer centres ROMEO of the University of Reims Champagne-Ardenne and CRIANN of the Region of Normandy for generous allowance of super-computer time.

References

- Slater JC. 1928 Central fields and Rydberg formulas in wave mechanics. *Phys. Rev.* **31**, 333–343. (doi:10.1103/PhysRev.31.333)
- Kato T. 1957 On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. *Commun. Pure Appl. Math.* **10**, 151–177. (doi:10.1002/cpa.3160100201)
- Cencek W, Rychlewski J, Jaquet R, Kutzelnigg W. 1998 Sub-microhartree accuracy potential energy surface for H_3^+ including adiabatic and relativistic effects. I. Calculation of the potential points. *J. Chem. Phys.* **108**, 2831–2836. (doi:10.1063/1.475702)
- Lodi L, Polyansky OL, Tennyson J, Alijah A, Zobov NF. 2014 QED correction for H_3^+ . *Phys. Rev. A* **89**, 032505. (doi:10.1103/PhysRevA.89.032505)
- Bachorz RA, Cencek W, Jaquet R, Komasa J. 2009 Rovibrational energy levels of H_3^+ with energies above the barrier to linearity. *J. Chem. Phys.* **131**, 024105. (doi:10.1063/1.3167795)
- Pavanello M *et al.* 2012 Calibration-quality adiabatic potential energy surfaces for H_3^+ and its isotopologues. *J. Chem. Phys.* **136**, 184303. (doi:10.1063/1.4711756)
- Mizus II, Polyansky OL, McKemmish LK, Tennyson J, Alijah A, Zobov NF. 2018 A global potential energy surface for H_3^+ . *Mol. Phys.* **117**, 1663–1672. (doi:10.1080/00268976.2018.1554195)
- Tennyson J, Polyansky OL, Zobov NF, Alijah A, Császár AG. 2017 High-accuracy calculations of the rotation–vibration spectrum of H_3^+ . *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **50**, 232001. (doi:10.1088/1361-6455/aa8ca6)
- Adamowicz L, Stanke M *et al.* In preparation.
- Kołos W, Wolniewicz L. 1963 Nonadiabatic theory for diatomic molecules and its application to the hydrogen molecule. *Rev. Mod. Phys.* **35**, 473–483. (doi:10.1103/RevModPhys.35.473)
- Pachucki K. 2013 Efficient approach to two-center exponential integrals with applications to excited states of molecular hydrogen. *Phys. Rev. A* **88**, 022507. (doi:10.1103/PhysRevA.88.022507)
- Pachucki K, Komasa J. 2018 Nonadiabatic rotational states of the hydrogen molecule. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 247–255. (doi:10.1039/C7CP06516G)
- Czachorowski P, Puchalski M, Komasa J, Pachucki K. 2018 Nonadiabatic relativistic correction in H_2 , D_2 , and HD. *Phys. Rev. A* **98**, 052506. (doi:10.1103/PhysRevA.98.052506)
- Puchalski M, Komasa J, Czachorowski P, Pachucki K. 2019 Nonadiabatic QED correction to the dissociation energy of the hydrogen molecule. *Phys. Rev. Lett.* **122**, 103003. (doi:10.1103/physrevlett.122.103003)
- Nakashima H, Nakatsuji H. 2018 Solving the Schrödinger equation of hydrogen molecule with the free complement–local Schrödinger equation method: potential energy curves of the ground and singly excited singlet and triplet states, Σ , Π , Δ , and Φ . *J. Chem. Phys.* **149**, 244116. (doi:10.1063/1.5060659)
- Kurokawa YI, Nakashima H, Nakatsuji H. 2019 Solving the Schrödinger equation of hydrogen molecules with the free-complement variational theory: essentially exact potential curves and vibrational levels of the ground and excited states of the Σ symmetry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 6327–6340. (doi:10.1039/c8cp05949g)
- Herman RM, Asgharian A. 1966 Theory of energy shifts associated with deviations from Born-Oppenheimer behavior in $^1\Sigma$ -state diatomic molecules. *J. Mol. Spectrosc.* **19**, 305–324. (doi:10.1016/0022-2852(66)90254-2)

18. Bunker PR, Moss RE. 1977 The breakdown of the Born–Oppenheimer approximation: the effective vibration–rotation hamiltonian for a diatomic molecule. *Mol. Phys.* **33**, 417–424. (doi:10.1080/00268977700100351)
19. Kutzelnigg W. 2007 Which masses are vibrating or rotating in a molecule? *Mol. Phys.* **105**, 2627–2647. (doi:10.1080/00268970701604671)
20. Jaquet R, Kutzelnigg W. 2008 Non-adiabatic theory in terms of a single potential energy surface. The vibration–rotation levels of H_2^+ and D_2^+ . *Chem. Phys.* **346**, 69–76. (doi:10.1016/j.chemphys.2008.02.068)
21. Mátyus E. 2018 Non-adiabatic mass correction to the rovibrational states of molecules: numerical application for the H_2^+ molecular ion. *J. Chem. Phys.* **149**, 194111. (doi:10.1063/1.5050401)
22. Mátyus E. 2018 Non-adiabatic mass-correction functions and rovibrational states of $^4\text{He}_2^+$ ($X^2\Sigma_u^+$). *J. Chem. Phys.* **149**, 194112. (doi:10.1063/1.5050403)
23. Bunker PR, Moss RE. 1980 Effect of the breakdown of the Born–Oppenheimer approximation on the rotation–vibration Hamiltonian of a triatomic molecule. *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 217–228. (doi:10.1016/0022-2852(80)90283-0)
24. Schwenke DW. 2001 Beyond the potential energy surface: *ab initio* corrections to the Born–Oppenheimer approximation for H_2O . *J. Phys. Chem. A* **105**, 2352–2360. (doi:10.1021/jp0032513)
25. Khoma M, Jaquet R. 2017 The kinetic energy operator for distance-dependent effective nuclear masses: derivation for a triatomic molecule. *J. Chem. Phys.* **147**, 114106. (doi:10.1063/1.5000267)
26. Jaquet R, Khoma MV. 2017 Investigation of nonadiabatic effects for the vibrational spectrum of a triatomic molecule: the use of a single potential energy surface with distance-dependent masses for H_3^+ . *J. Phys. Chem. A* **121**, 7016–7030. (doi:10.1021/acs.jpca.7b04703)
27. Jaquet R, Khoma MV. 2018 Investigation of non-adiabatic effects for the ro-vibrational spectrum of H_3^+ : the use of a single potential energy surface with geometry-dependent nuclear masses. *Mol. Phys.* **116**, 3507–3518. (doi:10.1080/00268976.2018.1464225)
28. Holka F, Szalay PG, Fremont J, Rey M, Peterson KA, Tyuterev VG. 2011 Accurate *ab initio* determination of the adiabatic potential energy function and the Born–Oppenheimer breakdown corrections for the electronic ground state of LiH isotopologues. *J. Chem. Phys.* **134**, 094306. (doi:10.1063/1.3555758)
29. Moss RE. 1996 On the adiabatic and nonadiabatic corrections in the ground electronic state of the hydrogen molecular cation. *Mol. Phys.* **89**, 195. (doi:10.1080/002689796174083)
30. Polyansky OL, Tennyson J. 1999 *Ab initio* calculation of the rotation–vibration energy levels of H_3^+ and its isotopomers to spectroscopic accuracy. *J. Chem. Phys.* **110**, 5056–5064. (doi:10.1063/1.478404)
31. Alijah A, Hinze J. 2006 Rotation–vibrational states of H_3^+ and the adiabatic approximation. *Phil. Trans. R. Soc. A* **364**, 2877–2888. (doi:10.1098/rsta.2006.1860)
32. Alijah A, Andrae D, Hinze J. 2010 An empirical formula to estimate off-diagonal adiabatic corrections to rotation–vibrational energy levels. *Theor. Chem. Acc.* **127**, 149–155. (doi:10.1007/s00214-009-0710-1)
33. Alijah A, Hinze J, Wolniewicz L. 1995 Rotation–vibrational states of H_2D^+ using hyperspherical coordinates and harmonics. *Mol. Phys.* **85**, 1105–1123. (doi:10.1080/00268979500101701)
34. Alijah A, Beuger M. 1996 Rotation–vibrational states of D_2H^+ computed using hyperspherical harmonics. *Mol. Phys.* **88**, 497–516. (doi:10.1080/00268979650026497)
35. Alijah A, Wolniewicz L, Hinze J. 1995 Rotation–vibrational states of D_3^+ computed using hyperspherical harmonics. *Mol. Phys.* **85**, 1125–1150. (doi:10.1080/00268979500101711)
36. Schiffels P, Alijah A, Hinze J. 2003 Rovibrational states of H_3^+ . Part 1: The energy region below 9000 cm^{-1} and modelling of the non-adiabatic effects. *Mol. Phys.* **101**, 175. (doi:10.1080/00268970210158687)
37. Watson JKG. 1984 Higher-order vibration–rotation energies of the X_3 molecule. *J. Mol. Spectrosc.* **103**, 350–363. (doi:10.1016/0022-2852(84)90062-6)
38. Schiffels P, Alijah A, Hinze J. 2003 Rovibrational states of H_3^+ . Part 2: The energy region between 9000 cm^{-1} and 13000 cm^{-1} including empirical corrections for the non-adiabatic effects. *Mol. Phys.* **101**, 189. (doi:10.1080/00268970210158713)

39. Alijah A. 2010 Accurate calculations and assignments of above-barrier states of H_3^+ up to $15\,300\text{ cm}^{-1}$. *J. Mol. Spectrosc.* **264**, 111–119. (doi:10.1016/j.jms.2010.09.009)
40. Kreckel H, Bing D, Reinhardt S, Petrigani A, Berg M, Wolf A. 2008 Chemical probing spectroscopy of H_3^+ above the barrier to linearity. *J. Chem. Phys.* **129**, 164312. (doi:10.1063/1.2994730)
41. Morong CP, Gottfried JL, Oka T. 2009 H_3^+ as the benchmark for rigorous *ab initio* theory. *J. Mol. Spectrosc.* **255**, 13–23. (doi:10.1016/j.jms.2009.02.010)
42. Berg M, Wolf A, Petrigani A. 2012 Visible transitions from ground state H_3^+ measured with high-sensitivity action spectroscopy. *Phil. Trans. R. Soc. A* **370**, 5028–5040. (doi:10.1098/rsta.2012.0017)
43. Neale L, Miller S, Tennyson J. 1995 Spectroscopic properties of the H_3^+ molecule: a new calculated line list. *Astrophys. J.* **464**, 516–520. (doi:10.1086/177341)
44. Pavanello M *et al.* 2012 Precision measurements and computations of transition energies in rotationally cold triatomic hydrogen ions up to the midvisible spectral range. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 023002. (doi:10.1103/PhysRevLett.108.023002)
45. Mohallem JR, Diniz LG, Dutra AS. 2011 Separation of motions of atomic cores and valence electrons in molecules. *Chem. Phys. Lett.* **501**, 575–579. (doi:10.1016/j.cplett.2010.11.047)
46. Diniz LG, Alijah A, Mohallem JR. 2012 Core-mass nonadiabatic corrections to molecules: H_2 , H_2^+ , and isotopologues. *J. Chem. Phys.* **137**, 164316. (doi:10.1063/1.4762442)
47. Wolniewicz L, Poll JD. 1986 On the higher vibration rotational levels of HD^+ and H_2^+ . *Mol. Phys.* **59**, 953–964. (doi:10.1080/00268978600102501)
48. Wolniewicz L. 1993 Relativistic energies of the ground-state of the hydrogen molecule. *J. Chem. Phys.* **99**, 1851–1868. (doi:10.1063/1.465303)
49. Wolniewicz L. 1995 Nonadiabatic energies of the ground-state of the hydrogen molecule. *J. Chem. Phys.* **103**, 1792–1799. (doi:10.1063/1.469753)
50. Diniz LG, Mohallem JR, Alijah A, Pavanello M, Adamowicz L, Polyansky O, Tennyson J. 2013 Rotational and vibrational non-adiabatic calculations on H_3^+ using coordinate-dependent vibrational and rotational masses. *Phys. Rev. A* **88**, 032506. (doi:10.1103/PhysRevA.88.032506)
51. Alijah A, Duxbury G. 1990 Renner-Teller and spin-orbit interactions between the 1A_1 , 1B_1 and 3B_1 states of CH_2 . *Mol. Phys.* **70**, 605–622. (doi:10.1080/00268979000102621)
52. Mátyus E, Szidarovszky T, Császár AG. 2014 Modelling non-adiabatic effects in H_3^+ : solution of the rovibrational Schrödinger equation with motion-dependent masses and mass surfaces. *J. Chem. Phys.* **141**, 154111. (doi:10.1063/1.4897566)
53. Tennyson J, Henderson JR, Fulton NG. 1995 DVR3D. *Comput. Phys. Commun.* **86**, 175. (doi:10.1016/0010-4655(94)00139-S)
54. Wu KY, Lien YH, Liao CC, Lin YR, Shy JT. 2013 Measurement of the ν_2 fundamental band of H_3^+ . *Phys. Rev. A* **88**, 032507. (doi:10.1103/PhysRevA.88.032507)
55. Mátyus E, Czakó G, Császár AG. 2009 Toward black-box-type full- and reduced-dimensional variational (ro)vibrational computations. *J. Chem. Phys.* **130**, 134112. (doi:10.1063/1.3076742)
56. Mulliken RS. 1936 The low electronic states of simple heteropolar diatomic molecules. II. Alkali metal hydrides. *Phys. Rev.* **50**, 1028–1040. (doi:10.1103/PhysRev.50.1028)
57. Coxon JA, Dickinson CS. 2004 Application of direct potential fitting to line position data for the $X^1\Sigma^+$ and $A^1\Sigma^+$ states of LiH . *J. Chem. Phys.* **121**, 9378–9388. (doi:10.1063/1.1788659)
58. Diniz LG, Alijah A, Adamowicz L, Mohallem JR. 2015 Connecting a new non-adiabatic vibrational mass to the bonding mechanism of LiH : a quantum superposition of ionic and covalent states. *Chem. Phys. Lett.* **633**, 89–94. (doi:10.1016/j.cplett.2015.04.062)
59. Diniz LG, Kirnosov N, Alijah A, Mohallem JR, Adamowicz L. 2016 Accurate dipole moment curve and non-adiabatic effects on the high resolution spectroscopic properties of the LiH molecule. *J. Mol. Spectrosc.* **322**, 22–28. (doi:10.1016/j.jms.2016.03.001)
60. Diniz LG, Alijah A, Mohallem JR. 2018 Benchmark linelists and radiative cooling functions for LiH isotopologues. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **235**, 35. (doi:10.3847/1538-4365/aab431)
61. Amaral PHR, Mohallem JR. 2017 Core–valence stockholder AIM analysis and its connection to nonadiabatic effects in small molecules. *J. Chem. Phys.* **146**, 194103. (doi:10.1063/1.4983394)
62. Hirshfeld FL. 1977 Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta* **44**, 129–138. (doi:10.1007/BF00549096)

63. Bultinck P, Cooper DL, Van-Neck D. 2009 Comparison of the Hirshfeld-I and iterated stockholder atoms in molecules schemes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3424–3429. (doi:10.1039/b821734c)
64. Jaquet R, Khoma MV. 2012 Nonadiabatic investigations of ro-vibrational frequencies within the systems H_2^+ , H_2 , and prospects for H_3^+ : use of distance-dependent effective masses. *Mol. Phys.* **110**, 669–683. (doi:10.1080/00268976.2012.671969)
65. Jaquet R, Carrington T. 2013 Using a nondirect product basis to compute $J > 0$ rovibrational states of H_3^+ . *J. Phys. Chem. A* **117**, 9493–9500. (doi:10.1021/jp312027s)
66. Furtenbacher T, Szidarovszky T, Mátyus E, Fábri C, Császár AG. 2013 Analysis of the rotational-vibrational states of the molecular ion H_3^+ . *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 5471–5478. (doi:10.1021/ct4004355)
67. Weyl H. 1946 *The classical theory of groups*. Princeton, NJ: Princeton University Press.
68. Meyer W, Botschwina P, Burton PR. 1986 *Ab initio* calculation of near-equilibrium potential and multipole moment surfaces and vibrational frequencies of H_3^+ and its isotopomers. *J. Chem. Phys.* **84**, 891–900. (doi:10.1063/1.450534)
69. Amano T, Chan MC, Civiš S, McKellar ARW, Majewski WA, Sadovskii D, Watson JKG. 1994 The infrared vibration–rotation spectrum of the D_3^+ molecular ion: extension to higher vibrational and rotational quantum numbers. *Can. J. Phys.* **72**, 1007–1015. (doi:10.1139/p94-132)