

LEONARDO GABRIEL DINIZ

**EFEITOS NÃO-ADIABÁTICOS EM MOLÉCULAS
LEVES**

Belo Horizonte, MG

14 de abril de 2014

LEONARDO GABRIEL DINIZ
ORIENTADOR: JOSÉ RACHID MOHALLEM

**EFEITOS NÃO-ADIABÁTICOS EM MOLÉCULAS
LEVES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da DF - Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

LEONARDO GABRIEL DINIZ

Belo Horizonte, MG

14 de abril de 2014

DF - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

FOLHA DE APROVAÇÃO

Efeitos não-adiabáticos em moléculas leves

LEONARDO GABRIEL DINIZ

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída por:

Prof. JOSÉ RACHID MOHALLEM – Orientador
DF - Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. ALEXANDER ALIJAH (CO-ORIENTADOR)
GSMA - Université de Reims Champagne-Ardenne

Prof. FREDERICO VASCONCELOS PRUDENTE
IF - Universidade Federal da Bahia

Prof. FABIO ZAPPA
DF - Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. RICARDO SCHWARTZ SCHOR
DF - Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. REINALDO OLIVEIRA VIANNA
DF - Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte, MG, 14 de abril de 2014

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço à minha esposa, que me ajudou a caminhar nestes quatro anos de estudo, trabalho e de muitas viagens Timóteo-BH. Ao trem da Vale do Rio Doce, que possibilitou viagens mais confortáveis e produtivas. Agradeço aos meus pais pelo suporte que me permitiu chegar à universidade. Também agradeço ao meu sogro e à minha sogra.

Agradeço ao CEFET-MG por sua política institucional de capacitação docente. Agradeço aos amigos que fiz em Timóteo, à coordenação da Formação Geral, aos amigos do Astronomia no Vale do Aço, ao Clube de Regatas CEFET-MG (único time invicto do Vale do Aço) e ao bar do Moacir. Um agradecimento também vai para os novos colegas da Coordenação de Ciências do Campus I.

Agradeço aos funcionários e professores do Departamento de Física da UFMG pelo trabalho de excelência. Somados a graduação e ao mestrado, por aqui passei 10 anos importantes de minha vida.

Agradeço aos colegas do LAtME pelas inúmeras trocas de ideias e pelas amizades formadas. Por fim, agradeço ao meu orientador, José Rachid Mohallem, por mais uma orientação e pelo exemplo como pessoa. Também agradeço ao meu co-orientador Alexander Alijah que, sem dúvida, teve o mesmo peso e a mesma importância de meu orientador neste trabalho.

Resumo

Para moléculas leves, a principal discrepância entre dados teóricos e experimentais se deve à negligência das correções adiabáticas e não-adiabáticas nos níveis rovibracionais. Enquanto as correções adiabáticas não representam um problema para sistemas pequenos, o cálculo dos efeitos não-adiabáticos ainda é um grande desafio. Partindo-se da separação entre os movimentos dos caroços atômicos e dos elétrons de valência, uma nova teoria não-adiabática foi desenvolvida nesta tese. Em seu modelo físico, a massa dos elétrons de caroço é adicionada à massa dos núcleos durante a solução do problema do movimento nuclear. Ao contrário das teorias não-adiabáticas tradicionais, nosso modelo não adiciona custo computacional extra em relação aos cálculos adiabáticos tradicionais e pode, conseqüentemente, ser aplicado à sistemas poliatômicos. A aplicando essa metodologia às moléculas diatômicas H_2^+ , H_2 e isotopólogos, foi obtido um excelente acordo com os dados experimentais. Para o íon triatômico H_3^+ , uma superfície de massa dependente das coordenadas foi construída pela primeira vez. Esta superfície é capaz de produzir as transições rotacionais da banda fundamental ν_2 com uma acurácia de aproximadamente 0.001 cm^{-1} . Para a molécula heteronuclear LiH , que é problemática devido a um cruzamento entre os estados diabáticos iônico e covalente, foi desenvolvido um modelo de massa baseado na teoria de ligação de valência. Longe da região de cruzamento, este modelo melhora significativamente as predicções *ab initio* prévias, produzindo dados em excelente acordo com os experimentos.

Abstract

For light molecules, the main discrepancy between theoretical and experimental data is due to the neglect of adiabatic and non-adiabatic corrections in the calculation of the rovibrational energy levels. While adiabatic corrections do not present a serious problem for small molecules, the computation of non-adiabatic corrections is still a considerable challenge. Starting from the separation of the motions of atomic cores and valence electrons, a new non-adiabatic theory has been developed in this thesis. In the underlying physical model, an electronic core mass is added to the nuclear mass when solving the nuclear motion problem. Unlike standard methods, our approach adds no additional cost to standard computations and can be extended easily to polyatomic systems. Applying the method to the diatomic molecules H_2^+ , H_2 and isotopologues, excellent agreement with experimental data is found. For the triatomic ion H_3^+ , a coordinate-dependent core mass surface has been constructed for the first time, which is capable of producing the rotational transitions of the ν_2 fundamental band with an accuracy of nearly 0.001 cm^{-1} . For the heteronuclear molecule LiH , which is problematic due to an interplay of covalent and ionic structures, a mass model has been developed based on valence bond theory. Far away from the avoided crossing region, this mass model improves significantly previous *ab initio* predictions and provides data in excellent agreement with experiment.

Sumário

1	Introdução	1
2	Aproximações Moleculares	4
2.1	O modelo adiabático de uma molécula	4
2.2	A função de onda molecular e as equações acopladas	5
2.3	A aproximação adiabática	8
2.4	A aproximação Born-Oppenheimer	10
2.5	A correção adiabática	11
2.6	A correção não-adiabática	12
3	Formalismos não-adiabáticos	14
3.1	O formalismo de Bunker e Moss	14
3.2	Separação dos movimentos dos caroços atômicos e dos elétrons de valência nas moléculas	18
3.2.1	Motivação	18
3.2.2	A teoria não-adiabática	19
3.2.3	Efeitos não-adiabáticos	25
4	Métodos Computacionais de Estrutura Molecular	29
4.1	O Problema Eletrônico	30
4.1.1	O método do orbital molecular	30
4.1.2	Teoria da ligação de valência	31
4.1.3	A aproximação Hartree-Fock	34

4.1.4	O método Interação de Configurações (CI)	40
4.1.5	Teoria de perturbação de muitos corpos	43
4.1.6	Métodos de Correlação Explícita	46
4.1.7	A análise populacional de Mulliken	49
4.2	Construção da Superfície de Energia Potencial	52
4.2.1	Ajuste Local da SEP	53
4.2.2	Ajuste Global da SEP - o método de Expansão de Muitos Corpos	54
4.3	O Problema Nuclear	57
4.3.1	O método <i>Fourrier Grid Hamiltonian</i>	57
4.3.2	O método <i>DVR3D</i>	62
5	Correções não-adiabáticas: H_2, H_2^+ e isotopólogos	68
5.1	Introdução	68
5.2	O modelo não-adiabático	71
5.3	Resultados e Discussão	73
5.3.1	Estados Vibracionais	74
5.3.2	Estados Rovibracionais $J > 0$	83
5.4	Conclusões	90
5.5	Material Suplementar	91
6	Correções não-adiabáticas: o íon H_3^+	97
6.1	Introdução	97
6.2	Sistemas de Coordenadas	99
6.2.1	Coordenadas internas	99
6.2.2	Coordenadas de Jacobi	99
6.2.3	Coordenadas hiperesféricas	100
6.3	A Superfície de Energia Potencial	102
6.4	A Superfície de Massa de Carço	106
6.5	Os números quânticos rovibracionais	112

6.6	Cálculo dos níveis rovibracionais usando harmônicos hiperesféricos . . .	117
6.7	Resultados e Discussão	118
6.7.1	Termos rotacionais calculados para os dois estados vibracionais mais baixos	125
6.8	Conclusões	135
7	Correções não-adiabáticas: LiH e isotopólogos	136
7.1	Introdução	136
7.2	A curva de energia potencial	139
7.3	A massa vibracional variável	140
7.4	Níveis Vibracionais	144
7.5	Considerações Finais	148
8	Conclusões e perspectivas futuras	151
A	A Correção de Massa Nuclear Finita	153
A.0.1	A <i>melhor</i> aproximação adiabática	153
A.0.2	O Hamiltoniano eletrônico modelo	154
B	Artigos publicados	157
	Referências Bibliográficas	158

Lista de Figuras

4.1	Sistema de coordenadas de Jacobi.	63
5.1	H_2^+ : fração da massa eletrônica de caroço em função de R de acordo nosso modelo $[n_{AA}(R)]$ e de acordo com o modelo da ref. [1] $[-A(R)]$	77
5.2	Um exemplo do procedimento de <i>scaling</i> . À esquerda - os modelos CM e MM são comparados aos valores exatos. À direita - após um <i>scaling</i> , nosso modelo (SCM) se ajusta à curva que interpola os valores exatos.	78
5.3	H_2^+ ($J = 0$): Correções não-adiabáticas aos estados vibracionais. Comparação dos modelos CM, SCM e MM ($\mu_{vib} = 918.2833554 m_e$) com os valores exatos de Wolniewicz and Poll [2].	80
5.4	H_2 ($J = 0$): Correções não-adiabáticas aos estados vibracionais. Comparação dos modelos CM, SCM e MM ($\mu_{vib} = 918.5389244 m_e$) com os dados exatos de Wolniewicz [3].	82
5.5	HD^+ ($J = 0$): Correções não-adiabáticas aos estados vibracionais. Comparação dos modelos CM, SCM e MM ($\mu_{vib} = 1224.1292096 m_e$) com os dados exatos de Wolniewicz and Poll [2].	85
5.6	HD ($J = 0$): Correções não-adiabáticas aos estados vibracionais. Comparação dos modelos CM, SCM e MM ($\mu_{vib} = 1224.4126851 m_e$) com os valores exatos de Wolniewicz [3].	87
5.7	H_2 ($J = 10$): Correções não-adiabáticas. Comparação dos modelos CRM, SCRM e MM com os valores exatos [3].	89

5.8	H_2^+ ($J = 10$): Correções não-adiabáticas. Comparação dos modelos SCM, SCRM e MM com os valores exatos [2].	92
5.9	HD^+ ($J = 10$): Correções não-adiabáticas. Comparação dos modelos SCM, SCRM e MM com os valores exatos [2].	95
5.10	HD ($J = 10$): Correções não-adiabáticas. Comparação dos modelos SCM, SCRM e MM com os valores exatos [3].	96
6.1	Dois sistemas de coordenadas tradicionalmente usados para o íon H_3^+ : coordenadas internas e coordenadas de Jacobi.	100
6.2	Corte da SEP do H_3^+ para $r_2 \rightarrow \infty$. No eixo horizontal, $r(H_2)$ representa a coordenada de Jacobi r_1 . Créditos da figura: referência [4].	104
6.3	Corte da SEP do íon H_3^+ em coordenadas internas. O ângulo formado entre R_2 e R_3 é fixado em 60° . A energia é dada em hartree.	106
6.4	O mesmo da figura anterior em curvas de níveis. O primeiro contorno representa uma energia de -1.34 hartree. Os contornos seguintes seguem um passo de 0.025 hartree.	107
6.5	Corte da SEP do íon H_3^+ em coordenadas de Jacobi para a simetria C_{2v} ($\theta = 90^\circ$). O primeiro contorno representa -1.325 hartree. Os contornos seguintes seguem um passo de 0.025 hartree.	108
6.6	Corte da SMC do íon H_3^+ em coordenadas internas. O ângulo formado entre R_2 e R_3 é fixado em 60° . A massa de caroço é dada em unidades atômicas (m_e).	111
6.7	O mesmo da figura anterior em curvas de níveis. O contorno de número 1 representa uma massa igual a zero. Os contornos seguintes seguem um passo de $0.05 m_e$	112
6.8	SMC do H_3^+ em coordenadas de Jacobi para a simetria C_{2v} ($\theta = 90^\circ$).	113
6.9	Corte da SMC do H_3^+ em coordenadas de Jacobi para a simetria C_{2v} ($\theta = 90^\circ$). O contorno de número 1 representa uma massa igual a zero. Os contornos seguintes seguem um passo de $0.05 m_e$	114

6.10	Massa de caroço vibracional em função da energia relativa.	116
6.11	Os modos normais de vibração do íon H_3^+ . Crédito da figura: referência [5].	116
6.12	Comparação das frequências de transição experimentais do D_3^+ com os valores calculados com diferentes massas efetivas.	124
7.1	Curvas de energia potencial (curvas sólidas) para os estados eletrônicos A $^1\Sigma^+$ e X $^1\Sigma^+$ do LiH [6]. De acordo com Mulliken [7, 8], essas curvas mostram um cruzamento evitado entre os potenciais dos estados diabáticos Li^+H^- e LiH (curvas tracejadas). Crédito da figura: referência [6].	138
7.2	LiH: População de caroço, dada pelos termos diagonais de Mulliken em cada átomo.	141
7.3	LiH: Pesos estatísticos das estruturas <i>Valence Bond</i>	143
7.4	7LiH : Diferenças entre os valores calculados (NU, HOLKA, AT, MSVB) e experimentais [6] (acima) e [9] (abaixo).	150

Lista de Tabelas

2.1	Correções adiabáticas e não-adiabáticas às frequências fundamentais da molécula H_2 e de seus isotopólogos. Créditos da tabela: referência [4].	13
5.1	H_2 ($J=0$): Massas de caroço vibracionais médias em função do nível vibracional. A massa de caroço apresentada nesta tabela refere-se ao acréscimo de massa em relação à massa nuclear, ou seja, $(m_{vib} - m_p)/m_e$, onde m_p é a massa do próton e m_e é a massa do elétron.	75
5.2	H_2^+ ($J = 0$): Correções não-adiabáticas aos níveis vibracionais. Os dados exatos são reportados por Wolniewicz e Poll [2]. As outras colunas mostram os desvios em relação aos dados exatos, $\Delta_X = X - exato$, onde $X = AM$ denota a massa atômica (aqui significa a massa do próton mais metade da massa do elétron), MM denota a massa de Moss, isto é, a massa vibracional otimizada ($\mu_{vib} = 918.2833554 m_e$) [10], AH Alijah <i>et al.</i> [11], usando sua fórmula empírica, JK a aproximação FH de Jaquet and Kutzelnigg [1]. Os valores JK foram calculados da tabela 1 da ref. [1] como a diferença entre as colunas FH e AD. Finalmente, Δ_{CM} compara nosso presente resultado usando a massa efetiva de caroço, enquanto Δ_{SCM} são nossos resultados com <i>scaling</i> (com um fator $f = 1.082$, veja tabela 5.6). Para cada um dos métodos aproximados, o desvio quadrático médio é reportado na última linha. Todos os dados estão em cm^{-1}	79

5.3	H ₂ ($J = 0$): valores exatos das correções não-adiabáticas [3] e desvios dos diferentes modelos: massa atômica (AM), massa de Moss (MM), Alijah e Hinze (AH), Schwenke (S), Schwenke com <i>scaling</i> (SS), Massa de caroço (CM) e Massa de caroço com <i>scaling</i> (SCM) Os respectivos desvios médios quadráticos são mostrados na última linha. A massa vibracional de Moss é $\mu_{vib} = 918.5389244 m_e$. Mesma notação da tabela 5.2.	83
5.4	HD ⁺ ($J = 0$): valores exatos das correções não-adiabáticas [2] e desvios de diferentes modelos. A massa vibracional de Moss é $\mu_{vib} = 1224.1292096 m_e$. Todos os dados estão em cm ⁻¹	84
5.5	HD ($J = 0$): valores exatos das correções não-adiabáticas [3] e desvios de diferentes modelos. A massa vibracional de Moss é $\mu_{vib} = 1224.4126851 m_e$. Todos os dados estão em cm ⁻¹	86
5.6	Desvio quadrático médio, em cm ⁻¹ , de seis modelos: Massa de caroço (CM), Massa de caroço com <i>scaling</i> (SCM), Massa de caroço vibracional e rotacional (CRM), Massa de caroço vibracional e rotacional com <i>scaling</i> (SCRM), Massa de caroço vibracional e rotacional com o fator de <i>scaling</i> de $J = 0$ [SCRM($J = 0$)], Massa de caroço vibracional e rotacional com fator de <i>scaling</i> único (SCRMu), Em cada caso, o fator de <i>scaling</i> é dado entre parênteses.	88
5.7	H ₂ ($J = 10$): correções não-adiabáticas exatas [3] e desvios de diferentes modelos. As massas de Moss utilizadas são $\mu_{vib} = 918.5389244 m_e$ e $\mu_{rot} = 918.0762753 m_e$. Os dados estão em cm ⁻¹	89
5.8	H ₂ ⁺ ($J = 5$): Correções não-adiabáticas exatas [2] e desvios de diferentes modelos. Valores em cm ⁻¹	91
5.9	H ₂ ⁺ ($J = 5$): correções não-adiabáticas exatas [3] e desvios de diferentes modelos. Valores em cm ⁻¹	92
5.10	HD ⁺ ($J = 5$): correções não-adiabáticas [2] e desvios de diferentes modelos. Valores em cm ⁻¹	93

5.11	HD ($J = 5$): correção não-adiabáticas [3] e desvios de diferentes modelos. Valores em cm^{-1}	93
5.12	H_2^+ ($J = 10$): correções não-adiabáticas exatas [2] e desvios de diferentes modelos. Valores em cm^{-1}	94
5.13	HD^+ ($J = 10$): correções não-adiabáticas [2] e desvios de diferentes modelos. Valores em cm^{-1}	94
5.14	HD ($J = 10$): correções não-adiabáticas exatas [3] e desvios de diferentes modelos. Valores em cm^{-1}	95
6.1	Massas de caroço vibracionais médias em função das energias vibracionais. As energias, dadas em cm^{-1} , foram calculadas com as massas nucleares. A massa de caroço refere-se ao acréscimo de massa em relação à massa nuclear, ou seja, $(m_{vib} - m_p)/m_e$, onde m_p é a massa do próton e m_e é a massa do elétron.	115
6.2	Valores numéricos do parâmetro adimensional p , $p = (m_{vib} - m_p)/m_e$ ou $p = (m_{rot} - m_p)/m_e$, a partir dos quais as massas vibracional e rotacional, m_{vib} e m_{rot} , podem ser calculadas. A massa de caroço “escalada” é a massa de caroço multiplicada pelo fator $f = 0.90$. A massa rotacional empírica é calculada usando a parametrização dada na equação 6.24. Ela pode ser melhorada otimizando o fator R_T . O valor numérico $R_T = 3.026 a_0$, que é próximo ao valor da molécula H_2 , produz o valor otimizado de $p = 0.1118$	119

6.3	<p>Comparação dos cálculos teóricos com os dados experimentais de Wu <i>et al.</i> [12]. Todas as transições são do estado fundamental vibracional para o estado degenerado mais baixo, isto é, $(0, 1^1)_u \leftarrow (0, 0^0)_l$. $(J, G)_l$ denota o número quântico rotacional do estado mais baixo. P, Q e R denotam os ramos espectrais correspondente a $\Delta J = J_l - J_u = -1, 0, 1$, respectivamente. O valor de G é conservado ($\Delta G = 0$). Apresentamos os resultados obtidos com os seguintes modelos: AD - cálculo adiabático padrão com massas nucleares usadas nas massas vibracional e rotacional, MM - cálculo com a massa vibracional de Moss e massa rotacional nuclear. CRM - cálculo com a massa de caroço vibracional e massa empírica rotacional de acordo com Diniz et al [13], emp - cálculo com a massa vibracional de Moss e massa rotacional nuclear adicionada à correção empírica (eq. 6.23), SCRm - cálculo com a massa vibracional de caroço “escalada” e massa rotacional “escalada”. <i>RMS</i> é o valor do desvio quadrático médio do método e <i>spread</i> corresponde à diferença máxima entre qualquer dois valores dos desvios. Todos os dados estão em cm^{-1}.</p>	120
6.4	<p>Valores das energias rotacionais para o estado rovibracional $(0, 0^0)$. J, G e s denotam os números quânticos rotacionais. Γ é a simetria de permutação-inversão e n indica o número de estados com mesma simetria. E_{MM} é a energia rovibracional relativa ao energia fundamental hipotética $J = 0$ calculada com a massa vibracional de Moss e com a massa rotacional nuclear. E_{emp} é a energia rovibracional obtida com a massa vibracional de Moss e a massa rotacional nuclear com as correções vibracional e rotacional empíricas. E_{SCRm} é a energia rovibracional obtida com a massa de caroço vibracional “escalada” e com a massa rotacional média “escalada”. Pelo desempenho anterior (tabela 6.3), espera-se que o último modelo represente os resultados mais acurados. Os valores são dados em cm^{-1}.</p>	126
6.4	Energias rotacionais do estado vibracional $(0, 0^0)$: continuação	127
6.4	Energias rotacionais do estado vibracional $(0, 0^0)$: continuação	128
6.4	Energias rotacionais do estado vibracional $(0, 0^0)$: continuação	129

6.5	Valores das energias rotacionais para o estado vibracional $(0, 1^1)$ (ver tabela 6.4 para detalhes). Por comparação, a energia do primeiro estado calculado com a massa nuclear é $E = 2521.5946 \text{ cm}^{-1}$	129
6.5	Energias rotacionais do estado $(0, 1^1)$: continuação	130
6.5	Energias rotacionais do estado $(0, 1^1)$: continuação	131
6.5	Energias rotacionais do estado $(0, 1^1)$: continuação	132
6.5	Energias rotacionais do estado $(0, 1^1)$: continuação	133
6.5	Energias rotacionais do estado $(0, 1^1)$: continuação	134
6.5	Energias rotacionais do estado $(0, 1^1)$: continuação	135
7.1	Parâmetros ajustados para a parte repulsiva da CEP do ${}^7\text{LiH}$ e isotópologos.	140
7.2	Massas atômicas das estruturas LiH , Li^+H^- e Li^-H^+ para os quatro isotópologos do LiH	142
7.3	${}^7\text{LiH}$ - Comparação entre os dados experimentais (a) [6] e (b) [9] e os diversos modelos de massa. Os valores dos desvios quadráticos médios são mostrados na penúltima linha (rms). Na última linha o rms* é calculato sem os pontos com $v \geq 15$ (região em que as referências experimentais divergem por valores acima de 0.1 cm^{-1}).	146
7.4	${}^6\text{LiH}$ - Comparação entre os dados experimentais (a) [6] e (b) [9] e os diversos modelos de massa. Na última linha o rms* é calculato sem os pontos com $v \geq 15$ (região em que as referências experimentais divergem por valores acima de 0.1 cm^{-1}).	147
7.5	${}^7\text{LiD}$ - Comparação dos dados experimentais (a) [6] e (b) [9] com os diversos modelos. Na última linha o rms* é calculato sem os pontos com $v \geq 14$ (região em que as referências experimentais divergem por valores acima de 0.1 cm^{-1}).	148
7.6	${}^6\text{LiD}$ - Comparação dos dados experimentais (a) [6] e (b) [9] com os diversos modelos. Na última linha o rms* é calculato sem os pontos com $v \geq 6$ (região em que as referências experimentais divergem por valores acima de 0.1 cm^{-1}).	149

Capítulo 1

Introdução

A aproximação adiabática é considerada o ponto de partida da física e da química molecular teóricas. Nessa aproximação, considera-se que os elétrons adaptam sua distribuição quase instantaneamente à distribuição dos núcleos. Os núcleos, além das repulsões internucleares, sentem apenas o campo médio dos elétrons. A aproximação adiabática permite a separação dos movimentos eletrônicos e nuclear, com os núcleos se movendo numa Superfície de Energia Potencial (SEP). Usualmente, a aproximação adiabática é implementada através da Aproximação Born-Oppenheimer (ABO) [14, 15], onde os núcleos são mantidos fixos durante a solução do problema eletrônico.

Dentro da ABO, os termos de energia cinética dos núcleos são desprezados no problema eletrônico. Os termos desprezados podem ser adicionados à SEP usando-se teoria perturbativa, dando origem à chamada correção adiabática ou Correção Born-Oppenheimer Diagonal (CBOD). Como a ABO ocorre em seguida à aproximação adiabática, temos duas fontes de erros envolvidas: uma devido à aproximação BO, que pode ser corrigida pela correção adiabática, e outra devido à própria aproximação adiabática, que despreza os termos não diagonais do operador de energia cinética nuclear. A correção para essa segunda fonte de erro, que dá origem aos efeitos não-adiabáticos, é chamada de correção não-adiabática ou correção não-diagonal. Para se tratar os estados rovibracionais de sistemas leves com precisão espectroscópica, ambas as correções são importantes.

A correção não-adiabática é de fundamental importância para os sistemas H_2^+ , H_2 , H_3^+ e seus isotólogos. Entre eles, o íon H_3^+ possui especial interesse. Do ponto de vista teórico, em relação as moléculas poliatômicas, esse íon possui a mesma relevância que o H_2^+ tem para as moléculas diatômicas, sendo considerado um sistema teste na pesquisa de métodos teóricos e numéricos. Além disso, o íon H_3^+ possui grande importância no campo da Astrofísica e da Química interestelar [16]. Atualmente, pensando-se em resultados de precisão espectroscópica, o cálculo das correções não-adiabáticas representa o desafio mais sério para esse sistema [4].

Ao contrário da correção adiabática, a correção não-adiabática não pode ser adicionada à SEP como um termo de correção. Um método formal de se incluir os efeitos não-adiabáticos consiste na solução das equações acopladas envolvendo mais de um estado eletrônico. Kolos e Wolniewicz [17] formularam a teoria não-adiabática para moléculas diatômicas. No entanto, além de não existir um procedimento geral de tratamento não-adiabático, eles parecem impraticáveis ou extremamente dispendiosos para moléculas poliatômicas.

Longe das regiões de forte acoplamento entre estados eletrônicos, é possível incorporar os efeitos não-adiabáticos dentro de um Hamiltoniano efetivo com uma correção para o potencial e com massas reduzidas vibracional e rotacional dependentes das coordenadas nucleares [18, 19, 20]. Entretanto, os cálculos das correções são dispendiosos, exigem códigos computacionais específicos para o sistema e não são facilmente aplicáveis a uma molécula geral. Nesse contexto, a fim de se tratar os efeitos não-adiabáticos, torna-se importante o uso de aproximações. Recentemente, Mohallem, Diniz e Dutra, baseando-se numa separação de movimento entre os caroços atômicos (núcleos mais elétrons de caroço) e os elétrons de valência, desenvolveram uma aproximação capaz de tratar os efeitos não-adiabáticos [21]. Essa metodologia possui baixo custo computacional e é de fácil extensão a uma molécula qualquer. Nessa tese, aplicamos essa metodologia no estudo dos efeitos não-adiabáticos sobre os níveis rovibracionais dos sistemas H_2 , H_2^+ , H_3^+ e seus isotólogos.

Para a molécula LiH, mesmo com o elevado nível de acuracidade da Curva de Energia Potencial (CEP) Born-Oppenheimer e das correções adiabáticas e relativísticas, as discrepâncias entre os níveis vibracionais teóricos e experimentais são da ordem de 1 a 2 cm^{-1} . Diante deste quadro, o cálculo das correções não adiabáticas representa um importante desafio para os teóricos. Para os níveis vibracionais mais altos, um cruzamento evitado entre os estados eletrônicos $X^1\Sigma^+$ e $A^1\Sigma^+$ em torno de $5.7a_0$ torna esse desafio ainda maior. Através de um cálculo multi-estruturas Valence Bond, desenvolvemos um modelo de massa variável capaz de gerar os efeitos não-adiabáticos.

No tocante a organização desta tese, no capítulo 2, apresentamos as principais aproximações moleculares, discutindo especialmente a aproximação adiabática e as correções adiabáticas e não-adiabáticas. No capítulo 3, com foco nas correções não-adiabáticas, discutimos dois métodos de especial interesse: o clássico formalismo de Bunker e Moss [19] e a metodologia utilizada em nossos resultados [21] que foi desenvolvida nesse trabalho. Em seguida, no capítulo 4, discutimos os principais métodos computacionais de estrutura molecular. No capítulo 5, apresentamos nossos resultados para as moléculas diatômicas H_2^+ , H_2 e seus respectivos isotopólogos. Em seguida, no capítulo 6, apresentamos os resultados para o íon H_3^+ . Reportamos aqui, como resultado inédito, uma superfície de massa de caroço para esse sistema. No capítulo 7 apresentamos os resultados para a molécula heteronuclear LiH. Nas Conclusões, capítulo 8, fazemos um balanço da pesquisa desenvolvida e alguns apontamentos para estudos posteriores.

Capítulo 2

Aproximações Moleculares

2.1 O modelo adiabático de uma molécula

A solução exata da equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema molecular não é factível, o que torna necessário o uso de aproximações. Uma das aproximações mais utilizadas nos cálculos é a aproximação adiabática, que se baseia no *modelo adiabático* de uma molécula. Neste modelo os elétrons, bem mais rápidos do que os núcleos, adaptam a sua distribuição (posições e velocidades) quase instantaneamente à distribuição dos núcleos. Já os núcleos, além das repulsões internucleares, sentem apenas o campo médio dos elétrons. A aproximação adiabática permite a separação dos movimentos eletrônico e nuclear, com os núcleos se movendo numa *Superfície de Energia Potencial* (SEP). As energias eletrônicas, autovalores de um Hamiltoniano eletrônico, são parametricamente dependentes das coordenadas nucleares e, adicionadas ao termo de repulsão nuclear, constituem as SEPs.

A aproximação adiabática mais utilizada é a Aproximação Born-Oppenheimer (ABO), que considera os núcleos estáticos (massa infinita) durante a solução do problema eletrônico. Esta aproximação possui um grande apelo computacional, mas é incapaz de tratar o problema dos efeitos adiabáticos durante o cálculo do problema eletrônico.

Na seção seguinte, desenvolvemos a equação de Schrödinger para um sistema molecular de forma exata até chegar às equações acopladas, a partir das quais a aproximação

adiabática é formalmente definida. Na seção 2.4 apresentamos a ABO e, finalmente, nas seções 2.5 e 2.6, discutimos as correções adiabáticas e não-adiabáticas.

2.2 A função de onda molecular e as equações acopladas

Na discussão seguinte, não seguiremos a tradicional Teoria de Perturbação Born-Oppenheimer [14]. Nela, as energias e as funções de onda são expandidas em termos da razão entre a massa do elétron e a massa média dos núcleos de uma molécula, m/M . Apesar da utilidade dessa teoria para dar hierarquia as aproximações moleculares, seguiremos a teoria de Born e Huang (BH) [22], que é mais apropriada para o nosso objetivo de definir e dar caráter operacional às correções adiabáticas e não-adiabáticas. Abaixo, seguimos em linhas gerais do desenvolvimento de Mohallem e Prudente, reportado no capítulo 8 da referência [23].

Representaremos as propriedades dos elétrons por letras minúsculas e as dos núcleos por maiúsculas. Usaremos unidades atômicas, $m=1$, $e=1$, $a_0=1$ e $\hbar=1$. A teoria é não relativística.

Seja $\{\Phi_k(\vec{r}, \vec{R})\}$ uma base de funções eletrônicas, onde \vec{r} representa coletivamente as coordenadas de todos os elétrons, \vec{R} representa as coordenadas dos núcleos e a barra horizontal significa uma dependência paramétrica nesta variável. Uma função molecular total genérica (dependente dinamicamente das coordenadas eletrônicas e nucleares) pode ser expandida nessa base,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi_k(\vec{R}) \Phi_k(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi_k \Phi_k. \quad (2.1)$$

Os coeficientes $\chi_k(\vec{R})$ são as funções nucleares que serão obtidas ao resolvermos a

equação de Schrödinger independente do tempo,

$$H \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.2)$$

onde H é o Hamiltoniano total da molécula e E é a energia total. Por simplicidade, no desenvolvimento a seguir consideramos uma molécula diatômica AB . No referencial do laboratório (LAB), o Hamiltoniano total é dado por

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

onde A e B representam os núcleos atômicos, de massa M_A e M_B e cargas Z_A e Z_B , respectivamente. O operador laplaciano $\nabla_{A(B)}^2$ atua nas coordenadas do núcleo A (B) e o índice i refere-se aos elétrons. V_{el} representa todos os potenciais eletrostáticos envolvendo os elétrons e o último termo representa a repulsão nuclear ($R_{AB} \equiv R$).

Para eliminar a translação global, é conveniente utilizar um sistema de coordenadas ligado à molécula, MOL. Aqui usaremos o sistema de coordenadas cuja origem coincide com o centro de massa dos núcleos (CMN). Neste sistema o Hamiltoniano é dado por [24]

$$H = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{1}{2M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (2.4)$$

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

É usual separar o Hamiltoniano total em dois termos,

$$H = T_N + H_{el}, \quad (2.5)$$

onde T_N corresponde à energia cinética nuclear e H_{el} é um Hamiltoniano eletrônico que dá origem a nossa base de funções eletrônicas $\{\Phi_k\}$. Essa separação feita no LAB,

Hamiltoniano (2.3), conduz diretamente à aproximação Born-Oppenheimer,

$$H_{el} = H_{BO} \equiv - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (2.6)$$

Se a separação é feita no MOL como, por exemplo, no Hamiltoniano 2.4, leva a um Hamiltoniano eletrônico que contém a massa nuclear (segundo termo da eq. 2.4).

A fim de resolver a equação de Schrödinger molecular, introduzimos as equações 2.1 e 2.4 em 2.2,

$$\left[-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{1}{2M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V \right] \sum_k \chi_k \Phi_k = E \sum_k \chi_k \Phi_k. \quad (2.7)$$

Utilizando a propriedade do laplaciano $\nabla_R^2 \chi \Phi = \Phi \nabla_R^2 \chi + \chi \nabla_R^2 \Phi + 2\vec{\nabla}_R \Phi \cdot \vec{\nabla}_R \chi$, temos

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

Multiplicando a esquerda por Φ_k^* e integrando sobre as coordenadas eletrônicas, o que é simbolizado por $\langle \rangle$, temos

$$\begin{aligned} & \sum_l \left[-\frac{1}{2\mu_{AB}} (\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle \nabla_R^2 \chi_l + \langle \Phi_k | \nabla_R^2 | \Phi_l \rangle \chi_l + 2 \langle \Phi_k | \vec{\nabla}_R | \Phi_l \rangle \cdot \vec{\nabla}_R \chi_l) \right] \\ & + \sum_l \left[-\frac{1}{2M} \sum_{i,j} \langle \Phi_k | \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j | \Phi_l \rangle \chi_l - \frac{1}{2} \sum_i \langle \Phi_k | \nabla_i^2 | \Phi_l \rangle \chi_l + \langle \Phi_k | V | \Phi_l \rangle \chi_l \right] \\ & = E \sum_l \langle \Phi_k | \Phi_l \rangle \chi_l. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Considerando que a nossa base é ortonormal, $\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle = \delta_{kl}$, e utilizando a notação

$\langle \Phi_k | A | \Phi_l \rangle = A_{kl}$, chegamos a

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{1}{2\mu_{AB}} [\nabla_R^2 + (\nabla_R^2)_{kk} + 2(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R] - \frac{1}{2M} (\sum_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)_{kk} - \frac{1}{2} (\sum_i \nabla_i^2)_{kk} + V_{kk} - E \right\} \chi_k \\ &= \sum_{l \neq k} \left\{ \frac{1}{2\mu_{AB}} [(\nabla_R^2)_{kl} + 2(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R] + \frac{1}{2M} (\sum_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)_{kl} + \frac{1}{2} (\sum_i \nabla_i^2)_{kl} - V_{kl} \right\} \chi_l, \end{aligned} \quad (2.10)$$

onde separamos os termos diagonais na base à esquerda e os não diagonais à direita.

Finalmente, podemos escrever (ver equação 2.4)

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - E \right\} \chi_k = \sum_{l \neq k} \left\{ -H_{kl} + \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \right\} \chi_l. \quad (2.11)$$

Esta expressão representa um conjunto de equações acopladas. A solução exata destas equações forneceria as funções nucleares χ_k e, conseqüentemente, via equação 2.1, as funções de onda totais e energias totais da molécula. As funções eletrônicas neste estágio já são conhecidas (autofunções de H_{el}) e logicamente dependem da escolha particular de H_{el} . Embora a solução das equações acopladas seja impraticável em geral, este conjunto de equações é o ponto de partida para aproximações mais viáveis, como a aproximação adiabática.

2.3 A aproximação adiabática

A aproximação adiabática, também chamada aproximação de um estado, assume o total desacoplamento dos estados eletrônicos, de forma que um único termo sobrevive em 2.1 para cada estado molecular,

$$\Psi \equiv \Psi_{ad} = \chi_k \Phi_k. \quad (2.12)$$

Com esta aproximação, desaparecem os acoplamentos e as equações 2.11 se reduzem ao conjunto

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - E \right\} \chi_k = 0. \quad (2.13)$$

Quanto à validade da aproximação adiabática, é possível mostrar que os termos de acoplamento não-diagonais envolvem no denominador a diferença entre as energias eletrônicas dos estados envolvidos [23]. Isto significa que quanto mais isolado um estado estiver dos outros, melhor será a aproximação adiabática para este estado, o que normalmente ocorre para o estado fundamental.

Para um dado k , a equação acima representa a equação de Schrödinger para uma partícula de massa μ_{AB} movendo-se num potencial $U_k(R)$,

$$U_k(R) = H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}}. \quad (2.14)$$

Logo, as $U_k(R)$ são as SEPs para o movimento dos núcleos. Vamos escrevê-la numa forma mais conhecida. O segundo termo é chamado *acoplamento diagonal dos momentos nucleares*. Devido a presença de μ_{AB} no denominador, este termo geralmente corresponde a uma pequena parcela de $U_k(R)$. Assumindo que as funções eletrônicas são normalizadas temos

$$\langle \Phi_k | \Phi_k \rangle = 1 \Rightarrow \vec{\nabla}_R \langle \Phi_k | \Phi_k \rangle = 0 \quad (2.15)$$

e, se as funções eletrônicas forem reais, temos

$$(\vec{\nabla}_R)_{kk} = \langle \Phi_k | \vec{\nabla}_R | \Phi_k \rangle = 0. \quad (2.16)$$

Isto anula o segundo termo em $U_k(R)$. Mesmo que as Φ_k sejam complexas, é possível redefini-las (multiplicando-as por uma fase $A(R)$) de modo que a relação acima continue válida [23]. Normalmente, isto é assumido em cálculos adiabáticos e é verdadeiro para SEPs bem isoladas. Portanto, consideraremos que o termo de acoplamento diagonal é

nulo. Assim, nossa SEP será dada por

$$U_k(R) = H_{kk}. \quad (2.17)$$

A escolha do H_{el} , que determina a base $\{\Phi_k\}$, é denominada uma *Representação*. Obviamente, para cada representação escolhida teremos um conjunto particular $\{U_k(R)\}$ com o seu respectivo conjunto de estados eletrônicos.

2.4 A aproximação Born-Oppenheimer

Na representação Born-Oppenheimer (BO), o H_{el} é escolhido fazendo a massa dos núcleos tender a infinito em H , ou seja,

$$H_{el} = H_{BO} = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (2.18)$$

$$H_{BO}\Phi_k = (\epsilon_{BO})_k \Phi_k. \quad (2.19)$$

Na representação BO as equações acopladas assumem a forma

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k + \left(-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk} - E \right\} \chi_k \\ & = \sum_{l \neq k} \left\{ \left(\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kl} + \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \right\} \chi_l \end{aligned} \quad (2.20)$$

e, na aproximação adiabática BO, temos a seguinte equação nuclear:

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k + \left(-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk} - E \right\} \chi_k = 0. \quad (2.21)$$

A ABO consiste em desprezar todos os termos envolvendo massas ou operadores nucleares (aproximação de massa nuclear infinita) em 2.21, resultando em

$$H_{BO}\Phi_k = (\epsilon_{BO})_k\Phi_k, \quad (2.22)$$

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

As SEPs são geradas pelas energias eletrônicas, $U_k(\vec{R}) = (\epsilon_{BO})_k(\vec{R})$.

2.5 A correção adiabática

Na ABO, nem as SEPs nem as funções eletrônicas contêm informação sobre as massas nucleares. Partindo da equação 2.21 pode-se corrigir a SEP pela chamada correção BO diagonal (CBOD), também chamada correção adiabática,

$$CBOD(\vec{R}) = \left(-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M} - \sum_{i \neq j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk}. \quad (2.24)$$

O cálculo da CBOD, muitas vezes chamada de correção adiabática ou correção diagonal, é feito de forma perturbativa e inclui o cálculo de elementos de matriz envolvendo operadores nucleares, o que é o oneroso computacionalmente. Neste procedimento a SEP é corrigida, mas a função de onda eletrônica continua sem a assinatura isotópica. A CBOD é especialmente importante em sistemas com átomos de hidrogênio (o átomo mais leve).

Outra opção alternativa para o cálculo da correção adiabática é a chamada Correção de Massa Nuclear Finita (FNMC, do inglês) [25, 26, 27]. Nessa aproximação, o Hamiltoniano eletrônico é escolhido como o Hamiltoniano total (eq. 2.4), que é aproximado

pelo seguinte Hamiltoniano modelo:

$$H = - \sum_A^m \left(\sum_{i,j}^n P_A \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_A} P_A \right) - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (2.25)$$

onde P_A é o operador de projeção sobre os subespaços das funções de onda atômicas referentes ao núcleo A . Nessa aproximação, tanto as SEPs quanto os estados eletrônicos já possuem a correção adiabática. Uma descrição sucinta dessa abordagem é apresentada no apêndice A.

2.6 A correção não-adiabática

Partindo-se da ABO, têm-se duas importantes fontes de erro: uma devido à própria ABO, que pode ser corrigida pela correção adiabática, e outra devido à aproximação adiabática (eq. 2.12), que despreza os termos não diagonais do operador de energia cinética nuclear nas equações acopladas (eq. 2.11). A correção para essa segunda fonte de erro, que dá origem aos efeitos não-adiabáticos, é chamada de correção não-adiabática ou correção não-diagonal.

Para termos uma ideia da ordem de grandeza das correções, vamos considerar a curva de energia potencial eletrônica BO como referência. Conforme discutido em [28], esta energia é da ordem de $(m/M)^0$ na energia eletrônica com um efeito de $(m/M)^1$ nos níveis rovibracionais, onde m é a massa do elétron e M é a massa típica de um núcleo. Já a correção adiabática possui uma ordem de $(m/M)^1$ na energia eletrônica e $(m/M)^2$ nas energias rovibracionais. A correção não-adiabática, que não pode ser adicionada à SEP como um termo de correção, produz um efeito da ordem de $(m/M)^2$ nos níveis rovibracionais. Logo, as correções adiabáticas e não-adiabáticas para as energias rovibracionais são igualmente importantes. Pensando-se na precisão espectroscópica, as duas correções são de fundamental importância para sistemas leves, especialmente aqueles contendo átomos de hidrogênio. Como exemplo, os valores destas correções para o estado vibracional fundamental da molécula H_2 e de seus isotopólogos, conhe-

cidos com grande acuracidade [4], são mostrados na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Correções adiabáticas e não-adiabáticas às frequências fundamentais da molécula H_2 e de seus isotopólogos. Créditos da tabela: referência [4].

	$\nu(\text{cm}^{-1})$	adiabática(cm^{-1})	não-adiabática(cm^{-1})
H_2	4161.2	-1.4	-0.9
HD	3632.2	-1.0	-0.6
D_2	2993.6	-0.8	-0.3

Um método formal de se incluir os efeitos não-adiabáticos consiste na solução das equações acopladas envolvendo mais de um estado eletrônico. Sem partir de uma separação de movimentos dos elétrons e dos núcleos, em um artigo clássico, Kolos e Wolniewicz [17] formularam a teoria não-adiabática para moléculas diatômicas. No entanto, além de não existir um procedimento geral de tratamento não adiabático, eles parecem impraticáveis ou extremamente dispendiosos para moléculas poliatômicas.

Alternativas para o tratamento não-adiabático foram desenvolvidas por Herman e Asgharian [18] e por Bunker e Moss [19, 20]. Longe das regiões de forte acoplamento, é possível incorporar os efeitos não-adiabáticos dentro de um Hamiltoniano efetivo com massas reduzidas vibracional e rotacional dependentes das coordenadas nucleares. Como exemplo, o formalismo de Bunker e Moss será apresentado na seção 3.1. Entretanto, apesar de manter vivo o conceito de SEP, essas abordagens são extremamente dispendiosas, exigem códigos computacionais altamente específicos e são de difícil extensão a uma molécula geral.

Buscando uma redução no custo computacional, alguns autores desenvolveram modelos semiempíricos mais simples, como Alijah *et al* [11, 29] e Kutzelnigg [28]. Recentemente, Mohallem, Diniz e Dutra [21], baseando-se numa separação de movimento entre os caroços atômicos (núcleos mais elétrons de caroço) e os elétrons de valência, desenvolveram uma aproximação capaz de tratar os efeitos não-adiabáticos [21].

No capítulo 3, apresentamos as linhas gerais da clássica abordagem de Bunker e Moss e do modelo de Mohallem e colaboradores. O último modelo, que utilizamos em nossos cálculos, foi desenvolvido neste trabalho de doutorado.

Capítulo 3

Formalismos não-adiabáticos

Como discutido na seção 2.6, para fugir do formalismo força bruta via resolução das equações acopladas e, ao mesmo tempo, manter vivo conceito de superfície de energia potencial, uma importante alternativa consiste em incorporar os efeitos não-adiabáticos dentro de um Hamiltoniano efetivo. Dentre os vários desenvolvimentos da literatura [18, 28, 30], discutiremos aqui dois: a clássica abordagem de Bunker e Moss [19] e o desenvolvimento de Mohallem, Diniz e Dutra [21] - metodologia desenvolvida nesta tese e que usamos em nossas aplicações.

3.1 O formalismo de Bunker e Moss

Descreveremos aqui as linhas gerais da teoria não-adiabática clássica de Bunker e Moss [19]. Nosso objetivo é, através desse formalismo, mostrar 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. Por simplicidade, consideramos a caso de uma molécula diatômica em um estado eletrônico de simetria ${}^1\Sigma_g^+$. Com uma maior complexidade matemática, este método pode ser aplicado a outros estados e também para moléculas poliatômicas. Após separar o

movimento de translação do centro de massa, o hamiltoniano 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, $\hat{P} = \sum \hat{p}_s$ é o operador momento linear total dos elétrons, R é a distância internuclear e P_R é o momento linear nuclear relativo.

O modo tradicional de resolução desse problema baseia-se na Aproximação Born-Oppenheimer (ABO), que consiste em resolver o problema eletrônico de ordem zero,

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

para obter as funções de onda de ordem zero e as energias W_n , que dependem parametricamente da distância internuclear. Para o estado fundamental, $n = 0$, $W_0(R)$ atua como um potencial internuclear na equação que governa o movimento rovibracional dos núcleos,

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

Ainda dentro da aproximação adiabática, o potencial internuclear pode ser corrigido pela correção adiabática,

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

Finalmente, após a solução do problema rovibracional, o efeito dos estados eletrônicos

excitados pode ser levado em conta considerando-se os elementos de matriz não diagonais de H' . Esse é o procedimento padrão de se incluir os efeitos não-adiabáticos partindo do formalismo Born-Oppenheimer (BO).

Para se incluir os efeitos não-adiabáticos fora do formalismo BO, uma alternativa consiste em trabalhar com um Hamiltoniano efetivo. De modo sucinto, o Hamiltoniano molecular é projetado em um estado rovibracional particular do estado fundamental eletrônico de modo que o Hamiltoniano efetivo resultante, operando apenas sobre este estado, tenha o mesmo efeito do Hamiltoniano real. Isso pode ser feito desde que o estado eletrônico em questão esteja energeticamente separado dos demais estados eletrônicos, isto é, longe dos cruzamentos reais ou evitados de estados eletrônicos.

Por meio de uma transformação de contato [31], os autores chegam em um Hamiltoniano efetivo com a seguinte equação para o movimento dos núcleos:

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

onde $\mu_v(R)$ e $\mu_r(R)$ são interpretadas como massas reduzidas vibracional e rotacional dependentes da distância internuclear R e $\Delta W(R)$ é uma correção não-adiabática ao potencial.

Em particular, considerando a molécula homonuclear H_2 em seu estado fundamental eletrônico $^1\Sigma_g^+$, tem-se:

$$\mu_v(R) = \mu/(1 + \beta(R)), \quad (3.8)$$

$$\mu_r(R) = \mu/(1 + \alpha(R)) \quad (3.9)$$

e

$$\Delta W(R) = \Delta_1 W(R) + \Delta_2 W(R), \quad (3.10)$$

onde

$$\beta(R) = -2\mu \sum_n B_{0n}^2 / \Delta_{0n} \quad (3.11)$$

e

$$\alpha(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \sum_n |\langle 0|L_x|n\rangle|^2 / \Delta_{0n}. \quad (3.12)$$

Os termos nas equações acima são definidos por

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

$$\begin{aligned} \Delta W_1(R) &= \sum_n [A_{0n}^2 + 2A'_{0n}D - 2A_{0n}D' - 4D'D''] / \Delta_{0n} \\ &+ \sum_n [2A_{0n}DW'_n + 4DD'\Delta'_{0n} + 2D^2W''_0] / \Delta_{0n}^2 \\ &+ \sum_n [-4D^2\Delta'_{0n}W'_0] / \Delta_{0n}^3, \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\Delta W_2(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{2}\beta'' - \frac{(\beta')^2}{4(1+\beta)} \right], \quad (3.15)$$

$$B_{0n} = (1/\mu) \langle 0|(P_R|n) \rangle \quad (3.16)$$

e

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

onde $D = -\frac{1}{2}i\hbar B_{0n}$. A linha (') indica derivação em relação a R e o somatório corre sobre os estados excitados de simetria $^1 \sum_g^+$.

No formalismo não-adiabático tradicional, a função de onda perde a forma adiabática de um estado e o conceito de CEP é totalmente perdido. Neste formalismo, a função de onda mantém o simples formato adiabático e o conceito de CEP é preservado. Ou seja, os efeitos não-adiabáticos saem da função de onda (no formalismo tradicional) e são incorporados dentro do Hamiltoniano efetivo (formalismo de Bunker e Moss).

Enquanto os termos $\beta(R)$ e $\alpha(R)$ são da ordem de μ^{-1} , o termo $\Delta W(R)$ é da ordem de μ^{-2} . Desta forma, a maior parte dos efeitos não-adiabáticos está contida nas massas reduzidas efetivas vibracional (μ_v) e rotacional (μ_r). Além da justificativa

matemática, é interessante interpretar fisicamente essas massas. A presença de massas efetivas dependentes de R no lugar da massa reduzida nuclear constante sugere que os efeitos não-adiabáticos dominantes se devem a participação dos elétrons no movimento rovibracional dos núcleos. Com esse modelo em mente, surge a seguinte questão: Como os elétrons podem participar da ligação e, ao mesmo tempo, acompanhar o movimento dos núcleos? Diante desta questão, é razoável supor que, enquanto os elétrons de valência são responsáveis pela ligação, os elétrons de caroço acompanham o movimento dos núcleos. Apresentado por Kutzelnigg em 2007 [28], este modelo físico de interpretação também é utilizado em nossa metodologia (seção 3.2).

A assimetria de massa em moléculas como o HD e HD⁺ dá origem a alguns termos não-adiabáticos adicionais em $\mu_v(R)$, $\mu_r(R)$ e $\Delta W(R)$. Esses termos, relacionados ao acoplamento dos estados de simetria *gerade* com estados de simetria *ungerade*, complicam ainda mais a aplicação *ab initio* desse formalismo. Schwenke [32], aplicando o formalismo de Bunker e Moss, reportou erros para HD⁺ maiores em uma ordem de grandeza em relação aos erros para o H₂⁺. Dada a complexidade da aplicação *ab initio* desse formalismo, Bunker e Moss utilizaram a equação 3.7 como motivação para usar valores constantes de μ_v e μ_r , que foram otimizados empiricamente para as moléculas H₂, H₂⁺ e isotopólogos [10, 33]. Aplicações totalmente *ab initio* desse formalismo para os sistemas H₂, H₂⁺ e isotopólogos foram feitas por outros pesquisadores [30, 32, 34, 35], mas a aplicação para sistemas maiores, como o íon H₃⁺, ainda parece impraticável.

3.2 Separação dos movimentos dos caroços atômicos e dos elétrons de valência nas moléculas

3.2.1 Motivação

Apesar de manter o conceito de SEP no movimento do núcleos, as metodologias baseadas em Hamiltonianos efetivos são extremamente dispendiosas, exigem códigos com-

putacionais específicos e são de difícil extensão para sistemas poliatômicos. Na prática, os Hamiltonianos efetivos tem exercido um papel mais voltado às discussões formais ou às parametrizações empíricas do que aos cálculos formais [28]. Como exemplo, a aplicação desses formalismos ao pequeno íon H_3^+ ainda parece impraticável. Diante desta dificuldade, para levar em conta os efeitos não-adiabáticos de modo aproximado, vários autores utilizam a massa atômica ou outras massas empíricas constantes no lugar das massas $\mu_v(R)$ e $\mu_r(R)$ (ver eq. 3.7) [10, 33, 36].

Na teoria de Born e Huang [22], a participação dos núcleos no movimento dos elétrons é considerada um efeito adiabático, enquanto que a participação dos elétrons no movimento dos núcleos é considerada um efeito não-adiabático [28]. De fato, longe das regiões de forte acoplamento entre dois ou mais estados eletrônicos, as correções não-adiabáticas podem ser relacionadas ao efeito de alguns elétrons seguindo os núcleos em seus movimentos. Neste contexto, chega a ser desanimador a necessidade de se aplicar uma metodologia extremamente sofisticada e dispendiosa para descrever um efeito que é fisicamente simples. Por outro lado, este modelo simples serve de motivação para o surgimento de novas abordagens. Através da separação dos movimentos dos caroços atômicos (núcleo mais elétrons de caroço) e dos elétrons de valência, a metodologia descrita em seguida é uma alternativa simples de se levar em conta este efeito. Esta, que possuiu o mesmo custo computacional do método adiabático tradicional, foi desenvolvida nesse trabalho de doutorado e encontra-se publicada no periódico *Chemical Physics Letters* [21].

3.2.2 A teoria não-adiabática

Por simplicidade, no desenvolvimento a seguir será considerada uma molécula diatômica AB . A generalização para um sistema poliatômico pode ser feita de forma análoga como é feita na tradicional aproximação adiabática. A base para o desenvolvimento da separação de movimentos parte do seguinte modelo: a molécula é constituída por caroços atômicos (núcleos e elétrons de caroços) se movendo no campo médio criado

pelos elétrons de valência.

A primeira vista, parece não ser factível separar o Hamiltoniano dessa forma de maneira exata. Além disso, seria necessário admitir que os números de elétrons n_A (elétrons de caroço no núcleo A), n_B (elétrons de caroço no núcleo B) e n_{val} (elétrons de valência) não são inteiros e nem constantes. Em vez disso, eles deveriam variar com a distância internuclear R e deveriam ser interpretados como populações percentuais eletrônicas, sujeitas ao vínculo da soma totalizar n (número total de elétrons da molécula), ou seja, $n_A + n_B + n_{val} = n$. Essas características, no entanto, trazem sérias dificuldades para manter a dependência da função de onda molecular sobre as coordenadas eletrônicas. Deste modo, na derivação de nossa metodologia, serão assumidos valores inteiros de n_A , n_B e n_{val} , deixando para as aplicações empíricas a consideração de uma massa nuclear variável com R .

Obviamente, para R suficientemente grande n_{val} se anula e n_A e n_B se tornam os números total de elétrons dos átomos A e B , respectivamente. Por outro lado, para um dado R finito, o número de elétrons de valência n_{val} pode ser identificado como daqueles capazes de saltar entre os núcleos A e B . Nosso propósito é construir um Hamiltoniano molecular empírico contendo essas características e, a partir daí, seguir adiante de modo formal. Para completar nosso modelo, é fundamental admitir que, apesar de n_A e n_B variarem com as vibrações da molécula, essa variação ocorre de modo que a correspondente variação da função de onda de caroço com R é desprezível quando comparada à variação da função de onda de valência. Essa hipótese assume que os caroços atômicos não mudam substancialmente suas características (como a simetria esférica, por exemplo) quando eles ganham ou perdem elétrons. De modo contrário, a função de onda de valência sofre uma substancial mudança quando a molécula ligada tende à dissociação. Matematicamente, $\vec{\nabla}_R \Phi_{AouB} \ll \vec{\nabla}_R \Phi_{val}$ no referencial ligado à molécula. Definindo P_A e P_B como os operadores de projeção sobre os subespaços das funções de onda atômicas referentes aos núcleos A e B , respectivamente, é assumido que $P_A \Phi_B = P_B \Phi_A = 0$ e que $P_{AouB} \Phi_{val} \neq 0$.

De acordo com esse modelo, no sistema de referência do laboratório, o Hamiltoniano molecular é escrito (em unidades atômicas, a.u., o que será mantido ao longo do desenvolvimento) como

$$H_{LAB} = -\frac{\nabla_A^2}{2m'_A} - \frac{\nabla_B^2}{2m'_B} + H_A + H_B + H_{val}, \quad (3.18)$$

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

Partindo desse modelo empírico, passaremos para o referencial ligado a molécula com origem no centro de massa dos caroços atômicos. A transformação é análoga à passagem para o centro de massa dos núcleos [24]. Esta escolha é fundamental para manter o Hamiltoniano na forma sugerida pela eq. 3.18. Caso os caroços não tivessem estrutura, após a eliminação do movimento de translação livre da molécula, essa transformação levaria a um Hamiltoniano com a forma

$$H_{MOL} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} + H_{val} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} - \sum_{i,j}^{n_{val}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M'} - \sum_i^{n_{val}} \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (3.19)$$

onde μ'_{AB} e M' são, respectivamente, a massa reduzida de caroço e a massa total de caroço. O termo V contém todas as interações Coulombianas. No caso real, em que os caroços têm estrutura, temos que adicionar os Hamiltonianos eletrônicos de caroço, H_A e H_B . O Hamiltoniano se torna a soma dos operadores de energia cinética interna dos caroços com um Hamiltoniano eletrônico H_{el} ,

$$H_{MOL} \equiv H = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} + H_{el} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} + H_A(\underline{R}) + H_B(\underline{R}) + H_{val}(\underline{R}), \quad (3.20)$$

onde o sublinhado em \underline{R} significa a tradicional dependência paramétrica sobre \underline{R} . É assumido que as interações Coulombianas envolvendo elétrons de diferentes caroços e núcleos estão contidas em H_{val} . Aqui, o ponto crucial consiste em escrever o Hamiltoniano na forma da eq. 3.20, o que se torna difícil pelo segundo termo do lado

direito da eq. 3.19, envolvendo a massa total dos caroços, M' . Para contornar esse problema, aproveitamos o comportamento deste termo em longas distâncias, que deve se transformar como

$$-\sum_{i,j}^{n_{val}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M'} (R \rightarrow \infty) \rightarrow -\sum_{i,j}^{n_{Aval}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_A} - \sum_{i,j}^{n_{Bval}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_B}, \quad (3.21)$$

onde agora as massas m_A e m_B correspondem as massas dos núcleos A e B, respectivamente. Nós manteremos essa forma aproximada para todas as distâncias. Para isso, usaremos uma definição onde os números de ocupação parcial n_{Aval} e n_{Bval} representam os elétrons de valência pertencentes a $P_A\Phi_{val}$ e $P_B\Phi_{val}$, respectivamente. Estes termos podem ser incorporados dentro dos Hamiltonianos H_A e H_B , que passam a ser escritos em forma tipicamente atômica [37, 38]:

$$H_A = - \sum_{i,j}^{n_A+n_{Aval}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_A} - \sum_i^{n_A} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_A, \quad (3.22)$$

$$H_B = - \sum_{i,j}^{n_B+n_{Bval}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_B} - \sum_i^{n_B} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_B, \quad (3.23)$$

de modo que H_{val} assume uma forma análoga ao tradicional Hamiltoniano BO,

$$H_{val} \simeq - \sum_i^{n_{val}} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_{val}, \quad (3.24)$$

onde $V_A + V_B + V_{val} = V$. Sujeitas aos vínculos

$$n_A + n_B + n_{val} = n \quad (3.25)$$

e

$$n_{Aval} + n_{Bval} = n_{val}, \quad (3.26)$$

estas equações geram nosso Hamiltoniano eletrônico (eq. 3.20).

Para a função de onda molecular total, vamos considerar uma expansão do tipo

Born [14],

$$\Psi(r, R) = \sum_l \Phi_{A,l}(r_A, \underline{R}) \Phi_{B,l}(r_B, \underline{R}) \Phi_{val,l}(r_A, r_B, \underline{R}) \chi_l(R), \quad (3.27)$$

onde r representa as coordenadas eletrônicas de forma geral e $\chi_l(R)$ são as funções de onda para o movimento dos caroços. Por simplicidade, a dependência em r e R será omitida na notação de agora em diante. A adequada simetrização de $\Psi(r, R)$ é discutida abaixo. As bases de funções Φ_l referem-se ao seguinte conjunto de equações de autovalores:

$$H_A \Phi_{A,l} = \epsilon_{A,l} \Phi_{A,l}, \quad (3.28)$$

$$H_B \Phi_{B,l} = \epsilon_{B,l} \Phi_{B,l} \quad (3.29)$$

e

$$H_{val} \Phi_{val,l} = \epsilon_{val,l} \Phi_{val,l}. \quad (3.30)$$

Apesar dos números n_A , n_B e n_{val} (assim como $n_{A_{val}}$ e $n_{B_{val}}$) serem desconhecidos, o problema eletrônico pode ser colocado em uma forma independente dos mesmos, como segue. O Hamiltoniano eletrônico total é escrito, de acordo com a eq. 3.20, como

$$H_{el} = H_A + H_B + H_{val} = - \sum_{i,j}^{n_A+n_{A_{val}}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_A} - \sum_{i,j}^{n_B+n_{B_{val}}} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_B} + H_{BO}, \quad (3.31)$$

ou seja, a soma dos termos dependentes das massas nucleares com um simples Hamiltoniano eletrônico BO, definido como

$$H_{BO} = - \sum_i^{n_A} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_A - \sum_i^{n_B} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_B - \sum_i^{n_{val}} \frac{\nabla_i^2}{2} + V_{val} = - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (3.32)$$

Este Hamiltoniano não depende do conhecimento das diferentes frações de elétrons de caroço e valência. Para fugir dessas frações desconhecidas também nos termos

dependentes das massas nucleares da eq. 3.31, nós reescrevemos H_{el} como

$$H_{el} = - \sum_A^2 \left(\sum_{i,j}^n P_A \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2m_A} P_A \right) + H_{BO}. \quad (3.33)$$

Conseqüentemente, o problema eletrônico,

$$H_{el}\Phi_l = \epsilon'_l(R)\Phi_l, \quad (3.34)$$

pode ser resolvido por procedimentos padrões (analogamente ao que é feito na ABO) enquanto Φ_l automaticamente contém as características de caroço e valência. Em outras palavras, é esperado que qualquer função de onda eletrônica da molécula possua a forma $\Phi = \Phi_A\Phi_B\Phi_{val}$ contida em si. Nesse ponto, em termos práticos, é importante notar que a fatorização de Φ é apenas um artifício matemático para derivar os resultados e que a eq. 3.34 (em vez da eq. 3.30) é a única equação eletrônica que deve ser resolvida, de modo que somente a função de onda eletrônica total Φ_l precisa ser adequadamente simetrizada em relação a troca de elétrons.

Usando a conhecida relação $\nabla^2\Phi\chi = \Phi\nabla^2\chi + \chi\nabla^2\Phi + 2\vec{\nabla}\Phi \cdot \vec{\nabla}\chi$ e lembrando que a ação de ∇_R^2 e $\vec{\nabla}_R$ sobre Φ_A e Φ_B são desprezíveis em relação à ação desses operadores sobre Φ_{val} (como discutido anteriormente), levamos as equações 3.27 e 3.30 na equação de Schrödinger molecular estacionária com o Hamiltoniano 3.20 e, após multiplicar pela esquerda por Φ_k^* e integrar sobre as coordenadas eletrônicas, obtemos

$$\begin{aligned} & - \sum_l \frac{1}{2\mu'_{AB}} [\delta_{kl}(\nabla_R^2 + \epsilon'_k) + S_{Akl}S_{Bkl}(\langle \Phi_{val,k} | \nabla_R^2 | \Phi_{val,l} \rangle \\ & + 2\langle \Phi_{val,k} | \vec{\nabla}_R | \Phi_{val,l} \rangle \cdot \vec{\nabla}_R)] \chi_l = E \sum_l \chi_l, \end{aligned} \quad (3.35)$$

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

Finalmente, faremos a tradicional separação, colocando os termos diagonais a esquerda e os termos não diagonais a direita. Para simplificar outras comparações será assumido, como usual, que a função de onda eletrônica é real, de modo que o termo

diagonal $\langle \Phi_{val,k} | \vec{\nabla}_R | \Phi_{val,l} \rangle$ se anula (isso não é um problema longe das interseções cônicas em uma molécula poliatômica; veja no entanto a ref [39]). Com isso, chegamos à forma final do conjunto de equações acopladas,

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\nabla_R^2}{2\mu'_{AB}} + V'_k(R) - E \right] \chi_k \\ &= \frac{1}{2\mu'_{AB}} \sum_{l \neq k} S_{Akl} S_{Bkl} [\langle \Phi_{val,k} | \nabla_R^2 | \Phi_{val,l} \rangle + 2 \langle \Phi_{val,k} | \vec{\nabla}_R | \Phi_{val,l} \rangle \cdot \vec{\nabla}_R] \chi_l. \end{aligned} \quad (3.36)$$

A curva de 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 Correção Born-Oppenheimer Diagonal (CBOD) que nós chamaremos de CBOD de valência, desde que ela é avaliada somente na função Φ_{val} , isto é,

$$V'_R = \epsilon'_k - \frac{\langle \Phi_{val,k} | \nabla_R^2 | \Phi_{val,k} \rangle}{2\mu'_{AB}}. \quad (3.37)$$

Pensando nos efeitos não-adiabáticos, a eq. 3.36 é a equação básica de nossa aproximação. Ela deve ser comparada ao usual conjunto de equações acopladas obtidas da tradicional separação BO dos movimentos nuclear e eletrônico, eq. 2.11, a qual reescrevemos na mesma notação deste capítulo,

$$\left[-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + V_k(R) - E \right] \chi_k = \sum_{l \neq k} [\langle \Phi_k | \frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \sum_{i,j}^n \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} | \Phi_l \rangle + 2 \langle \Phi_k | \vec{\nabla}_R | \Phi_l \rangle \cdot \vec{\nabla}_R] \chi_l, \quad (3.38)$$

em que a curva de energia potencial de um estado é dada por $V_k(R) = \epsilon_k^{BO} - \langle \Phi_k | \frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \sum_{i,j}^n \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} | \Phi_k \rangle$.

3.2.3 Efeitos não-adiabáticos

Comparando os dois conjuntos de equações acopladas, eq. 3.36 (separação caroço-valência) e eq. 3.38 (separação BO tradicional), vemos que parte dos efeitos não-adiabáticos (termos não diagonais) em 3.38 é incorporada dentro da massa reduzida de caroço μ'_{AB} em 3.36. Considerando estados rovibracionais não afetados por fortes acoplamentos eletrônicos, a eq. 3.36 sugere desprezar os termos não diagonais (lado

direito) e considerar apenas a massa reduzida de caroço $\mu'_{AB}(R)$ no estudo dos efeitos não-adiabáticos.

Com o intuito de construir um procedimento geral para calcular os efeitos não-adiabáticos sobre os níveis vibracionais, precisamos de uma receita para avaliar as massas de caroço em cada átomo e, conseqüentemente, obter a massa reduzida de caroço μ'_{AB} . Por sua grande simplicidade, adotamos a análise populacional de Mulliken com essa finalidade. De acordo com a definição de Mulliken [40], enquanto os termos não diagonais da matriz de Mulliken, $n_{AB}(R)$, são interpretados como populações percentuais de valência, os termos diagonais $n_{AA}(R)$ são interpretados como a população dos elétrons de caroço em cada átomo. A análise populacional de Mulliken é apresentada na seção 4.1.7. Dessa forma, definimos a massa atômica de caroço do átomo A por

$$m'_A(R) = m_A(R) + n_{AA}(R). \quad (3.39)$$

Note que a massa de caroço $m'_A(R)$ tende a massa atômica no limite de dissociação da molécula. Com as massas atômicas de caroço, a correspondente massa reduzida de caroço dependente de R é obtida diretamente,

$$\frac{1}{\mu'_{AB}(R)} = \frac{1}{m'_A(R)} + \frac{1}{m'_B(R)}. \quad (3.40)$$

Massas dependentes de R exigem códigos computacionais capazes de trabalhar com massas variáveis. Pensando na extensão do método para sistemas poliatômicos, uma opção mais viável é trabalhar com massas efetivas vibracionais constantes. Para isso, utilizamos o seguinte processo iterativo:

$$m_{A,v}^{i+1} = m_A + \int n_{AA}(R) [\chi_v^i(R)]^2 dR, \quad (3.41)$$

onde $\chi_v^i(R)$ é a função de onda vibracional computada com a massa $m_{A,v}^i$.

O segundo termo desta equação representa a massa eletrônica de caroço média sobre o átomo A que deve ser adicionada à massa nuclear do átomo A (m_A) para gerar

a massa de caroço do átomo A ($m_{A,v}^{i+1}$). Como o segundo termo depende do estado vibracional, teremos uma massa de caroço específica para cada v . O processo iterativo inicia-se com a massa nuclear. Isto é, inicialmente, $i = 0$, considera-se a massa dos núcleos ($m_{A,v}^0 = m_A$) no cálculos das funções de onda iniciais $\{\chi_v^0\}$. Com essas funções em mãos, o segundo termo da eq. 3.41 é calculado e adicionado à massa nuclear m_A , dando origem ao conjunto de massas de caroço $\{m_{A,v}^1\}$. Na segunda iteração, $i = 1$, as funções de onda vibracionais são novamente calculadas, mas agora com as massas $\{m_{A,v}^1\}$. Com as novas funções ($\{\chi_v^1(R)\}$), novamente, o segundo termo da eq. 3.41 é calculado e adicionado à massa nuclear m_A , dando origem ao novo conjunto de massas de caroço $\{m_{A,v}^2\}$. O processo iterativo se repete até que algum critério de convergência (definido na energia ou na função de onda) seja atingido. Em nossas aplicações (capítulos 5, 6), esse procedimento converge no primeiro passo. Ou seja, as demais iterações ($i = 1, 2, 3, \dots$) produzem um efeito desprezível na atualização das novas massas e energias.

Desta forma, em termos práticos, a massa de caroço do átomo A pode ser calculada simplesmente por

$$m_{A,v} = m_A + \int n_{AA}(R)[\chi_v(R)]^2 dR, \quad (3.42)$$

com as funções vibracionais avaliadas com as massas nucleares.

A massa de caroço é apropriada para vibrações. Uma vez que os movimentos vibracional e rotacional possuem frequências bem separadas, quando o operador energia cinética é desmembrado nas partes vibracional e rotacional, uma massa rotacional deve ser introduzida tal que $m_{rot} < m_{vib}$, de modo análogo ao que ocorre no formalismo de Bunker e Moss (eq. 3.7). Para baixos valores de J , uma vez que os efeitos não-adiabáticos rotacionais são bem menores do que os vibracionais, em primeira aproximação, a massa reduzida rotacional pode ser deixada com o valor constante $\frac{1}{\mu_{rot}(R)} \approx \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$, que corresponde a massa reduzida nuclear.

Finalmente, após conhecidas as massas vibracionais de caroço, as correções não-adiabáticas para as energias vibracionais são avaliadas pela diferença entre os cálculos

realizados com as massas efetivas de caroço (μ'_v) e nucleares (μ). Dentro de nossa aproximação, as correções não-adiabáticas às energias vibracionais, ΔE , são obtidas pela seguinte diferença,

$$\Delta E = E_v(\mu'_v) - E_v(\mu), \quad (3.43)$$

onde $E_v(\mu'_v)$ é a energia vibracional calculada com a massa reduzida de caroço e $E_v(\mu)$ é a energia vibracional obtida com a massa reduzida nuclear. No capítulo 5 mostramos as aplicações às moléculas H_2^+ , H_2 e isotopólogos e, no capítulo 6, os resultados para o íon H_3^+ .

Capítulo 4

Métodos Computacionais de Estrutura Molecular

Neste capítulo, apresentamos alguns métodos computacionais *ab initio* de estrutura molecular. Chamamos de *ab initio* os métodos derivados de princípios teóricos que não envolvem a inclusão de parâmetros empíricos ou semi-empíricos. Isto não significa que os métodos são exatos, de modo que eles podem conter aproximações baseadas em princípios físicos. Entre a grande diversidade de métodos da literatura, selecionamos alguns tradicionais e outros que são de fundamental importância para os sistemas pesquisados nesta tese. Dividimos este capítulo em três partes. Na primeira parte (4.1), discutimos os métodos computacionais relacionados à resolução do problema eletrônico, dado pela eq. 2.22 no caso especial de uma diatômica dentro da ABO. Na segunda parte (4.2), discutimos os métodos de construção da Superfície de Energia Potencial, com especial atenção ao íon H_3^+ . Finalmente, na terceira parte (4.3), discutimos os métodos computacionais relacionados à solução do problema do movimento dos núcleos, dado pela eq. 2.23 no caso especial de uma diatômica dentro da ABO.

A aproximação Hartree-Fock, o método interação de Configurações e a teoria de perturbação de muitos corpos, seções 4.1.3, 4.1.4 e 4.1.5.1, respectivamente, foram escolhidos devido às suas importâncias fundamentais no campo da estrutura molecular. O método Valence Bond, seção 4.1.2, também é apresentado por ter sido usado em nosso

estudo da molécula LiH. Os métodos de correlação eletrônica explícita, seção 4.1.6, são de fundamental importância em cálculos de alta precisão. Conseqüentemente, eles são importantes no estudo dos efeitos não-adiabáticos. Os métodos de ajuste da SEP apresentados, seção 4.2, são especialmente importantes em nossa aplicação ao sistema H_3^+ . Os métodos de resolução do problema nuclear descritos, seção 4.3, foram utilizados em nossos cálculos dos sistemas H_2^+ , H_2 , H_3^+ e seus respectivos isotólogos.

4.1 O Problema Eletrônico

4.1.1 O método do orbital molecular

Fazemos aqui uma breve discussão do método do orbital molecular (OM). Nosso principal objetivo é fazer um paralelo com a teoria da ligação de valência, que será apresentada na seção seguinte.

O método OM considera que cada elétron do sistema ocupa um orbital espacialmente distribuído entre os núcleos que compõem o sistema molecular. Por exemplo, considerando a molécula iônica H_2^+ , o orbital molecular do elétron pode ser escrito como uma combinação linear de orbitais atômicos (CLOA),

$$\Psi = c_a a + c_b b, \quad (4.1)$$

onde a e b são orbitais atômicos centrados nos núcleos A e B, respectivamente. Os coeficientes c_a e c_b são determinados pelo princípio variacional, que conduz ao sistema de equações seculares,

$$\sum_r c_r (H_{rs} - E S_{rs}) = 0, \quad (4.2)$$

onde H_{rs} é o elemento de matriz do Hamiltoniano e S_{rs} é o elemento de matriz de *overlap*. As soluções deste sistema de equações fornecem o conjunto de autovetores $\{c_r\}$ e autovalores (E) do sistema. No caso específico do H_2^+ , por simetria, temos duas soluções possíveis: $c_a = c_b$ e $c_a = -c_b$. A solução de menor energia é dada pelo primeiro

caso, de modo que temos o seguinte orbital molecular,

$$\Psi = N(a + b), \quad (4.3)$$

onde N é uma constante de normalização da função de onda. Este orbital, que possui simetria cilíndrica em torno do eixo internuclear, é chamado de orbital σ . Podemos modelar a estrutura da molécula H_2 simplesmente adicionando mais um elétron a este orbital, de modo que a função de onda assume a forma

$$\Psi(1, 2) \propto \{a(1) + b(1)\}\{a(2) + b(2)\}, \quad (4.4)$$

onde 1 e 2 referem-se as coordenadas espaciais dos elétrons 1 e 2, respectivamente. Para satisfazer o princípio de Pauli, a função de onda total, que é descrita pelo produto da parte espacial com a parte de spin, deve ser antissimétrica na troca dos elétrons. Como a parte espacial é simétrica, a função de spin é composta por uma combinação antissimétrica de spins emparelhados,

$$\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2. \quad (4.5)$$

Na seção seguinte, iremos comparar esta função de onda com a obtida pela teoria da ligação de valência.

4.1.2 Teoria da ligação de valência

Na teoria da ligação de valência (VB, do inglês *Valence Bond*), tem-se o par de elétrons compartilhados como ponto de partida. Apesar desta teoria não ser amplamente utilizada nos dias de hoje, ela possui uma grande importância na terminologia e nos conceitos da química teórica.

Na teoria VB, uma ligação é formada quando um elétron em um orbital atômico de um átomo emparelha o seu spin com um elétron em um orbital atômico de outro

átomo. Consideremos como exemplo a molécula diatômica homonuclear H_2 . A função de onda espacial é dada por

$$\Psi = a(1)b(2), \quad (4.6)$$

com o elétron 1 situado no átomo A e com o elétron 2 situado no átomo B. a e b denotam os orbitais atômicos centrados nos núcleos A e B, respectivamente. Quando os átomos estão próximos, perto da região de equilíbrio, por exemplo, não podemos determinar em qual átomo específico está cada elétron. Uma forma de levar em conta a indistinguibilidade dos elétrons consiste em escrever a função de onda como a seguinte superposição:

$$\Psi = a(1)b(2) \pm a(2)b(1). \quad (4.7)$$

Pelo princípio variacional, é possível mostrar que a combinação de energia mais baixa corresponde ao sinal $+$. Assim, a função de onda que descreve a ligação de valência é

$$\Psi = a(1)b(2) + a(2)b(1). \quad (4.8)$$

Por simplicidade, desconsideramos as constantes de normalização. Na função de onda espacial, a parcela $a(1)b(2)$ interfere construtivamente com a parcela $a(2)b(1)$, provocando um aumento da função de onda na região internuclear. A maior probabilidade dos elétrons estarem entre os dois núcleos contribui para a ligação da molécula.

Como discutido na seção anterior, para satisfazer a antissimetria da função de onda total, a componente de spin é formada por uma combinação antissimétrica de spins emparelhados. Por isso dizemos que a ligação covalente é formada por dois elétrons com spins emparelhados.

Consideremos agora a comparação das funções de onda espaciais obtidas com os

métodos VB (Ψ^{VB}) e OM (Ψ^{OM}):

$$\Psi^{VB} = a(1)b(2) + b(1)a(2), \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \Psi^{OM} &= \{a(1) + b(1)\}\{a(2) + b(2)\} \\ &= a(1)b(2) + b(1)a(2) + a(1)a(2) + b(1)b(2), \end{aligned} \quad (4.10)$$

onde desconsideramos as constantes de normalização. Enquanto a função VB contém dois termos relacionados a estrutura covalente H – H, a função OM contém mais dois termos relacionados à probabilidade de encontrar ambos os elétrons no mesmo orbital atômico. Ou seja, enquanto Ψ^{VB} representa uma estrutura puramente covalente, a função Ψ^{OM} representa uma mistura onde a estrutura covalente (dois primeiros termos) possui o mesmo peso das estruturas iônicas (dois últimos termos) H^-H^+ e H^+H^- . Como a energia calculada pelo método OM é maior do que a energia VB, o modelo OM representa uma descrição menos acurada do que o modelo VB neste caso.

Enquanto o modelo OM possui um caráter excessivamente iônico, o modelo VB exclui o caráter iônico em sua descrição. O modelo VB pode ser melhorado adicionando estruturas iônicas na função de onda,

$$\Psi^{VB} = a(1)b(2) + b(1)a(2) + \lambda\{a(1)a(2) + b(1)b(2)\} = \Psi_{cov}^{VB} + \lambda\Psi_{ion}^{VB}, \quad (4.11)$$

onde Ψ_{cov}^{VB} representa a estrutura covalente e Ψ_{ion}^{VB} representa a estrutura iônica. O parâmetro λ , que é otimizado pelo princípio variacional, não é obrigado a ter o mesmo peso da estrutura covalente. Com este aprimoramento, obtemos uma descrição ainda mais acurada do sistema. A partir do método OM, pode-se chegar a uma descrição equivalente através do método interação de configurações (este método será discutido na seção 4.1.4). Por sua facilidade de aplicação e de generalização a uma molécula qualquer, o método OM é amplamente utilizado nos dias de hoje. Uma vez que utili-

zamos um cálculo VB com estruturas iônica e covalente em nossa aplicação à molécula LiH (cap. 7), apesar de seu menor uso, o método VB é especialmente importante neste trabalho.

4.1.3 A aproximação Hartree-Fock

A aproximação Hartree-Fock ocupa um lugar central na física atômica e molecular. Ela é o ponto de partida para tratamentos que envolvem a correlação eletrônica, como CI, MP2, Coupled-Cluster, etc. Além disso, o modelo de elétrons ocupando orbitais, amplamente utilizado por físicos e químicos, tem uma relação direta com esta aproximação.

Consideremos o problema eletrônico de autovalores,

$$H_{el}\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \equiv H\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (4.12)$$

onde $H_{el} \equiv H$ é o Hamiltoniano eletrônico, E é a energia eletrônica, e Φ é a função de onda eletrônica. Para não carregar a notação, não manteremos nesse capítulo o subíndice el em H , E e Φ . No capítulo 2 este subíndice foi necessário para distinguir do problema nuclear ali tratado.

A aproximação Hartree-Fock consiste em aproximar a função de onda eletrônica exata por um determinante de Slater formado por orbitais e utilizar o princípio variacional para obter a *melhor* função de onda com essa forma que descreve o estado fundamental do sistema. Note-se que nenhuma aproximação é feita no Hamiltoniano, mas sim na função de onda, que é obrigada a ter a forma de um determinante de Slater. Portanto, para uma descrição mais acurada do sistema, é necessário ir além da aproximação Hartree-Fock. Isto será discutido nas próximas seções. Por hora, descrevemos em linhas gerais a aproximação Hartree-Fock.

Assumimos que nossa função de onda tem a forma de um determinante de Slater,

na notação de Szabo e Ostlund [41],

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_a\chi_b \dots \chi_N\rangle, \quad (4.13)$$

onde os χ são spin-orbitais moleculares [41]. Esta forma da função de onda garante a antissimetria com respeito à troca de dois elétrons quaisquer. Para esta função, a energia do estado fundamental é dada por

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (4.14)$$

onde:

$$h_{ii} = \langle \chi_i(1) | \hat{h} | \chi_i(1) \rangle = \int \chi_i^*(1) \hat{h} \chi_i(1) d\mathbf{x}_1, \quad (4.15)$$

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (4.16)$$

$$J_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (4.17)$$

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (4.18)$$

Nesta notação, \mathbf{x}_1 representa coletivamente as coordenadas espaciais (\mathbf{r}) e de spin (ω) do elétron 1, $r_{1A} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|$ 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.

A energia total eletrônica é, portanto, um funcional dos orbitais moleculares,

$$E_0 = E_0 [\{\chi_a\}]. \quad (4.19)$$

De acordo com o princípio variacional, os *melhores* orbitais moleculares são aqueles que minimizam a energia eletrônica. A única restrição sobre os orbitais moleculares é

a condição de ortonormalidade,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (4.20)$$

Para minimizar a energia eletrônica com respeito à escolha dos spin-orbitais sujeita a esta restrição e, conseqüentemente, encontrar a melhor função de onda eletrônica, podemos utilizar o método de multiplicadores de Lagrange. Com este procedimento, obtemos a equação de um elétron¹

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} |\chi_b\rangle, \quad (4.21)$$

onde \hat{f} é o operador de Fock e $\{\epsilon_{ab}\}$ são os multiplicadores de Lagrange,

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{b=1}^N (\hat{J}_b - \hat{K}_b), \quad (4.22)$$

$$\hat{J}_b |\chi_a(1)\rangle = \int \chi_b^*(2) \chi_b(2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 |\chi_a(1)\rangle, \quad (4.23)$$

$$\hat{K}_b |\chi_a(1)\rangle = \int \chi_b^*(2) \chi_a(2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 |\chi_b(1)\rangle. \quad (4.24)$$

Os operadores \hat{J}_b e \hat{K}_b são denominados operadores de Coulomb e de troca, respectivamente. A equação 4.21 não está na forma canônica conhecida da equação de Hartree-Fock. Isto ocorre porque a função de onda $|\Phi_0\rangle$ formada pelos spin-orbitais $\{\chi_a\}$ possui uma certa flexibilidade nos mesmos; o conjunto de spin-orbitais que minimiza a energia não é único. Por outro lado, existe um único conjunto de spin-orbitais $\{\chi'_a\}$ (obtidos através de uma transformação unitária) para o qual a matriz dos multiplicadores de Lagrange (com elementos de matriz ϵ_{ab}) é diagonal, resultando em

$$\hat{f} |\chi'_a\rangle = \epsilon'_a |\chi'_a\rangle. \quad (4.25)$$

¹Para detalhes desta passagem, ver a seção 3.2 do capítulo 3 da referência [41].

Este conjunto específico de spin-orbitais $\{\chi'_a\}$ é chamado *conjunto de spin-orbitais canônico*. Normalmente este conjunto é assumido, resultando na tradicional equação de autovalor canônica de Hartree-Fock (4.25). Para não carregar a notação, retiramos os apóstrofos,

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \epsilon_a |\chi_a\rangle. \quad (4.26)$$

Como mostram as equações 4.22, 4.23 e 4.24, o operador de Fock depende de suas próprias autofunções. A ideia básica da solução da equação Hartree-Fock consiste em resolvê-la iterativamente. Escolhe-se um conjunto inicial para as autofunções e com este conjunto calcula-se o operador de Fock. Com este operador resolve-se a equação, obtendo um novo conjunto de autofunções. Com este novo conjunto é gerado um novo operador e o processo é repetido até que a autoconsistência seja alcançada (obedecendo a algum prévio critério de convergência).

4.1.3.1 Equações de Roothaan

Por simplicidade, trataremos o caso Hartree-Fock restrito para um sistema de camada fechada. Os spin-orbitais restritos possuem a mesma função espacial para ambos os spins, α e β ,

$$\chi_i = \begin{cases} \phi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \phi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}$$

Para um sistema de camada fechada, temos $N/2$ orbitais espaciais duplamente ocupados,

$$|\Phi\rangle = |\phi_1\bar{\phi}_1\dots\phi_a\bar{\phi}_a\dots\phi_{N/2}\bar{\phi}_{N/2}\rangle. \quad (4.27)$$

Integrando sobre a variável de spin, a equação de Hartree-Fock assume a forma

$$\hat{f} |\phi_a\rangle = \epsilon_a |\phi_a\rangle. \quad (4.28)$$

Em termos dos orbitais espaciais, os operadores \hat{f} , \hat{J}_b e \hat{K}_b assumem as formas

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{b=1}^{N/2} (2\hat{J}_b - \hat{K}_b), \quad (4.29)$$

$$\hat{J}_b |\phi_a(1)\rangle = \int \phi_b^*(2)\phi_b(2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 |\phi_a(1)\rangle, \quad (4.30)$$

$$\hat{K}_b |\phi_a(1)\rangle = \int \phi_b^*(2)\phi_a(2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 |\phi_b(1)\rangle. \quad (4.31)$$

A equação integro-diferencial 4.28 tem solução numérica para átomos e moléculas pequenas, mas é impraticável para moléculas maiores. Roothaan mostrou que ao expandir os orbitais numa base de funções conhecidas $\{\psi_\mu(\mathbf{r})\}$, a equação de Hartree-Fock se transforma num conjunto de equações algébricas. Isto torna prática a solução do problema, uma vez que podemos utilizar as usuais técnicas matriciais.

Expandindo os orbitais numa base de tamanho K , $\{\psi_\mu(\mathbf{r})\}$ ($\mu = 1, 2, \dots, K$), temos,

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \psi_\mu. \quad (4.32)$$

Com uma base completa obteríamos a solução exata dentro da aproximação Hartree-Fock. Na prática temos de usar um conjunto finito de funções e a solução será exata dentro do subespaço varrido pela base.

Agora, a energia eletrônica é uma função dos coeficientes $C_{\mu i}$,

$$E_0 = E_0 [\{C_{\mu i}\}]. \quad (4.33)$$

Aplicando o método variacional aos parâmetros lineares $C_{\mu i}$, obtemos as equações de Roothaan,

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}; \quad i = 1, 2, \dots, K, \quad (4.34)$$

onde \mathbf{F} é a matriz de Fock,

$$F_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu}^*(1) \hat{f}(1) \psi_{\nu}(1) d\mathbf{r}_1, \quad (4.35)$$

e \mathbf{S} é a matriz *overlap*,

$$S_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu}^*(1) \psi_{\nu}(1) d\mathbf{r}_1. \quad (4.36)$$

Escrevendo as equações de Roothaan em forma matricial, temos

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\hat{\epsilon}, \quad (4.37)$$

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

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \dots & C_{KK} \end{bmatrix},$$

e $\hat{\epsilon}$ é a matriz diagonal das energias orbitais ϵ_i ,

$$\hat{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & & & \\ & \epsilon_2 & & \mathbf{0} \\ & & \ddots & \\ \mathbf{0} & & & \epsilon_K \end{bmatrix}.$$

Como a matriz \mathbf{F} depende de \mathbf{C} , $\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{C})$, as equações de Roothaan devem ser resolvidas de forma iterativa. Em geral, a base $\{\psi_{\mu}\}$ não é ortogonal e conseqüentemente a matriz \mathbf{S} em 4.37 não é diagonal. É possível, através de uma transformação unitária ($\psi'_{\mu} = \sum_{\nu} X_{\nu\mu} \psi_{\nu}$), diagonalizá-la e transformar a equação 4.37 numa equação de autovalor matricial,

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\hat{\epsilon}. \quad (4.38)$$

As matrizes \mathbf{X} , \mathbf{F}' e \mathbf{C}' são dadas pelas seguintes relações:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (4.39)$$

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X} \quad (4.40)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}' \quad (4.41)$$

De forma simplificada, descrevemos os passos de um possível procedimento para resolver as equações de Roothaan:

1. Especifique o sistema (posições e cargas nucleares, número de elétrons, base).
2. Calcule a matriz transformação \mathbf{X} .
3. Escolha uma matriz inicial para \mathbf{C} , pois $\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{C})$.
4. Calcule \mathbf{F} .
5. Calcule \mathbf{F}' .
6. Diagonalize \mathbf{F}' para obter \mathbf{C}' e E .
7. Calcule \mathbf{C} , $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$.
8. Caso o processo tenha convergido, dentro de algum critério (por exemplo, caso a energia ou os orbitais tenham convergido), finalize o processo. Caso contrário, voltar ao passo 4.

4.1.4 O método Interação de Configurações (CI)

A condição de antissimetria da função de onda mediante a troca das coordenadas spin-espaciais de quaisquer dois elétrons do sistema dá origem aos chamados efeitos de troca. Através destes efeitos dizemos que os elétrons possuem uma correlação de troca, ou

seja, dizemos que os seus movimentos estão correlacionados pelos efeitos de troca. Em uma função de onda do tipo determinante de Slater, somente os elétrons com spins paralelos possuem este tipo de correlação². Além disso, na aproximação Hartree-Fock, cada elétron ‘enxerga’ apenas o campo médio dos outros elétrons. Por estes motivos, é comum dizer que a função de onda Hartree-Fock não é correlacionada.

Adicionalmente, a condição particular da função de onda ser um determinante de Slater provoca um erro no valor da energia eletrônica. Para atingir uma descrição mais acurada do sistema, incorporando todos os efeitos de correlação e permitindo uma maior flexibilidade da função de onda, são utilizados os métodos de correção eletrônica.

O principal objetivo destes métodos consiste em calcular a energia de correlação (E_{corr}), definida como a diferença entre a energia não relativística exata (ξ_0) e a energia Hartree-Fock (E_0) obtida no limite de uma base completa,

$$E_{corr} = \xi_0 - E_0. \quad (4.42)$$

Nesta seção, descrevemos um dos principais métodos de correção eletrônica, o método Interação de Configurações (CI, do inglês *Configuration Interaction*). Sua ideia básica consiste em expandir a função de onda como uma combinação linear de determinantes de Slater, usualmente soluções do cálculo Hartree-Fock, e usar o método variacional linear para obter uma função de onda melhor do que a função Hartree-Fock ($|\Phi_0\rangle$).

Dada uma base de tamanho K, a solução das equações de Roothaan gera 2K spin-orbitais, e conseqüentemente $\binom{2K}{N}$ diferentes determinantes de Slater de N elétrons. Aqui usaremos a seguinte notação: Os N spin-orbitais de energia orbital mais baixa, chamados orbitais ocupados, são representados pelas letras a, b, c, d. O determinante formado por estes N spin-orbitais é representado por $|\Phi_0\rangle$. Os demais (2K-N) spin-orbitais, chamados orbitais virtuais, são representados pelas letras r, s, t, u. $|\Phi_a^r\rangle$ é um determinante com excitação simples, onde o spin-orbital χ_a é trocado por χ_r . $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ é

²Para detalhes, ver capítulo 2 da referência [41].

um determinante com excitação dupla, onde os spin-orbitais χ_a e χ_b são trocados por χ_r e χ_s , e assim por diante até o determinante com N excitações.

Tomando uma combinação linear destes determinantes para o estado fundamental do sistema,

$$\begin{aligned}
 |\Psi_0\rangle = & c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{a<b; r<s} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c; r<s<t} c_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle \\
 & + \sum_{a<b<c<d; r<s<t<u} c_{abcd}^{rstu} |\Phi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots,
 \end{aligned} \tag{4.43}$$

e aplicando o método variacional linear, obtemos

$$\mathbf{HC} = E\mathbf{C}, \tag{4.44}$$

onde a matriz \mathbf{H} representa o operador Hamiltoniano eletrônico na base dos determinantes de Slater, $\{\Phi_j\}$,

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle, \tag{4.45}$$

e \mathbf{C} é o vetor dos coeficientes. Esta equação de autovalores pode ser resolvida por métodos padrões de diagonalização matricial. Considerando todas as excitações possíveis, temos o chamado CI completo, que é um método exato dentro do espaço preenchido por sua base de funções $\{\psi_\mu\}$. Logo, se a base for completa temos a solução exata do sistema. Na prática, além da base não ser completa, o número de determinantes pode se tornar muito grande, tornando necessário o truncamento da expansão em algum nível. Incluindo apenas excitações duplas temos o método CID (CI com excitações duplas). Incluindo excitações simples e duplas temos o método CISD (CI com excitações simples e duplas). A adição de excitações triplas e quádruplas gera o CISDTQ.

O método CI pode ser usado no cálculo de estados excitados; enquanto o primeiro autovalor é uma aproximação ao estado fundamental, os demais autovalores serão aproximações aos estados excitados. Uma deficiência do método CI truncado é que ele não é *size-consistent*. A energia de duas moléculas idênticas não interagentes não é igual a

duas vezes a energia de uma delas, calculada na mesma aproximação. Em outras palavras, a energia CI não cresce linearmente com o número de sistemas não interagentes. Outra deficiência do CI é a deterioração do método na medida em que o sistema cresce em tamanho. Para um sistema grande é preciso um maior nível de excitação para se obter a mesma qualidade de cálculo que se obtém em um sistema menor com um menor nível de excitação. Vale lembrar que o CI completo é *size-consistent*. Por ser exato dentro do seu subespaço, o CI completo é uma poderosa ferramenta na calibração de outros métodos aproximados.

4.1.5 Teoria de perturbação de muitos corpos

A teoria de perturbação é outro procedimento usado para se calcular a energia de correlação. Abaixo apresentamos a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (TPRS). Em seguida mostramos uma aplicação deste procedimento para o cálculo da energia de correlação. Esta aplicação foi originalmente feita por Møller e Plesset e, por isso, é chamada *Møller-Plesset perturbation theory* (MPPT ou MP) [41].

4.1.5.1 Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (TPRS)

A ideia central da teoria perturbativa consiste em particionar o Hamiltoniano em duas partes: $H^{(0)}$, cujas autofunções são conhecidas ou facilmente obtidas, e V , que deve ser uma perturbação a $H^{(0)}$. A partir daí a energia é escrita como uma soma de infinitas contribuições, chamadas ordens de perturbação.

Para sistematizar o procedimento introduziremos um parâmetro λ , que no futuro será igualado a um.

$$H = H^{(0)} + \lambda \hat{V} \quad (4.46)$$

$$H |\Psi_n\rangle = (H^{(0)} + \lambda \hat{V}) |\Psi_n\rangle = \xi_n |\Psi_n\rangle \quad (4.47)$$

Assumimos que os autovalores e as autofunções de $H^{(0)}$ são conhecidos,

$$H^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle. \quad (4.48)$$

Expandindo os autovalores exatos (ξ_n) e as autofunções exatas ($|\Psi_n\rangle$) em série de Taylor na variável λ ,

$$\xi_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (4.49)$$

$$|\Psi_n\rangle = |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (4.50)$$

Substituindo estas expansões na equação 4.47 e identificando os termos de mesma ordem em λ , é possível mostrar que:

$$E_n^{(1)} = \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{V} | \Phi_n^{(0)} \rangle, \quad (4.51)$$

$$|\Phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{V} | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\Phi_m^{(0)}\rangle, \quad (4.52)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{V} | \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (4.53)$$

etc.

4.1.5.2 Teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP)

A teoria apresentada acima é geral e pode ser aplicada a qualquer Hamiltoniano. A fim de obter a energia de correlação, aplicaremos esta teoria para um sistema de N elétrons escolhendo o Hamiltoniano Hartree-Fock como o Hamiltoniano de ordem zero

$(H^{(0)})$. Fazendo $\lambda = 1$, temos

$$H = H^{(0)} + V, \quad (4.54)$$

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i), \quad (4.55)$$

onde $\hat{f}(i)$ (ver eq. 4.22) é o operador de Fock atuando no i -ésimo elétron.

Os determinantes de Slater, obtidos na aproximação Hartree-Fock, são autofunções do Hamiltoniano Hartree-Fock. O autovalor de cada determinante é dado pela soma de suas energias orbitais,

$$H^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle, \quad (4.56)$$

$$E_n^{(0)} = \sum_i \epsilon_i. \quad (4.57)$$

A perturbação no Hamiltoniano é dada por

$$\hat{V} = H - H^{(0)} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v_i^{hf}, \quad (4.58)$$

onde $v^{hf}(i)$ é o potencial de Hartree-Fock, dado por

$$v^{hf}(i) = \sum_b (\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i)). \quad (4.59)$$

Os operadores $\hat{J}_b(i)$ e $\hat{K}_b(i)$ são definidos pelas equações 4.23 e 4.24.

A partir de agora, nos concentraremos no estado fundamental. A correção em primeira ordem na energia será

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle, \quad (4.60)$$

onde

$$\langle ij || kl \rangle = \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle, \quad (4.61)$$

$$\langle ij | kl \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2). \quad (4.62)$$

Note-se que a energia não perturbada, a soma das energias orbitais, não é igual a energia Hartree-Fock (E_0^{HF}). Por outro lado, a soma de $E_0^{(0)}$ e $E_0^{(1)}$ é exatamente a energia Hartree-Fock,

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle = E_0^{HF}. \quad (4.63)$$

Portanto, as correções na energia Hartree-Fock só aparecem a partir de segunda ordem. A correção de segunda ordem é dada por

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b; r < s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}. \quad (4.64)$$

As correções podem seguir até a ordem desejada. Se formos até a ordem n , teremos o método MP n . Na prática, MP5 é o atual *estado da arte*. Já o método MP2, com a energia dada por

$$E_{MP2} = E_0^{HF} + E_0^{(2)}, \quad (4.65)$$

possui um baixo custo computacional e é amplamente utilizado. Ao contrário do método CI, o método MP não é variacional, de forma que a energia poderá ser menor do que a energia exata. Por outro lado, ainda ao contrário do método CI (exceto o CI completo), o método MP é *size-consistent*.

4.1.6 Métodos de Correlação Explícita

Atualmente, a superfície de energia potencial do íon H_3^+ é disponível com um erro de apenas 0.02 cm^{-1} [42], um erro bem menor do que os erros dos níveis rovibracionais,

que são da ordem de 1 cm^{-1} . Para se alcançar esse incrível nível de precisão na energia eletrônica, é preciso ir além dos métodos tradicionais, tratando a correlação eletrônica em um nível mais sofisticado. Para isso, são utilizados os métodos de correlação explícita, que carregam na função de onda eletrônica a dependência explícita com as coordenadas intereletrônicas r_{12} .

Nas duas subseções seguintes, apresentamos as ideias principais de duas importantes aproximações: o método R12 [43, 44, 45] e o método de Gaussianas correlacionadas exponencialmente (GG) [46, 47, 48]. Embora os métodos sejam aplicáveis a sistemas com um número arbitrário de elétrons, com um foco especial no sistema H_3^+ , restringiremos nossa exposição a um sistema de dois elétrons.

4.1.6.1 O Método R12

Na discussão abaixo, seguiremos a abordagem descrita no trabalho de Röhse *et al* [49]. O método R12 é baseado no tradicional método CI (ver seção 4.1.4). Para um sistema de dois elétrons no estado singleto, a função de onda CI (sem a parte do spin) assume a forma

$$\Psi = \sum_{p,q} c_{pq} \varphi_p(1) \varphi_q(2), \quad (4.66)$$

com $c_{pq} = c_{qp}$. Essa expansão possui uma convergência lenta que pode ser consideravelmente acelerada se substituirmos a função 4.66 pela forma

$$\Psi = c_0 r_{12} \Phi(1, 2) + \sum_{p,q} c_{pq} \phi_p(1) \phi_q(2), \quad (4.67)$$

com $c_{pq} = c_{qp}$. Na equação acima, $\Phi(1, 2)$ é uma função de referência do tipo produto, escolhida como autofunção do Hamiltoniano de dois elétrons não interagentes no campo dos prótons. Essa simples mudança na função de onda tentativa (eq. 4.67) no lugar da função CI padrão (eq. 4.66) reduz a dependência do erro de $(L + 1)^{-3}$ para $(L + 1)^{-7}$, onde L é o número quântico máximo associado ao momento angular dos orbitais incluídos na expansão.

Em adição às integrais de repulsão eletrônica

$$\langle \phi_p(1)\phi_q(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_r(1)\phi_s(2) \rangle, \quad (4.68)$$

a implementação dessa teoria também requer integrais do tipo

$$\begin{aligned} & \langle \phi_p(1)\phi_q(2) | r_{12} | \phi_r(1)\phi_s(2) \rangle, \\ & \langle \phi_p(1)\phi_q(2) | [T, r_{12}] | \phi_r(1)\phi_s(2) \rangle, \end{aligned} \quad (4.69)$$

onde T é o operador energia cinética.

Usando o método R12 com uma base (16s,10p,8d) contraída para (10s,8p,6d), Röhse *et al* [50] publicaram uma SEP do H_3^+ com erro de poucos cm^{-1} , uma precisão muito além da obtida pelo método CI padrão com a mesma base.

4.1.6.2 O método de *Gaussianas correlacionadas exponencialmente*

O método *Gaussian Geminals* (GG) [46] utiliza funções gaussianas correlacionadas exponencialmente (ECGs, do inglês *exponentially correlated Gaussian functions*) em seu conjunto base de funções eletrônicas. Aplicando o método GG para o estado fundamental do íon H_3^+ , Cencek *et al* [42] usaram a seguinte função de onda tentativa (sem a parte do spin)

$$\Psi = \sum_{i=1}^K c_i \phi_i, \quad (4.70)$$

onde

$$\phi_i = (1 + P_{12}) \exp(-\alpha_{1i} |\vec{r}_1 - \vec{A}_i|^2 - \alpha_{2i} |\vec{r}_2 - \vec{B}_i|^2 - \beta_i r_{12}^2), \quad (4.71)$$

onde P_{12} é o operador de permutação entre as partículas (1) e (2). Os parâmetros não lineares α_{1i} , α_{2i} , β_i , A_i e B_i também são otimizados variacionalmente. Utilizando uma expansão com $K = 1300$, os autores obtiveram uma SEP com um erro de aproximadamente 0.02 cm^{-1} , uma ordem de magnitude mais acurada do que a obtida por Röhse *et al* [50] com o método R12.

Ao contrário do método R12, o método GG não descreve a cúspide de correlação, a dependência linear da função de onda com r_{12} quando r_{12} tende a zero, corretamente. A rápida convergência desse método, possivelmente, está relacionada à facilidade de convergência das expansões em bases Gaussianas.

4.1.7 A análise populacional de Mulliken

Por ser importante em nosso método não-adiabático (seção 3.2), a análise populacional de Mulliken ocupa um papel especial nesta tese. No desenvolvimento a seguir, apresentamos a análise populacional de Mulliken e sua respectiva interpretação física. Seguiremos o mesmo desenvolvimento reportado por Mulliken em seu artigo de 1955 [40].

Partindo de orbitais moleculares do tipo CLOA em um sistema molecular qualquer, a ideia central da análise populacional de Mulliken consiste em estabelecer um critério para determinar a distribuição de carga entre os átomos do sistema a partir dos coeficientes da CLOA.

Por simplicidade, consideremos inicialmente um OM de uma molécula diatômica escrita como a seguinte CLOA,

$$\phi = c_r \chi_r + c_s \chi_s, \quad (4.72)$$

onde χ_r e χ_s são orbitais atômicos centrados nos núcleos k e l , respectivamente.

Considerando que este OM pode ser ocupado por N elétrons, onde $N=1$ ou 2 , a densidade de probabilidade eletrônica é dada por

$$N\phi^2 = Nc_r^2\chi_r^2 + Nc_s^2\chi_s^2 + 2Nc_r c_s \chi_r \chi_s. \quad (4.73)$$

Após a integração no espaço, o número de elétrons no OM é dado por

$$N = Nc_r^2 + Nc_s^2 + 2Nc_r c_s S_{rs}, \quad (4.74)$$

onde S_{rs} é a integral de *overlap* $\int \chi_r \chi_s dv$. A partir dessa equação, vemos que a população foi dividida em três partes. Os dois primeiros termos são chamados por Mulliken de população líquida sobre os átomos k e l , respectivamente, e o terceiro termo é chamado de população de *overlap*. Enquanto o termo de *overlap* é interpretado como população eletrônica de valência, os dois primeiros são interpretados como as populações eletrônicas de caroço sobre os átomos k e l , respectivamente. Esta interpretação é um ponto fundamental adotado em nossa metodologia não-adiabática descrita na seção 3.2.

No caso geral, uma molécula qualquer contém elétrons distribuídos em vários OM. Assim, as equações 4.72 e 4.74 podem ser generalizadas por

$$\phi_i = \sum_{r_k} c_{ir_k} \chi_{r_k}, \quad (4.75)$$

e

$$N(i) = N(i) \sum_{r_k} c_{ir_k}^2 + 2N(i) \sum_{l>k} c_{ir_k} c_{is_l} S_{r_k s_l}, \quad (4.76)$$

onde χ_{r_k} corresponde a um orbital atômico (r) centrado no átomo k , $S_{r_k s_l}$ é a integral de *overlap* $\int \chi_{r_k} \chi_{s_l} dv$ e $N(i)$ é igual a 1 ou 2 (frequentemente 2). Podemos dividir o termo de *overlap* (segundo somatório) em populações parciais de *overlap* de diversas formas,

$$\begin{aligned} n(i; r_k s_l) &= 2N(i) c_{ir_k} c_{is_l} S_{r_k s_l}, \\ n(i; k, l) &= \sum_r \sum_s n(i; r_k s_l), \\ n(r_k, s_l) &= \sum_i n(i; r_k s_l), \\ n(k, l) &= \sum_r \sum_s n(r_k, s_l), \\ n(i) &= \sum_{r_k, s_l} n(i; r_k, s_l), \\ n &= \sum_i n(i) = \sum_{k, l} n(k, l) = \sum_{r_k, s_l} n(r_k, s_l). \end{aligned} \quad (4.77)$$

No conjunto de equações 4.77, o termo $n(k, l)$ representa o *overlap* entre os átomos k

e l referente à contribuição de todos os OMs. Este termo pode ser interpretado como a população eletrônica de valência entre os átomos k e l .

O primeiro termo da eq. 4.76 pode ser dividido da seguinte forma,

$$\begin{aligned} n(i; r_k) &= N(i)c_{ir_k}^2, \\ n(r_k) &= \sum_i n(i; r_k), \\ n(k) &= \sum_r n(r_k). \end{aligned} \quad (4.78)$$

O termo $n(k)$ representa a população líquida sobre o átomo k referente à contribuição de todos os OMs. De especial interesse em nosso método não-adiabático (seção 3.2), este termo pode ser interpretado como a população eletrônica de caroço sobre o átomo k . Normalmente, os códigos de estrutura eletrônica calculam a matriz de Mulliken, que fornece as populações de caroço em cada átomo $n(k)$ nos elementos diagonais e os termos de *overlap* $n(k, l)$ nos elementos não diagonais.

Para dividir 100% da população eletrônica entre os átomos do sistema, é necessário definir um critério de distribuição da população de *overlap*. Considerando novamente o caso particular da diatômica (ver eq. 4.74), é razoável dividir a população de *overlap* igualmente entre os dois átomos. Com esse critério, a população total em cada átomo é dada pela população líquida adicionada a metade da população de *overlap*, ou seja,

$$N(k) = N(c_r^2 + c_r c_s S_{rs}) \text{ e } N(l) = N(c_s^2 + c_r c_s S_{rs}). \quad (4.79)$$

O mesmo procedimento é feito no caso geral,

$$\begin{aligned}
 N(i; r_k) &= N(i)c_{ir_k}(c_{ir_k} + \sum_{l \neq k} c_{isl}S_{r_ksl}), \\
 N(i; k) &= \sum_r N(i; r_k), \\
 N(k) &= \sum_i N(i; k) = \sum_r N(r_k), \\
 N_i &= \sum_{r_k} N(i; r_k) = \sum_k N(i; k), \\
 N(r_k) &= \sum_i N(i; r_k), \\
 N &= \sum_i N(i) = \sum_{r_k} N(r_k). \tag{4.80}
 \end{aligned}$$

Neste conjunto de equações, o termo $N(k)$ representa a população eletrônica total sobre o átomo k . Com a carga de cada núcleo e sua respectiva população eletrônica total, a carga elétrica em cada átomo pode ser facilmente calculada.

4.2 Construção da Superfície de Energia Potencial

Geralmente, para se abordar o problema do movimento rovibracional dos núcleos dentro dos códigos computacionais, é necessário o conhecimento da Curva de Energia Potencial (CEP), no caso das diatômicas, ou da Superfície de Energia Potencial (SEP), no caso de sistemas poliatômicos.

No caso das moléculas diatômicas, dependendo do método computacional adotado, a CEP pode ser fornecida diretamente através de um conjunto de pontos (R_i, E_i) ou pode ser ajustada à alguma função analítica $E(R)$. Na seção 4.3.1, discutimos o método que foi utilizado em nossos resultados para as moléculas diatômicas (cap. 5), chamado *Fourrier grid Hamiltonian* [51].

Para se ter uma boa descrição do movimento rovibracional das moléculas poliatômicas, é necessário um conjunto muito grande de pontos (R_i, E_i) . Para o H_3^+ , por exemplo, é comum utilizar em torno de dez mil pontos para um cálculo acurado. Dessa

forma, é extremamente conveniente a obtenção de uma SEP analítica a partir de um ajuste em alguns pontos *ab initio*. Apresentamos na seção 4.2.1 o método de ajuste local tradicionalmente utilizado na literatura [36, 50, 52, 53] para o íon H_3^+ . Em seguida, apresentamos na seção 4.2.2 o método de ajuste global que utilizamos em nosso ajuste, chamado de método de Expansão de Muitos Corpos [54]. Esse método também servirá de base para a construção da Superfície de Massa de Caroço, um conceito novo que discutimos no capítulo 6. Na seção 4.3.2 discutimos o método DVR-3D, que é amplamente utilizado na solução do problema rovibracional do íon H_3^+ .

4.2.1 Ajuste Local da SEP

A construção da SEP começa pela escolha dos pontos *ab initio* que serão utilizados no ajuste. Para o sistema H_3^+ , um importante avanço foi dado no trabalho de Meyer, Botschwina e Burton (MBB) [52]. Visando obter uma boa precisão no ajuste dos pontos *ab initio* a uma função tentativa para a SEP, MBB apresentam uma elegante maneira de selecionar os pontos em torno do mínimo do potencial. A receita foi seguida por outros autores [36, 50, 53].

MBB selecionaram 69 pontos definidos pelos números inteiros n_a , n_x e n_y , que são relacionados às coordenadas de deformação simetricamente adaptadas do tipo Morse (MSADC, do inglês *Morse-type adapted deformation coordinates*) S_a , S_x e S_y :

$$S_a = 0.15n_a = \frac{\tilde{R}_{12} + \tilde{R}_{13} + \tilde{R}_{23}}{\sqrt{3}}, \quad (4.81)$$

$$S_x = 0.15n_x = \frac{2\tilde{R}_{12} - \tilde{R}_{13} - \tilde{R}_{23}}{\sqrt{6}} = S_e \cos\phi, \quad (4.82)$$

$$S_y = 0.15n_y = \frac{\tilde{R}_{23} - \tilde{R}_{13}}{\sqrt{2}} = S_e \sin\phi, \quad (4.83)$$

com

$$\tilde{R}_{kl} = \frac{1}{\beta} \left\{ 1 - \exp\left[-\beta \left(\frac{R_{kl}}{R_{ref}} - 1 \right)\right] \right\}, \beta = 1.3, R_{ref} = 1.65 a_0. \quad (4.84)$$

Os 69 pontos escolhidos varrem uma região da SEP que vai do mínimo até bem acima da barreira de linearidade. A forma funcional permite uma extensão para o limite assintótico ($H^+ + H_2$, $H + H + H^+$), mas a parte melhor representada encontra-se numa região de energia até aproximadamente 20.000 cm^{-1} acima do mínimo.

Finalmente, para realização do ajuste, os pontos são ajustados a seguinte expansão polinomial:

$$V = \sum_{n,m,k} V_{n,m,k} S_a^n S_e^{m+k} \cos(k\phi), \quad (4.85)$$

com $n+m+k \leq N_{max}$. O ajuste pode ser feito diretamente na energia potencial total ou separadamente nas partes da mesma, energia Born-Oppenheimer, correção adiabática e correção relativística. Normalmente, em um cálculo preciso, estas correções são adicionadas à energia Born-Oppenheimer por meio de teoria perturbativa.

4.2.2 Ajuste Global da SEP - o método de Expansão de Muitos Corpos

No método de Expansão de Muitos Corpos [54] (MBE, do inglês *many body expansion*), a SEP de um sistema de N núcleos é representada por uma expansão em termos dos fragmentos do sistema:

$$V(\vec{R}^N) = \sum_{n=1}^N \sum_{i=i}^K V_i^{(n)}(\vec{R}^n), \quad (4.86)$$

onde $K = N!/n!(N-n)!$ é o número de termos de n -corpos do sistema e \vec{R}^n representa as coordenadas do termo de n -corpos.

Para garantir o correto comportamento assintótico nos limites de dissociação, é imposta a condição de que cada termo de n -corpos da expansão 4.86 se anule quando um de seus átomos (presente no fragmento do termo) é levado ao infinito. Esse requeri-

mento é satisfeito de forma simples fazendo

$$V^{(n)}(\vec{R}^n) = P(\vec{R}^n)T(\vec{R}^n), \quad (4.87)$$

onde $P(\vec{R}^n)$ é um polinômio dependente das distâncias internucleares e $T(\vec{R}^n)$ é uma função de amortecimento que tende a zero quando uma das coordenadas internucleares do termo tende a infinito.

No caso do íon H_3^+ , $N = 3$, a expansão 4.86 é escrita na forma

$$V(\vec{R}) = \sum_{i=1}^3 V_i^{(1)} + \sum_{i=1}^3 V^{(2)}(R_i) + V^{(3)}(\vec{R}), \quad (4.88)$$

onde $\vec{R} = \{R_1, R_2, R_3\}$ representa o conjunto das distâncias internucleares. Nessa notação, R_1 representa a distância relativa entre os núcleos 2 e 3, R_2 representa a distância relativa entre os núcleos 1 e 3 e R_3 representa a distância relativa entre os núcleos 1 e 2. A soma dos termos de um corpo corresponde a energia dos três fragmentos isolados, contribuindo com um valor constante para a energia. No caso do íon em questão, a dissociação dos fragmentos isolados corresponde a $(H + H + H^+)$, com uma energia igual a $(-0,5 - 0,5 + 0,0)$ hartree = $-1,0$ hartree. Assim, temos

$$\sum_{i=1}^3 V_i^{(1)} = -1.0 \text{ hartree}, \quad (4.89)$$

Juntamente com os termos de um corpo, os termos de dois corpos são capazes de gerar corretamente o limite assintótico $R_j \rightarrow \infty$, em que o íon H_3^+ se dissocia em $H_2 + H^+$,

$$\sum_{i=1}^3 V^{(2)}(R_i) = [V_{H_2}(R_1) + 1] + [V_{H_2}(R_2) + 1] + [V_{H_2}(R_3) + 1], \quad (4.90)$$

onde $V_{H_2}(R)$ corresponde a curva de energia potencial da molécula H_2 em seu estado fundamental. Em nosso ajuste, essa curva foi fitada usando os pontos *ab initio* acurados de Wolniewicz [3, 55].

Os termos de um e dois corpos são utilizado para gerar os limites assintóticos. De fato, é o termo de três corpos $V^{(3)}(\vec{R})$ que é diretamente ajustado,

$$V^{(3)}(\vec{R}) = P^I(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3)T(\Gamma_1), \quad (4.91)$$

onde $T(\Gamma_1)$ é um fator de amortecimento que garante que o termo $V^{(3)}(\vec{R})$ se anule quando R_1 , R_2 ou R_3 atinja grandes valores. P^I são polinômios de ordem I expressos como

$$P^I(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3) = \sum_{i+2j+3k \leq I} c_{ijk} \Gamma_1^i \Gamma_2^j \Gamma_3^k. \quad (4.92)$$

Cada polinômio depende das coordenadas Γ_i , definidas como

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= S_a, \\ \Gamma_2 &= S_y^2 + S_x^2, \\ \Gamma_3 &= S_x(S_x^2 - S_y^2), \end{aligned} \quad (4.93)$$

onde S_a , S_x e S_y são as usuais coordenadas de simetria MSADC (ver eqs. 4.81, 4.82, 4.83 e 4.84). O fator de amortecimento $T(\Gamma_1)$ é dado por

$$T(x) = [1 + e^{\gamma(x-x_0)}]^{-1}, \quad (4.94)$$

onde x_0 e γ são parâmetros, cujos valores numéricos utilizados foram $x_0 = 12.0$ e $\gamma = 0.3$. Observe que $T(x)$ tende a zero quando $x \gg x_0$.

Para evitar possíveis instabilidades dos termos de três corpos para distâncias menores do que $0.7 a_0$, multiplicamos esses termos por $\prod_{i=1}^3 [1 - T(R_i)]$, com a função de amortecimento dada pela eq. 4.94 com $\gamma = 10/a_0$ e $R_0 = 0.8 a_0$. Essa função amortece o termo de três corpos para R_j pequeno, deixando o termo de dois corpos reproduzir a parte repulsiva do potencial.

Finalmente, para realizar o ajuste da SEP, basta selecionar um conjunto de N pontos *ab initio* e otimizar os coeficientes do ajuste c_{ijk} do termo de três corpos (eq.

4.91). Para isso, basta minimizar a função

$$\chi^2 = \sum_{n=1}^N [E_n(\vec{R}) - V_n(\vec{R})]^2, \quad (4.95)$$

onde $E_n(\vec{R})$ é a energia eletrônica *ab initio* do n-ésimo ponto e $V_n(\vec{R})$ corresponde a energia do n-ésimo ponto avaliada com a função do ajuste (eq. 4.88).

4.3 O Problema Nuclear

4.3.1 O método *Fourrier Grid Hamiltonian*

Na descrição abaixo, seguimos as linhas gerais do trabalho de Marston and Balint-Kurti [51], que descrevem um método simples de calcular os autovalores e autofunções dos estados ligados da equação de Schrödinger. Por este método, a partir dos valores do potencial em certo *grid*, são obtidas as energias dos estados ligados e as amplitudes das funções de onda no mesmo *grid*.

Sabemos que o operador energia cinética é melhor representado no espaço dos momentos lineares, já que os vetores base desse espaço são autofunções tanto do momento linear quanto do operador energia cinética. A energia potencial, por outro lado, é mais bem representada no espaço das coordenadas, já que é diagonal nessa representação. Nesse contexto, a transformada de Fourier aparece naturalmente na relação entre essas duas representações. Discutimos abaixo as linhas gerais do método *Fourrier Grid Hamiltonian* (FGH) [51].

Para uma partícula de massa m movendo-se num potencial V , o Hamiltoniano não relativístico é dado por

$$\hat{H} = \hat{T} + V(\hat{x}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}), \quad (4.96)$$

onde \hat{T} é o operador energia cinética, V é a energia potencial e \hat{x} e \hat{p} são os operadores posição e momento linear, respectivamente.

Para fazer uma analogia com o problema do movimento nuclear de uma molécula

diatômica (eq. 2.22), basta substituir a massa m pela massa reduzida dos núcleos μ e a coordenada x pela coordenada internuclear R . Trataremos o problema na representação das coordenadas, onde os vetores base são denotados por $|x\rangle$ e são autofunções do operador posição \hat{x} :

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle. \quad (4.97)$$

As relações de ortogonalidade e completeza são

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x') \quad (4.98)$$

e

$$\hat{I}_x = \int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle\langle x|dx. \quad (4.99)$$

O potencial é diagonal na representação das coordenadas,

$$\langle x'|V(\hat{x})|x\rangle = V(x)\delta(x - x'). \quad (4.100)$$

Já as autofunções do operador momento linear são escritas como

$$\hat{p}|k\rangle = k\hbar|k\rangle. \quad (4.101)$$

O operador energia cinética, conseqüentemente, é diagonal na representação dos momentos,

$$\langle k'|\hat{T}|k\rangle = T_k\delta(k - k') \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\delta(k - k'). \quad (4.102)$$

As relações de ortogonalidade e completeza na representação dos momentos são

$$\langle k|k'\rangle = \delta(k - k') \quad (4.103)$$

e

$$\widehat{T}_k = \int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle\langle k| dk. \quad (4.104)$$

Os elementos de matriz de transformação entre as duas bases são dados por

$$\langle k|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ikx}. \quad (4.105)$$

Usando essas relações, podemos escrever os elementos de matriz do Hamiltoniano na representação das coordenadas,

$$\langle x|\widehat{H}|x'\rangle = \langle x|\widehat{T}|x'\rangle + V(x)\delta(x-x'). \quad (4.106)$$

Usando o operador identidade (eq. 4.104) a direita do operador energia cinética, obtemos

$$\begin{aligned} \langle x|\widehat{H}|x'\rangle &= \langle x|\widehat{T}\left\{\int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle\langle k|\right\}|x'\rangle dk + V(x)\delta(x-x') \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle x|k\rangle T_k \langle k|x'\rangle dk + V(x)\delta(x-x') \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x')} T_k dk + V(x)\delta(x-x'). \end{aligned} \quad (4.107)$$

De posse dos elementos de matriz do Hamiltoniano, partimos para a discretização do espaço, onde a faixa contínua de valores da coordenada x é substituída por um *grid* uniforme de valores discretos (x_i),

$$x_i = i\Delta x, \quad (4.108)$$

onde Δx é o espaçamento uniforme do *grid*. Com a discretização, a condição de normalização

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = 1 \quad (4.109)$$

passa a ser escrita na forma

$$\sum_{i=1}^N \psi^*(x_i) \psi(x_i) \Delta x = 1 \quad (4.110)$$

ou

$$\Delta x \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = 1, \quad (4.111)$$

onde $\psi_i = \psi(x_i)$.

O tamanho e o espaçamento do *grid* no espaço das coordenadas determinam a forma do *grid* no espaço dos momentos. O comprimento total do *grid* no espaço das coordenadas é dado por $N\Delta x$, que, conseqüentemente, determina o maior comprimento de onda e a menor frequência que pode ocorrer no espaço recíproco dos momentos:

$$\Delta k = 2\pi/\lambda_{max} = 2\pi/N\Delta x. \quad (4.112)$$

Para obter um *grid* simetricamente centrado em torno de $k = 0$, definimos o número inteiro n pela seguinte relação:

$$2n = (N - 1), \quad (4.113)$$

onde N é um número ímpar de pontos no *grid* das coordenadas. Com essa pequena imposição, fugimos da teoria para um número par de pontos do *grid*, que é um pouco mais complicada [56].

A função de onda projetada nos vetores base das coordenadas fornecem os valores da função de onda nos pontos do *grid*,

$$\langle x_i | \psi \rangle = \psi(x_i) = \psi_i. \quad (4.114)$$

O operador identidade (eq. 4.99) e a condição de ortogonalidade, após a discretização, podem ser escritos como

$$\hat{I}_x = \sum_{i=1}^N |x_i\rangle \Delta x \langle x_i| \quad (4.115)$$

e

$$\Delta x \langle x_i | x_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (4.116)$$

respectivamente. O elemento de matriz do Hamiltoniano (eq. 4.107) no espaço discretizado se torna

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \langle x_i | \hat{H} | x_j \rangle = \frac{1}{2\pi} \sum_{l=-n}^n e^{i'l\Delta k(x_i-x_j)} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (l\Delta k)^2 \right\} \Delta k + \frac{V(x_i)\delta_{ij}}{\Delta x} \\ &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\pi}{N\Delta x} \right) \sum_{l=-n}^n \exp[i'l(2\pi/N\Delta x)(i-j)\Delta x] T_l + \frac{V(x_i)\delta_{ij}}{\Delta x}. \end{aligned} \quad (4.117)$$

Na equação acima, utilizamos a linha no i da exponencial para não confundir a parte imaginária (i') com o número inteiro i do *grid*. Em forma mais compacta,

$$H_{ij} = \frac{1}{\Delta x} \left\{ \sum_{l=-n}^n \frac{e^{i'l2\pi(i-j)/N}}{N} T_l + V(x_i)\delta_{ij} \right\}, \quad (4.118)$$

onde

$$T_l = \frac{\hbar^2}{2m} (l\Delta k)^2. \quad (4.119)$$

Usando a relação $\exp(i'\alpha) = \cos(\alpha) + i'\sin(\alpha)$, após o cancelamento da parte imaginária no somatório, os elementos de matriz do Hamiltoniano podem ser escritos como

$$H_{ij} = \frac{1}{\Delta x} \left\{ \sum_{l=1}^n \frac{2\cos(l2\pi(i-j)/N)}{N} T_l + V(x_i)\delta_{ij} \right\} \quad (4.120)$$

ou

$$H_{ij} = \frac{1}{\Delta x} \left\{ \frac{2}{N} \sum_{l=1}^n \cos(l2\pi(i-j)/N) T_l + V(x_i)\delta_{ij} \right\}. \quad (4.121)$$

Com as equações 4.111 e 4.121 podemos, finalmente, encontrar o valor esperado da energia de um estado arbitrário. A função do estado pode ser expressa como uma combinação linear na base $|x_i\rangle$,

$$|\psi\rangle = \hat{I}_x |\psi\rangle = \sum_i |x_i\rangle \Delta x \psi_i. \quad (4.122)$$

Os valores ψ_i , que correspondem aos valores da função de estado nos pontos da *grid*, são agora os coeficientes que serão obtidos pelo método do princípio variacional. O valor esperado da energia do estado $|\psi\rangle$ é dado por

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_{ij} \psi_i^* \Delta x H_{ij} \Delta x \psi_j}{\Delta x \sum_i |\psi_i|^2}. \quad (4.123)$$

Definindo um Hamiltoniano normalizado,

$$H_{ij}^0 \equiv \Delta x H_{ij} = \frac{2}{N} \sum_{l=1}^n \cos(l2\pi(i-j)/N) T_l + V(x_i) \delta_{ij}, \quad (4.124)$$

com (ver eq. 4.112 e 4.119)

$$T_l = \frac{2}{m} \left(\frac{\hbar \pi l}{N \Delta x} \right)^2, \quad (4.125)$$

o valor esperado da energia pode ser escrito como

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_{ij} \psi_i^* H_{ij}^0 \psi_j}{\sum_i |\psi_i|^2}. \quad (4.126)$$

Finalmente, minimizando a energia com relação aos coeficientes ψ_i , temos o conjunto de equações seculares

$$\sum_j [H_{ij}^0 - E_\lambda \delta_{ij}] \psi_j^\lambda = 0. \quad (4.127)$$

Os autovalores E_λ dessa equação com valores abaixo da energia de dissociação correspondem às energias dos estados ligados. Os autovetores ψ_j^λ fornecem os valores das respectivas funções de onda normalizadas nos pontos da *grid*.

4.3.2 O método *DVR3D*

Partindo do método DVR, Tennyson e colaboradores [57, 58] desenvolveram um código computacional para o cálculo do espectro rovibracional de sistemas triatômicos. Descrevemos aqui, seguindo o desenvolvimento apresentado em [58], apenas as linhas gerais desse método para o caso de estados com momento angular zero ($J=0$). Utilizamos

esse código em nossos cálculos para o íon H_3^+ (capítulo 6).

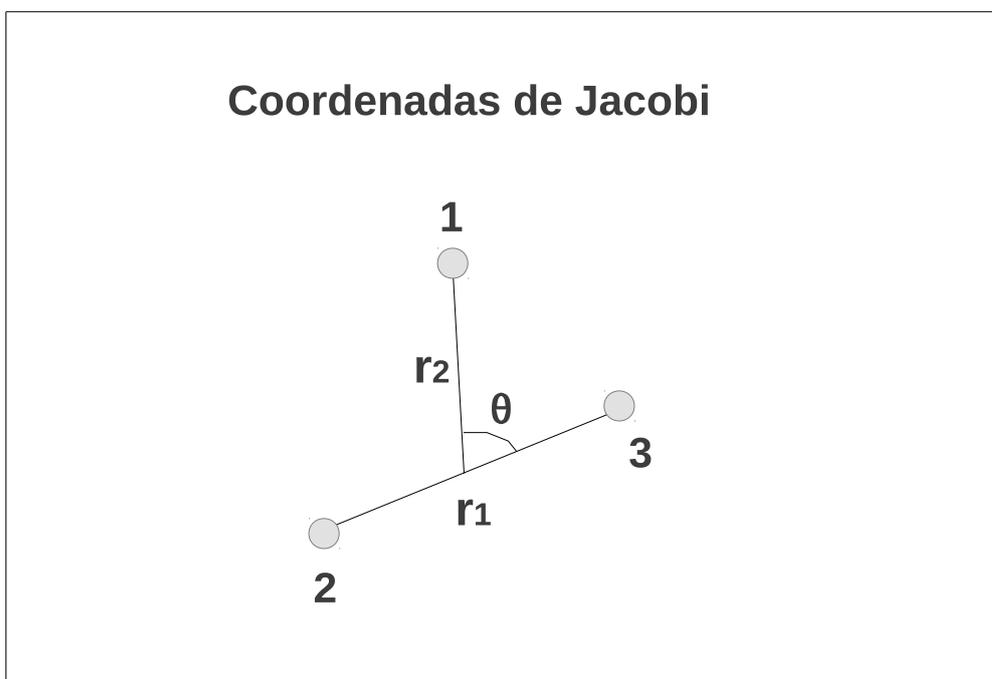


Figura 4.1: Sistema de coordenadas de Jacobi.

No desenvolvimento a seguir, usaremos uma representação variável discreta nas coordenadas de Jacobi, em que r_1 representa a distância internuclear “diatômica” entre os átomos 2 e 3, r_2 representa a separação entre o átomo 1 e o centro de massa dos átomos 2 e 3 e θ é o ângulo entre r_1 e r_2 (ver figura 4.1). Usando uma representação de base finita, o elemento de matriz do Hamiltoniano com momento angular zero ($J = 0$) pode ser escrito como [59]

$$\begin{aligned}
 \langle m, n, j | \hat{H}^{J=0} | m', n', j' \rangle &= \langle m | \hat{h}^{(1)} | m' \rangle \delta_{n,n'} \delta_{j,j'} + \langle n | \hat{h}^{(2)} | n' \rangle \delta_{m,m'} \delta_{j,j'} \\
 &+ (\langle m | \hat{g}^{(1)} | m' \rangle \delta_{n,n'} + \langle n | \hat{g}^{(2)} | n' \rangle \delta_{m,m'}) j(j+1) \delta_{j,j'} \\
 &+ \langle m, n, j | V(r_1, r_2, \theta) | m', n', j' \rangle.
 \end{aligned} \tag{4.128}$$

Na equação acima, V é o potencial e as integrais de energia cinética radiais são dadas

por

$$\langle t | \hat{h}^{(i)} | t' \rangle = \langle t | \frac{-\hbar^2}{2\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} | t' \rangle, \quad (4.129)$$

$$\langle t | \hat{g}^{(i)} | t' \rangle = \langle t | \frac{-\hbar^2}{2\mu_i r_i^2} | t' \rangle, \quad (4.130)$$

onde

$$g_1 = \frac{m_2}{m_2 + m_3} \text{ e } g_2 = 0. \quad (4.131)$$

As funções angulares do conjunto base, $|j\rangle$, quando $J = 0$, são polinômios de Legendre. As funções radiais da base são polinômios de Laguerre do tipo oscilador de Morse, que são definidos como [60]

$$|n\rangle = H_n(r) = \beta^{1/2} N_{n,\alpha} \exp(-y/2) y^{(\alpha+1)/2} L_n^\alpha(y), \quad (4.132)$$

onde

$$y = A \exp[-\beta(r - r_e)], \quad A = \frac{4D_e}{\omega_e}, \quad \beta = \omega_e \left(\frac{\mu}{2D_e} \right)^{1/2} \text{ e } \alpha = \text{inteiro}(A). \quad (4.133)$$

Os parâmetros μ , r_e , ω_e e D_e podem ser associados com a massa reduzida, a distância de equilíbrio, a frequência fundamental e com a energia de dissociação da respectiva coordenada. Na prática, esses parâmetros são otimizados variacionalmente. $N_{n,\alpha} L_n^\alpha$ é um polinômio de Laguerre normalizado associado [61].

Uma transformação DVR em uma dimensão para r_1 , r_2 ou θ é definida em termos de pontos, η , e pesos, w_n , da quadratura Gaussiana de N pontos associada com os polinômios ortogonais usados no conjunto base da coordenada em questão [62]:

$$T_t^n = (w_\eta)^{1/2} |t(\eta)\rangle, \quad (4.134)$$

onde $|t\rangle = |m\rangle$, $|n\rangle$, $|j\rangle$ para $\eta = \alpha$, β , γ , respectivamente.

A transformação em 3D é escrita como um produto de transformações em 1D:

$$\underline{T} = T_{m,n,j}^{\alpha,\beta,\gamma} = T_m^\alpha T_n^\beta T_j^\gamma. \quad (4.135)$$

A representação variável discreta em 3D (DVR3D) é obtida pela transformação $\underline{T}^T \underline{H} \underline{T}$. Para $J = 0$, o Hamiltoniano transformado pode ser escrito nos pontos do *grid* DVR como

$$\begin{aligned} H_{\alpha,\alpha',\beta,\beta',\gamma,\gamma'} &= K_{\alpha,\alpha'}^{(1)} \delta_{\beta,\beta'} \delta_{\gamma,\gamma'} + K_{\beta,\beta'}^{(2)} \delta_{\alpha,\alpha'} \delta_{\gamma,\gamma'} \\ &+ L_{\alpha,\alpha',\gamma,\gamma'}^{(1)} \delta_{\beta,\beta'} + L_{\beta,\beta',\gamma,\gamma'}^{(2)} \delta_{\alpha,\alpha'} + V(r_{1\alpha}, r_{2\beta}, \theta_\gamma) \delta_{\alpha,\alpha'} \delta_{\beta,\beta'} \delta_{\gamma,\gamma'}. \end{aligned} \quad (4.136)$$

Na equação 4.136, o operador energia potencial é diagonal devido a aproximação de quadratura [62]

$$\begin{aligned} &\sum_{m,n,j} \sum_{m',n',j'} T_{m,n,j}^{\alpha,\beta,\gamma} \langle m, n, j | V(r_1, r_2, \theta) | m', n', j' \rangle T_{m',n',j'}^{\alpha',\beta',\gamma'} \\ &\simeq V(r_{1\alpha}, r_{2\beta}, \theta_\gamma) \delta_{\alpha,\alpha'} \delta_{\beta,\beta'} \delta_{\gamma,\gamma'}, \end{aligned} \quad (4.137)$$

onde $(r_{1\alpha}, r_{2\beta}, \theta_\gamma)$ é o valor de (r_1, r_2, θ) em α, β, γ . A maior vantagem dos métodos tipo DVR é que o potencial é diagonal em cada coordenada, não sendo, portanto, necessário fazer a integração nele.

Os termos de energia cinética do Hamiltoniano 4.136 são dados por

$$K_{\eta,\eta'}^{(i)} = \sum_{t,t'} T_t^\eta \langle t | \hat{h}^{(i)} | t' \rangle T_{t'}^{\eta'} \quad (4.138)$$

e

$$L_{\eta,\eta',\gamma,\gamma'}^{(i)} = J_{\gamma,\gamma'} \sum_{t,t'} T_t^\eta \langle t | \hat{g}^{(i)} | t' \rangle T_{t'}^{\eta'} \simeq \frac{J_{\gamma,\gamma'} \hbar^2}{2\mu_i r_{i\eta}^2} \delta_{\eta\eta'}, \quad (4.139)$$

onde aplicamos novamente a aproximação de quadratura e onde

$$J_{\gamma,\gamma'} = \sum_j T_j^\gamma j(j+1)T_j^{\gamma'}. \quad (4.140)$$

O cálculo é geralmente feito por uma série de diagonalizações e truncamentos [63]. Assumiremos a seguinte ordem para as coordenadas: θ , r_1 e r_2 , com a primeira diagonalização ocorrendo em γ , a segunda em α e a terceira em β , respectivamente ($\theta \rightarrow r_1 \rightarrow r_2$).

Nessa ordem, os problemas 1D a serem resolvidos para cada α e β são dados por

$${}^{1D}H_{\gamma,\gamma'}^{\alpha,\beta} = L_{\alpha,\alpha,\gamma,\gamma'}^{(1)} + L_{\beta,\beta,\gamma,\gamma'}^{(2)} + V(r_{1\alpha}, r_{2\beta}, \theta_\gamma)\delta_{\gamma,\gamma'}. \quad (4.141)$$

As amplitudes para cada h-ésimo nível, com autoenergia $\varepsilon_h^{\alpha,\beta}$, são dadas em cada ponto do *grid* (α, β) por $C_{\gamma,h}^{\alpha,\beta}$.

As soluções com $\varepsilon_h^{\alpha,\beta} < E_{max}^{1D}$ são selecionadas e usadas na resolução dos problemas 2D para cada valor de β ,

$${}^{2D}H_{\alpha,\alpha',h,h'}^\beta = \varepsilon_h^{\alpha,\beta}\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{hh'} + \sum_\gamma C_{\gamma,h}^{\alpha,\beta} C_{\gamma,h'}^{\alpha',\beta} K_{\alpha\alpha'}^{(1)}. \quad (4.142)$$

As soluções para o l-ésimo nível, com autoenergia ε_l^β , são dadas por $C_{\alpha,l,h}^\beta$.

Finalmente, as soluções com $\varepsilon_l^\beta < E_{max}^{2D}$ são usadas na resolução do problema completo 3D de dimensão N:

$${}^{3D}H_{\beta,\beta',l,l'} = \varepsilon_l^\beta\delta_{\beta\beta'}\delta_{ll'} + \sum_{\alpha,h,h'} C_{\alpha,l,h}^\beta C_{\alpha,l',h'}^{\beta'} \sum_\gamma C_{\gamma,h}^{\alpha,\beta} C_{\gamma,h'}^{\alpha,\beta'} K_{\beta,\beta'}^{(2)}. \quad (4.143)$$

As soluções dessa diagonalização fornecem as autoenergias ε_i e os coeficientes $C_{\beta,i,l}$ da função de onda. A amplitude da função de onda para o i-ésimo estado nos pontos do

grid DVR, (α, β, γ) , é finalmente dada por

$$\Psi_{\alpha\beta\gamma}^i = \sum_{l,h} C_{\beta il} C_{\alpha lh}^{\beta} C_{\gamma h}^{\alpha\beta} = \sum_l C_{\beta il} \sum_h C_{\alpha lh}^{\beta} C_{\gamma h}^{\alpha\beta}. \quad (4.144)$$

Capítulo 5

Correções não-adiabáticas: H_2 , H_2^+ e isotopólogos

5.1 Introdução

Os efeitos não-adiabáticos são de especial importância para as moléculas H_2 , H_2^+ e seus respectivos isotopólogos. Como as diatômicas mais leves, suas correções não-adiabáticas nos níveis rovibracionais são da ordem de 1 cm^{-1} , a mesma ordem das correções adiabáticas (ver tabela 2.1 da seção 2.6). A existência de resultados não-adiabáticos exatos e de outros modelos não-adiabáticos reportados na literatura fazem destes sistemas um importante teste para o nosso modelo não-adiabático (seção 3.2) [21]. Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados no periódico *Journal of Chemical Physics* [13].

Em um artigo clássico, Kolos e Wolniewicz [17] desenvolveram uma teoria não-adiabática para moléculas diatômicas. Em sua aplicação para a molécula H_2 , no mesmo artigo, eles propõem uma função de onda tentativa dependente das coordenadas nucleares e eletrônicas, incluindo as distâncias intereletrônicas. A teoria foi posteriormente aplicada aos sistemas H_2 , D_2 e T_2 [64], onde correções relativísticas foram incluídas. Extensões para estados rovibracionais e eletrônicos excitados do H_2 e isotopólogos se

seguiram [3, 65, 66], assim como aplicações para HeH^+ [67] e para H_2^+ e HD^+ [2]. Bishop e Cheung [68] e Bishop e Wetmore [69] pesquisaram o íon H_2^+ e isotopólogos com uma aproximação não-adiabática variacional acurada com as correções relativísticas incluídas.

Métodos alternativos para o tratamento não-adiabático foram desenvolvidos por Herman e Asgharian [18] e por Bunker e Moss [19, 20]. Como já discutido nas seções 2.6 e 3.1, se o estado eletrônico de interesse for bem separado dos demais, os efeitos dos acoplamentos não-adiabáticos podem ser incorporados dentro de um Hamiltoniano efetivo com massas reduzidas vibracional e rotacional dependentes das coordenadas nucleares. Bunker e Moss [19, 20] derivaram analiticamente os termos de correção para diatômicas e triatômicas. Devido ao alto grau de complexidade e custo computacional, os autores substituíram as massas dependentes das coordenadas por valores constantes que foram ajustados aos dados experimentais. Resultados acurados foram reportados para H_2 , H_2^+ e isotopólogos [10, 33, 70]. Essa ideia também se mostrou útil para o H_3^+ , onde os efeitos não-adiabáticos foram simulados com o uso da massa de Moss para o H_2^+ [36, 71, 72]. Em uma aplicação direta do formalismo de Bunker e Moss, Schwenke calculou de modo *ab initio* as energias vibracionais do sistemas H_2^+ , HD^+ [32], H_2 e H_2O [34], demonstrando a praticidade desse formalismo. Massas dependentes das coordenadas para a molécula de hidrogênio também foram calculadas por Bak *et al.* [73] e por Selg [74]. Usando uma teoria equivalente ao formalismo de Bunker e Moss, Pachucki e Komasa [30] calcularam as energias não-adiabáticas do H_2 com um grande nível de acurácia. Os autores também reportam as massas vibracional e rotacional dependentes de R . Em um trabalho recente, Komasa e colaboradores [75] complementaram o trabalho anterior com a inclusão de correções relativísticas e correções de eletrodinâmica quântica que, neste nível de acurácia, devem ser levadas em conta. Korobov reportou esses termos para o íon H_2^+ [76]. Valores acurados para os estados rovibracionais do HD foram reportados por Pachucki e Komasa [35].

Alguns métodos diferentes que não partem da ABO foram desenvolvidos. Ko-

robov [77] e Hilico *et al.* [78] resolveram o problema do H_2^+ variacionalmente como um problema Coulombiano de três corpos com um alto grau de acurácia. Bubin *et al.* [79, 80, 81] transformaram o problema variacional do H_2 em um problema de três corpos e, eliminando o movimento do centro de massa, o resolveu exatamente.

Esses e outros trabalhos demonstram o grande nível de acurácia que os cálculos *ab initio* alcançaram para sistemas diatômicos de poucos elétrons, uma acurácia próxima a experimental. No entanto, embora possíveis, os cálculos *ab initio* das correções não-adiabáticas são extremamente dispendiosos e exigem códigos computacionais muito específicos que não podem ser generalizados para uma molécula qualquer. Assim, alguns autores desenvolveram modelos mais simples, incluindo aproximações semi-empíricas. Alijah e colaboradores [11, 29] propuseram um método de cálculo das correções através do valor esperado de um operador contendo a derivada do potencial. Em uma publicação recente, Kutzelnigg [28] analisou o problema partindo de uma combinação linear de orbitais atômicos, CLOA, e derivou expressões analíticas para as massas vibracional e rotacional dependentes de R para as moléculas H_2^+ e H_2 . Aplicando esse método aos sistemas H_2^+ e D_2^+ , Jaquet e Kutzelnigg obtiveram valores acurados para as correções não-adiabáticas [1].

Partindo-se da separação de movimentos entre caroços atômicos (núcleos mais elétrons de caroço) e elétrons de valência, Mohallem, Diniz e Dutra [21] obtiveram uma expressão semi-empírica para a massa nuclear de caroço a partir dos elementos diagonais da matriz densidade de Mulliken [40]. Essa metodologia, que foi desenvolvida nesta tese de doutorado, é descrita em detalhe no capítulo 3. Neste capítulo, mostramos sua aplicação aos níveis rovibracionais dos sistemas H_2^+ , H_2 e isotopólogos.

5.2 O modelo não-adiabático

Como demonstrado por Bunker e Moss [19] (seção 3.1), um Hamiltoniano efetivo não-adiabático pode ser escrito da seguinte forma

$$H = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{vib}(R)} + \frac{J(J+1)}{2\mu_{rot}(R)R^2} + W(R), \quad (5.1)$$

onde $\mu_{vib}(R)$ e $\mu_{rot}(R)$ 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 $W_{NA}(R)$,

$$W(R) = W_0(R) + W_A(R) + W_{NA}(R). \quad (5.2)$$

As correções relativísticas também podem ser adicionadas ao termo $W_0(R)$. Mais detalhes do formalismo de Bunker e Moss, assim como de nossa própria metodologia, são encontrados no capítulo 3. Apresentamos aqui uma interessante conexão entre as duas. Em nossa metodologia, após a separação dos movimentos dos caroços atômicos e dos elétrons de valência, o Hamiltoniano molecular pode ser escrito como

$$H = -\frac{\nabla_{R,\theta,\phi}^2}{2\mu^{core}} + H_A + H_B + H_{val}. \quad (5.3)$$

Partindo-se dessa separação, como discutido no capítulo 3, chega-se a um conjunto de equações acopladas (eq. 3.36) para o movimento dos caroços em que a massa de caroço, dependente de R , aparece naturalmente no lugar da massa nuclear constante. Para estados eletrônicos isolados, longe de regiões de forte acoplamento, grande parte dos efeitos não-adiabáticos são incorporados pelo uso da massa de caroço.

A massa reduzida de caroço que aparece na equação 5.3 é apropriada para vibrações, isto é, $\mu_{vib}^{core} \equiv \mu^{core}$. Uma vez que os movimentos vibracional e rotacional possuem frequências bem separadas, quando o operador energia cinética é desmembrado nas partes vibracional e rotacional, uma massa rotacional deve ser introduzida tal que

$\mu_{rot}^{core} < \mu_{vib}^{core}$, de modo análogo ao que ocorre no formalismo de Bunker e Moss (eq. 5.1).

A questão central consiste em como separar as contribuições dos elétrons de caroço dos elétrons de valência e, conseqüentemente, definir as massas de caroço. Como discutido em detalhe na seção 3.2 [21], propomos uma solução inspirada na análise da população de Mulliken [40]. De acordo com essa teoria, os termos diagonais da matriz de Mulliken, n_{II} , correspondem às frações de elétrons presas aos seus núcleos correspondentes, enquanto os termos não diagonais são interpretados como os elétrons de valência responsáveis pela ligação química (para detalhes, ver seção 4.1.7). Assim, definimos a massa de caroço vibracional dependente de R como (de agora em diante, por simplicidade, omitiremos o subíndice core de nossa notação)

$$m_A(R) = m_A + n_{AA}(R)m_e, \quad (5.4)$$

em que m_e corresponde à massa do elétron. Note-se que, quando a molécula se dissocia, a massa de caroço tende a massa atômica do respectivo núcleo. As massas de caroço dependentes de R são usadas para calcular a massa reduzida de caroço vibracional (analogamente à massa $\mu_v(R)$ do formalismo de Bunker e Moss, eq. 5.1),

$$\frac{1}{\mu_{vib}(R)} = \frac{1}{m_A(R)} + \frac{1}{m_B(R)}. \quad (5.5)$$

Uma vez que os efeitos não-adiabáticos rotacionais são bem menores do que os vibracionais, em primeira aproximação, a massa rotacional pode ser deixada com o valor constante $\frac{1}{\mu_{rot}(R)} \approx \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$, que corresponde à massa reduzida nuclear. Essa aproximação funciona bem para baixos valores de J . No entanto, quando a molécula possui uma rotação mais intensa, ocorre uma distensão centrífuga no comprimento da ligação até que ela eventualmente seja quebrada. Assim, para grandes valores de R a massa rotacional deve se aproximar da massa atômica. Essas características sugerem, em um segundo nível de aproximação, uma parametrização da massa rotacional que a leve da massa nuclear, perto da distância de equilíbrio, até a massa atômica para grandes

valores de R . A seguinte equação,

$$m_{A;rot}(R) = m_A + a \left\{ 1 - [1 + e^{\alpha(R-R_T)}]^{-1} \right\}, \quad (5.6)$$

satisfaz esses requerimentos de forma simples. Nessa equação, a representa o número de elétrons dos fragmentos atômicos (por exemplo, $a = 1$ para o H₂ e $a = 1/2$ para o H₂⁺) enquanto α e R_T (ponto onde a função atinge metade do seu valor assintótico) são parâmetros empíricos. A massa reduzida rotacional efetiva dependente de R $\mu_{rot}(R)$ (análoga à $\mu_{rot}(R)$ da eq. 5.1) é obtida do modo usual a partir das massas rotacionais (eq. 5.6).

A separação dos movimentos dos caroços atômicos e dos elétrons de valência nos conduziu a uma massa vibracional de caroço e a uma parametrização fisicamente motivada da massa rotacional. É importante destacar que a aplicação dessa metodologia é muito menos dispendiosa do que o formalismo rigoroso de Bunker e Moss [19]. Schwenke, que aplicou esse método rigoroso nos sistemas H₂⁺, HD⁺, H₂ e H₂O teve que contornar algumas sérias dificuldades. Embora menos rigoroso, nosso formalismo possui o mesmo custo computacional da metodologia Born-Oppenheimer padrão.

5.3 Resultados e Discussão

A equação de Schrödinger eletrônica convencional foi resolvida com o software GAMESS [82, 83]. Utilizamos o método Interação de Configurações (ver seção 4.1.4) com excitações simples e duplas (método *full CI*, no nosso caso) e o conjunto base cc-pV5Z em nossos cálculos eletrônicos. As energias e populações de Mulliken *ab initio* foram geradas em um *grid* equidistante em R . Para o H₂, foi usada a faixa $0.2 a_0 \leq R \leq 12.0 a_0$ com o espaçamento $\Delta R = 0.05 a_0$. Para o H₂⁺, a faixa foi estendida para $0.2 a_0 \leq R \leq 32.0 a_0$ com o mesmo espaçamento.

As funções de onda rovibracionais foram computadas com o método *Fourier Grid Hamiltonian* (ver seção 4.3.1), implementado no código computacional FGHEVEN [84],

e as correções não-adiabáticas foram avaliadas como a diferença entre os cálculos com as massas efetivas de caroço e nucleares (ver seção 2.6). Utilizamos como padrão em nossos cálculos nossa própria curva de energia potencial Born-Oppenheimer. Em uma segunda série de cálculos, utilizamos curvas de alta precisão da literatura, de Wolniewicz [3, 55] para o H₂ e de Bishop e Wetmore [69] para o H₂⁺. As diferenças obtidas nos dois cálculos foram de apenas 0.01 cm⁻¹, mostrando que as correções não-adiabáticas obtidas pela diferença de cálculos com diferentes massas não dependem fortemente da CEP utilizada.

O problema de obter a massa efetiva vibracional foi resolvido de modo iterativo para cada estado vibracional v ,

$$m_{A,v}^{(i+1)} = m_A + \int n_{AA}(R) m_e [\chi_v^{(i)}(R)]^2 dR, \quad (5.7)$$

onde $\chi_v^{(i)}(R)$ é a função de onda vibracional computada com a massa $m_{A,v}^{(i)}$. Para detalhes deste procedimento, ver seção 2.6. O método iterativo pode ser facilmente utilizado em códigos que não trabalham com massas variáveis e parece ser a melhor escolha para aplicações em sistemas poliatômicos. Como exemplo, mostramos na tabela 5.1 as massas de caroço médias para a molécula H₂. Para o estado fundamental vibracional, vemos que 60% da nuvem eletrônica participa do movimento vibracional dos núcleos. Para os estados mais altos, a massa de caroço tende ao limite de massa atômica, com aproximadamente 100% dos elétrons participando do movimento.

5.3.1 Estados Vibracionais

Como já discutimos, longe de regiões de forte acoplamento não-adiabático, a correção não-adiabática é atribuída à participação parcial dos elétrons no movimento dos núcleos que, conseqüentemente, contribui para um aumento da massa vibracional. Em uma publicação recente, Kutzelnigg [28], partindo da combinação linear de orbitais atômicos, derivou fórmulas para as massas vibracional e rotacional dependentes da dis-

v	massa de caroço
0	0.60
1	0.61
2	0.63
3	0.64
4	0.65
5	0.67
6	0.68
7	0.70
8	0.72
9	0.75
10	0.78
11	0.81
12	0.85
13	0.90
14	0.96

Tabela 5.1: H_2 ($J=0$): Massas de caroço vibracionais médias em função do nível vibracional. A massa de caroço apresentada nesta tabela refere-se ao acréscimo de massa em relação à massa nuclear, ou seja, $(m_{vib} - m_p)/m_e$, onde m_p é a massa do próton e m_e é a massa do elétron.

tância internuclear. Em seu trabalho, a massa reduzida vibracional de uma molécula diatômica homonuclear AA é obtida, na nossa notação, como

$$\frac{1}{\mu_{vib}(R)} = \frac{1}{\mu} \left(1 + \frac{A(R)}{m_A} \right) + O(1/m_A^2), \quad (5.8)$$

onde $A(R)$ é uma função correção dependente de R cuja forma explícita, que é diferente para o H_2 e H_2^+ , é dada em [28]. A fim de comparar esse resultado com o nosso, convertamos a expressão acima para a fórmula correspondente da massa vibracional efetiva. Desprezando o termo $O(1/m_A^2)$ e sabendo que a massa reduzida de uma molécula homonuclear corresponde à metade da massa, temos

$$m_A(R) = \frac{m_A^2}{m_A + A(R)} = m_A - \frac{m_A A(R)}{m_A + A(R)}. \quad (5.9)$$

Comparando essa equação com a nossa, eq.(5.4), obtemos a seguinte expressão para o acréscimo de massa relativo à massa nuclear m_A :

$$n_{AA}(R)m_e = -\frac{m_A A(R)}{m_A + A(R)}. \quad (5.10)$$

Como o termo de correção $A(R)$ é muito menor do que a massa nuclear m_A , fazendo-se uma expansão em série de Taylor, obtemos

$$n_{AA}(R)m_e = -A(R) + O(A(R)^2/m_A). \quad (5.11)$$

As funções $n_{AA}(R)$ e $-A(R)$ são mostradas na figura 5.1 para o H_2^+ . Para grandes valores de R , elas convergem para o valor assintótico $\frac{1}{2}$, significando que metade da massa do elétron é atribuída a cada núcleo. Próximo da distância de equilíbrio, $R_{eq} = 2.0 a_0$, os dois valores são muito próximos, com aproximadamente 60 % do elétron dividido entre os dois núcleos. Até chegar ao valor assintótico, igual a massa atômica ($1/2$ para o H_2^+), a função correção de Kutzelnigg passa por um máximo, atingindo valores maiores do que a massa atômica, o que não é razoável com o modelo físico de parte dos elétrons seguindo o movimento nuclear. Diferentemente, nossa função cresce monotonamente de modo que a massa efetiva nunca excede o valor da massa atômica.

Na tabela 5.2 comparamos nossas correções não-adiabáticas aos níveis vibracionais do H_2^+ com os valores *ab initio* exatos. Por tomar as correções não-adiabáticas referentes à tradicional aproximação adiabática, adotamos os dados de Wolniewicz e Poll [2] como referência de valores exatos. Moss [10], em contraste, apresenta suas correções referentes a uma aproximação adiabática particionada [85, 86]. Nesta aproximação, a escolha do Hamiltoniano eletrônico (ver capítulo 2) é feita de modo que a correção adiabática seja nula no limite de dissociação. Como a tradicional correção adiabática não é nula nesse limite, existe uma pequena diferença da ordem de $(m_e/m_p)^2$ entre as duas correções não-adiabáticas.

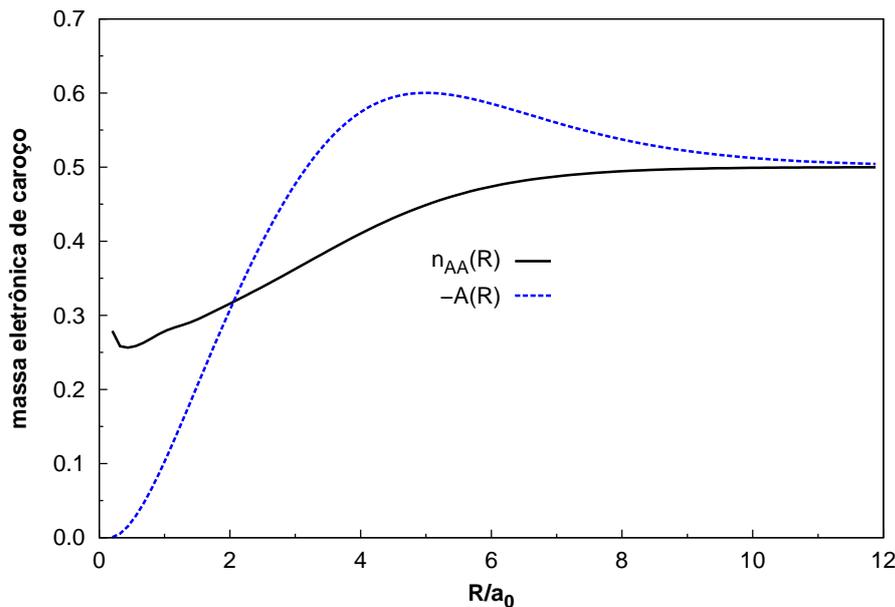


Figura 5.1: H_2^+ : fração da massa eletrônica de caroço em função de R de acordo nosso modelo $[n_{AA}(R)]$ e de acordo com o modelo da ref. [1] $[-A(R)]$.

A tabela 5.2 também mostra a comparação de nossos resultados com os de outros modelos não-adiabáticos: modelo de Jaquet e Kutzelnigg [1] (JK), uso da massa otimizada de Moss [10] (MM), uso da massa atômica (AM) e modelo empírico de Alijah, Andrae e Hinze [11] (AH). Como os desvios médios dos diferentes modelos mostram, nosso modelo de massa de caroço (CM) fornece resultados mais acurados do que o modelo AM e possui um desempenho próximo aos modelos MM, AH e JK. Neste ponto, é importante destacar duas importantes vantagens de nosso modelo: (a) Ao contrário dos modelos MM e AH, nosso modelo CM não possui nenhuma constante empírica, ou seja, nenhuma constante que é ajustada para reproduzir melhor os dados exatos ou experimentais. (b) Ao contrário dos modelos JK e AH, nosso modelo pode ser facilmente aplicado à sistemas maiores, incluindo moléculas poliatômicas.

O modelo CM possui outra característica importante. Embora não apresente um acordo quantitativo perfeito, ele é capaz de descrever corretamente a correlação elétron-núcleo durante o movimento nuclear. Nossa curva possui o mesmo comportamento da curva exata, com os mínimos das duas curvas muito próximos (ver gráfico da esquerda

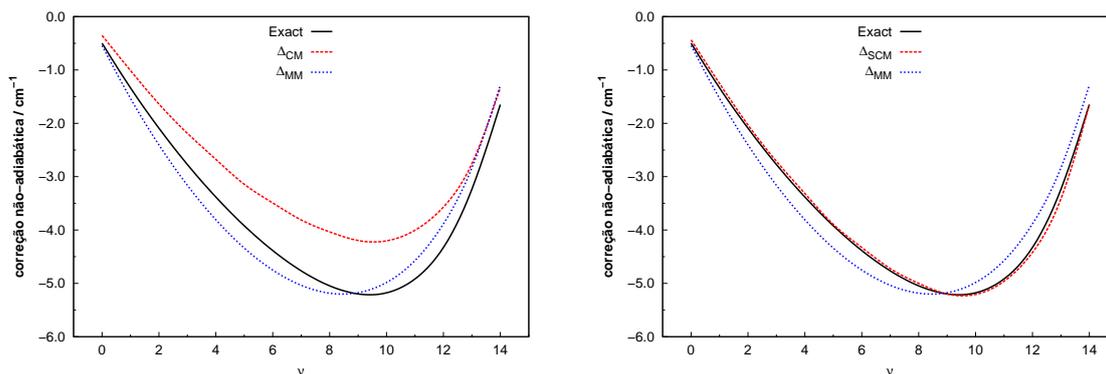


Figura 5.2: Um exemplo do procedimento de *scaling*. À esquerda - os modelos CM e MM são comparados aos valores exatos. À direita - após um *scaling*, nosso modelo (SCM) se ajusta à curva que interpola os valores exatos.

na figura 5.2). Desta forma, os termos diagonais da população de Mulliken (utilizados na definição da massa de caroço) parecem captar corretamente a correlação em função de R , mas talvez seja preciso o uso de outras análises populacionais mais robustas para se atingir um melhor acordo quantitativo.

Com este comportamento, quando multiplicamos a nossa curva por um fator constante, procedimento que chamaremos de *scaling*, ela se ajusta à curva que interpola os resultados exatos. Na figura 5.2, mostramos um exemplo deste procedimento para a molécula H_2 . Enquanto o gráfico da esquerda mostra o modelo sem *scaling* (CM), o gráfico da direita apresenta a mesma curva após um *scaling*. Neste modelo, que chamaremos de SCM (do inglês *scaling core mass*), o fator de *scaling* é otimizado para minimizar o desvio quadrático médio. A curva MM é mostrada na mesma figura como um exemplo de modelo não-adequado ao mesmo procedimento. Embora o fator de *scaling* seja um parâmetro empírico, é importante lembrar que outros modelos também fazem uso de constantes empíricas, como os modelos MM e AH. Pensando em uma molécula poliatômica qualquer, o fator de *scaling* poderia ser obtido de algumas transições rovibracionais conhecidas para ser usado na previsão acurada de novas transições ainda não determinadas experimentalmente.

Voltando a discussão do íon H_2^+ , quando multiplicamos nossos dados pelo fator $f = 1.082$ (SCM), o desvio médio quadrático se reduz consideravelmente, fazendo

a qualidade de nossos dados superior à de Jaquet and Kutzelnigg. Como mostra a figura 5.3, o modelo SCM fica aproximadamente sobre o topo da curva que interpola os resultados exatos. O estado vibracional mais alto ($v = 19$) foi excluído. Esse estado é localizado a apenas 0.741 cm^{-1} abaixo da dissociação e iria exigir uma faixa de coordenadas no *grid* até $80 a_0$ [87] para um cálculo confiável, enquanto sua correção não-adiabática é extremamente pequena.

Tabela 5.2: H_2^+ ($J = 0$): Correções não-adiabáticas aos níveis vibracionais. Os dados exatos são reportados por Wolniewicz e Poll [2]. As outras colunas mostram os desvios em relação aos dados exatos, $\Delta_X = X - \text{exato}$, onde $X = AM$ denota a massa atômica (aqui significa a massa do próton mais metade da massa do elétron), MM denota a massa de Moss, isto é, a massa vibracional otimizada ($\mu_{vib} = 918.2833554 m_e$) [10], AH Alijah *et al.* [11], usando sua fórmula empírica, JK a aproximação FH de Jaquet and Kutzelnigg [1]. Os valores JK foram calculados da tabela 1 da ref. [1] como a diferença entre as colunas FH e AD. Finalmente, Δ_{CM} compara nosso presente resultado usando a massa efetiva de caroço, enquanto Δ_{SCM} são nossos resultados com *scaling* (com um fator $f = 1.082$, veja tabela 5.6). Para cada um dos métodos aproximados, o desvio quadrático médio é reportado na última linha. Todos os dados estão em cm^{-1} .

v	<i>exato</i>	Δ_{AM}	Δ_{MM}	Δ_{AH}	Δ_{JK}	Δ_{CM}	Δ_{SCM}
0	-0.132	-0.022	0.004	0.001	0.035	0.034	0.026
1	-0.333	-0.103	-0.028	-0.036	0.050	0.050	0.027
2	-0.516	-0.167	-0.049	-0.062	0.057	0.063	0.026
3	-0.682	-0.216	-0.062	-0.079	0.058	0.073	0.023
4	-0.831	-0.251	-0.065	-0.085	0.056	0.081	0.020
5	-0.964	-0.273	-0.060	-0.083	0.052	0.087	0.016
6	-1.079	-0.283	-0.049	-0.073	0.048	0.092	0.011
7	-1.176	-0.282	-0.031	-0.056	0.044	0.095	0.006
8	-1.254	-0.272	-0.009	-0.033	0.042	0.096	0.001
9	-1.310	-0.253	0.017	-0.006	0.042	0.095	-0.004
10	-1.342	-0.227	0.043	0.024	0.044	0.092	-0.010
11	-1.346	-0.197	0.069	0.053	0.048	0.087	-0.017
12	-1.318	-0.162	0.092	0.081	0.053	0.079	-0.022
13	-1.254	-0.122	0.115	0.104	0.059	0.072	-0.025
14	-1.146	-0.075	0.135	0.119	0.062	0.068	-0.020
15	-0.988	-0.022	0.152	0.123	0.062	0.070	-0.006
16	-0.773	0.031	0.159	0.113	0.058	0.078	0.021
17	-0.495	0.081	0.152	0.080	0.047	0.095	0.062
18	-0.188	0.111	0.125	-0.055	0.040	0.111	0.105
<i>rms</i>		0.189	0.090	0.075	0.051	0.082	0.033

Jaquet e Kutzelnigg [1] apresentaram seus resultados em dois diferentes níveis: Primeiro, dentro de uma CLOA com expoente orbital constante e, segundo, com um

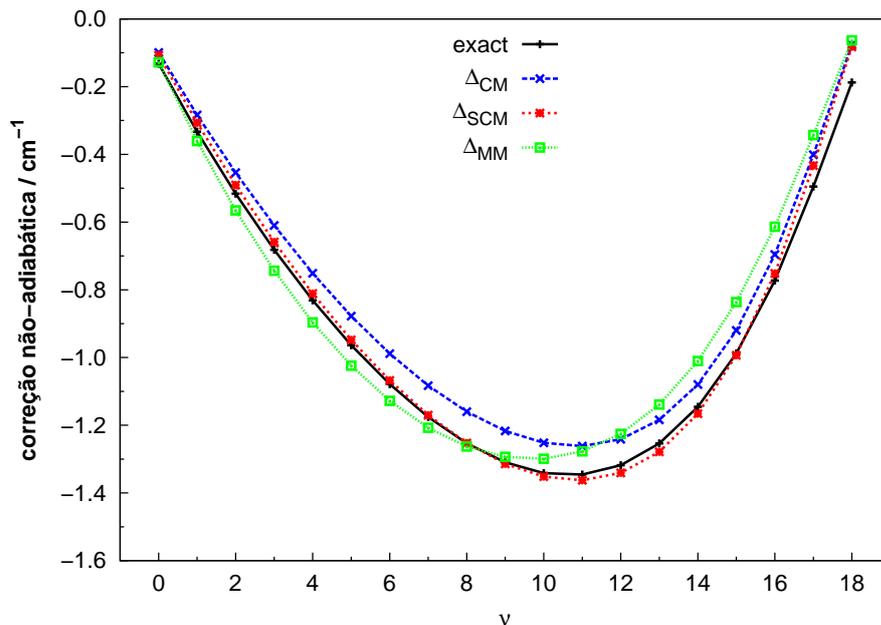


Figura 5.3: H_2^+ ($J = 0$): Correções não-adiabáticas aos estados vibracionais. Comparação dos modelos CM, SCM e MM ($\mu_{vib} = 918.2833554 m_e$) com os valores exatos de Wolniewicz and Poll [2].

expoente orbital otimizado para cada distância internuclear R , isto é, a aproximação de Finkelstein-Horowitz (FH) [88]. A última aproximação melhora os resultados por uma ordem de grandeza, mas é mais difícil de implementar. Com a mesma precisão, nosso método não requer nenhum esforço extra quando comparado ao cálculo *ab initio* adiabático padrão.

A figura 5.4 mostra a comparação de nossos modelos (CM e SCM) com os dados exatos de Wolniewicz [3] para a molécula H_2 . Na mesma figura, também é apresentada a curva obtida com a massa constante otimizada por Bunker and Moss [33] (MM), $\mu = 918.5389244 m_e$. Na tabela 5.3, também comparamos nossos resultados com aqueles obtidos por Alijah, Andrae e Hinze [11, 29] (AH) e por Schwenke [34] (S), que calculou as correções não-adiabáticas usando o formalismo *ab initio* de Bunker e Moss (seção 3.1) [19]. Em seu cálculo de estrutura eletrônica, Schwenke utilizou o nível CI com excitações simples (seção 4.1.4) com o conjunto base aug-cc-pVTZ. Mais recentemente, Pachucki e Komasa [30] investigaram o mesmo problema por meio de uma teoria perturbativa equivalente a teoria de Bunker e Moss, obtendo resultados em ex-

celente acordo com os dados exatos de Wolniewicz. Diferentemente de Schwenke, que utilizou um cálculo tradicional de estrutura eletrônica, Pachucki e Komasa utilizaram uma base com mais de 600 ECG (ver seção 4.1.6.2). Pelo alto valor do rms do modelo S, parece que os formalismos não-adiabáticos rigorosos precisam de um alto nível de cálculo de estrutura eletrônica para gerar bons resultados.

Da tabela 5.3, vemos que o modelo CM possui um rms da mesma ordem dos demais modelos. Embora apresente desvios maiores do que os modelos MM e AH, nosso modelo possui um desempenho um pouco melhor do que S. Ainda vale a pena notar que, ao contrário dos modelos AH e MM, os modelos CM e S não possuem parâmetros empíricos de ajuste. Após um *scaling* em suas correções, modelo SS, o valor do rms de Schwenke é reduzido de 0.837 para 0.449 cm^{-1} . Após um *scaling* em nossas correções ($f = 1.239$), o modelo SCM apresenta um excelente acordo com os valores exatos (ver fig. 5.4), com um rms igual a 0.071 cm^{-1} . Enquanto nosso modelo utiliza métodos e bases tradicionais de estrutura eletrônica (sem correlação explícita), os resultados de Schwenke mostram que o formalismo *ab initio* de Bunker e Moss não gera bons resultados quando utilizado com estes mesmos métodos. Como mostra a última linha da tabela, nossos resultados SCM superam em uma ordem de grandezas os demais métodos comparados. Até o presente momento, não há dados reportados baseados na aproximação de Kutzelnigg, embora o autor reporte na referência [28] um gráfico da correção para a massa vibracional.

A assimetria de massa nas moléculas como HD^+ e HD dá origem a termos não-adiabáticos adicionais [89] que acoplam estados de simetria *gerade* com estados de simetria *ungerade*. Esses termos aumentam a dificuldade de aplicação dos métodos baseados em Hamiltonianos efetivos. Até onde sabemos o formalismo de Kutzelnigg ainda não foi aplicado a esses sistemas. Utilizando o formalismo de Bunker and Moss [19], Schwenke [32] reportou erros para o HD^+ maiores por uma ordem de grandeza quando comparados aos erros para o H_2^+ . Ao contrário dos outros métodos, nosso modelo não apresenta qualquer dificuldade particular devido à assimetria de massa.

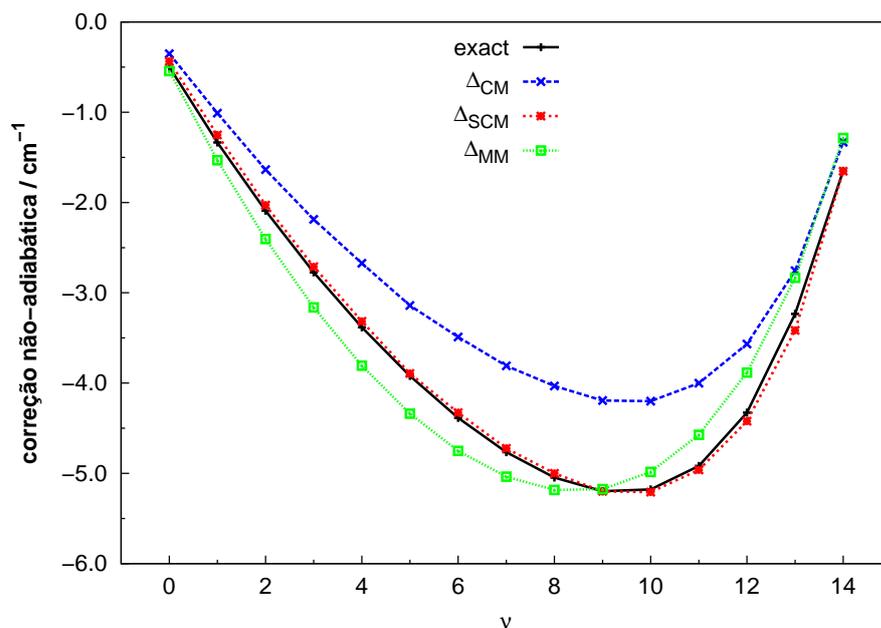


Figura 5.4: H_2 ($J = 0$): Correções não-adiabáticas aos estados vibracionais. Comparação dos modelos CM, SCM e MM ($\mu_{vib} = 918.5389244 m_e$) com os dados exatos de Wolniewicz [3].

Na tabela 5.4 e na figura 5.5, comparamos nossos dados com os valores exatos de Wolniewicz e Poll [2], com os valores obtidos com a massa atômica (AM), com a massa de Moss (MM) ($\mu = 1224.12921067 m_e$) e com os resultados de Alijah *et al.* (AH) [11]. Para grandes valores de R , o acoplamento entre os estados eletrônicos mais baixos g e u se torna apreciável. Para os estados vibracionais mais altos que acessam esta região ($v = 20, 21$), a aproximação adiabática e os formalismos não-adiabáticos *ab initio* do tipo Hamiltoniano efetivo falham completamente. Como Wolniewicz e Poll [2] consideram este acoplamento em sua referência de cálculo adiabático, a discrepância mostrada na tabela para estes estados não é absurda. Desconsiderando esses dois níveis, a acurácia de nossos dados é a mesma obtida para o H_2^+ . O fraquíssimo estado ligado $v = 22$, localizado a apenas 0.43 cm^{-1} abaixo da dissociação, foi omitido, assim como fizemos para o estado $v = 19$ do H_2^+ . A análise dos resultados para o HD^+ é semelhante à discussão feita para o H_2^+ . Até onde sabemos, a aproximação de Kutzelnigg [28] não foi reportada para esta espécie isotópica.

Também obtivemos ótimos resultados para a molécula HD. Esses resultados são

Tabela 5.3: H_2 ($J = 0$): valores exatos das correções não-adiabáticas [3] e desvios dos diferentes modelos: massa atômica (AM), massa de Moss (MM), Alijah e Hinze (AH), Schwenke (S), Schwenke com *scaling* (SS), Massa de caroço (CM) e Massa de caroço com *scaling* (SCM) Os respectivos desvios médios quadráticos são mostrados na última linha. A massa vibracional de Moss é $\mu_{vib} = 918.5389244 m_e$. Mesma notação da tabela 5.2.

v	$exato$	Δ_{AM}	Δ_{MM}	Δ_{AH}	Δ_S	Δ_{SS}	Δ_{CM}	Δ_{SCM}
0	-0.499	-0.089	-0.045	-0.034	0.059	-0.003	0.146	0.062
1	-1.335	-0.321	-0.197	-0.168	0.155	-0.010	0.325	0.083
2	-2.091	-0.507	-0.313	-0.267	0.251	-0.006	0.454	0.063
3	-2.773	-0.645	-0.389	-0.329	0.363	0.025	0.585	0.062
4	-3.382	-0.733	-0.425	-0.352	0.482	0.076	0.707	0.067
5	-3.921	-0.768	-0.417	-0.334	0.611	0.147	0.779	0.027
6	-4.385	-0.750	-0.366	-0.274	0.745	0.235	0.893	0.057
7	-4.765	-0.678	-0.271	-0.174	0.895	0.354	0.955	0.043
8	-5.046	-0.557	-0.138	-0.038	1.046	0.486	1.012	0.046
9	-5.198	-0.395	0.023	0.122	1.178	0.615	1.003	-0.001
10	-5.177	-0.210	0.193	0.286	1.277	0.731	0.975	-0.030
11	-4.918	-0.025	0.345	0.426	1.308	0.802	0.914	-0.044
12	-4.327	0.129	0.443	0.502	1.217	0.782	0.758	-0.096
13	-3.234	0.172	0.401	0.417	0.894	0.567	0.478	-0.181
14	-1.648	0.259	0.363	0.289	0.468	0.303	0.315	-0.005
<i>rms</i>		0.487	0.318	0.299	0.837	0.449	0.740	0.071

mostrados na tabela 5.5 e na figura 5.6, onde são comparados com outros modelos e com os valores exatos de Wolniewicz [3]. O desempenho de nossos métodos (CM e SCM) é semelhante ao caso do H_2 . A aproximação de Kutzelnigg também não foi aplicada ao HD.

5.3.2 Estados Rovibracionais $J > 0$

Para ilustrar a validade de nosso modelo SCM também para estados rotacionalmente excitados, calculamos as correções não-adiabáticas para $J = 5$ e $J = 10$ para nossas quatro moléculas, H_2 , H_2^+ e seus isotopólogos. Como o modelo SCM supera os outros modelos para $J = 0$, é suficiente mostrar que os *rms* dos desvios referentes aos altos valores de J são comparáveis àquele obtido para $J = 0$. Para ilustração nos gráficos, mantemos a comparação com o modelo da massa de Moss que, além de ser um procedimento tradicional, representa o melhor resultado que se pode obter com massas

Tabela 5.4: HD^+ ($J = 0$): valores exatos das correções não-adiabáticas [2] e desvios de diferentes modelos. A massa vibracional de Moss é $\mu_{vib} = 1224.1292096 m_e$. Todos os dados estão em cm^{-1} .

v	$exact$	Δ_{AM}	Δ_{MM}	Δ_{AH}	Δ_{CM}	Δ_{SCM}
0	-0.086	-0.026	-0.007	-0.002	0.014	0.015
1	-0.219	-0.099	-0.044	-0.030	0.013	0.015
2	-0.342	-0.161	-0.074	-0.051	0.011	0.015
3	-0.456	-0.212	-0.097	-0.065	0.008	0.013
4	-0.560	-0.252	-0.113	-0.074	0.005	0.011
5	-0.655	-0.283	-0.122	-0.077	0.001	0.009
6	-0.741	-0.305	-0.125	-0.075	-0.002	0.007
7	-0.816	-0.318	-0.123	-0.068	-0.006	0.004
8	-0.882	-0.324	-0.116	-0.057	-0.009	0.002
9	-0.937	-0.321	-0.105	-0.042	-0.012	-0.001
10	-0.980	-0.312	-0.090	-0.024	-0.015	-0.003
11	-1.010	-0.298	-0.073	-0.004	-0.018	-0.006
12	-1.026	-0.278	-0.054	0.017	-0.021	-0.008
13	-1.024	-0.254	-0.034	0.038	-0.024	-0.011
14	-1.005	-0.225	-0.014	0.057	-0.026	-0.014
15	-0.963	-0.191	0.007	0.074	-0.027	-0.015
16	-0.897	-0.151	0.029	0.086	-0.023	-0.012
17	-0.803	-0.105	0.052	0.092	-0.014	-0.004
18	-0.677	-0.054	0.071	0.090	0.002	0.010
19	-0.515	-0.003	0.086	0.078	0.024	0.030
20	-0.314	0.045	0.091	0.042	0.051	0.055
21	-0.066	0.024	0.031	0.031	0.024	0.024
<i>rms</i>		0.222	0.081	0.060	0.019	0.017

vibracional e rotacional constantes.

Dentro do modelo MM, utilizamos as massas reduzidas vibracional e rotacional otimizadas por Moss [10] para H_2^+ ($\mu_{vib} = 918.2833554 m_e$, $\mu_{rot} = 918.1621333 m_e$) e por Bunker *et al.* [33] para o H_2 ($\mu_{vib} = 918.5389244 m_e$, $\mu_{rot} = 918.0762753 m_e$). As massas reduzidas do HD^+ foram calculadas a partir das massas reduzidas do H_2^+ and D_2^+ , assumindo os valores $\mu_{vib} = 1224.1292106 m_e$ e $\mu_{rot} = 1223.9754653 m_e$. Da mesma forma, as massas reduzidas do HD foram calculadas a partir das massas reduzidas do H_2 e D_2 reportadas por Bunker *et al.* [33], assumindo os valores $\mu_{vib} = 1224.4126851 m_e$ e $\mu_{rot} = 1223.8988128 m_e$. Note que Bunker *et al.* mantiveram a massa reduzida rotacional para o H_2 e D_2 igual à massa reduzida nuclear.

Em nosso método, nós também utilizamos diferentes massas reduzidas de caroço para a vibração e rotação. Inicialmente, foi calculada uma massa reduzida vibracional

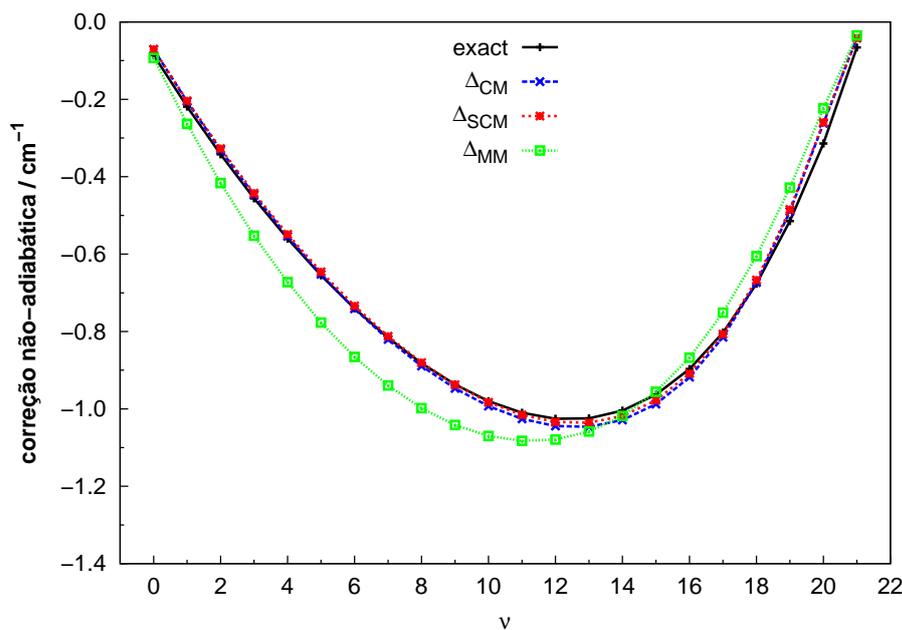


Figura 5.5: HD^+ ($J = 0$): Correções não-adiabáticas aos estados vibracionais. Comparação dos modelos CM, SCM e MM ($\mu_{vib} = 1224.1292096 m_e$) com os dados exatos de Wolniewicz and Poll [2].

de caroço via Eq. (5.7) para cada estado vibracional, enquanto a massa reduzida rotacional de caroço foi mantida constante e igual a massa reduzida nuclear (modelo CM). Manteremos a mesma nomenclatura da discussão anterior ($J = 0$), onde SCM representa o modelo CM após o procedimento de *scaling*. Ainda neste estágio, como mostra os *rms* da tabela 5.6, o modelo SCM supera outros modelos discutidos no texto. No entanto, observamos uma leve dependência do fator de *scaling* sobre o número quântico rotacional J (termo entre parênteses da mesma tabela). Além disso, a acurácia dos resultados SCM piora com o aumento de J . Jaquet and Kutzelnigg, em seus estudos sobre o H_2^+ [1], também obtiveram uma perda de acurácia com o aumento de J , que eles atribuíram a uma má descrição da massa rotacional. Analisando nossos dados, chegamos à mesma conclusão. A massa reduzida rotacional de caroço deveria ser próxima à massa reduzida nuclear perto do equilíbrio e tender a massa reduzida atômica média dos fragmentos na dissociação. Pensando nessas características, aprimoramos nosso modelo utilizando uma simples função (eq. 5.6) para a massa rotacional de caroço que satisfaz esse requerimento. Chamaremos esse modelo de CRM, em referência ao

Tabela 5.5: HD ($J = 0$): valores exatos das correções não-adiabáticas [3] e desvios de diferentes modelos. A massa vibracional de Moss é $\mu_{vib} = 1224.4126851 m_e$. Todos os dados estão em cm^{-1} .

v	<i>exact</i>	Δ_{AM}	Δ_{MM}	Δ_{AH}	Δ_{CM}	Δ_{SCM}
0	-0.371	-0.054	-0.022	0.020	0.116	0.052
1	-1.001	-0.208	-0.117	0.112	0.263	0.078
2	-1.574	-0.339	-0.195	0.185	0.386	0.090
3	-2.098	-0.442	-0.251	0.237	0.494	0.093
4	-2.574	-0.517	-0.284	0.268	0.587	0.090
5	-3.002	-0.563	-0.294	0.276	0.665	0.081
6	-3.382	-0.580	-0.281	0.261	0.732	0.069
7	-3.711	-0.566	-0.244	0.221	0.786	0.055
8	-3.986	-0.522	-0.182	0.159	0.830	0.041
9	-4.196	-0.450	-0.100	0.076	0.858	0.024
10	-4.330	-0.353	0.000	-0.023	0.871	0.007
11	-4.365	-0.240	0.108	-0.131	0.859	-0.017
12	-4.278	-0.115	0.217	-0.235	0.820	-0.045
13	-4.023	0.002	0.305	-0.318	0.738	-0.084
14	-3.551	0.098	0.358	-0.361	0.610	-0.126
15	-2.796	0.159	0.358	-0.341	0.442	-0.147
16	-1.683	0.189	0.301	-0.241	0.275	-0.077
17	-0.224	0.023	0.038	-0.024	0.024	-0.026
<i>rms</i>		0.360	0.231	0.221	0.632	0.076

uso dessa massa rotacional em conjunto com a massa vibracional de caroço. Após um *scaling*, este modelo passa a ser chamado de SCRM.

A forma funcional da massa rotacional foi inspirada no gráfico da massa rotacional totalmente *ab initio* de Pachucki and Komasa [30]. Os dois parâmetros da função, o parâmetro de suavidade, α , e o ponto de retorno, R_T , foram escolhidos como $\alpha = 1.5 a_0^{-1}$ and $R_T = 3.0 a_0$ para o H₂. Com essa simples aproximação para massa rotacional de caroço, nossos resultados melhoram significativamente. Como exemplo, mostramos na tabela 5.7 e na figura 5.7 os novos resultados para a molécula de hidrogênio no nível rotacional $J = 10$. O valor do *rms* é reduzido dramaticamente por uma ordem de grandeza, indo de $rms = 0.176 \text{ cm}^{-1}$ (SCM) para $rms = 0.054 \text{ cm}^{-1}$ (SCRM). Com isso, os dados $J = 10$ possuem agora a mesma acurácia dos dados $J = 0$ e, além disso, possuem o mesmo fator de *scaling*. O mesmo procedimento pode ser aplicado ao H₂⁺ após uma adaptação simples dos parâmetros R_T and α . Desde que a distância de equilíbrio para o H₂⁺ é $R_{eq}(H_2^+) = 2.0 a_0$ enquanto esse valor para o H₂

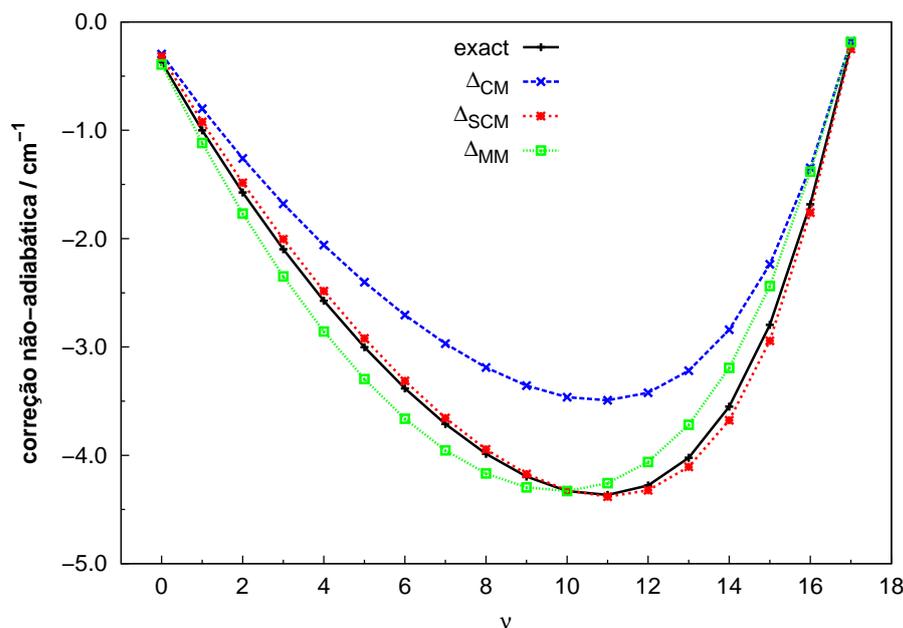


Figura 5.6: HD ($J = 0$): Correções não-adiabáticas aos estados vibracionais. Comparação dos modelos CM, SCM e MM ($\mu_{vib} = 1224.4126851 m_e$) com os valores exatos de Wolniewicz [3].

é bem menor, $R_{eq}(H_2) = 1.4 a_0$, é esperada uma mudança corresponde no ponto de retorno, R_T , enquanto a variação da massa rotacional com a distância deveria ser mais suave. A simples transformação $R_T(H_2^+) = R_T(H_2)R_{eq}(H_2^+)/R_{eq}(H_2) = 4.286 a_0$ e $\alpha(H_2^+) = \alpha(H_2)/[R_{eq}(H_2^+)/R_{eq}(H_2)] = 1.050 a_0^{-1}$ para as duas moléculas dá resultados satisfatórios.

Comparáveis acurácias foram obtidas para os estados rovibracionais das espécies deuteradas HD e HD^+ . A proximidade entre os fatores de *scaling* de todos os isotopólogos sugere um ajuste simultâneo do fator de *scaling* para cada espécie sem perda significativa de acurácia. A tabela 5.6 mostra um resumo desses resultados. Detalhes desses cálculos são mostrados como material suplementar na seção 5.5: As tabelas 5.8 - 5.14 mostram as correções não-adiabáticas para as quatro moléculas nos níveis rotacionais $J = 5$ e $J = 10$, enquanto as figuras 5.8 - 5.10 mostram os gráficos para $J = 10$.

As massas efetivas vibracional e rotacional de caroço descrevem acuradamente as correções não-adiabáticas aos níveis rovibracionais de energia. Em nossos cálculos,

Tabela 5.6: Desvio quadrático médio, em cm⁻¹, de seis modelos: Massa de caroço (CM), Massa de caroço com *scaling* (SCM), Massa de caroço vibracional e rotacional (CRM), Massa de caroço vibracional e rotacional com *scaling* (SCRM), Massa de caroço vibracional e rotacional com o fator de *scaling* de $J = 0$ [SCRM($J = 0$)], Massa de caroço vibracional e rotacional com fator de *scaling* único (SCRMu), Em cada caso, o fator de *scaling* é dado entre parênteses.

molécula	J	CM	SCM	CRM	SCRM	SCRM($J = 0$)	SCRMu
H ₂	0	0.740	0.071 (1.24)	0.740	0.071 (1.24)	0.071 (1.24)	0.071 (1.24)
	5	0.833	0.090 (1.28)	0.743	0.063 (1.24)	0.063 (1.24)	0.063 (1.24)
	10	1.055	0.176 (1.39)	0.720	0.054 (1.24)	0.054 (1.24)	0.054 (1.24)
HD	0	0.632	0.076 (1.25)	0.632	0.076 (1.25)	0.076 (1.25)	0.080 (1.24)
	5	0.721	0.109 (1.29)	0.665	0.093 (1.26)	0.096 (1.25)	0.105 (1.24)
	10	0.946	0.213 (1.39)	0.734	0.138 (1.28)	0.159 (1.25)	0.174 (1.24)
H ₂ ⁺	0	0.082	0.033 (1.08)	0.082	0.033 (1.08)	0.033 (1.08)	0.033 (1.08)
	5	0.110	0.038 (1.12)	0.089	0.032 (1.09)	0.034 (1.08)	0.034 (1.08)
	10	0.191	0.065 (1.21)	0.108	0.038 (1.11)	0.047 (1.08)	0.047 (1.08)
HD ⁺	0	0.019	0.017 (0.99)	0.019	0.017 (0.99)	0.017 (0.99)	0.072 (1.08)
	5	0.030	0.026 (1.02)	0.022	0.022 (1.00)	0.025 (0.99)	0.062 (1.08)
	10	0.116	0.064 (1.14)	0.068	0.047 (1.06)	0.075 (0.99)	0.049 (1.08)

usamos curvas de energia potencial obtidas com métodos padrões que são facilmente disponíveis em qualquer pacote computacional de química quântica *ab initio*. Como fato conhecido, as correções não-adiabáticas, quando calculadas pela diferença entre cálculos com diferentes massas, são largamente independentes da qualidade da curva de energia potencial. Para computar não apenas as correções, mas também as energias absolutas dos estados rovibracionais com a mesma acurácia, nossas massas devem ser usadas com potenciais sofisticados de alta precisão, obtidos com códigos computacionais especializados, que devem incluir também as correções relativísticas.

Tabela 5.7: H_2 ($J = 10$): correções não-adiabáticas exatas [3] e desvios de diferentes modelos. As massas de Moss utilizadas são $\mu_{vib} = 918.5389244 m_e$ e $\mu_{rot} = 918.0762753 m_e$. Os dados estão em cm^{-1} .

v	$exact$	Δ_{MM}	Δ_{CM}	Δ_{SCM}	Δ_{CRM}	Δ_{SCRM}
0	-0.863	0.359	0.530	0.403	0.205	0.049
1	-1.648	0.231	0.692	0.330	0.353	0.045
2	-2.359	0.142	0.832	0.253	0.504	0.063
3	-2.998	0.096	0.953	0.178	0.617	0.050
4	-3.566	0.094	1.060	0.111	0.730	0.055
5	-4.060	0.137	1.154	0.052	0.795	0.019
6	-4.469	0.224	1.233	0.007	0.870	0.013
7	-4.775	0.348	1.294	-0.026	0.935	0.022
8	-4.944	0.497	1.324	-0.049	0.959	0.010
9	-4.924	0.649	1.304	-0.067	0.938	-0.011
10	-4.631	0.768	1.212	-0.084	0.852	-0.047
11	-3.931	0.807	1.016	-0.089	0.670	-0.106
12	-2.551	0.713	0.716	0.020	0.415	-0.093
<i>rms</i>		0.466	1.055	0.176	0.720	0.054

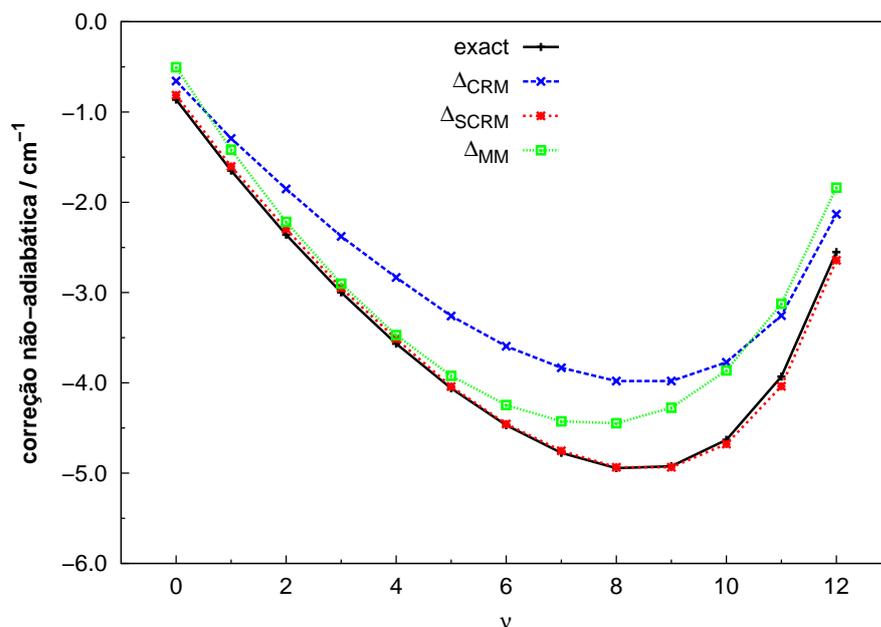


Figura 5.7: H_2 ($J = 10$): Correções não-adiabáticas. Comparação dos modelos CRM, SCRM e MM com os valores exatos [3].

Com vistas a futuras aplicações em sistemas poliatômicos, chamamos a atenção para a vantagem de nosso método em relação ao método de Jaquet e Kutzelnigg [1, 28]. Esses autores obtêm fórmulas de correção diretamente das massas reduzidas vibracional e rotacional. Como a forma precisa das massas reduzidas de uma molécula poliatô-

mica geral depende da escolha particular das coordenadas internas do sistema, suas funções de correções necessitariam ser rederivadas. Em nossa aproximação, ao invés de corrigir diretamente a massa reduzida, corrigimos diretamente as massas nucleares, o que torna a extensão para outros sistemas direta. Para uma molécula poliatômica, nós simplesmente escolhemos como coordenadas internas os $3N - 6$ comprimentos das ligações e parametrizamos cada uma delas com as fórmulas sugeridas aqui. As massas reduzidas, que são obtidas por meio das transformações padrões, se tornam automaticamente dependentes das coordenadas nucleares. O procedimento de mediar as massas de caroço nas funções nucleares possibilita a aplicação do método em códigos computacionais incapazes de trabalhar com massas nucleares variáveis. O procedimento de *scaling* nas correções não-adiabáticas pode ser feito facilmente, podendo-se usar um simples estado rovibracional para determinar o fator. Mesmo sem o fator de *scaling*, esperamos melhores resultados do que os obtidos com massas vibracional e rotacional constantes.

5.4 Conclusões

Métodos *ab initio* sofisticados foram desenvolvidos por outros pesquisadores para o cálculo das correções não-adiabáticas aos níveis rovibracionais de moléculas diatômicas simples, como H_2^+ , H_2 e seus isotopólogos. Apesar destes métodos representarem um triunfo da teoria *ab initio*, eles são extremamente especializados para os sistemas estudados, tornando difícil suas generalizações para moléculas triatômicas ou poliatômicas. Nosso método é conceitualmente simples, fácil de implementar e não acrescenta nenhum custo computacional extra em relação ao cálculo adiabático padrão, podendo ser facilmente transferido para moléculas triatômicas ou poliatômicas, como os importantes sistemas H_3^+ e isotopólogos, clusters de hidrogênio como $H_3^+ \cdots (H_2)_n$, $H_2^+ \cdots (H_2)_n$ e clusters de água. Com os ótimos resultados obtidos para as diatômicas, também esperamos um bom desempenho para as poliatômicas. Apresentamos no capítulo 6 os resultados para o íon H_3^+ .

5.5 Material Suplementar

Mostramos nas tabelas seguintes os resultados para $J = 5$ e $J = 10$, enquanto as figuras mostram os resultados para $J = 10$. Uma vez que a tabela e o gráfico para H_2 ($J = 10$) já aparecem na seção 5.3.2, eles não são repetidos aqui.

Tabela 5.8: H_2^+ ($J = 5$): Correções não-adiabáticas exatas [2] e desvios de diferentes modelos. Valores em cm^{-1} .

v	<i>exact</i>	Δ_{MM}	Δ_{CM}	Δ_{SCM}	Δ_{CRM}	Δ_{SCRM}
0	-0.167	-0.037	0.070	0.059	0.049	0.039
1	-0.365	-0.063	0.086	0.053	0.064	0.037
2	-0.544	-0.080	0.098	0.046	0.077	0.035
3	-0.707	-0.087	0.108	0.038	0.087	0.031
4	-0.853	-0.085	0.116	0.029	0.093	0.025
5	-0.982	-0.076	0.122	0.021	0.099	0.019
6	-1.094	-0.060	0.126	0.012	0.102	0.013
7	-1.187	-0.039	0.128	0.004	0.104	0.006
8	-1.260	-0.013	0.128	-0.004	0.104	-0.000
9	-1.308	0.012	0.124	-0.015	0.099	-0.010
10	-1.336	0.044	0.122	-0.020	0.097	-0.014
11	-1.332	0.071	0.115	-0.027	0.090	-0.021
12	-1.294	0.096	0.106	-0.033	0.082	-0.027
13	-1.217	0.120	0.099	-0.032	0.075	-0.028
14	-1.093	0.141	0.094	-0.023	0.072	-0.020
15	-0.914	0.157	0.095	-0.001	0.075	-0.001
16	-0.671	0.162	0.104	0.037	0.087	0.034
17	-0.353	0.155	0.126	0.100	0.115	0.094
<i>rms</i>		0.095	0.110	0.038	0.089	0.032

Tabela 5.9: H_2^+ ($J = 5$): correções não-adiabáticas exatas [3] e desvios de diferentes modelos. Valores em cm^{-1} .

v	$exact$	Δ_{MM}	Δ_{CM}	Δ_{SCM}	Δ_{CRM}	Δ_{SCRM}
0	-0.599	0.066	0.251	0.155	0.144	0.035
1	-1.420	-0.080	0.422	0.145	0.318	0.054
2	-2.163	-0.189	0.567	0.125	0.463	0.057
3	-2.833	-0.258	0.691	0.098	0.597	0.062
4	-3.431	-0.285	0.798	0.069	0.712	0.062
5	-3.957	-0.268	0.891	0.042	0.798	0.043
6	-4.407	-0.206	0.970	0.019	0.862	0.015
7	-4.769	-0.102	1.036	0.002	0.935	0.019
8	-5.024	0.038	1.081	-0.011	0.982	0.016
9	-5.136	0.200	1.096	-0.024	1.005	0.018
10	-5.054	0.362	1.062	-0.044	0.973	-0.002
11	-4.699	0.493	0.959	-0.077	0.868	-0.047
12	-3.958	0.550	0.770	-0.113	0.675	-0.110
13	-2.625	0.454	0.468	-0.129	0.383	-0.153
<i>rms</i>		0.298	0.833	0.091	0.743	0.063

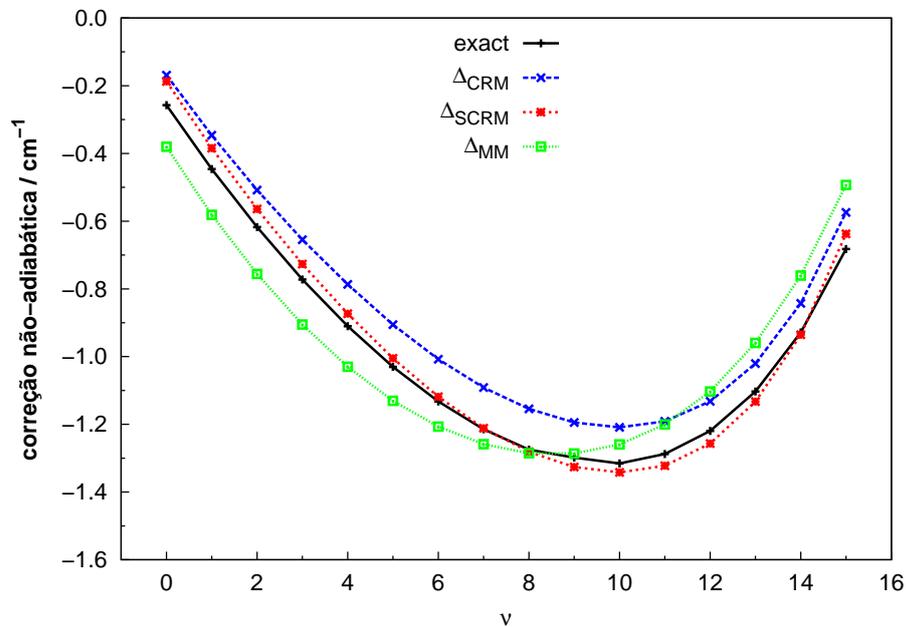
Figura 5.8: H_2^+ ($J = 10$): Correções não-adiabáticas. Comparação dos modelos SCM, SCRM e MM com os valores exatos [2].

Tabela 5.10: HD^+ ($J = 5$): correções não-adiabáticas [2] e desvios de diferentes modelos. Valores em cm^{-1} .

v	<i>exact</i>	Δ_{MM}	Δ_{CM}	Δ_{SCM}	Δ_{CRM}	Δ_{SCRM}
0	-0.121	-0.021	0.050	0.048	0.037	0.037
1	-0.251	-0.055	0.048	0.043	0.035	0.034
2	-0.372	-0.083	0.045	0.037	0.031	0.030
3	-0.484	-0.102	0.041	0.030	0.028	0.026
4	-0.586	-0.116	0.038	0.024	0.024	0.022
5	-0.679	-0.123	0.033	0.017	0.020	0.017
6	-0.762	-0.124	0.030	0.011	0.015	0.012
7	-0.836	-0.120	0.025	0.005	0.011	0.007
8	-0.899	-0.112	0.022	-0.000	0.007	0.003
9	-0.951	-0.099	0.018	-0.005	0.003	-0.001
10	-0.991	-0.082	0.014	-0.010	-0.001	-0.005
11	-1.018	-0.064	0.011	-0.015	-0.005	-0.009
12	-1.029	-0.044	0.006	-0.019	-0.009	-0.013
13	-1.023	-0.024	0.002	-0.023	-0.013	-0.017
14	-0.998	-0.003	-0.001	-0.026	-0.016	-0.020
15	-0.949	0.019	-0.002	-0.025	-0.016	-0.020
16	-0.875	0.041	0.002	-0.020	-0.012	-0.016
17	-0.770	0.063	0.010	-0.009	-0.003	-0.006
18	-0.630	0.081	0.025	0.010	0.013	0.010
19	-0.447	0.091	0.043	0.033	0.034	0.032
20	-0.203	0.077	0.056	0.053	0.050	0.050
<i>rms</i>		0.089	0.030	0.026	0.022	0.022

Tabela 5.11: HD ($J = 5$): correção não-adiabáticas [3] e desvios de diferentes modelos. Valores em cm^{-1} .

v	<i>exact</i>	Δ_{MM}	Δ_{CM}	Δ_{SCM}	Δ_{CRM}	Δ_{SCRM}
0	-0.486	0.099	0.234	0.161	0.181	0.102
1	-1.103	0.004	0.374	0.164	0.321	0.118
2	-1.668	-0.071	0.495	0.157	0.441	0.123
3	-2.182	-0.126	0.599	0.143	0.543	0.119
4	-2.648	-0.157	0.687	0.122	0.630	0.108
5	-3.067	-0.166	0.762	0.099	0.704	0.093
6	-3.437	-0.150	0.826	0.074	0.767	0.075
7	-3.756	-0.110	0.878	0.049	0.817	0.056
8	-4.017	-0.047	0.917	0.024	0.855	0.037
9	-4.212	0.037	0.942	0.001	0.880	0.017
10	-4.324	0.135	0.948	-0.024	0.885	-0.005
11	-4.330	0.239	0.929	-0.051	0.865	-0.032
12	-4.199	0.337	0.874	-0.084	0.811	-0.067
13	-3.886	0.409	0.774	-0.122	0.713	-0.109
14	-3.329	0.438	0.626	-0.153	0.567	-0.149
15	-2.447	0.405	0.439	-0.140	0.386	-0.148
16	-1.098	0.327	0.291	0.059	0.254	0.035
<i>rms</i>		0.235	0.721	0.109	0.665	0.093

Tabela 5.12: H_2^+ ($J = 10$): correções não-adiabáticas exatas [2] e desvios de diferentes modelos. Valores em cm^{-1} .

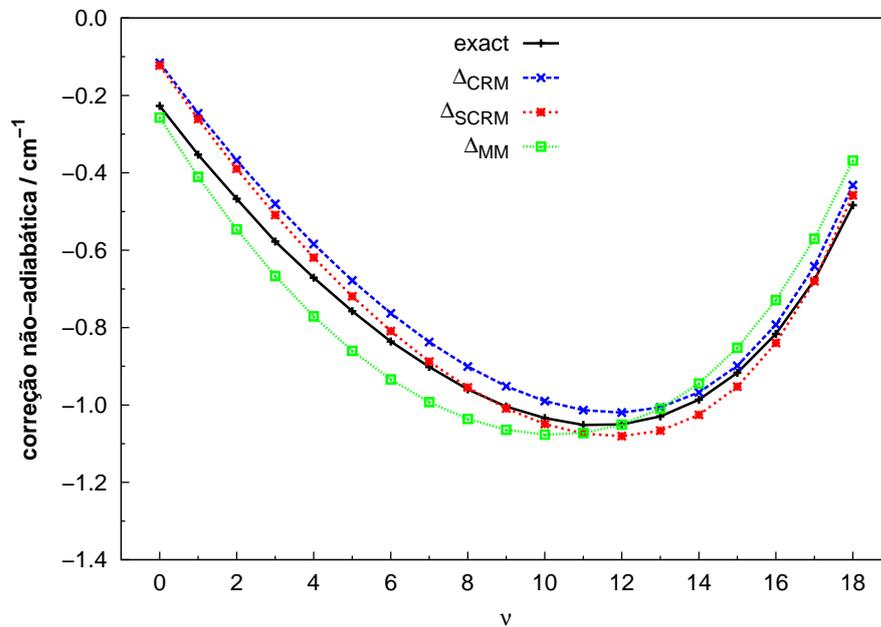
v	<i>exact</i>	Δ_{MM}	Δ_{CM}	Δ_{SCM}	Δ_{CRM}	Δ_{SCRM}
0	-0.257	-0.123	0.164	0.144	0.089	0.070
1	-0.446	-0.135	0.178	0.121	0.100	0.062
2	-0.617	-0.138	0.189	0.099	0.110	0.054
3	-0.772	-0.133	0.198	0.077	0.118	0.045
4	-0.910	-0.120	0.205	0.057	0.124	0.037
5	-1.030	-0.100	0.210	0.037	0.126	0.025
6	-1.133	-0.074	0.213	0.019	0.126	0.014
7	-1.215	-0.044	0.214	0.003	0.124	0.003
8	-1.275	-0.011	0.212	-0.012	0.122	-0.006
9	-1.298	0.012	0.196	-0.037	0.105	-0.028
10	-1.316	0.056	0.199	-0.037	0.108	-0.026
11	-1.288	0.087	0.188	-0.045	0.097	-0.035
12	-1.219	0.116	0.175	-0.045	0.088	-0.037
13	-1.103	0.144	0.166	-0.032	0.083	-0.030
14	-0.929	0.168	0.161	-0.001	0.087	-0.007
15	-0.682	0.189	0.170	0.062	0.108	0.045
<i>rms</i>		0.115	0.191	0.065	0.108	0.038

Tabela 5.13: HD^+ ($J = 10$): correções não-adiabáticas [2] e desvios de diferentes modelos. Valores em cm^{-1} .

v	<i>exact</i>	Δ_{MM}	Δ_{CM}	Δ_{SCM}	Δ_{CRM}	Δ_{SCRM}
0	-0.227	-0.030	0.159	0.150	0.112	0.104
1	-0.353	-0.057	0.155	0.131	0.108	0.092
2	-0.467	-0.079	0.149	0.110	0.101	0.077
3	-0.577	-0.089	0.149	0.096	0.099	0.068
4	-0.671	-0.100	0.140	0.075	0.089	0.052
5	-0.758	-0.103	0.134	0.058	0.082	0.038
6	-0.836	-0.098	0.129	0.043	0.076	0.027
7	-0.902	-0.091	0.122	0.027	0.067	0.014
8	-0.959	-0.076	0.118	0.015	0.062	0.005
9	-1.004	-0.060	0.112	0.003	0.056	-0.005
10	-1.034	-0.043	0.104	-0.009	0.048	-0.016
11	-1.052	-0.021	0.099	-0.017	0.042	-0.022
12	-1.050	-0.001	0.091	-0.026	0.034	-0.031
13	-1.029	0.020	0.083	-0.032	0.027	-0.037
14	-0.986	0.042	0.077	-0.034	0.022	-0.039
15	-0.917	0.064	0.074	-0.029	0.022	-0.036
16	-0.816	0.087	0.076	-0.014	0.027	-0.024
17	-0.677	0.107	0.082	0.010	0.038	-0.003
18	-0.484	0.115	0.090	0.042	0.053	0.026
<i>rms</i>		0.075	0.116	0.064	0.068	0.047

Tabela 5.14: HD ($J = 10$): correções não-adiabáticas exatas [3] e desvios de diferentes modelos. Valores em cm^{-1} .

v	$exact$	Δ_{MM}	Δ_{CM}	Δ_{SCM}	Δ_{CRM}	Δ_{SCRM}
0	-0.773	0.403	0.529	0.434	0.337	0.215
1	-1.363	0.310	0.657	0.382	0.462	0.208
2	-1.901	0.238	0.766	0.325	0.567	0.192
3	-2.391	0.188	0.860	0.265	0.656	0.168
4	-2.833	0.161	0.940	0.204	0.731	0.140
5	-3.228	0.159	1.008	0.144	0.794	0.110
6	-3.571	0.181	1.064	0.088	0.845	0.078
7	-3.861	0.227	1.108	0.037	0.884	0.048
8	-4.086	0.294	1.137	-0.009	0.910	0.017
9	-4.232	0.377	1.149	-0.051	0.918	-0.013
10	-4.279	0.468	1.135	-0.088	0.902	-0.047
11	-4.194	0.554	1.085	-0.124	0.853	-0.086
12	-3.931	0.616	0.988	-0.156	0.760	-0.131
13	-3.421	0.632	0.833	-0.174	0.614	-0.174
14	-2.555	0.575	0.618	-0.135	0.422	-0.178
rms		0.396	0.946	0.213	0.734	0.138

Figura 5.9: HD^+ ($J = 10$): Correções não-adiabáticas. Comparação dos modelos SCM, SCRM e MM com os valores exatos [2].

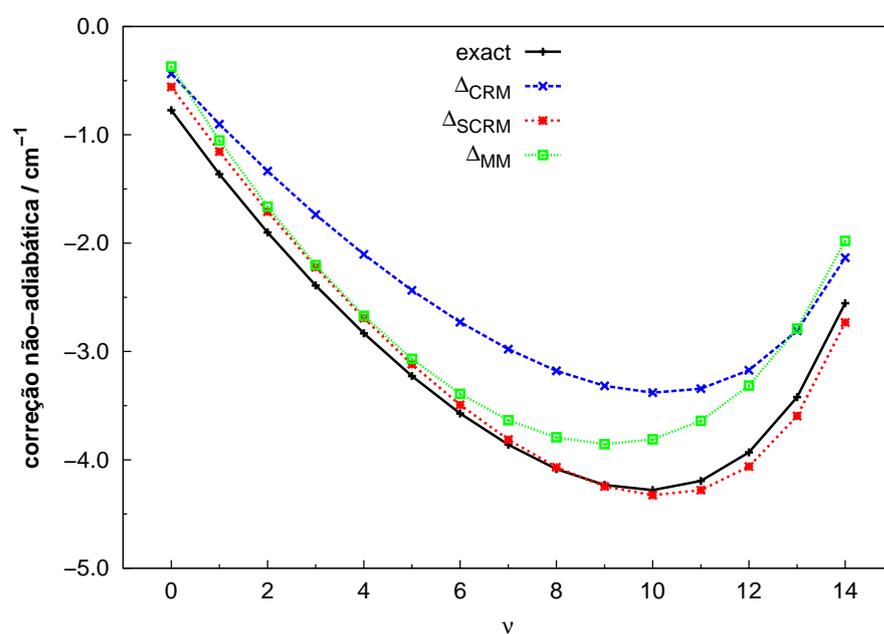


Figura 5.10: HD ($J = 10$): Correções não-adiabáticas. Comparação dos modelos SCM, SCRM e MM com os valores exatos [3].

Capítulo 6

Correções não-adiabáticas: o íon H_3^+

6.1 Introdução

O íon H_3^+ possui uma dupla importância na espectroscopia molecular. Como o menor sistema triatômico, o íon é considerado um sistema teste de novos métodos *ab initio*. Além disso, o H_3^+ é uma das mais importantes moléculas no campo da Astrofísica e Astroquímica, com presença nos meio interestelares e em atmosferas planetárias [90, 91, 92, 93, 94]. Uma revisão sobre a espectroscopia do íon H_3^+ é reportada por Watson [5].

Até pouco tempo atrás, o espectro rovibracional do H_3^+ tem sido medido com uma precisão de 0.01 cm^{-1} [95]. Em um novo experimento, Wu et al [12] mediram 12 transições rovibracionais entre o estado fundamental vibracional $(v_1, v_2^{|l|}) = (0, 0^0)$ e o primeiro estado excitado $(0, 1^1)$ com uma precisão inédita de 10^{-4} cm^{-1} . Essas novas medidas constituem um importante teste para cálculos de alta precisão.

Motivados pela necessidade da comunidade astronômica em caracterizar o espectro do íon [93], trabalhos recentes [71, 72, 96, 97, 98, 99, 100] foram focados nos estados rovibracionais de energia mais altas. Estados com 10.000 cm^{-1} de energia acima da energia de ponto zero, ou 14.360 cm^{-1} acima do mínimo da SEP, podem acessar configurações lineares com probabilidades não nulas. Dificuldades teóricas impediram uma comparação com o experimento nessa região de energia até os trabalhos recentes de Alijah [96], Pavanello et al [71, 72] e Jaquet et al [99, 100].

Uma revisão sobre a SEP do H_3^+ é dada por Pavanello et al [72]. Apesar das SEPs atuais alcançarem a incrível precisão de 0.02 cm^{-1} , os níveis rovibracionais não alcançam a mesma precisão, com erros da ordem de 1 cm^{-1} . Atualmente, as correções adiabáticas e relativísticas são incluídas na SEP e não representam um problema para os teóricos. No entanto, para se chegar a um acordo completo entre teoria e experimento e fazer previsões sem equívocos, as correções não-adiabáticas também são necessárias. Elas são muito mais difíceis de se avaliar e representam o desafio mais sério na busca por uma alta acurácia [4].

Uma abordagem não-adiabática totalmente *ab initio* para o íon H_3^+ ainda é impraticável, seja através do tratamento força bruta via equações acopladas [17] (ver eq. 2.11) ou seja através do formalismo de Hamiltonianos efetivos [18, 19, 20] (ver seção 3.1). Aplicações desses formalismos, como já feito para as moléculas diatômicas H_2^+ , H_2 e isotopólogos, ainda não foram reportadas para o íon H_3^+ até o momento. Embora não exista um cálculo totalmente *ab initio* das correções não-adiabáticas, podemos estimar a sua ordem pela diferença entre os valores dos melhores cálculos (com as correções adiabática e relativística incluídas) e os valores experimentais. Estas diferenças são da ordem de 1 cm^{-1} nos níveis rovibracionais. Com este quadro, o uso de aproximações que tornem viáveis os cálculos das correções não-adiabáticas torna-se extremamente importante.

Como discutido no capítulo 3, longe de regiões de forte acoplamento não-adiabático (regiões de cruzamento entre estados eletrônicos), os efeitos não-adiabáticos podem ser atribuídos ao acoplamento dos elétrons ao movimento dos núcleos. Seguindo essa linha, uma aproximação bastante comum consiste em substituir a massa reduzida nuclear vibracional pela massa atômica (cap. 3), mantendo a massa rotacional igual à massa nuclear. No caso do íon H_3^+ , a massa atômica corresponde a $2/3$ dos elétrons para cada núcleo. Em outra aproximação, Polyansky e Tennyson [36] utilizaram as massas otimizadas de Moss para o H_2^+ [10], sem alteração, no sistema H_3^+ . A melhoria do acordo entre os valores teóricos e experimentais pelo simples uso dessas massas empíricas no

lugar das massas nucleares chega a ser notável, apresentando uma precisão da ordem de 0.2 cm^{-1} . Até onde sabemos nenhuma outra massa com resultados melhores foi reportada até o momento.

Enquanto os tradicionais formalismos do tipo Hamiltoniano efetivo [18, 19] parecem impraticáveis para o sistema H_3^+ , nossa metodologia, baseada na separação dos movimentos dos caroços atômicos e dos elétrons de valência [21] (ver seção 3.2), pode ser estendida ao íon de modo direto. Ao invés de uma única massa constante para todos os estados, como a massa atômica ou a massa de Moss, nosso modelo produz uma massa efetiva para cada estado vibracional. Nosso modelo é descrito em detalhe na seção 3.2. Seu desempenho aplicado as moléculas diatômicas H_2^+ , H_2 e isotólogos é apresentado no capítulo 5. Neste capítulo, aplicamos nosso modelo para gerar pela primeira vez uma superfície de massa para o íon H_3^+ . A aplicação desta superfície produz resultados para os estados rovibracionais que superam a massa de Moss em uma ordem de grandeza. Este trabalho encontra-se publicado no periódico *Physical Review A* [101].

6.2 Sistemas de Coordenadas

Na sequência deste capítulo, utilizaremos três sistemas de coordenadas, as coordenadas internas, as coordenadas de Jacobi e as coordenadas hiperesféricas.

6.2.1 Coordenadas internas

Em coordenadas internas (figura 6.1, lado esquerdo), R_1 representa a distância internuclear entre os núcleos 2 e 3, R_2 representa a distância internuclear entre os núcleos 1 e 3 e R_3 representa a distância internuclear entre os núcleos 1 e 2.

6.2.2 Coordenadas de Jacobi

Em coordenadas de Jacobi (figura 6.1, lado direito), r_1 representa a distância internuclear “diatômica” entre os átomos 2 e 3, r_2 representa a separação entre o átomo 1 e o

centro de massa dos átomos 2 e 3 e θ é o ângulo entre r_1 e r_2 .

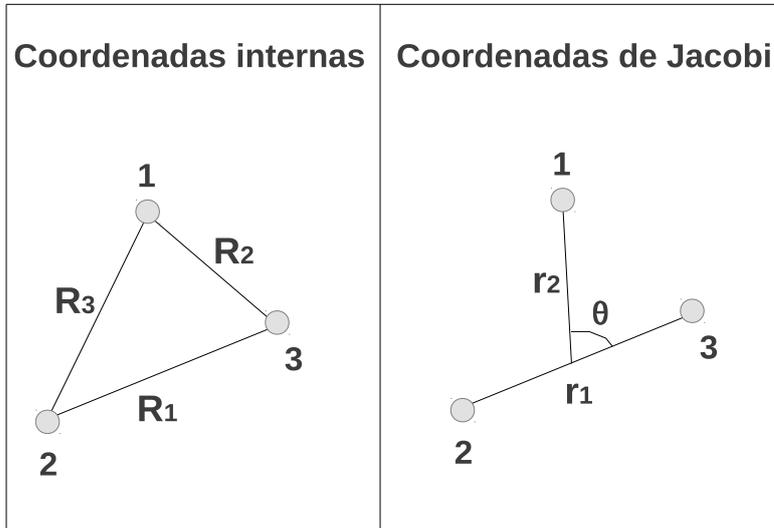


Figura 6.1: Dois sistemas de coordenadas tradicionalmente usados para o íon H_3^+ : coordenadas internas e coordenadas de Jacobi.

6.2.3 Coordenadas hiperesféricas

Para definir as coordenadas hiperesféricas, seguiremos o desenvolvimento apresentado em [102]. Considerando \mathbf{x}_i e m_i ($i=1, 2, 3$) como as posições e as massas dos três núcleos, respectivamente, o centro de massa nuclear é dado por

$$\mathbf{X} = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{x}_i / M. \quad (6.1)$$

Os três tipos de coordenadas de Jacobi normalizadas são dados por

$$\mathbf{r}_1^k = (\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i) / d_k \quad (6.2)$$

e

$$\mathbf{r}_2^k = d_k [\mathbf{x}_k - (m_i \mathbf{x}_i + m_j \mathbf{x}_j) / (m_i + m_j)], \quad (6.3)$$

com $M = \sum_{i=1}^3 m_i$, $d_k^2 = (1 - m_k/M)m_k/\mu$ e

$$\mu^2 = m_1 m_2 m_3 / M, \quad (6.4)$$

onde (i, j, k) é uma permutação cíclica de (1, 2, 3). Como é conhecido, as coordenadas de Jacobi \mathbf{r}_1^i e \mathbf{r}_2^i são relacionadas às coordenadas \mathbf{r}_1^j e \mathbf{r}_2^j por uma *rotação cinemática* através do ângulo obtuso β_{ij} , isto é,

$$\begin{bmatrix} \mathbf{r}_1^j \\ \mathbf{r}_2^j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\beta_{ij} & \sin\beta_{ij} \\ -\sin\beta_{ij} & \cos\beta_{ij} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \mathbf{r}_1^i \\ \mathbf{r}_2^i \end{bmatrix},$$

com o ângulo β_{ij} definido por

$$\tan\beta_{ij} = -m_k/\mu; \quad \beta_{ji} = -\beta_{ij}. \quad (6.5)$$

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

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2). \quad (6.6)$$

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

$$\rho^2 = |\mathbf{r}_1|^2 + |\mathbf{r}_2|^2, \quad (6.7)$$

$$\cos\theta = 4|\mathbf{A}|/\rho^2, \quad (6.8)$$

e

$$\cos\phi^k = 2(\mathbf{r}_1^k \cdot \mathbf{r}_2^k)/(\rho^2 \sin\theta), \quad (6.9)$$

onde apenas ϕ depende do índice do conjunto particular de coordenadas de Jacobi (k). Os diferentes conjuntos de coordenadas de Jacobi são conectados via rotações cinemáticas, que relacionam os diferentes ângulos por

$$\phi^j = \phi^i + 2\beta_{ij}. \quad (6.10)$$

A distância entre duas partículas é obtida por

$$|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| = \frac{d_k \rho}{\sqrt{2}} [1 + \text{sen}\theta \text{sen}\phi^k]^{1/2}. \quad (6.11)$$

Escolhendo $\phi^k = \phi^3 = \phi$, o elemento de volume nestas coordenadas é dado por

$$d^6v = \frac{1}{16} \rho^5 d\rho \text{sen}\theta \cos\theta d\theta d\phi d\omega, \quad (6.12)$$

com

$$d\omega = d\alpha \text{sen}\beta d\beta d\gamma \quad (6.13)$$

e

$$\begin{aligned} 0 \leq \rho \leq \infty; \quad 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}; \quad 0 \leq \phi \leq 4\pi; \\ 0 \leq \alpha \leq 2\pi; \quad 0 \leq \beta \leq \pi; \quad 0 \leq \gamma \leq 2\pi. \end{aligned} \quad (6.14)$$

6.3 A Superfície de Energia Potencial

Os primeiros cálculos *ab initio* para o estado fundamental do íon H_3^+ foram reportados por Coulson [103] em 1935 e por Hirschfelder et al [104] em 1936. Impondo uma estrutura triangular equilátera para a geometria de equilíbrio, Coulson encontrou o valor de $1.61 a_0$ para a distância internuclear, um valor próximo do aceito atualmente ($1.65 a_0$). Sem impor tal condição, Hirschfelder encontrou uma estrutura triangular um pouco distorcida. Com o avanço computacional dos anos 60, vários grupos [105,

106, 107, 108, 109] obtiveram a estrutura triangular equilátera correta (simetria D_{3h}).

Até recentemente, entre as diversas SEPs reportadas na literatura, o trabalho de Cencek *et al* [42] foi utilizado como referência [29, 36, 110]. Nesse trabalho, os autores utilizaram o método GG (ver seção 4.1.6.2) no cálculo das energias eletrônicas em 69 configurações nucleares selecionadas. O método de ajuste utilizado por esses e outros autores é descrito na seção 4.2.1. A SEP de Cencek *et al*, que inclui as correções adiabática e relativística, possui uma acurácia de 0.02 cm^{-1} nos 69 pontos calculados. Posteriormente, uma SEP ainda melhor foi reportada por Bachorz *et al* [111], que calcularam energias em um *grid* de 5000 pontos.

Atualmente, a SEP mais precisa da literatura é a de Pavanello *et al* [71, 72]. Utilizando uma expansão da função de onda em uma base ECGs (ver seção 4.1.6.2) [112, 113] com centros deslocados, com energias calculadas em 42498 geometrias nucleares, o *grid* mais completo e denso reportado na literatura, os autores geraram uma SEP de altíssima precisão. As energias calculadas são mais acuradas do que qualquer cálculo anterior [42, 111]. Enquanto as correções adiabáticas foram calculadas pelos próprios autores, as correções relativísticas de Bachorz *et al* [111] foram incluídas na SEP final, que foi batizada de GLH3P. Utilizamos esta superfície em nossos cálculos rovibracionais. Com ela, as discrepâncias entre os níveis teóricos e experimentais se devem essencialmente aos efeitos não-adiabáticos.

A geometria de equilíbrio da SEP corresponde ao triângulo equilátero de simetria D_{3h} , com a distância de equilíbrio igual a $R_{eq} = 1.65 a_0$. A energia de ligação em relação ao canal de dissociação $2H + H^+$ é aproximadamente igual 0.344 hartree . A correção mais importante à SEP Born-Oppenheimer é a correção adiabática. Em torno do mínimo, ela varia entre 90 e 140 cm^{-1} . A negligência dessa correção na SEP resulta em erros de alguns cm^{-1} nas energias rovibracionais. De menor importância, a correção relativística é da ordem de alguns cm^{-1} na SEP, com um efeito menor nos níveis rovibracionais. Com a atual precisão das SEPs *ab initio* para o sistema H_3^+ , as atuais diferenças existentes entre as frequências teóricas e experimentais não podem

ser atribuídas à própria SEP. Conseqüentemente, essas diferenças são atribuídas aos efeitos não-adiabáticos.

Potential energy surfaces of H_3^+

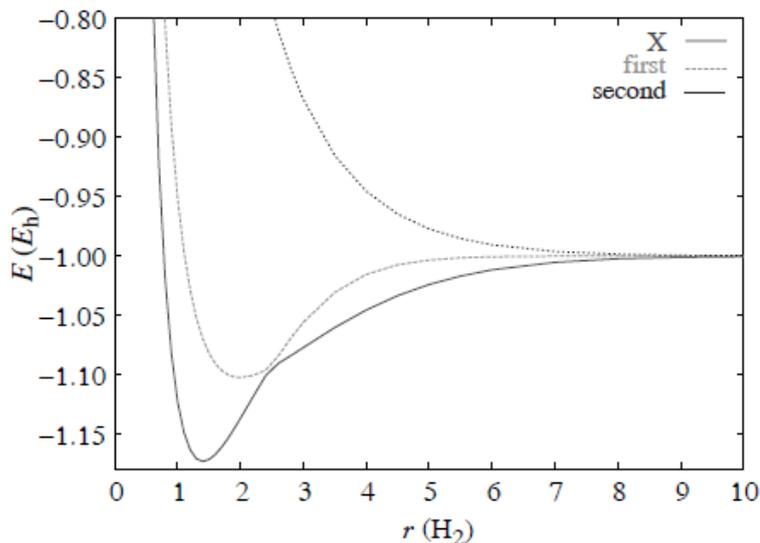


Figure 1. Cut through the PES of H_3^+ for $R \rightarrow \infty$.

Figura 6.2: Corte da SEP do H_3^+ para $r_2 \rightarrow \infty$. No eixo horizontal, $r(H_2)$ representa a coordenada de Jacobi r_1 . Créditos da figura: referência [4].

Para grandes valores da coordenada r_2 (ver seção 6.2), a SEP do estado fundamental (singleto) possui um cruzamento evitado com o primeiro estado excitado (singleto) [4]. Para compreendê-lo, vamos usar as coordenadas de Jacobi, onde r_2 representa a distância entre H^+ e H_2 (ou H e H_2^+) e r_1 representa a distância internuclear da subunidade H_2 (ou H_2^+). Quando r_2 tende a infinito, a energia potencial do sistema será dada pela soma $E_{H^+} + E_{H_2}(r_1)$ ou por $E_H + E_{H_2^+}(r_1)$, dependendo do canal dissociativo. Para valores de r_1 menores ou um pouco maiores do que o valor de equilíbrio do H_2 , o estado $E_{H^+} + E_{H_2}(r_1)$ possui energia mais baixa. Para valores maiores de r_1 , o estado $E_H + E_{H_2^+}(r_1)$ passa a ter energia mais baixa. As curvas $0 + E_{H_2}(r)$ e $-0.5 + E_{H_2^+}(r)$ em função de r se cruzam em $2.50 a_0$. O cruzamento dessas curvas indica um cruzamento evitado entre a SEP do estado fundamental e a SEP do primeiro estado excitado. A

figura 6.2 mostra um corte das SEPs para $r_2 \rightarrow \infty$, onde observa-se um cruzamento evitado em torno de $r_1 = 2.5 a_0$. Nessa região a aproximação adiabática falha completamente, sendo necessário um tratamento não-adiabático que leve em conta os dois estados. Para estados de baixa energia, que ocupam uma região da SEP do estado fundamental bem separada das outras, não existe esse problema. Para esses estados, ainda podemos utilizar os métodos baseados em Hamiltonianos efetivos (ver capítulo 3) para avaliar os efeitos não-adiabáticos.

Apesar de usarmos uma SEP de altíssima precisão (GLH3P) em nossos resultados, calculamos e ajustamos a nossa própria SEP. Além de servir como importante etapa de aprendizado, esta experiência contribuiu para a construção de nossa superfície de massa (seção seguinte), a primeira superfície de massa reportada na literatura para o sistema H_3^+ . Como os valores das correções não-adiabáticas aos níveis rovibracionais não dependem fortemente da qualidade da SEP (como discutido no capítulo 5), utilizamos a nossa própria SEP nas investigações iniciais. O método utilizado em nosso ajuste é descrito em detalhe na seção 4.2.2. Utilizamos as tradicionais 69 configurações (R_1, R_2, R_3) sugeridas por Meyer e colaboradores [52] adicionadas aos 134 pontos do *grid* reportado por Polyansky et al [114]. Dos 134 pontos descartamos 16, que correspondem a configurações já contidas nos 69 pontos. Dessa forma, utilizamos em nosso ajuste de superfície um total de 187 pontos *ab initio*. O cálculo das energias eletrônicas foi feito no nível CISD (*full* CI no caso do H_3^+ , ver seção 4.1.4) com o conjunto base cc-pV5Z [115]. No ajuste da SEP, realizamos um ajuste polinomial de ordem 15 (ver eq. 4.92), obtendo um *rms* igual a $3.24 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

As figuras 6.3 e 6.4 mostram cortes da SEP do íon H_3^+ em coordenadas internas. Neles, o ângulo entre R_2 e R_3 é fixado em 60° . A figura 6.5 mostra um corte da SEP em coordenadas de Jacobi ($\theta = 90^\circ$) referente as configurações de simetria C_{2v} .

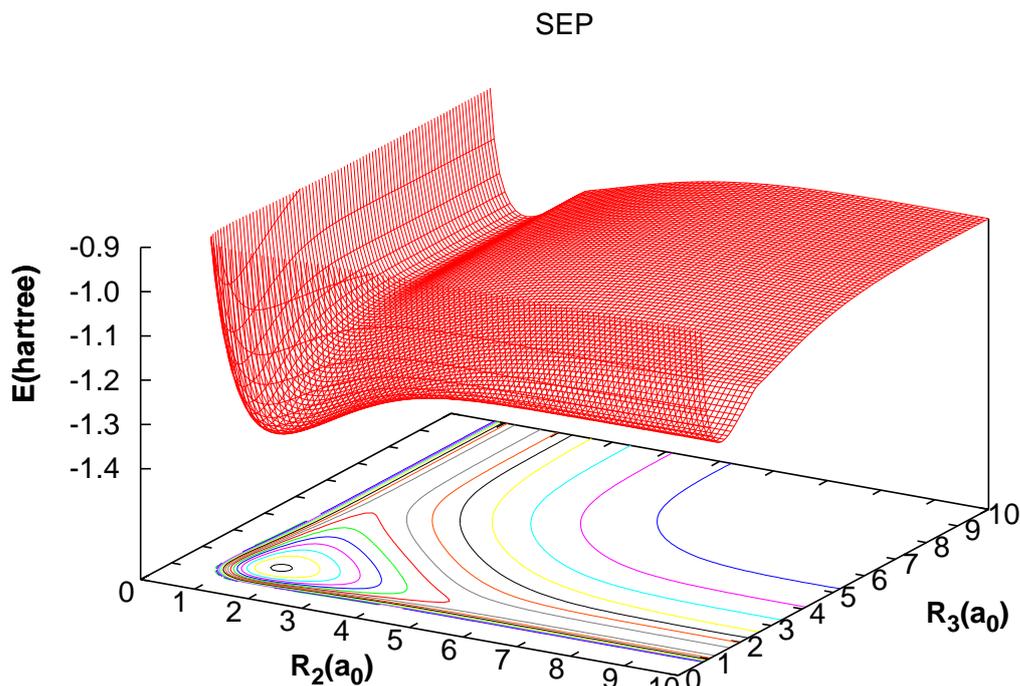


Figura 6.3: Corte da SEP do íon H_3^+ em coordenadas internas. O ângulo formado entre R_2 e R_3 é fixado em 60° . A energia é dada em hartree.

6.4 A Superfície de Massa de Carço

Em princípio, pode-se calcular as massas efetivas vibracionais de carço do íon H_3^+ do mesmo modo como é feito para as diatômicas, ou seja, aplicando-se diretamente a equação 3.41 (ver seção 3.2.3), que reescrevemos abaixo em coordenadas internas:

$$m_{A,v}^{i+1} = m_A + \int n_{AA}(R_1, R_2, R_3) [\chi_v^i(R_1, R_2, R_3)]^2 dR, \quad (6.15)$$

onde m_A é a massa nuclear do átomo A , n_{AA} é o termo diagonal da população de Mulliken (ver seção 4.1.7) sobre o núcleo A e χ_v^i é a função de onda vibracional computada com a massa $m_{A,v}^i$. Partindo da massa nuclear, geralmente esse procedimento converge no primeiro passo.

Desta forma, para avaliar as massas de carços, é preciso calcular a matriz de Mul-

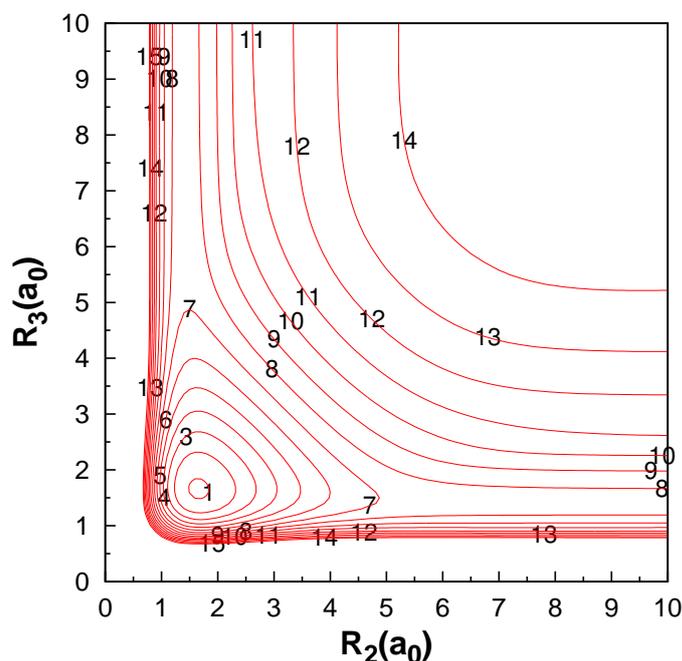


Figura 6.4: O mesmo da figura anterior em curvas de níveis. O primeiro contorno representa uma energia de -1.34 hartree. Os contornos seguintes seguem um passo de 0.025 hartree.

likem, ainda durante o problema eletrônico, no mesmo *grid* (R_1, R_2, R_3) das funções de onda vibracionais. Durante o problema nuclear, dentro dos códigos computacionais, para se obter valores confiáveis de energias e funções rovibracionais, geralmente utiliza-se um *grid* superior a 10 mil pontos. Assim, além de onerosos computacionalmente, os termos de Mulliken calculados seriam específicos para cada *grid* particular. Para resolver esse problema, geramos uma superfície de massa de caroço (SCM). Mais especificamente, fizemos um ajuste de superfície para o termo $n_{AA}(R_1, R_2, R_3)$, conforme o que segue.

Dada a simetria da SEP e, conseqüentemente, das funções de onda rovibracionais do íon H_3^+ , as massas dos núcleos A, B e C podem ser consideradas iguais durante a solução do problema nuclear ($m_A = m_B = m_C$). Desta forma, ao invés de ajustar os termos n_{AA} , n_{BB} e n_{CC} separadamente, podemos ajustar o termo médio $n(\vec{R})$, que

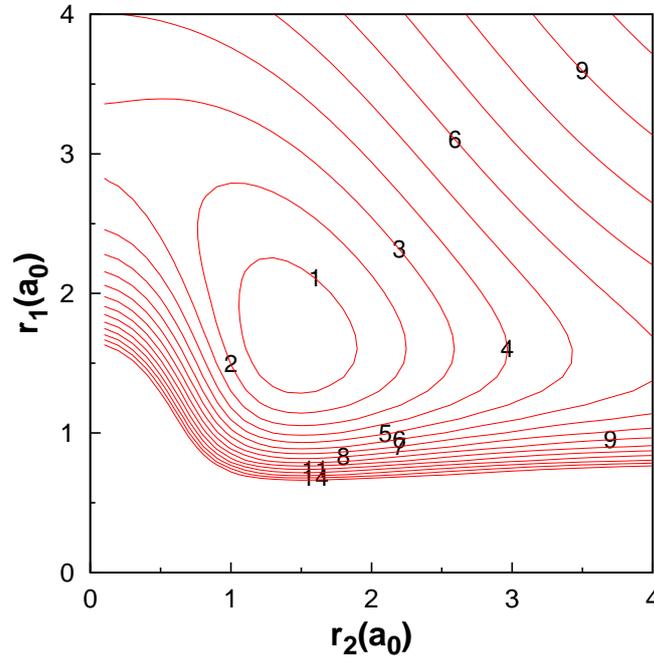


Figura 6.5: Corte da SEP do íon H_3^+ em coordenadas de Jacobi para a simetria C_{2v} ($\theta = 90^\circ$). O primeiro contorno representa -1.325 hartree. Os contornos seguintes seguem um passo de 0.025 hartree.

corresponde à média dos termos diagonais de Mulliken centrados nos núcleos A, B e C,

$$n(\vec{R}) = n(R_1, R_2, R_3) = (n_{AA}(\vec{R}) + n_{BB}(\vec{R}) + n_{CC}(\vec{R}))/3. \quad (6.16)$$

A partir de agora, chamaremos o termo $n(\vec{R})$ de massa de caroço. Esse termo se refere ao acréscimo de massa devido aos elétrons de caroço em relação a massa nuclear (ver eqs. 3.39 e 6.15). Devido à simetria desse termo, podemos utilizar um método de ajuste polinomial que explore a mesma simetria da SEP. De modo análogo ao ajuste de uma SEP, o ajuste da SMC pode ser feita através do método MBE [54] (ver seção 4.2.2),

$$n(\vec{R}) = \sum_{i=1}^3 n_i^{(1)} + \sum_{i=1}^3 n^{(2)}(R_i) + n^{(3)}(\vec{R}). \quad (6.17)$$

A soma dos termos de um corpo corresponde à massa de caroço média dos três

fragmentos isolados, contribuindo com o valor constante de $2/3 m_e$ para a massa. No caso em questão, a dissociação dos fragmentos isolados corresponde a $(H + H + H^+)$, com massas de caroço iguais a 1.0, 1.0 e 0 m_e para os três núcleos. Assim, a massa média dos núcleos é igual a $2/3 m_e$,

$$\sum_{i=1}^3 n_i^{(1)} = 2/3 m_e. \quad (6.18)$$

Juntamente com os termos de um corpo, os termos de dois corpos são capazes de gerar corretamente o limite assintótico $R_j \rightarrow \infty$, em que o íon H_3^+ se dissocia em $H_2 + H^+$,

$$\sum_{i=1}^3 n^{(2)}(R_i) = \frac{2}{3}[n_{H_2}(R_1) - 1] + \frac{2}{3}[n_{H_2}(R_2) - 1] + \frac{2}{3}[n_{H_2}(R_3) - 1], \quad (6.19)$$

onde $n_{H_2}(R)$ corresponde à curva do termo diagonal de Mulliken da molécula H_2 em seu estado fundamental (ver seções 4.1.7 e capítulo 5). No limite $R_j \rightarrow \infty$, a carga sobre cada núcleo é a mesma de um átomo de hidrogênio, de modo que $n_{H_2}(R) = 1$. O fator de $2/3$ corresponde a uma normalização que considera o fato do sistema H_3^+ ser um íon de apenas dois elétrons.

Os termos de um e dois corpos são utilizados para gerar o limite assintótico $R_j \rightarrow \infty$. De fato, é o termo de três corpos $n^{(3)}(\vec{R})$ que é diretamente ajustado à superfície,

$$n^{(3)}(\vec{R}) = P^I(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3)T(\Gamma_1), \quad (6.20)$$

onde P^I são polinômios de ordem I dados pela equação 4.92 e $T(\Gamma_1)$ é um fator de amortecimento dado pela equação 4.94, que garante que o termo $n^{(3)}(\vec{R})$ se anule quando R_1 , R_2 ou R_3 atinge grandes valores. Os parâmetros x_0 e γ do fator de amortecimento otimizados para a SMC foram 11.0 e 0.2, respectivamente.

Ao contrário do que ocorre com a SEP, os termos de um e dois corpos não geram corretamente o limite $R_j \rightarrow 0$. Enquanto os termos de dois corpos do ajuste da SEP geram corretamente o comportamento repulsivo do potencial no limite $R_j \rightarrow 0$ (se-

ção 4.2.2), esses termos não garantem o comportamento correto da SMC neste limite. Desta forma, não utilizamos um fator de amortecimento para R_j pequeno, deixando o termo de três corpos atuar nessa região. Para evitar possíveis instabilidades em pequenas distâncias, eliminamos de nosso ajuste os pontos com $R_j \leq 0.7 a_0$. Esses pontos correspondem à configurações de energia muito alta, não sendo, portanto, relevantes nos cálculos rovibracionais. Dessa forma, obtemos uma SMC válida para $R_j \geq 0.7 a_0$.

Assim como ocorre no ajuste da SEP, para realizar o ajuste da SMC, basta selecionar um *grid* de N pontos *ab initio* e otimizar os coeficientes de ajuste c_{ijk} do termo de três corpos (eq. 4.91). Para isso, basta minimizar a função

$$\chi^2 = \sum_{n=1}^N [n_n^{ab}(\vec{R}) - n_n(\vec{R})]^2, \quad (6.21)$$

onde $n_n^{ab}(\vec{R})$ é a massa de caroço *ab initio* do n -ésimo ponto e $n_n(\vec{R})$ corresponde a massa de caroço do n -ésimo ponto avaliada com a função do ajuste (eq. 6.17).

No cálculo eletrônico dos termos diagonais de Mulliken, utilizamos as mesmas configurações (187 pontos) e o mesmo nível de cálculo e base utilizados no ajuste da SEP (ver seção 6.3). Realizamos um ajuste polinomial de ordem 10, com um rms igual a $6.16 \times 10^{-4} m_e$. Testamos a qualidade da SMC em um *grid* de pontos *ab initio* diferente dos 187 pontos utilizados no ajuste, com aproximadamente mil pontos, resultando em um rms igual a $5,44 \times 10^{-3} m_e$. O efeito dessa casa decimal ($10^{-3} m_e$) na massa dos núcleos não produz efeitos relevantes nas energias rovibracionais, demonstrando que a SMC pode ser usada com segurança em um *grid* qualquer de configurações.

As figuras 6.6 e 6.7 mostram um corte da SMC do íon H_3^+ em coordenadas internas. Neste corte, o ângulo entre R_2 e R_3 é fixado em 60° . As figuras 6.8 e 6.9 mostram cortes em coordenadas de Jacobi ($\theta = 90^\circ$) referentes às configurações de simetria C_{2v} . Perto da configuração de equilíbrio, $r_1 = 1.65 a_0$ e $r_2 = 1.845 a_0$, a contribuição eletrônica para a massa vibracional é aproximadamente igual a $0.3 m_e$. Quando ambas as distâncias se tornam grandes, a contribuição tende ao limite da massa atômica ($2/3$

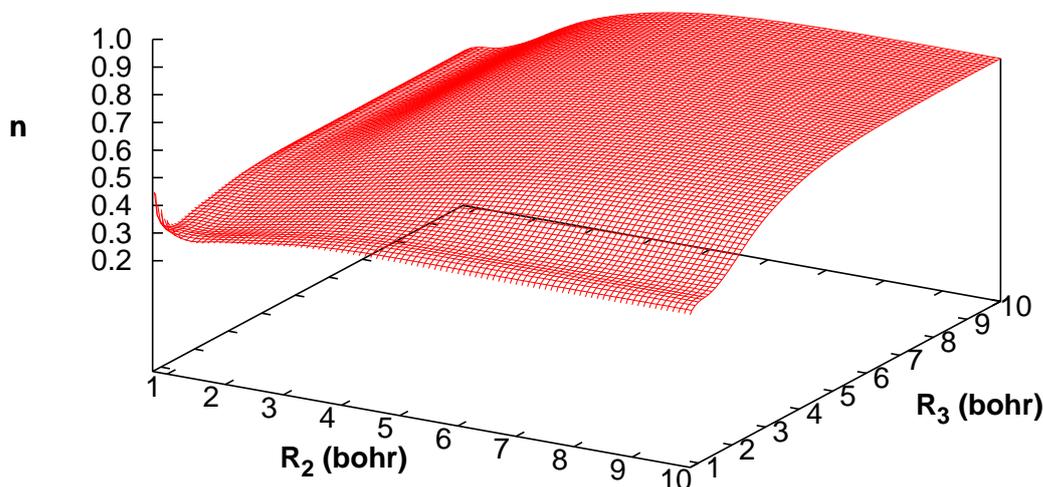
Superfície de Massa de Carço (m_e)

Figura 6.6: Corte da SMC do íon H_3^+ em coordenadas internas. O ângulo formado entre R_2 e R_3 é fixado em 60° . A massa de carço é dada em unidades atômicas (m_e).

m_e).

Com a SEP GLH3P [71, 72], utilizamos em nossos cálculos vibracionais dois códigos computacionais: DVR-3D [57, 58] e o código hiperesférico [116]. O código DVR-3D foi utilizado na cálculo das funções de onda vibracionais e, através da eq. 6.15, no cálculo das massas de carço médias. Com a vantagem de usar uma simetria total nas coordenadas nucleares, o código hiperesférico foi utilizado no cálculo das energias rovibracionais finais.

As linhas gerais do método DVR-3D são descritas na seção 4.3.2. Utilizamos um *grid* de 31 pontos na coordenada radial r_1 , 31 pontos na coordenada radial r_2 e 36 pontos na coordenada angular θ , totalizando um conjunto de 34.596 configurações nas coordenadas de Jacobi (seção 6.2). O resultado do cálculo nos fornece as energias vibracionais e as respectivas funções de onda vibracionais nos mesmos pontos do *grid*. O primeiro cálculo é feito utilizando as massas nucleares para os núcleos. Em seguida,

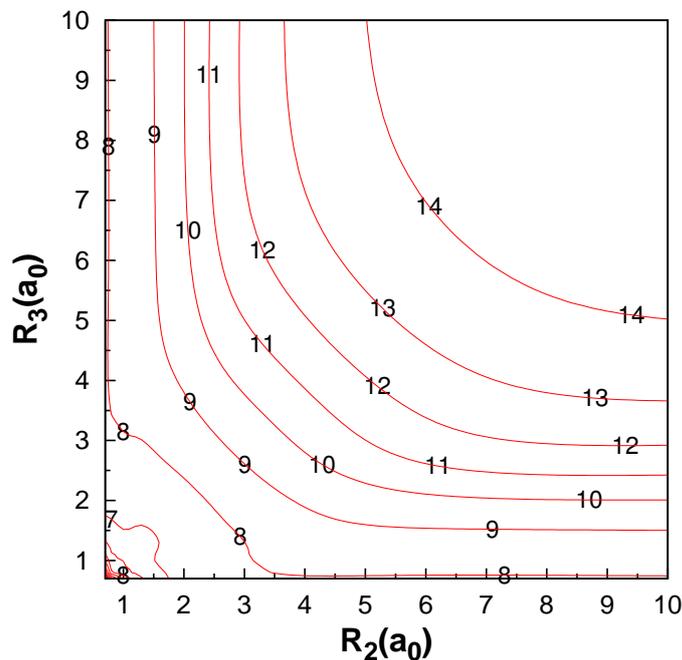


Figura 6.7: O mesmo da figura anterior em curvas de níveis. O contorno de número 1 representa uma massa igual a zero. Os contornos seguintes seguem um passo de $0.05 m_e$.

mediando nossa SMC nas funções vibracionais (eq. 6.15), obtemos as massas vibracionais médias de caroço. Um novo cálculo vibracional realizado com essas massas simula os efeitos não-adiabáticos nos níveis vibracionais. A tabela 6.1 apresenta as massas de caroço vibracionais médias em função da energia vibracional. Na figura 6.10 vemos que a massa de caroço apresenta uma variação aproximadamente linear com a energia relativa ao estado fundamental.

6.5 Os números quânticos rovibracionais

Apresentamos aqui uma breve discussão dos números quânticos necessários para compreender a espectroscopia rovibracional do estado fundamental eletrônico do íon H_3^+ . Uma discussão mais detalhada deste tópico é encontrada em [5, 95, 117, 118]. De

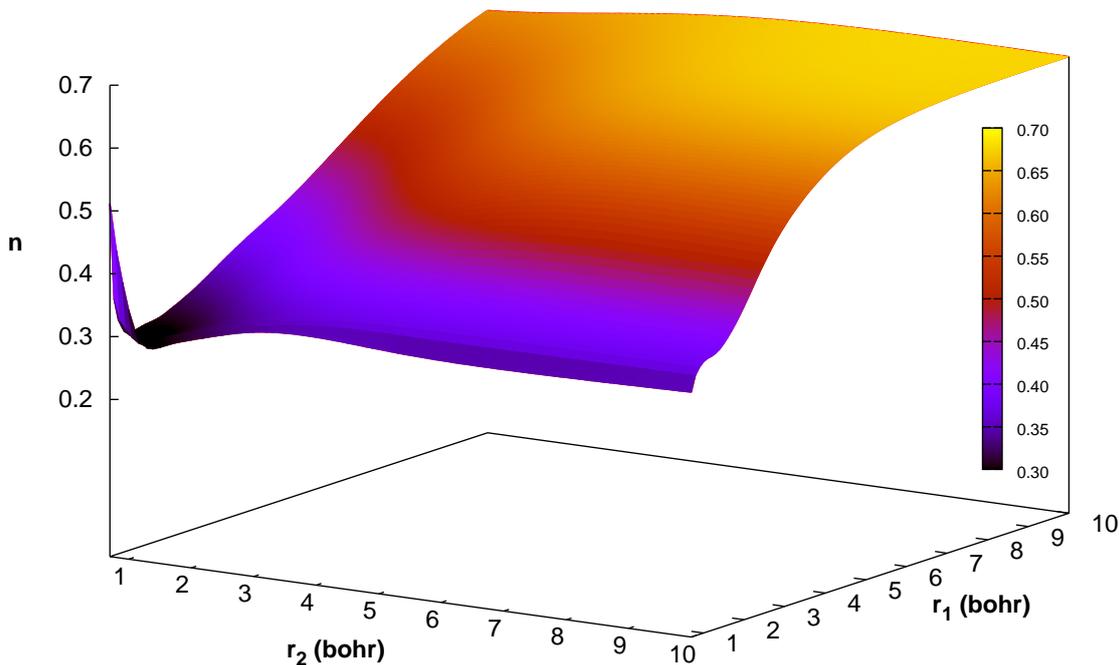


Figura 6.8: SMC do H_3^+ em coordenadas de Jacobi para a simetria C_{2v} ($\theta = 90^\circ$).

modo estritamente rigoroso, o momento angular total (F) e a paridade (\pm) são os únicos números quânticos de uma molécula qualquer. Isso decorre da isotropia e da simetria de inversão do espaço. O momento angular total é dado pela soma vetorial $\vec{F} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{R} + \vec{\Pi} + \vec{I}$, onde L é o momento angular orbital eletrônico, S é o momento angular de spin eletrônico, R é o momento angular rotacional nuclear, Π é o momento angular vibracional nuclear e I é o momento angular de spin nuclear. Como a interação entre o spin nuclear e o movimento nuclear é fraca, o número quântico J , que representa o momento angular total menos o spin nuclear, $\vec{J} = \vec{F} - \vec{I}$, é um número quântico aproximado, assim como o número quântico I . Para o estado fundamental eletrônico do íon H_3^+ temos L e S iguais a zero e, conseqüentemente, $\vec{J} = \vec{R} + \vec{\Pi}$, que corresponde ao momento angular associado ao movimento dos núcleos.

Além destes números, existem outros bons números quânticos que são importantes para a compreensão do comportamento do íon em baixas energias. Os modos normais

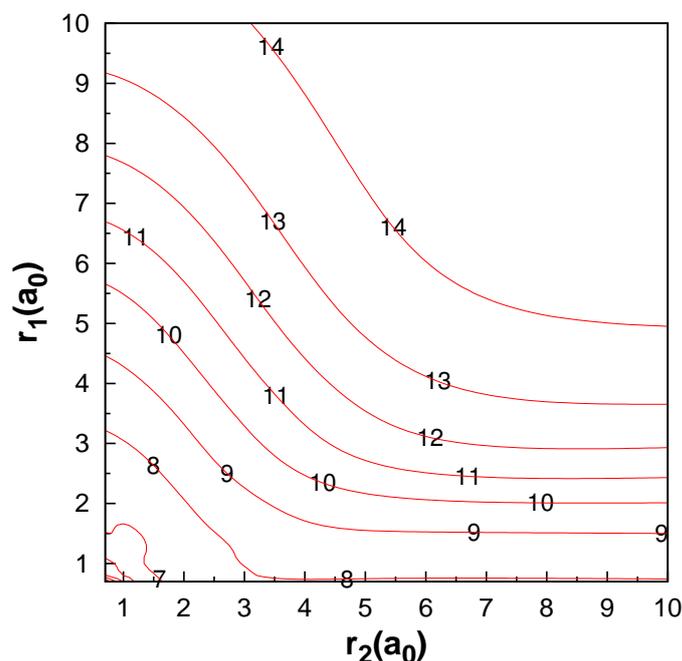


Figura 6.9: Corte da SMC do H_3^+ em coordenadas de Jacobi para a simetria C_{2v} ($\theta = 90^\circ$). O contorno de número 1 representa uma massa igual a zero. Os contornos seguintes seguem um passo de $0.05 m_e$.

do H_3^+ são mostrados na figura 6.11. O estiramento simétrico Q_1 , ou modo respiratório, é descrito pelo número quântico vibracional v_1 . O modo degenerado Q_2 tem duas componentes, o modo de flexão Q_{2a} e o estiramento anti-simétrico Q_{2b} . Estes estados vibracionais poderiam ser descritos pelos números quânticos dessas componentes, (v_{2a}, v_{2b}) . Porém, é mais conveniente usar os números quânticos (v_2, l) , com $l = -v_2, -v_2 + 2, \dots, v_2 - 2, v_2$. O número quântico l mede o momento angular sobre o eixo principal de simetria da molécula gerado pelo modo degenerado de vibração. Por isso, esse número é chamado de momento angular vibracional.

A projeção do momento angular J sobre o eixo principal de simetria é descrita pelo número quântico k . Entretanto, k não é um bom número quântico. Os níveis com o mesmo valor de $|k - l|$ se misturam fortemente devido ao acoplamento existente entre k e l [95], de modo que se torna útil definir um novo número quântico g , $g = k - l$. O

Tabela 6.1: Massas de caroço vibracionais médias em função das energias vibracionais. As energias, dadas em cm^{-1} , foram calculadas com as massas nucleares. A massa de caroço refere-se ao acréscimo de massa em relação à massa nuclear, ou seja, $(m_{vib} - m_p)/m_e$, onde m_p é a massa do próton e m_e é a massa do elétron.

Energia	Energia relativa	Massa de Caroço média
4362.200	0.000	0.3155
6883.795	2521.595	0.3189
7540.871	3178.672	0.3203
9140.880	4778.680	0.3222
9360.670	4998.470	0.3223
9917.044	5554.845	0.3235
10625.064	6262.865	0.3250
11368.923	7006.723	0.3255
11648.546	7286.346	0.3259
11855.850	7493.650	0.3257
12132.308	7770.109	0.3264
12233.306	7871.106	0.3269
12851.169	8488.969	0.3282
13364.681	9002.481	0.3286
13476.157	9113.957	0.3289
13615.179	9252.979	0.3297
14016.936	9654.736	0.3293
14332.178	9969.978	0.3304
14360.499	9998.300	0.3295
14573.657	10211.457	0.3302
14956.558	10594.358	0.3310
15008.668	10646.469	0.3314

número g pode ser pensado como a porção da projeção de J sobre o eixo principal de simetria que é gerada pela rotação do sistema molecular. Como a energia não depende do sinal de g , os níveis de energia são definidos em relação ao novo número quântico $G = |g|$.

Na discussão que segue, os estados vibracionais serão descritos pela notação $(v_1, v_2^{|l|})$, de modo que as transições vibracionais são representadas por $(v_1', v_2'^{|l'|}) \leftarrow (v_1'', v_2''^{|l''|})$. As transições rotacionais serão denotadas por $\{P|Q|R\}(J, G)_{u|l}^{u|l}$. $\{P|Q|R\}$ se refere aos ramos $\Delta J = -1, 0, 1$. J e G representam os números rotacionais do estado inferior. Em alguns casos, diferentes combinações de k e l podem levar a dois níveis de energias diferentes com o mesmo G [95]. O índice $(u|l)$ faz a distinção entre o nível de energia mais alto (u) e o nível mais baixo (l) do par. Quando este índice for necessário,

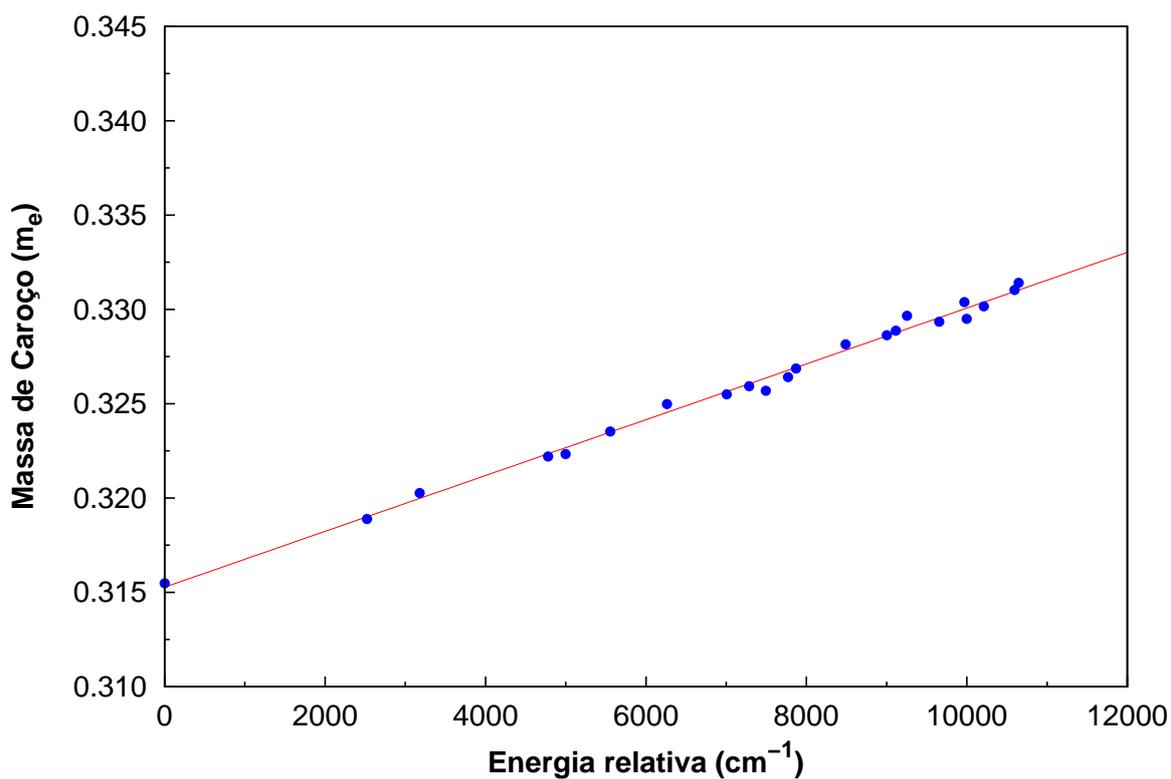


Figura 6.10: Massa de carvão vibracional em função da energia relativa.

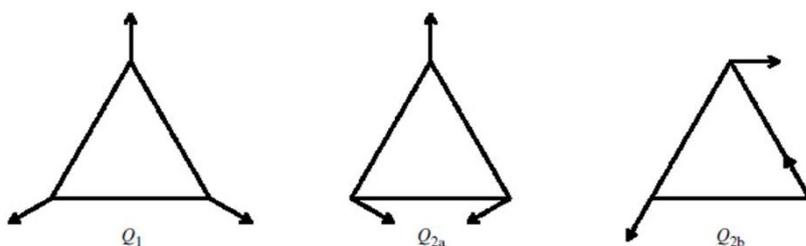


Figura 6.11: Os modos normais de vibração do íon H_3^+ . Crédito da figura: referência [5].

o sobrescrito é usado para o estado superior e o subscrito é usado para o estado inferior.

6.6 Cálculo dos níveis rovibracionais usando harmônicos hiperesféricos

Com as massas de caroço médias em mãos, os cálculos dos níveis rovibracionais foram feitos usando as coordenadas hiperesféricas “democráticas” definidas por Johnson [119] (ver seção 6.2.3). Essas coordenadas são superposições simétricas das três coordenadas de Jacobi, de modo que a simetria mediante a permutação dos três núcleos é automaticamente implementada. Utilizamos o método dos harmônicos hiperesféricos sugerido por Wolniewicz [116], em que os harmônicos dependem de cinco coordenadas que descrevem o movimento dos três núcleos sobre uma hiperesfera. Quando a função de onda rovibracional é expandida em termos dos harmônicos, um sistema de equações acopladas é obtida. Esse sistema de equações é integrado numericamente.

Ao incorporar os efeitos não-adiabáticos dentro de um Hamiltoniano efetivo para as moléculas diatômicas, a massa reduzida vibracional é diferente da massa reduzida rotacional [19]. Para a molécula triatômica, não é possível separar o operador energia cinética em duas partes, com uma puramente vibracional e outra puramente rotacional. No método hiperesférico, por exemplo, apenas a massa reduzida $\mu = \sqrt{m_A m_B m_C} / (m_A + m_B + m_C)$ aparece no Hamiltoniano. Para contornar essa dificuldade e efetuar um cálculo com massas vibracional e rotacional diferentes, realizamos o seguinte procedimento. Primeiramente, calculamos os estados vibracionais puros ($J = 0$) com a massa reduzida vibracional, $E(J = 0, \mu_{vib}, \mu_{vib})$. Em seguida, realizamos um cálculo rovibracional com a massa rotacional, $E(J \neq 0, \mu_{rot}, \mu_{rot})$, e um cálculo vibracional com a mesma massa, $E(J = 0, \mu_{rot}, \mu_{rot})$. Finalmente, as energias rovibracionais com massas vibracional e rotacional diferentes, $E(J \neq 0, \mu_{vib}, \mu_{rot})$, são aproximadas por

$$\begin{aligned}
 E(J \neq 0, \mu_{vib}, \mu_{rot}) &= E(J = 0, \mu_{vib}, \mu_{vib}) \\
 &+ [E(J \neq 0, \mu_{rot}, \mu_{rot}) - E(J = 0, \mu_{rot}, \mu_{rot})].
 \end{aligned}
 \tag{6.22}$$

Nesta equação, o termo de energia vibracional com massa reduzida μ_{vib} é adicionado ao termo de energia rotacional com massa reduzida μ_{rot} (termo entre colchetes).

6.7 Resultados e Discussão

Em um trabalho recente, Wu e colaboradores [12] mediram doze transições rovibracionais entre o estado fundamental vibracional $(v_1, v_2^{|l|}) = (0, 0^0)$ e o primeiro estado excitado $(0, 1^1)$ do H_3^+ com grande acurácia. Esses dados constituem um ótimo teste para comparar os desempenhos dos diversos modelos de massas efetivas. Podemos comparar o modelo da massa de Moss, o melhor modelo reportado na literatura até então, com o nosso modelo de massa de caroço. Este teste também serve para determinar massas vibracionais e rotacionais empíricas que reproduzam melhor as energias de transição experimentais e que permitam a previsão acurada de termos rotacionais ainda não determinados experimentalmente. Para comparar diretamente as energias teóricas com os dados experimentais, é necessário o uso de uma SEP de grande acurácia no cálculo dos níveis rovibracionais. Para isso, utilizamos a SEP GLH3P [71, 72], que possui uma acurácia das energias *ab initio* e do ajuste analítico melhor do que 0.1 cm^{-1} .

Primeiramente vamos analisar o modelo não-adiabático usado por Polyansky e Tennyson [36] para, posteriormente, compará-lo com o nosso modelo. Neste modelo, a massa vibracional proposta por Moss para o H_2^+ [10] é utilizada nas massas vibracionais do íon H_3^+ , enquanto que as massas nucleares são usadas no cálculo da massa reduzida rotacional (ver tabela 6.2). As energias dos estados rovibracionais obtidas com esse modelo são apresentadas na tabela 6.3, onde também apresentamos os resultados do cálculo adiabático padrão (uso das massas nucleares) para comparação. Ao comparar as frequências calculadas com as experimentais, um comportamento linear do desvio em função da energia rovibracional é observado. Seguindo Schiffels et al. [120], o desvio

Tabela 6.2: Valores numéricos do parâmetro adimensional p , $p = (m_{vib} - m_p)/m_e$ ou $p = (m_{rot} - m_p)/m_e$, a partir dos quais as massas vibracional e rotacional, m_{vib} e m_{rot} , podem ser calculadas. A massa de caroço “escalada” é a massa de caroço multiplicada pelo fator $f = 0.90$. A massa rotacional empírica é calculada usando a parametrização dada na equação 6.24. Ela pode ser melhorada otimizando o fator R_T . O valor numérico $R_T = 3.026 a_0$, que é próximo ao valor da molécula H_2 , produz o valor otimizado de $p = 0.1118$.

vibracional						
nuclear	Moss	NU23	CM		SCM	
ambos estados	ambos estados	ambos estados	$(0, 0^0)$	$(0, 1^1)$	$(0, 0^0)$	$(0, 1^1)$
0.0	0.4758	0.6667	0.3155	0.3189	0.2839	0.2870

rotacional			
nuclear	empírica		empírica “escalada”
ambos estados	$(0, 0^0)$	$(0, 1^1)$	ambos estados
0.0	0.0618	0.0661	0.1118

pode ser expresso pela seguinte função do número quântico rotacional J :

$$desvio = obs. - calc. = a_0 + a_1 J(J + 1), \quad (6.23)$$

onde *obs.* são os dados observados e *calc.* são os dados calculados.

Os valores dos parâmetros da eq. 6.23, a_0 e a_1 , foram ajustados em 0.1139 cm^{-1} e $-0.0026468 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. O parâmetro a_0 foi determinado tomando-se a média aritmética nas transições do ramo Q. Mantendo este valor médio de a_0 , o parâmetro rotacional a_1 foi determinado tomando-se a média aritmética nas transições R. Quando as energias rovibracionais calculadas são corrigidas pela eq. 6.23, a acurácia das frequências rovibracionais é melhorada em duas ordens de grandeza. Esses dados, que chamamos de empíricos (emp), também são mostrados na tabela 6.3. Mais a frente, usaremos o parâmetro a_1 para derivar uma massa rotacional mais acurada.

Vamos examinar agora os resultados obtidos com o modelo de massa de caroço. Neste modelo, nossa SMC, que dá origem à massa reduzida vibracional de caroço, é combinada com uma massa rotacional empírica sugerida por Diniz et al (ver capítulo 5) [13]. Chamaremos este modelo de Massa de Caroço com massa rotacional

Tabela 6.3: Comparação dos cálculos teóricos com os dados experimentais de Wu *et al.* [12]. Todas as transições são do estado fundamental vibracional para o estado degenerado mais baixo, isto é, $(0, 1^1)_u \leftarrow (0, 0^0)_l$. $(J, G)_l$ denota o número quântico rotacional do estado mais baixo. P , Q e R denotam os ramos espectrais correspondente a $\Delta J = J_l - J_u = -1, 0, 1$, respectivamente. O valor de G é conservado ($\Delta G = 0$). Apresentamos os resultados obtidos com os seguintes modelos: AD - cálculo adiabático padrão com massas nucleares usadas nas massas vibracional e rotacional, MM - cálculo com a massa vibracional de Moss e massa rotacional nuclear. CRM - cálculo com a massa de caroço vibracional e massa empírica rotacional de acordo com Diniz et al [13], emp - cálculo com a massa vibracional de Moss e massa rotacional nuclear adicionada à correção empírica (eq. 6.23), SCRm - cálculo com a massa vibracional de caroço “escalada” e massa rotacional “escalada”. RMS é o valor do desvio quadrático médio do método e $spread$ corresponde à diferença máxima entre qualquer dois valores dos desvios. Todos os dados estão em cm^{-1} .

$\Delta J(J, G)_l$	obs	obs-calc(AD)	obs-calc(MM)	obs-calc(CRM)	obs-calc(emp)	obs-calc(SCRm)
$R(3, 3)^u$	2918.02561	0.3871	0.0924	0.0160	-0.0003	0.0035
$R(3, 3)^l$	2829.92527	0.3911	0.0964	0.0152	0.0037	-0.0008
$R(2, 1)^u$	2826.11683	0.3885	0.0939	0.0142	-0.0042	-0.0007
$R(2, 2)^u$	2823.13780	0.3911	0.0971	0.0169	-0.0010	0.0020
$R(2, 2)^l$	2762.06965	0.3948	0.1002	0.0167	0.0021	-0.0004
$R(1, 1)^u$	2726.22025	0.3970	0.1023	0.0182	-0.0010	0.0011
$R(1, 0)$	2725.89816	0.3949	0.1003	0.0162	-0.0030	-0.0009
$R(1, 1)^l$	2691.44305	0.3999	0.1053	0.0192	0.0020	0.0008
$Q(2, 2)$	2554.66586	0.4084	0.1137	0.0237	-0.0002	0.0020
$Q(1, 1)$	2545.42036	0.4089	0.1142	0.0234	0.0003	0.0016
$Q(1, 0)$	2529.72464	0.4084	0.1138	0.0222	-0.0002	-0.0002
$Q(2, 1)^l$	2518.21154	0.4088	0.1141	0.0223	0.0002	-0.0007
RMS		0.3983	0.1040	0.0190	0.0021	0.0015
$spread$		0.0218	0.0218	0.0095	0.0079	0.0044

(CRM, do inglês Core and Rotational mass). A massa rotacional, que muda de um valor próximo à massa nuclear perto da geometria de equilíbrio até o valor da massa atômica em largas distâncias, é parametrizada por

$$m_{A;rot}(R) = m_A + a \left\{ 1 - [1 + e^{\alpha(R-R_T)}]^{-1} \right\}, \quad (6.24)$$

em que a é o número de elétrons do fragmento atômico (por exemplo, $a = 1$ para o H_2 , $a = 1/2$ para o H_2^+ e $a = 2/3$ para o H_3^+) e α é o parâmetro de suavidade. Para grandes valores de R , a massa tende ao valor $m_A + a$ (massa atômica) e, para R igual ao parâmetro R_T , a massa assume o valor $m_A + a/2$. Para a molécula H_2 , os valores numéricos desses parâmetros foram fixados em $\alpha = 1.5 a_0^{-1}$ e $R_T = 3.0 a_0$. Para um molécula diatômica X , Diniz et al (capítulo 5) [13] propuseram a relação $R_T(X) = R_T(H_2)R_{eq}(X)/R_{eq}(H_2)$ e $\alpha(X) = \alpha(H_2)/[R_{eq}(X)/R_{eq}(H_2)]$, em que R_{eq} é a

distância de equilíbrio da diatômica e $R_{eq}(H_2) = 1.4 a_0$. Aplicando este procedimento ao íon H_3^+ , em que a distância internuclear de equilíbrio é $R_{eq}(H_3^+) = 1.65 a_0$, é gerada uma superfície de massa rotacional. A partir dela, usando o mesmo procedimento usado para a massa vibracional, obtemos as massas rotacionais constantes para cada estado. Ou seja, calculamos o valor esperado da superfície de massa rotacional com as funções de onda vibracionais. Assim como para as massas vibracionais, usamos o código DVR-3D [57, 58] no cálculo das funções de onda. Os valores numéricos das massas rotacionais são mostrados na tabela 6.2. Comparando nossos resultados (massa vibracional de caroço com a massa rotacional parametrizada) com os valores obtidos com a massa de Moss, vemos que nosso modelo é superior em uma ordem de grandeza (ver os resultados CRM na tabela 6.3). A dispersão dos resultados também é reduzida de 0.022 cm^{-1} para 0.009 cm^{-1} .

Em seu trabalho sobre as diatômicas H_2 e H_2^+ , Diniz *et al* (capítulo 5) [13] melhoraram os resultados de massa de caroço ao aplicar um simples scaling nos níveis rovibracionais. O objetivo do scaling é corrigir possíveis falhas quantitativas da análise da população de Mulliken, que possui uma dependência com o conjunto base utilizado. O fato do fator de scaling conduzir a uma melhoria uniforme dos resultados indica que a aproximação de caroço é válida, mas que possam ser necessárias outras análises de população mais robustas.

Concentrando os estudos apenas nas transições entre dois estados vibracionais, uma razão de massas exata para os dois estados pode ser obtida. Para isso, o valor acurado da transição do estado $(0, 1^1)$ para o estado fundamental $(0, 0^0)$ com $J = 0$ é derivada dos dados experimentais. Com a ajuda do parâmetro a_0 , $E_{acc} = E_{MM} + a_0$, a superfície de massa é “escalada” para reproduzir essa transição exatamente. Como o fator de scaling obtido é igual a $f = 0.90$, próximo de um, vemos que nossos dados iniciais são satisfatórios. Na tabela 6.2, apresentamos os valores numéricos das massas de caroço “escaladas”.

Com relação à otimização da massa rotacional, como vimos, o uso da superfície

de massa rotacional empírica, obtida pela simples parametrização da eq. (6.24), leva a uma melhoria dos valores dos termos rotacionais previstos em relação aos obtidos com a massa nuclear. Assim como o parâmetro a_0 foi usado para escalar a massa vibracional, o parâmetro a_1 pode ser usado para melhorar ainda mais a superfície rotacional. Esperamos que o uso direto de uma massa rotacional melhorada nos cálculos rovibracionais produza resultados mais acurados do que uma correção empírica nas energias a posterior, já que o parâmetro a_1 é derivado de dados experimentais com $J \leq 4$. Quando este parâmetro é usado na predição das energias de estados com altos valores de J , é razoável esperar que essas energias sejam um pouco menos acuradas do que as energias calculadas para os estados com $J \leq 4$. Para escalar a massa rotacional com a ajuda do coeficiente a_1 , primeiramente, nós assumimos a seguinte expansão para a energia rotacional do estado rotacional J :

$$E_{rot}(J) = BJ(J+1) + (C - B)G^2 + \dots, \quad (6.25)$$

que inclui o termo de ordem mais baixa em $J(J+1)$ e um termo em G para os estados vibracionais não degenerados, isto é, $l = 0$. B e C são as constantes rotacionais. Uma expressão de ordem mais alta para a energia rotacional foi dada por Watson [118], mas ela não é necessária aqui. A constante rotacional B é inversamente proporcional a massa reduzida rotacional que é, por sua vez, proporcional a massa efetiva atômica. Em coordenadas hiperesféricas, por exemplo, ela é igual à massa reduzida de três partículas, $\mu_{rot} = m_{nuc}/\sqrt{3}$, onde m_{nuc} é a massa nuclear. Então,

$$\frac{B + a_1}{B} = \frac{m_{nuc}}{m_{rot}}. \quad (6.26)$$

A massa rotacional m_{rot} é obtida diretamente desta equação. O valor de B é computado dos estados $J = 0$ e $J = 1$ com $G = 0$ correspondentes ao estado fundamental

vibracional ($v_1 = 0, v_2 = 0, l = 0$) pelo uso da eq. (6.25):

$$B = \frac{E(J = 1, G = 0) - E(J = 0, G = 0)}{2}. \quad (6.27)$$

Estes estados foram escolhidos pelo fato do segundo termo da eq. (6.25) ser nulo. Os valores numéricos da constante rotacional e da massa rotacional derivada são muito mais acurados do que a simples fórmula sugere. Essa massa rotacional pode ser usada para otimizar o parâmetro R_T da fórmula empírica da eq. (6.24) (ver tabela 6.2). O uso da mesma massa rotacional para os dois estados é justificada pelo fato do parâmetro a_1 corrigir as energias de transição rotacionais em vez dos valores dos termos individuais. Além disso, o valor numérico desse parâmetro foi determinado de um cálculo com massas rotacionais idênticas.

Quando um cálculo rovibracional é feito com essas massas rotacionais e com a massa de caroço “escalada” como massa vibracional, resultados muito acurados são obtidos. Esse modelo, que envolve a massa vibracional de caroço “escalada” e a massa média rotacional “escalada”, é denotado por SCRM na discussão que segue. Os resultados SCRM e sua comparação com os resultados experimentais e com outros modelos são apresentados na tabela 6.3. Para grandes valores de J , as predições SCRM são mais acuradas do que as predições do modelo empírico (emp). Uma comparação com os valores experimentais de Lindsay and McCall [95] confirma isso.

Também fizemos um teste para verificar se o nosso modelo de superfície de massa funciona bem para o D_3^+ assim como o faz para o H_3^+ . A banda fundamental $(0, 1^1)$ do D_2^+ é conhecida experimentalmente [121, 122, 123]. Das frequências medidas, analisamos as transições com $J \leq 4$, totalizando 54 transições. A figura 6.12 mostra a comparação dos cálculos para essas 54 transições com diferentes tratamentos de massa efetiva. Como pode ser visto, o uso da massa nuclear ($m_d = 2.01353213$ u) ou mesmo da massa de Moss ($m_D = 2.0138140$ u) dão resultados significativamente piores do que o uso da massa de caroço ($m_D = m_d + 0.3138 m_e = 2.01372534$ u para o estado $(0, 0^0)$ e $m_D = m_d + 0.3162 m_e = 2.01372666$ u para o estado $(0, 1^1)$). Além do mais, o uso

do modelo SCRM, com um fator de scaling da massa vibracional igual a 0.9, o mesmo usado para o H_3^+ , e uma massa rotacional de $m_d + 0.1118 m_e$, o mesmo incremento do H_3^+ , dá um resultado ainda melhor (segundo gráfico da figura 6.12). As diferenças com os experimentos são de apenas 0.0025 cm^{-1} , que pode ser comparada a barra de erro experimental de 0.002 cm^{-1} [122, 123] e 0.0005 cm^{-1} [121]. Os bons resultados obtidos para diferentes isotopólogos com a mesma parametrização comprovam a qualidade do nosso modelo não-adiabático.

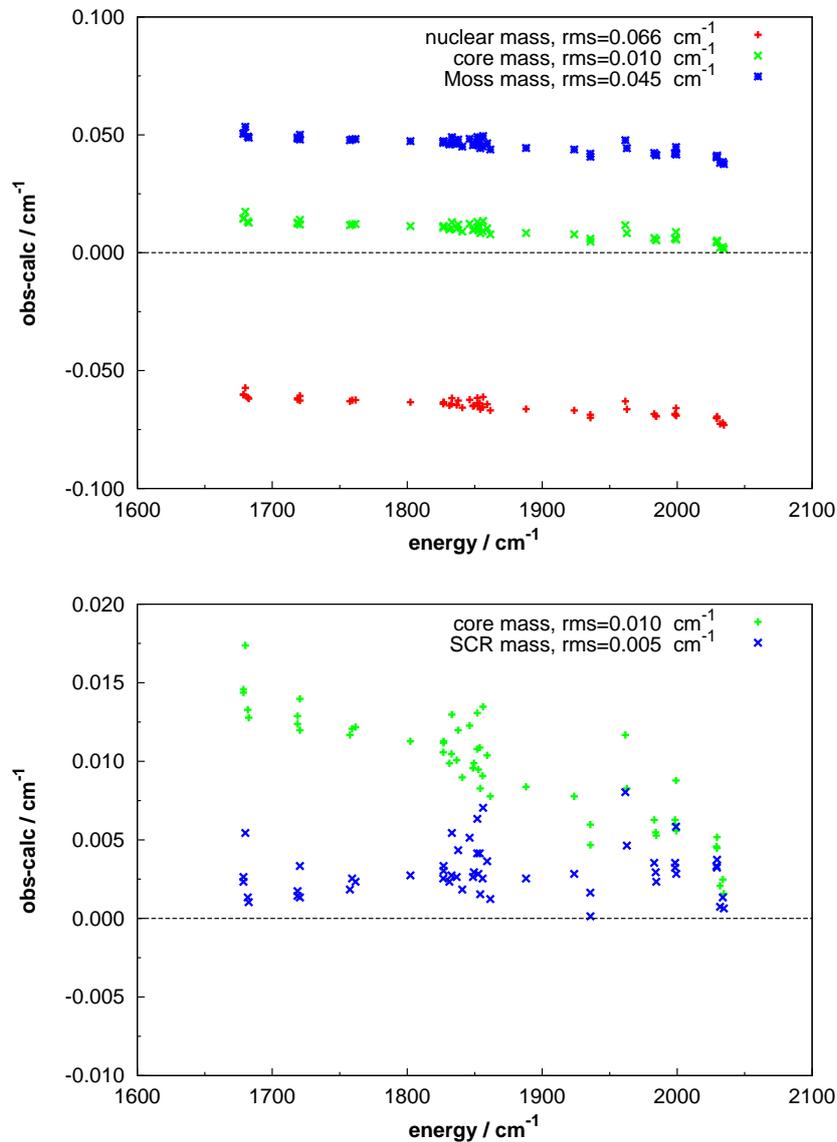


Figura 6.12: Comparação das frequências de transição experimentais do D_3^+ com os valores calculados com diferentes massas efetivas.

6.7.1 Termos rotacionais calculados para os dois estados vibracionais mais baixos

O modelo SCRM foi usado junto com a SEP GLH3P para calcular acuradamente os termos rotacionais para os dois estados vibracionais mais baixos. Os cálculos foram feitos com o código hiperesférico assumindo a simetria total. Com um erro absoluto dos valores dos termos SCRM da ordem de 0.01 cm^{-1} , nossas previsões teóricas possuem uma acurácia que se aproxima da precisão experimental.

As especificações espectroscópicas fornecidas por Schiffels et al [124] para os estados com $J \leq 7$ foram usadas. Os estados com maior J foram especificados pelo procedimento descrito por Schiffels *et al.*. Alguns destes estados podem ser comparados com a lista de estados derivados de dados experimentais por Lindsay and McCall [95]. Para altos valores de J , algumas especificações se tornam ambíguas devido a uma forte mistura de níveis. Por este motivo, limitamos nosso cálculo para estados com $J \leq 10$. Não há valores experimentais disponíveis para estados rovibracionais $(0, 0^0)$ com $J = 10, G = 10$ e $J = 10, G = 2$ e $(0, 1^1)$ com $J = 10, G = 11, J = 10, G = 10$ e $J = 10, G = 2$.

Tabela 6.4: Valores das energias rotacionais para o estado rovibracional $(0, 0^0)$. J , G e s denotam os números quânticos rotacionais. Γ é a simetria de permutação-inversão e n indica o número de estados com mesma simetria. E_{MM} é a energia rovibracional relativa ao energia fundamental hipotética $J = 0$ calculada com a massa vibracional de Moss e com a massa rotacional nuclear. E_{emp} é a energia rovibracional obtida com a massa vibracional de Moss e a massa rotacional nuclear com as correções vibracional e rotacional empíricas. E_{SCRM} é a energia rovibracional obtida com a massa de caroço vibracional “escalada” e com a massa rotacional média “escalada”. Pelo desempenho anterior (tabela 6.3), espera-se que o último modelo represente os resultados mais acurados. Os valores são dados em cm^{-1} .

J	G	s	Γ	n	E_{MM}	E_{emp}	E_{SCRM}
0	0	1	A'_1	0	0.000	0.000	0.000
1	1		E''	0	64.128	64.123	64.124
1	0	1	A'_2	0	86.966	86.961	86.961
2	2		E'	0	169.308	169.293	169.298
2	1		E''	0	237.369	237.353	237.354
3	3	1	A''_2	0	315.364	315.332	315.346
3	2		E'	0	428.042	428.010	428.016
3	1		E''	0	494.792	494.760	494.762
3	0	1	A'_2	0	516.907	516.875	516.876

Tabela 6.4: Energias rotacionais do estado vibracional
(0,0⁰): continuação

J	G	s	Γ	n	E_{MM}	E_{emp}	E_{SCRM}
4	4		E'	0	502.059	502.006	502.029
4	3	-1	A_2''	0	658.748	658.695	658.708
4	2		E'	1	768.510	768.457	768.465
4	1		E''	0	833.620	833.567	833.570
5	5		E''	0	729.043	728.964	729.000
5	4		E'	0	929.014	928.934	928.959
5	3	1	A_2''	0	1080.536	1080.456	1080.472
5	2		E'	1	1187.159	1187.080	1187.089
5	1		E''	1	1250.365	1250.286	1250.291
5	0	1	A_2'	0	1271.324	1271.245	1271.249
6	6	-1	A_2'	0	995.914	995.803	995.855
6	5		E''	0	1238.503	1238.392	1238.430
6	4		E'	0	1430.777	1430.666	1430.693
6	3	-1	A_2''	0	1577.402	1577.291	1577.309
6	2		E'	1	1679.866	1679.755	1679.768
6	1		E''	1	1740.972	1740.861	1740.870
7	7		E''	0	1302.190	1302.042	1302.114
7	6	1	A_2'	0	1586.656	1586.507	1586.562
7	5		E''	1	1818.218	1818.069	1818.111
7	4		E'	0	2002.544	2002.396	2002.428
7	3	1	A_2''	0	2142.194	2142.046	2142.070

Tabela 6.4: Energias rotacionais do estado vibracional

 $(0, 0^0)$: continuação

J	G	s	Γ	n	E_{MM}	E_{emp}	E_{SCRM}
7	2		E'	1	2242.088	2241.940	2241.959
7	1		E''	2	2300.956	2300.808	2300.823
7	0	1	A'_2	1	2320.494	2320.346	2320.360
8	8		E'	0	1647.321	1647.130	1647.224
8	7		E''	0	1972.878	1972.688	1972.762
8	6	-1	A'_2	0	2242.292	2242.101	2242.161
8	5		E''	1	2462.981	2462.790	2462.838
8	4		E'	1	2639.256	2639.066	2639.104
8	3	-1	A''_2	0	2775.792	2775.602	2775.633
8	2		E'	2	2868.997	2868.806	2868.833
8	1		E''	2	2925.538	2925.347	2925.371
9	9	1	A''_2	0	2030.688	2030.450	2030.570
9	8		E'	0	2396.509	2396.270	2396.369
9	7		E''	0	2702.193	2701.954	2702.036
9	6	1	A'_2	0	2957.430	2957.192	2957.260
9	5		E''	1	3167.475	3167.237	3167.294
9	4		E'	1	3335.707	3335.469	3335.518
9	3	1	A''_2	1	3461.218	3460.980	3461.023
9	2		E'	2	3555.594	3555.356	3555.394
9	1		E''	2	3609.756	3609.518	3609.553
9	0	1	A'_2	1	3627.749	3627.510	3627.545

Tabela 6.4: Energias rotacionais do estado vibracional
(0, 0⁰): continuação

J	G	s	Γ	n	E_{MM}	E_{emp}	E_{SCRM}
10	10		E'	0	2451.613	2451.321	2451.470
10	9	-1	A_2''	0	2856.825	2856.534	2856.659
10	8		E'	1	3197.023	3196.732	3196.839
10	7		E''	0	3484.925	3484.634	3484.726
10	6	-1	A_2'	0	3726.731	3726.439	3726.520
10	5		E''	1	3926.355	3926.063	3926.134
10	4		E'	2	4086.623	4086.332	4086.395
10	3	-1	A_2''	1	4215.444	4215.153	4215.209
10	2		E'	3	4296.831	4296.540	4296.593
10	1		E''	2	4348.576	4348.285	4348.335

Tabela 6.5: Valores das energias rotacionais para o estado vibracional (0, 1¹) (ver tabela 6.4 para detalhes). Por comparação, a energia do primeiro estado calculado com a massa nuclear é $E = 2521.5946 \text{ cm}^{-1}$.

J	G	s	Γ	n	E_{MM}	E_{emp}	E_{SCRM}
0	1		E'	0	2521.300	2521.414	2521.414
1	2		E''	1	2548.056	2548.165	2548.169
1	1		E'	0	2609.434	2609.543	2609.543
1	0	1	A_2''	0	2616.577	2616.685	2616.685
2	3	-1	A_2'	0	2614.168	2614.266	2614.276
2	2		E''	1	2723.861	2723.959	2723.962

Tabela 6.5: Energias rotacionais do estado $(0, 1^1)$: continuação

J	G	s	Γ	n	E_{MM}	E_{emp}	E_{SCRM}
2	1		E'	1	2755.466	2755.564	2755.567
2	1		E'	2	2790.246	2790.344	2790.343
2	0	-1	A_2''	0	2812.764	2812.862	2812.860
3	4		E''	1	2719.378	2719.460	2719.480
3	3	1	A_2'	1	2876.747	2876.829	2876.839
3	2		E''	2	2931.278	2931.360	2931.368
3	2		E''	3	2992.349	2992.431	2992.434
3	1		E'	1	3002.810	3002.892	3002.896
3	1		E'	2	3063.392	3063.474	3063.472
3	0	1	A_2''	1	3025.868	3025.950	3025.953
4	5		E'	2	2863.836	2863.897	2863.929
4	4		E''	1	3069.234	3069.295	3069.314
4	3	-1	A_2'	0	3145.193	3145.254	3145.272
4	3	-1	A_2'	1	3233.297	3233.358	3233.368
4	2		E''	2	3260.139	3260.200	3260.210
4	2		E''	3	3351.317	3351.378	3351.380
4	1		E'	3	3326.040	3326.101	3326.108
4	1		E'	4	3423.060	3423.121	3423.119
4	0	-1	A_2''	1	3446.990	3447.051	3447.048
5	6	1	A_2''	1	3047.287	3047.322	3047.370
5	5		E'	2	3300.050	3300.084	3300.117

Tabela 6.5: Energias rotacionais do estado $(0, 1^1)$: continuação

J	G	s	Γ	n	E_{MM}	E_{emp}	E_{SCRM}
5	4		E''	2	3396.458	3396.492	3396.522
5	4		E''	3	3510.084	3510.118	3510.138
5	3	1	A'_2	1	3553.269	3553.304	3553.324
5	3	1	A'_2	2	3673.910	3673.944	3673.954
5	2		E''	4	3660.284	3660.318	3660.333
5	2		E''	5	3792.990	3793.024	3793.027
5	1		E'	3	3722.576	3722.610	3722.621
5	1		E'	4	3863.374	3863.408	3863.407
5	0	1	A''_2	2	3743.126	3743.160	3743.170
6	7		E'	2	3269.495	3269.498	3269.565
6	6	-1	A''_2	1	3569.388	3569.390	3569.439
6	5		E'	3	3685.032	3685.035	3685.080
6	5		E'	4	3825.373	3825.376	3825.409
6	4		E''	2	3884.080	3884.082	3884.116
6	4		E''	3	4035.742	4035.745	4035.765
6	3	-1	A'_2	1	4029.999	4030.002	4030.027
6	3	-1	A'_2	3	4202.281	4202.284	4202.295
6	2		E''	4	4129.282	4129.285	4129.305
6	2		E''	5	4309.348	4309.351	4309.356
6	1		E'	5	4188.756	4188.759	4188.775
6	1		E'	6	4378.365	4378.368	4378.369
6	0	-1	A''_2	2	4401.068	4401.071	4401.070

Tabela 6.5: Energias rotacionais do estado $(0, 1^1)$: continuação

J	G	s	Γ	n	E_{MM}	E_{emp}	E_{SCRM}
7	8		E''	3	3530.159	3530.125	3530.214
7	7		E'	2	3876.977	3876.942	3877.010
7	6	1	A_2''	1	4010.192	4010.158	4010.222
7	6	1	A_2''	2	4177.876	4177.842	4177.891
7	5		E'	3	4249.926	4249.892	4249.942
7	5		E'	4	4431.665	4431.631	4431.665
7	4		E''	4	4420.266	4420.231	4420.278
7	4		E''	6	4636.019	4635.985	4636.007
7	3	1	A_2'	2	4562.803	4562.768	4562.802
7	3	1	A_2'	4	4793.716	4793.682	4793.697
7	2		E''	7	4663.854	4663.819	4663.847
7	2		E''	8	4892.077	4892.043	4892.055
7	1		E'	5	4720.385	4720.350	4720.375
7	1		E'	6	4961.735	4961.700	4961.706
7	0	1	A_2''	3	4739.264	4739.230	4739.254
8	9	-1	A_2'	1	3828.930	3828.853	3828.967
8	8		E''	3	4222.522	4222.445	4222.535
8	7		E'	3	4371.283	4371.207	4371.293
8	7		E'	4	4567.254	4567.177	4567.246
8	6	-1	A_2''	1	4650.922	4650.846	4650.915
8	6	-1	A_2''	2	4862.789	4862.713	4862.765
8	5		E'	6	4874.389	4874.313	4874.371
8	5		E'	7	5107.274	5107.198	5107.236

Tabela 6.5: Energias rotacionais do estado $(0, 1^1)$: continuação

J	G	s	Γ	n	E_{MM}	E_{emp}	E_{SCRM}
8	4		E''	4	5028.414	5028.337	5028.390
8	4		E''	7	5304.918	5304.841	5304.869
8	3	-1	A'_2	2	5171.171	5171.094	5171.137
8	3	-1	A'_2	4	5463.172	5463.096	5463.115
8	2		E''	6	5257.318	5257.241	5257.280
8	2		E''	8	5532.844	5532.767	5532.790
8	1		E'	8	5313.008	5312.932	5312.968
8	1		E'	9	5606.850	5606.774	5606.787
8	0	-1	A''_2	3	5629.142	5629.066	5629.078
9	10		E''	3	4165.416	4165.292	4165.434
9	9	1	A'_2	2	4605.675	4605.551	4605.666
9	8		E''	4	4767.560	4767.436	4767.549
9	8		E''	5	4992.962	4992.838	4992.930
9	7		E'	3	5086.325	5086.201	5086.294
9	7		E'	4	5328.337	5328.213	5328.286
9	6	1	A''_2	3	5342.110	5341.986	5342.066
9	6	1	A''_2	4	5610.362	5610.238	5610.296
9	5		E'	6	5565.312	5565.188	5565.259
9	5		E'	7	5842.955	5842.831	5842.877
9	4		E''	6	5689.727	5689.602	5689.668
9	4		E''	9	6031.773	6031.649	6031.685
9	3	1	A'_2	3	5809.441	5809.317	5809.376
9	3	1	A'_2	5	6175.288	6175.163	6175.194

Tabela 6.5: Energias rotacionais do estado $(0, 1^1)$: continuação

J	G	s	Γ	n	E_{MM}	E_{emp}	E_{SCRM}
9	2		E''	8	5908.718	5908.594	5908.647
9	2		E''	10	6225.777	6225.652	6225.690
9	1		E'	8	5962.228	5962.103	5962.154
9	1		E'	9	6306.920	6306.796	6306.822
9	0	1	A_2''	5	5979.253	5979.129	5979.179
10	11		E'	4	4539.202	4539.025	4539.199
10	10		E''	3	5026.071	5025.894	5026.037
10	9	-1	A_2'	1	5198.209	5198.031	5198.173
10	9	-1	A_2'	2	5454.437	5454.260	5454.379
10	8		E''	4	5555.443	5555.266	5555.387
10	8		E''	5	5827.756	5827.578	5827.676
10	7		E'	6	5842.751	5842.573	5842.680
10	7		E'	7	6145.304	6145.126	6145.208
10	6	-1	A_2''	3	6087.576	6087.399	6087.493
10	6	-1	A_2''	4	6412.407	6412.230	6412.298
10	5		E'	8	6226.836	6226.658	6226.753
10	5		E'	10	6628.757	6628.580	6628.640
10	4		E''	6	6401.193	6401.016	6401.098
10	4		E''	9	6811.884	6811.706	6811.755
10	3	-1	A_2'	3	6540.009	6539.832	6539.906
10	3	-1	A_2'	6	6959.188	6959.011	6959.053
10	2		E''	8	6612.545	6612.368	6612.439
10	2		E''	10	6967.507	6967.330	6967.385

Tabela 6.5: Energias rotacionais do estado $(0, 1^1)$: continuação

J	G	s	Γ	n	E_{MM}	E_{emp}	E_{SCRM}
10	1		E'	11	6666.175	6665.998	6666.065
10	1		E'	13	7055.466	7055.288	7055.332
10	0	-1	A_2''	5	7080.594	7080.416	7080.457

6.8 Conclusões

Neste trabalho, o modelo não-adiabático de Mohallem e outros (seção 3.2) [21] é considerado no cálculo do espectro rovibracional do íon H_3^+ . As massas efetivas foram obtidas dos termos diagonais da matriz de análise populacional de Mulliken. Mostramos que este modelo melhora os resultados em comparação com o uso de outras massas, como a massa nuclear, atômica ou mesmo a chamada massa de Moss. Um aprimoramento dos resultados é obtido por meio de um escalamento nas massas efetivas. Este modelo de massas efetivas foi usado para prever as energias de alguns estados rovibracionais do H_3^+ que ainda não foram medidas. As previsões são referentes a transições de estados rotacionais altamente excitados nos dois estados vibracionais mais baixos.

Este trabalho também mostra que, usando um modelo simples de massa efetiva baseado na análise da população de Mulliken, podemos superar as dificuldades computacionais encontradas ao se avaliar as correções não-adiabáticas dos níveis rovibracionais por meio da convencional teoria perturbativa. Apesar da simplicidade do modelo de massa efetiva, resultados com grande acurácia são obtidos. O desempenho deste modelo na descrição de estados vibracionais altamente excitados ainda requer mais testes. Estes testes são uma perspectiva futura deste trabalho, assim como o estudo de isotópologos assimétricos, como $(\text{H}_2\text{D})^+$ ou $(\text{D}_2\text{H})^+$, cujos espectros são sensíveis aos efeitos além da aproximação Born-Oppenheimer.

Capítulo 7

Correções não-adiabáticas: LiH e isotopólogos

7.1 Introdução

Como a mais leve entre as moléculas heteronucleares neutras estáveis, o LiH é considerado um importante modelo teste no estudo de métodos de estrutura eletrônica [125]. Sua pequena massa e a existência de quatro espécies isotópicas, ${}^7\text{LiH}$, ${}^6\text{LiH}$, ${}^7\text{LiD}$ e ${}^6\text{LiD}$, a torna uma importante fonte de estudos de efeitos além da aproximação Born-Oppenheimer [126]. Desde 1930, ela tem sido amplamente investigada por estudos teóricos [125, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134] e experimentais [6, 9, 135, 136, 137, 138].

Usando uma coleção de 9084 linhas espectroscópicas dos quatro isotopólogos, Coxon e Dickison [6] fizeram um ajuste direto da curva de energia potencial (*direct potential fitting*) para os estados eletrônicos $X^1\Sigma^+$ e $A^1\Sigma^+$. Uma descrição detalhada dos trabalhos experimentais prévios é discutida neste trabalho. Em outro trabalho experimental, Chan *et al.* [9] usaram a aproximação de perturbação invertida (*inverted perturbation approach*, IPA) para obter a CEP empírica do estado $X^1\Sigma^+$. Uma das principais motivações desses experimentos consiste em estudar os efeitos além da aproximação

Born-Oppenheimer.

Uma discussão dos principais trabalhos teóricos envolvendo métodos tradicionais de estrutura eletrônica, como o método *Configuration Interaction* (CI), *Multireference Configuration Interaction* (MR-CI) e *Multireference Configuration Coupled Cluster* (CC) é feita no trabalho de Holka *et al* [139]. Até onde sabemos, a CEP de Holka *et al* pode ser considerada a mais acurada entre as PECs obtidas por métodos *ab initio* tradicionais. Os autores utilizaram o método MR-CI com excitações simples e duplas, com a inclusão das correções *size-extensivity*, relativísticas, CBOD e a extrapolação *quintuple-sextuple zeta* da base. Para inclusão dos efeitos não-adiabáticos nos níveis vibracionais, eles utilizaram o formalismo *ab initio* de Bunker e Moss [19]. Com este nível de cálculo, a diferença entre os níveis vibracionais calculados e os dados experimentais encontra-se entre 1 e 2 cm^{-1} .

Utilizando uma base de funções ECGs (seção 4.1.6.2) [112, 113] com centros deslocados, Tung *et al* [140] calcularam uma CEP de alta precisão. Uma discussão dos métodos de correlação explícita e aplicações anteriores no sistema LiH é dada neste artigo. Até onde sabemos, a CEP de Tung *et al* é a mais precisa da literatura. As importantes correções adiabáticas (CBOD) são incluídas na CEP, mas as correções relativísticas não foram calculadas.

Mesmo com o elevado nível de acurácia da CEP Born-Oppenheimer e das correções adiabáticas e relativísticas, as discrepâncias entre os níveis vibracionais teóricos e experimentais são da ordem de 2 cm^{-1} . Diante deste quadro, o cálculo das correções não-adiabáticas representa um importante desafio para os teóricos. Para os níveis vibracionais mais altos, um cruzamento evitado entre os estados eletrônicos $X^1\Sigma^+$ e $A^1\Sigma^+$ em torno de $5.7 a_0$ torna esse desafio ainda maior. De acordo com Mulliken [7, 8], ver figura 7.1, o cruzamento evitado está relacionado ao cruzamento entre os estados diabáticos iônico (Li^+H^-) e covalente (LiH). Assim, o estado eletrônico $X^1\Sigma^+$ possui um caráter iônico em torno da distância de equilíbrio, mas muda gradualmente para um caráter covalente com o aumento de R.

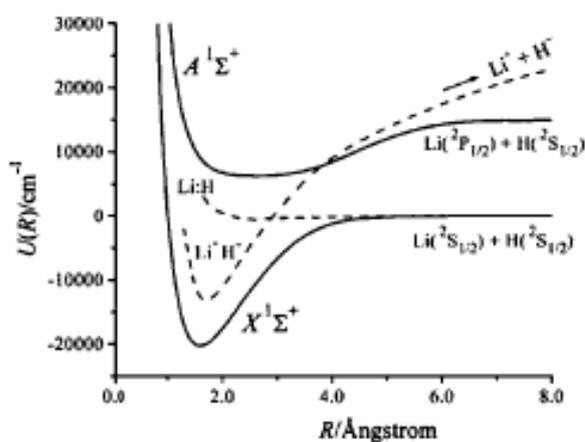


Figura 7.1: Curvas de energia potencial (curvas sólidas) para os estados eletrônicos $A\ ^1\Sigma^+$ e $X\ ^1\Sigma^+$ do LiH [6]. De acordo com Mulliken [7, 8], essas curvas mostram um cruzamento evitado entre os potenciais dos estados diabáticos Li^+H^- e LiH (curvas tracejadas). Crédito da figura: referência [6].

Com exceção dos sistemas de um e dois elétrons, a aplicação dos formalismos *ab initio* não-adiabáticos, seja via solução das equações acopladas ou via formalismos alternativos como o de Bunker e Moss [19] ou de Herman e Asgharian [18], ainda é impraticável dentro do nível de precisão desejada. Como será visto na seção 7.4, ao aplicar o método de Bunker e Moss com métodos tradicionais de estrutura eletrônica, Tung *et al* [140] não obtiveram bons resultados. Desta forma, é importante o uso de métodos não-adiabáticos aproximados. Alguns desses métodos foram desenvolvidos nos últimos anos [11, 21, 28, 29]. A aproximação mais simples, que é frequentemente utilizada, consiste em utilizar a massa reduzida atômica no lugar da massa nuclear durante a solução do movimento nuclear [28]. Até agora, esta tem sido a forma mais eficiente de se avaliar os efeitos não-adiabáticos para o sistema LiH.

Através de um cálculo multi-estruturas *Valence Bond*, apresentamos neste trabalho um modelo de massa variável capaz de gerar os efeitos não-adiabáticos desejados. Com um caráter iônico em torno da distância de equilíbrio que muda gradualmente para covalente com aumento de R , nosso modelo de massa reproduz o comportamento físico correto da molécula LiH e possui um desempenho superior aos demais modelos no

cálculo dos níveis vibracionais. Este capítulo é estruturado da seguinte forma. Na seção 7.2, discutimos a curva de energia potencial utilizada em nossos cálculos. Em seguida, na seção 7.3, apresentamos o nosso modelo de massa variável. Os resultados obtidos para os níveis vibracionais são reportados na seção seguinte e, finalmente, na seção 7.5, fazemos as considerações finais do trabalho.

7.2 A curva de energia potencial

Utilizamos em nossos cálculos vibracionais a CEP mais precisa da literatura, que foi obtida por Tung *et al* [140] usando uma base ECGs (seção 4.1.6.2) [112, 113] com centros deslocados. Esta CEP foi gerada pela otimização simultânea de todos os parâmetros não lineares de um conjunto base formado por 2400 ECGs. Além do potencial Born-Oppenheimer, os autores reportam as correções adiabáticas (CBOD) para as quatro espécies isotópicas do LiH. Apesar da grande precisão da CEP, com erro menor do que 0.3 cm^{-1} nas energias eletrônicas, os autores não calcularam as correções relativísticas. Holka *et al* [139] reportaram as correções relativísticas, que foram calculadas no nível ic-MR-CISD [141, 142] com o conjunto base cc-pwCV5Z [143]. De acordo com esse trabalho, as correções relativísticas são capazes de produzir efeitos de até 0.5 cm^{-1} nos níveis vibracionais. Esses valores não podem ser desprezados na busca por uma concordância com as linhas espectroscópicas. Buscando a melhor CEP possível, adicionamos as correções relativísticas de Holka *et al* ao potencial de Tung *et al* com as correções adiabáticas incluídas. Utilizando esse potencial dentro do tradicional formalismo adiabático, esperamos que as possíveis discrepâncias entre os níveis vibracionais teóricos e experimentais se devam aos efeitos não-adiabáticos.

O potencial de Tung *et al* [140] é reportado como material suplementar em uma faixa de distância internuclear de 1.8 a $40 a_0$. Devido à problemas de instabilidade numérica no cálculo dos estados vibracionais mais altos ($v \geq 19$), percebemos a necessidade de extrapolar o potencial para um R mínimo um pouco menor, até $1.4 a_0$. Para isso, utilizamos uma função de ajuste para a parte repulsiva do potencial, $f(x) =$

$a + b \exp(cx)$. Considerando a região da CEP entre 1.8 e 2.5 a_0 , realizamos um ajuste para cada isotópologo do LiH. Os parâmetros dos ajustes são mostrados na tabela 7.1.

Tabela 7.1: Parâmetros ajustados para a parte repulsiva da CEP do ${}^7\text{LiH}$ e isotópologos.

	a (<i>hartree</i>)	b (<i>hartree</i>)	c (a_0^{-1})
${}^7\text{LiH}$	-8.0852 ± 0.0009	7.8 ± 0.4	-2.26 ± 0.03
${}^7\text{LiD}$	-8.0853 ± 0.0009	7.8 ± 0.4	-2.26 ± 0.03
${}^6\text{LiH}$	-8.0851 ± 0.0009	7.8 ± 0.4	-2.26 ± 0.03
${}^6\text{LiD}$	-8.0852 ± 0.0009	7.8 ± 0.4	-2.26 ± 0.03

7.3 A massa vibracional variável

Dentro da aproximação adiabática, o Hamiltoniano para a vibração nuclear ($J=0$) de moléculas diatômicas é dada por

$$H = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu} + W(R), \quad (7.1)$$

onde μ é massa reduzida nuclear e $W(R)$ é o potencial, normalmente na aproximação BO, podendo incluir as correções adiabáticas e relativísticas.

De acordo com o formalismo não-adiabático de Bunker e Moss [19], longe das regiões de cruzamento evitado os efeitos não-adiabáticos podem ser incluídos ao se trocar a massa reduzida nuclear por uma massa variável que leva em conta os acoplamentos entre o estado fundamental e os estados excitados eletrônicos. Este formalismo foi aplicado ao LiH por Holka *et al* [139]. Em uma aproximação bem mais simples, os efeitos não-adiabáticos são frequentemente estimados trocando-se a massa reduzida nuclear pela massa reduzida atômica, em que as massas dos átomos são usadas no lugar das massas dos núcleos.

Em um trabalho anterior, Mohallem, Diniz e Dutra (ver seção 3.2) [21] desenvolveram uma aproximação em que a massa dos elétrons de caroço é incorporada nas massas dos núcleos (ver seção 3.2). A partir dos termos diagonais da matriz de Mulliken, é

gerada uma massa reduzida dependente da distância internuclear. Esta metodologia apresentou bons resultados para os sistemas H_2^+ , H_2 , H_3^+ e isotopólogos [13, 101] (ver cap. 5). No entanto, ao ser aplicado ao sistema LiH, este modelo apresentou o mesmo desempenho da massa atômica, com diferenças de apenas 0.01 cm^{-1} nos níveis vibracionais.

A figura 7.2 mostra a população eletrônica de caroço (dada pelos termos diagonais de Mulliken) sobre os átomos Li e H. A população de caroço sobre o átomo de H é

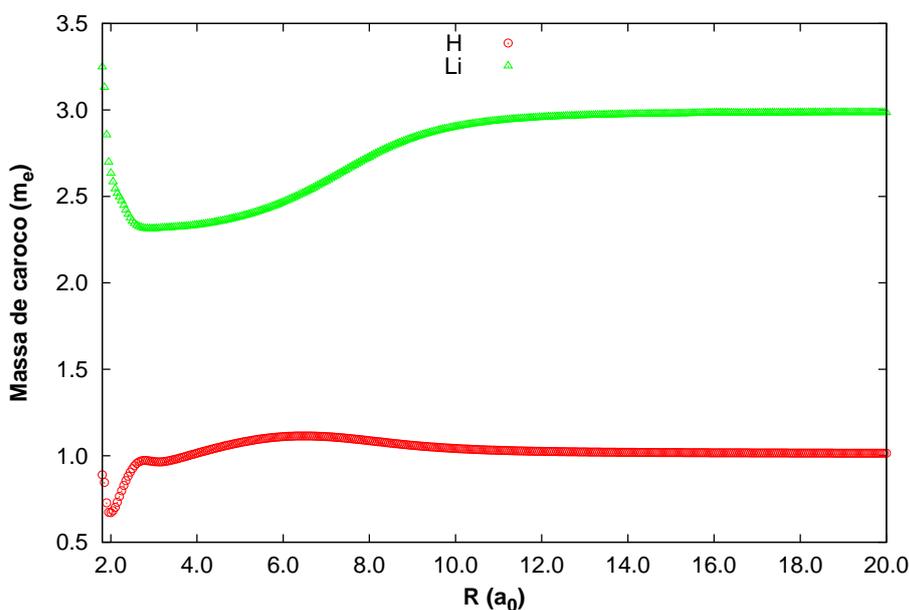


Figura 7.2: LiH: População de caroço, dada pelos termos diagonais de Mulliken em cada átomo.

incapaz de reproduzir o caráter iônico da ligação na região de equilíbrio. Ao longo de R , temos uma massa aproximadamente constante de um elétron sobre o H, ou seja, aproximadamente igual à massa atômica.

Como será visto nos resultados da próxima seção, embora o uso da massa reduzida atômica ajude a estimar os efeitos não-adiabáticos, ela é insuficiente, sendo necessária uma massa ainda maior. Isto pode ser conseguido somente se considerarmos a estrutura iônica Li^+H^- . A tabela 7.2 mostra as massas reduzidas da estrutura covalente LiH e das estruturas iônicas Li^+H^- e Li^-H^+ para os quatro isotopólogos.

Tabela 7.2: Massas atômicas das estruturas LiH, Li⁺H⁻ e Li⁻H⁺ para os quatro isotopólogos do LiH.

⁷ LiH	Li(m _e)	H(m _e)	μ(m _e)
LiH	12789.393	1837.1527	1606.3989
Li ⁺ H ⁻	12788.393	1838.1527	1607.1477
Li ⁻ H ⁺	12790.393	1836.1527	1605.6501
⁷ LiD	Li(m _e)	H(m _e)	μ(m _e)
LiH	12789.393	3671.4830	2852.5844
Li ⁺ H ⁻	12788.393	3672.4830	2853.1383
Li ⁻ H ⁺	12790.393	3670.4830	2852.0305
⁶ LiH	Li(m _e)	H(m _e)	μ(m _e)
LiH	10964.898	1837.1527	1573.5129
Li ⁺ H ⁻	10963.898	1838.1527	1574.2258
Li ⁻ H ⁺	10965.898	1836.1527	1572.7998
⁶ LiD	Li(m _e)	H(m _e)	μ(m _e)
LiH	10964.898	3671.4830	2750.5048
Li ⁺ H ⁻	10963.898	3672.4830	2751.0030
Li ⁻ H ⁺	10965.898	3670.4830	2750.0064

Como já mencionado, o sistema LiH possui um caráter iônico (Li⁺H⁻) no equilíbrio e um caráter covalente (LiH) na dissociação, o que provoca um cruzamento evitado entre os estados adiabáticos covalente e iônico em torno de $R = 5 a_0$. A fim de gerar uma massa dependente de R com esse comportamento, utilizamos o método *Valence Bond* (ver seção 4.1.2) [144] multi-estruturas, implementado no código computacional VB2000 [145]. Apesar de seu menor uso nos dias atuais, este método é especialmente adequado para este tipo de situação. A função VB multi-estruturas é escrita como uma combinação linear das funções que descrevem as estruturas envolvidas,

$$\Psi = \sum_i C_i \Phi_i. \quad (7.2)$$

De acordo com a análise de Mulliken ou Chirgwin-Coulson [146], os pesos das estruturas são dados por

$$W_i = \sum_j C_i C_j S_{ij}. \quad (7.3)$$

Utilizamos em nosso modelo de massa as duas estruturas principais, ou seja, as es-

estruturas covalente LiH e iônica Li^+H^- , que estão diretamente envolvidas no cruzamento evitado (ver fig. 7.1).

A figura 7.3 mostra os pesos das estruturas em função de R . No cálculo dos pesos, utilizamos o método VBCI (do inglês *Valence Bond Configuration Interaction*) e o conjunto base 6-31++G** [147]. No método VBCI, os orbitais *valence bond* otimizados não são reotimizados durante o cálculo multi-estruturas. Como esperado, vemos que a molécula possui um caráter iônico na região de equilíbrio que muda gradualmente para um caráter covalente com o aumento da distancia internuclear. Finalmente, para se chegar à massa reduzida dependente de R , utilizamos os pesos do cálculo VB multi-estruturas para fazer uma média ponderada das massas reduzidas das duas estruturas:

$$\mu(R) = \sum_i W_i(R)\mu_i, \quad (7.4)$$

em que μ_i é a massa reduzida atômica da i -ésima estrutura. Apesar das estruturas VB não serem ortogonais e, conseqüentemente, dos pesos não serem estritamente probabilidades, a definição 7.4 é fisicamente razoável.

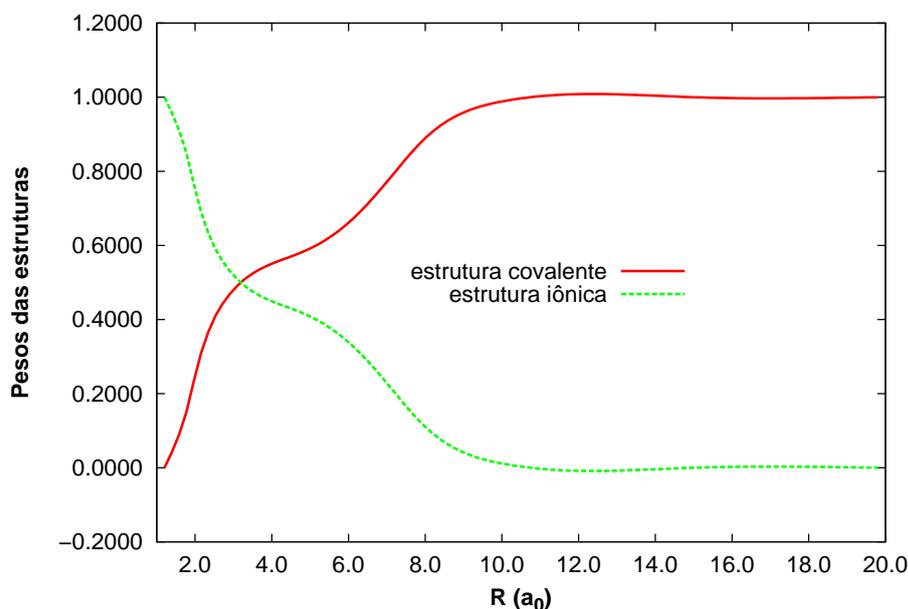


Figura 7.3: LiH: Pesos estatísticos das estruturas *Valence Bond*.

7.4 Níveis Vibracionais

Em nossos cálculos dos níveis vibracionais, utilizamos o método computacional numérico renormalizado [148, 149]. Utilizamos nosso próprio algoritmo, que foi adaptado para trabalhar com massas reduzidas dependentes de R . A integração numérica foi feita com 9181 pontos na faixa de $R= 1.2$ até $30 a_0$, com uma precisão numérica de 10^{-14} hartree nos autovalores. Abaixo, comparamos os nossos resultados e os de outros modelos com os dados espectroscópicos.

Tung *et al* [140] reportam transições vibracionais com erros da ordem de apenas 0.1 cm^{-1} . Para as transições mais altas o erro aumenta para aproximadamente 1 cm^{-1} . No entanto, é importante destacar que essa precisão refere-se apenas as transições entre estados vizinhos, não refletindo em uma real precisão dos níveis de energia relativos ao estado fundamental. Um possível cancelamento de erros entre estados vizinhos contribui para essa aparente precisão. Utilizando o mesmo potencial, só conseguimos repetir os valores de Tung *et al* ao usarmos a massa atômica no lugar da massa nuclear. Embora não mencionado em seu respectivo trabalho, acreditamos que os autores utilizaram a massa atômica no cálculo vibracional e, conseqüentemente, levaram em conta parte dos efeitos não-adiabáticos em seus resultados. Desta forma, além da boa qualidade da CEP e do cancelamento de erros entre estados vizinhos, acreditamos que os pequenos erros nas transições também sejam devidos aos efeitos não-adiabáticos gerados pelo uso da massa atômica. As pequenas diferenças entre os valores de nossos cálculos com massa atômica (tabela 7.3) e os valores de Tung *et al* (tabela V da referência [140]) se devem ao acréscimo da correção relativística em nosso potencial. Para os estados mais altos existe uma real diferença entre os dois resultados. Para esses estados, observamos uma pequena dependência das energias (da ordem de 1 cm^{-1}) com o R mínimo na integração numérica. Ao extrapolar o potencial para distâncias menores (ver seção 7.2), conseguimos alcançar a estabilidade numérica.

Nas tabelas 7.3, 7.4, 7.5 e 7.6 comparamos o desempenho de nossa massa variável e de outros modelos com dados espectroscópicos [6, 9] para as quatro espécies isotópicas

do LiH. Utilizaremos a seguinte notação em nossa discussão:

-NU: Cálculo adiabático tradicional utilizando a massa reduzida nuclear. Este modelo não inclui efeitos não-adiabáticos;

-AT: Cálculo adiabático com o uso das massas atômicas no cálculo da massa reduzida;

-MSVB: uso da massa variável obtida pelo método *Valence Bond* multi-estruturas (seção 7.3).

-HOLKA: resultados reportados por Holka *et al* [139], que utilizaram o formalismo de Bunker e Moss [19] para obtenção dos efeitos não-adiabáticos.

Nos três primeiros modelos citados, foi utilizado o potencial de Tung *et al* com correções adiabáticas [140] adicionadas as correções relativísticas de Holka *et al* [139] (ver seção 7.2).

Alguns estados fracamente ligados ainda não reportados na literatura foram calculados. Eles são mostrados nas mesmas tabelas. A partir delas, vemos que o modelo MSVB apresenta o melhor desempenho entre todos os modelos discutidos. Para o isotópologo ${}^7\text{LiH}$, por exemplo, vemos que o simples uso da massa atômica (AT) no lugar da massa nuclear (NU) abaixa o desvio quadrático médio (rms) de 3 cm^{-1} para 1 cm^{-1} . Considerando o modelo MSVB, o rms é consideravelmente menor, em torno de 0.4 cm^{-1} . Um comportamento semelhante ocorre com as demais espécies isotópicas.

É interessante observar que o uso do formalismo *ab initio* de Bunker e Moss [19] no nível de cálculo de Holka *et al* [139] produz resultados piores do que o simples uso da massa atômica. Para calcular os efeitos não-adiabáticos dentro desse formalismo, é necessário calcular acuradamente os acoplamentos $\langle \Psi_0 | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_n \rangle$ entre o estado fundamental e os estados excitados eletrônicos. Para avaliar esta correção, os autores utilizaram o método MR-CISD com base cc-pwCV5Z [143] e consideraram os sete estados excitados mais baixos. Em uma aplicação à molécula H_2 de Schwenke [34], o uso do formalismo não-adiabático de Bunker e Moss no nível CI também não apresentou um bom desempenho. É importante destacar também que o potencial utilizado por Holka *et al* possui precisão inferior ao potencial utilizado em nossos cálculos (NU, AT e

MSVB).

Tabela 7.3: ${}^7\text{LiH}$ - Comparação entre os dados experimentais (a) [6] e (b) [9] e os diversos modelos de massa. Os valores dos desvios quadráticos médios são mostrados na penúltima linha (rms). Na última linha o rms* é calculado sem os pontos com $v \geq 15$ (região em que as referências experimentais divergem por valores acima de 0.1 cm^{-1}).

$v - 0$	NU	delta(a)	delta(b)	HOLKA	a	b	AT	delta(a)	delta(b)	MSVB	delta(a)	delta(b)
1-0	1360.17	0.47	0.46	1360.58	0.87	0.87	1359.84	0.13	0.13	1359.68	-0.03	-0.03
2-0	2675.45	0.89	0.85	2676.11	1.55	1.51	2674.80	0.24	0.20	2674.50	-0.06	-0.10
3-0	3946.76	1.29	1.27	3947.53	2.06	2.04	3945.83	0.36	0.34	3945.39	-0.08	-0.10
4-0	5174.94	1.67	1.68	5175.69	2.41	2.43	5173.75	0.47	0.49	5173.18	-0.09	-0.08
5-0	6360.75	2.02	2.05	6361.35	2.62	2.65	6359.31	0.58	0.61	6358.63	-0.10	-0.07
6-0	7504.81	2.34	2.34	7505.19	2.72	2.72	7503.14	0.67	0.67	7502.36	-0.11	-0.11
7-0	8607.67	2.64	2.60	8607.73	2.70	2.66	8605.80	0.76	0.73	8604.93	-0.11	-0.14
8-0	9669.73	2.93	2.88	9669.38	2.58	2.53	9667.66	0.87	0.81	9666.71	-0.08	-0.14
9-0	10691.16	3.20	3.14	10690.35	2.39	2.33	10688.93	0.97	0.91	10687.90	-0.06	-0.12
10-0	11671.96	3.44	3.42	11670.64	2.12	2.10	11669.59	1.07	1.05	11668.50	-0.02	-0.04
11-0	12611.82	3.64	3.66	12610.00	1.82	1.84	12609.33	1.14	1.17	12608.19	0.01	0.03
12-0	13510.11	3.82	3.86	13507.79	1.50	1.54	13507.51	1.22	1.26	13506.33	0.04	0.08
13-0	14365.76	4.00	4.03	14362.96	1.21	1.23	14363.08	1.33	1.35	14361.88	0.13	0.15
14-0	15177.05	4.18	4.13	15173.83	0.96	0.91	15174.34	1.47	1.42	15173.12	0.26	0.20
15-0	15941.57	4.38	4.21	15938.00	0.80	0.64	15938.85	1.65	1.49	15937.64	0.44	0.28
16-0	16655.89	4.56	4.31	16652.03	0.70	0.45	16653.19	1.87	1.61	16652.01	0.68	0.43
17-0	17315.18	4.62	4.33	17311.21	0.64	0.36	17312.57	2.01	1.72	17311.44	0.87	0.59
18-0	17912.89	4.37	4.15	17909.13	0.61	0.39	17910.43	1.90	1.69	17909.37	0.85	0.63
19-0	18440.42	3.93	3.77	18437.20	0.71	0.55	18438.18	1.69	1.53	18437.23	0.75	0.58
20-0	18886.52	3.77	3.26	18884.19	1.44	0.93	18884.62	1.87	1.36	18883.83	1.08	0.57
21-0	19236.52	-	2.27	19236.07	-	1.82	19235.08	-	0.83	19234.50	-	0.25
22-0	19473.76	-	1.80	19476.21	-	4.25	19472.94	-	0.98	19472.62	-	0.66
23-0	19581.69	-	-	-	-	-	19581.62	-	-	19581.61	-	-
rms		3.35	3.15		1.79	1.94		1.26	1.12		0.45	0.33
rms*		2.85	2.85		2.06	2.05		0.90	0.89		0.10	0.11

As diferenças entre os dados experimentais e os valores calculados pelos diferentes modelos são mostradas na figura 7.4. Como mostram as tabelas e o gráfico, nosso modelo (MSVB) é superior aos demais. Com exceção dos estados mais altos ($v > 15$), ele apresenta uma excelente concordância com os experimentos. Para a espécie ${}^7\text{LiH}$, por exemplo, nossos resultados ficam em cima do experimento até $v=13$. A partir daí, vemos um piora na concordância de todos os modelos, com o modelo MSVB ainda melhor do que os outros. Um comportamento análogo ocorre para as espécies ${}^7\text{LiD}$, ${}^6\text{LiD}$ e ${}^6\text{LiH}$.

Para os estados mais altos ($v > 15$) também não há uma concordância entre as duas referências experimentais [6, 9]. Enquanto os níveis mais baixos possuem uma boa concordância, os mais altos apresentam uma divergência da ordem de 1 cm^{-1} . Além de dados espectroscópicos prévios, Chan *et al* [9] utilizaram medidas via *laser*-

Tabela 7.4: ${}^6\text{LiH}$ - Comparação entre os dados experimentais (a) [6] e (b) [9] e os diversos modelos de massa. Na última linha o rms* é calculato sem os pontos com $v \geq 15$ (região em que as referências experimentais divergem por valores acima de 0.1 cm^{-1}).

$v - 0$	NU	delta(a)	delta(b)	HOLKA	a	b	AT	delta(a)	delta(b)	MSVB	delta(a)	delta(b)
1-0	1373.83	0.46	0.46	1374.24	0.87	0.87	1373.49	0.13	0.12	1373.34	-0.03	-0.03
2-0	2701.83	0.88	0.83	2702.53	1.58	1.53	2701.19	0.23	0.19	2700.89	-0.07	-0.11
3-0	3984.98	1.28	1.25	3985.81	2.11	2.08	3984.05	0.34	0.32	3983.62	-0.09	-0.11
4-0	5224.13	1.65	1.66	5224.96	2.48	2.49	5222.93	0.45	0.46	5222.38	-0.09	-0.09
5-0	6420.05	2.01	2.01	6420.76	2.72	2.72	6418.60	0.56	0.56	6417.94	-0.11	-0.10
6-0	7573.39	2.32	2.31	7573.90	2.83	2.82	7571.72	0.65	0.64	7570.96	-0.11	-0.12
7-0	8684.71	2.63	2.58	8684.91	2.83	2.78	8682.83	0.75	0.70	8681.98	-0.10	-0.15
8-0	9754.38	2.92	2.85	9754.19	2.73	2.66	9752.31	0.85	0.78	9751.38	-0.08	-0.15
9-0	10782.59	3.18	3.12	10781.96	2.55	2.49	10780.35	0.95	0.89	10779.36	-0.05	-0.11
10-0	11769.31	3.43	3.40	11768.17	2.29	2.26	11766.93	1.05	1.02	11765.88	-0.00	-0.03
11-0	12714.18	3.63	3.64	12712.54	2.00	2.00	12711.68	1.14	1.14	12710.58	0.03	0.04
12-0	13616.50	3.81	3.84	13614.39	1.71	1.73	13613.90	1.22	1.24	13612.76	0.08	0.10
13-0	14475.10	4.01	3.99	14472.53	1.44	1.42	14472.44	1.35	1.33	14471.27	0.18	0.16
14-0	15288.13	4.21	4.09	15285.16	1.24	1.12	15285.43	1.50	1.39	15284.25	0.33	0.21
15-0	16052.95	4.42	4.17	16049.64	1.10	0.86	16050.25	1.71	1.47	16049.08	0.54	0.30
16-0	16765.84	4.61	4.28	16762.26	1.03	0.70	16763.17	1.94	1.61	16762.03	0.80	0.47
17-0	17421.54	4.65	4.29	17417.89	0.99	0.64	17418.97	2.07	1.72	17417.88	0.98	0.63
18-0	18012.94	4.36	4.09	18009.56	0.98	0.71	18010.52	1.95	1.67	18009.52	0.94	0.67
19-0	18530.71	3.96	3.69	18527.94	1.18	0.92	18528.55	1.79	1.53	18527.66	0.91	0.64
20-0	18962.59	3.90	3.13	18960.88	2.19	1.42	18960.79	2.09	1.33	18960.06	1.37	0.60
21-0	19292.88	3.89	2.13	19293.34	4.35	2.59	19291.57	2.58	0.82	19291.07	2.08	0.32
22-0	19503.99	-	-	-	-	-	19503.34	-	-	19503.10	-	-
23-0	19581.20	-	-	-	-	-	19581.29	-	-	19581.34	-	-
rms		3.39	3.16		2.14	1.92		1.39	1.11		0.69	0.33
rms*		2.85	2.82		2.19	2.16		0.90	0.87		0.12	0.12

induced fluorescence (LIF) para estender os dados experimentais aos estados mais altos, cobrindo uma distância além da região de cruzamento evitado. Esses dados são a única fonte de informação dos estados mais altos. Já Coxon *et al* [6] utilizaram principalmente dados de absorção e emissão obtidos via técnicas convencionais de espectroscopia. Eles também acrescentaram os dados LIF, que são muito menos acurados do que os demais. O inverso do erro experimental ao quadrado de cada linha foi usado como peso no ajuste do potencial. Esta pode ser uma das razões para a diferença entre as duas referências para os estados mais altos. Desta forma, é importante que haja novos estudos experimentais perto da região de dissociação.

Outro importante motivo para a divergência entre teoria e experimento nos níveis mais altos deve-se ao cruzamento evitado. Como podem ser vistos nas tabelas VI, VII, VIII e IX da referência [9], os estados mais altos possuem um ponto de retorno máximo (R_+) dentro da região do cruzamento evitado. É conhecido que os métodos de substituição de massa, ou mesmo o formalismo não-adiabático *ab initio* de Bunker

Tabela 7.5: ${}^7\text{LiD}$ - Comparação dos dados experimentais (a) [6] e (b) [9] com os diversos modelos. Na última linha o rms* é calculado sem os pontos com $v \geq 14$ (região em que as referências experimentais divergem por valores acima de 0.1 cm^{-1}).

$v - 0$	NU	delta(a)	delta(b)	HOLKA	a	b	AT	delta(a)	delta(b)	MSVB	delta(a)	delta(b)
1-0	1029.27	0.20	0.25	1029.62	0.56	0.60	1029.14	0.07	0.12	1029.09	0.03	0.07
2-0	2033.05	0.39	0.41	2033.67	1.01	1.03	2032.80	0.13	0.16	2032.69	0.03	0.05
3-0	3011.76	0.56	0.59	3012.57	1.37	1.40	3011.39	0.19	0.22	3011.25	0.05	0.08
4-0	3965.77	0.73	0.79	3966.69	1.64	1.71	3965.29	0.25	0.31	3965.11	0.07	0.13
5-0	4895.45	0.89	1.01	4896.40	1.84	1.96	4894.87	0.30	0.43	4894.65	0.08	0.21
6-0	5801.13	1.05	1.22	5802.03	1.95	2.12	5800.45	0.37	0.54	5800.19	0.11	0.28
7-0	6683.08	1.19	1.37	6683.88	1.99	2.17	6682.31	0.42	0.60	6682.02	0.13	0.31
8-0	7541.57	1.32	1.49	7542.23	1.98	2.15	7540.72	0.47	0.64	7540.39	0.14	0.31
9-0	8376.85	1.46	1.59	8377.30	1.91	2.04	8375.91	0.52	0.65	8375.55	0.16	0.29
10-0	9189.08	1.59	1.69	9189.27	1.78	1.88	9188.07	0.58	0.68	9187.68	0.20	0.29
11-0	9978.38	1.72	1.78	9978.28	1.62	1.68	9977.30	0.64	0.70	9976.89	0.23	0.29
12-0	10744.83	1.83	1.89	10744.40	1.40	1.46	10743.68	0.69	0.74	10743.25	0.25	0.31
13-0	11488.42	1.95	2.02	11487.64	1.17	1.24	11487.22	0.75	0.82	11486.77	0.30	0.37
14-0	12209.05	2.04	2.17	12207.92	0.91	1.04	12207.79	0.78	0.91	12207.32	0.31	0.44
15-0	12906.52	2.10	2.31	12905.04	0.63	0.83	12905.22	0.81	1.01	12904.73	0.32	0.52
16-0	13580.53	2.17	2.48	13578.73	0.36	0.67	13579.20	0.83	1.14	13578.70	0.33	0.64
17-0	14230.65	2.24	2.66	14228.51	0.10	0.52	14229.28	0.87	1.29	14228.78	0.37	0.79
18-0	14856.20	2.31	2.84	14853.77	-0.13	0.41	14854.82	0.92	1.46	14854.30	0.41	0.94
19-0	15456.34	2.38	3.03	15453.65	-0.31	0.34	15454.94	0.98	1.63	15454.43	0.47	1.12
20-0	16029.96	2.47	3.23	16027.04	-0.45	0.31	16028.55	1.07	1.82	16028.04	0.56	1.31
21-0	16575.60	2.57	3.44	16572.50	-0.54	0.34	16574.21	1.17	2.05	16573.70	0.67	1.54
22-0	17091.42	2.64	3.65	17088.20	-0.58	0.43	17090.04	1.26	2.27	17089.55	0.77	1.78
23-0	17575.01	2.61	3.76	17571.81	-0.60	0.56	17573.67	1.27	2.42	17573.20	0.79	1.95
24-0	18023.41	2.40	3.73	18020.43	-0.57	0.75	18022.12	1.12	2.44	18021.67	0.67	1.99
25-0	18432.99	2.10	3.53	18430.44	-0.45	0.98	18431.78	0.89	2.33	18431.37	0.47	1.91
26-0	18799.43	1.97	3.34	18797.39	-0.07	1.30	18798.33	0.87	2.24	18797.95	0.49	1.86
27-0	19117.04	2.01	2.89	19115.93	0.90	1.78	19116.07	1.05	1.92	19115.75	0.72	1.60
28-0	19379.50	-	-	19379.84	-	-	19378.71	-	-	19378.45	-	-
29-0	19579.66	-	-	19582.07	-	-	19579.09	-	-	19578.91	-	-
30-0	19709.98	-	-	19715.25	-	-	19709.68	-	-	19709.59	-	-
rms		1.87	2.44		1.18	1.33		0.79	1.39		0.41	1.04
rms*		1.27	1.36		1.61	1.71		0.46	0.56		0.16	0.25

e Moss [19] , são incapazes de avaliar adequadamente os efeitos não-adiabáticos nesta região [13, 30]. Desta forma, o estudo teórico de estados mais altos ainda é um grande desafio teórico.

7.5 Considerações Finais

Apresentamos neste capítulo um modelo de massa variável para o sistema LiH capaz de levar em conta grande parte dos efeitos não-adiabáticos. Com exceção dos estados mais altos, este modelo apresenta uma excelente concordância com os dados espectroscópicos, com um desempenho superior aos demais modelos reportados na literatura. Dada a discordância entre diferentes referências experimentais para os estados mais

Tabela 7.6: ${}^6\text{LiD}$ - Comparação dos dados experimentais (a) [6] e (b) [9] com os diversos modelos. Na última linha o rms* é calculado sem os pontos com $v \geq 6$ (região em que as referências experimentais divergem por valores acima de 0.1 cm^{-1}).

v	NU	delta(a)	delta(b)	HOLKA	a	b	AT	delta(a)	delta(b)	MSVB	delta(a)	delta(b)
1-0	1047.71	0.21	0.25	1048.07	0.57	0.61	1047.57	0.07	0.11	1047.52	0.02	0.06
2-0	2069.01	0.40	0.42	2069.62	1.01	1.03	2068.74	0.13	0.14	2068.65	0.04	0.06
3-0	3064.32	0.58	0.61	3065.10	1.36	1.39	3063.92	0.18	0.21	3063.79	0.05	0.08
4-0	4034.05	0.76	0.83	4034.91	1.62	1.69	4033.53	0.24	0.31	4033.35	0.06	0.13
5-0	4978.56	0.92	1.05	4979.44	1.80	1.93	4977.93	0.29	0.42	4977.72	0.08	0.21
6-0	5898.22	1.09	1.26	5899.02	1.89	2.06	5897.48	0.35	0.52	5897.23	0.11	0.27
7-0	6793.30	1.24	1.42	6793.97	1.91	2.09	6792.46	0.40	0.58	6792.18	0.12	0.30
8-0	7664.09	1.38	1.54	7664.59	1.88	2.04	7663.16	0.45	0.61	7662.85	0.14	0.30
9-0	8510.83	1.52	1.64	8511.09	1.78	1.90	8509.81	0.50	0.62	8509.48	0.17	0.29
10-0	9333.70	1.66	-	9333.67	1.63	-	9332.60	0.56	-	9332.24	0.20	-
11-0	10132.81	1.80	-	10132.46	1.44	-	10131.64	0.62	-	10131.25	0.24	-
12-0	10908.22	1.92	-	10907.52	1.22	-	10906.98	0.68	-	10906.57	0.27	-
13-0	11659.91	2.04	-	11658.83	0.95	-	11658.61	0.74	-	11658.19	0.31	-
14-0	12387.74	2.12	-	12386.29	0.67	-	12386.39	0.77	-	12385.94	0.33	-
15-0	13091.49	2.20	-	13089.68	0.39	-	13090.09	0.80	-	13089.63	0.34	-
16-0	13770.80	2.27	-	13768.63	0.10	-	13769.36	0.83	-	13768.89	0.36	-
17-0	14425.14	2.36	-	14422.62	-0.16	-	14423.67	0.88	-	14423.19	0.41	-
18-0	15053.74	2.44	-	15050.92	-0.39	-	15052.25	0.94	-	15051.77	0.46	-
19-0	15655.63	2.53	-	15652.54	-0.56	-	15654.13	1.02	-	15653.65	0.54	-
20-0	16229.51	2.63	-	16226.20	-0.68	-	16228.01	1.13	-	16227.53	0.65	-
21-0	16773.72	2.74	-	16770.23	-0.75	-	16772.23	1.25	-	16771.76	0.78	-
22-0	17286.07	2.79	-	17282.50	-0.78	-	17284.61	1.33	-	17284.16	0.87	-
23-0	17763.81	2.70	-	17760.33	-0.78	-	17762.40	1.29	-	17761.97	0.86	-
24-0	18203.50	2.44	-	18200.36	-0.71	-	18202.16	1.10	-	18201.75	0.69	-
25-0	18601.04	2.19	-	18598.37	-0.48	-	18599.80	0.95	-	18599.42	0.57	-
26-0	18951.24	2.15	-	18949.24	0.16	-	18950.13	1.05	-	18949.79	0.71	-
27-0	19247.62	-	-	19246.86	-	-	19246.69	-	-	19246.41	-	-
28-0	19483.22	-	-	19484.22	-	-	19482.50	-	-	19482.29	-	-
29-0	19650.04	-	-	19653.44	-	-	19649.59	-	-	19649.46	-	-
30-0	19740.76	-	-	-	-	-	19740.61	-	-	19740.58	-	-
rms		1.96	1.11		1.15	1.71		0.80	0.44		0.45	0.21
rms*		0.63	0.69		1.35	1.41		0.20	0.26		0.05	0.12

altos, principalmente aqueles próximos à dissociação, novos estudos experimentais são importantes. A previsão teórica desses estados ainda é um grande desafio. O trabalho apresentado neste capítulo faz parte de um artigo (em fase final de escrita) que será submetido em breve.

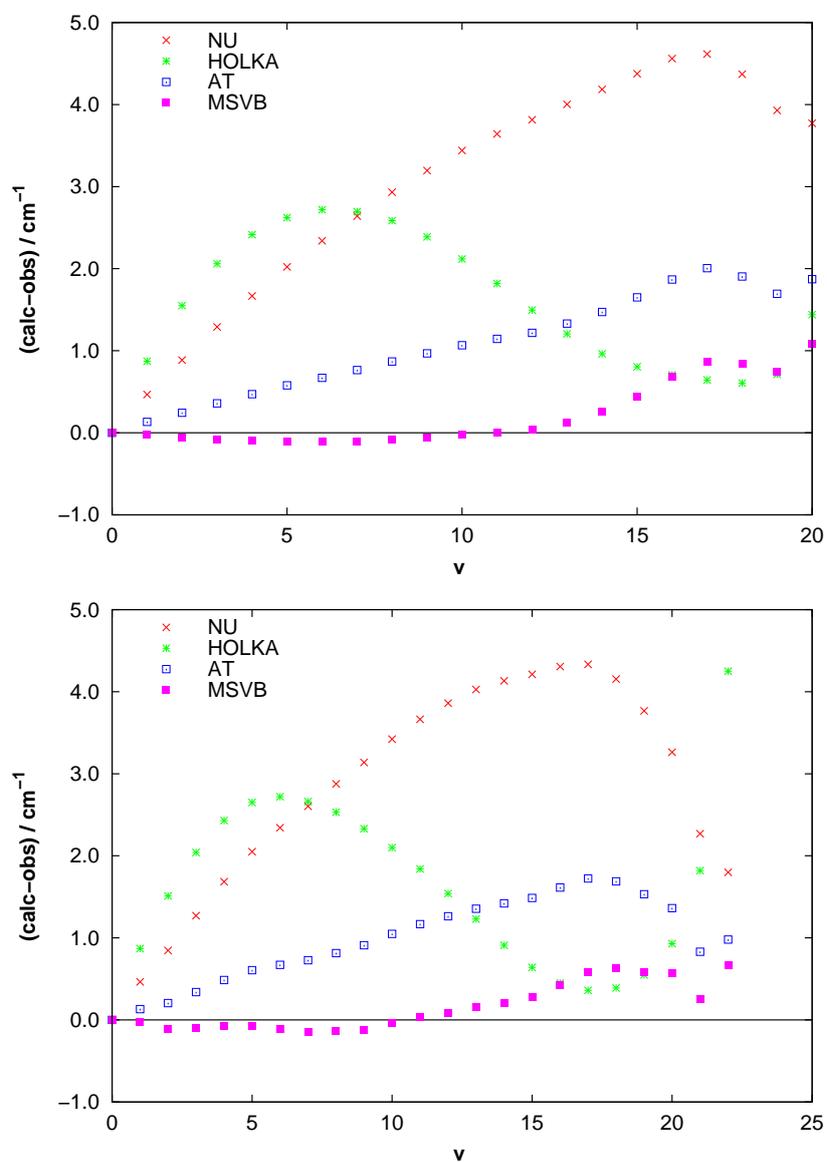


Figura 7.4: ${}^7\text{LiH}$: Diferenças entre os valores calculados (NU, HOLKA, AT, MSVB) e experimentais [6] (acima) e [9] (abaixo).

Capítulo 8

Conclusões e perspectivas futuras

Quando uma molécula vibra, os átomos constituintes do sistema se movem em torno de suas posições de equilíbrio. Este movimento envolve os núcleos e parte dos elétrons. É razoável assumir que todos os elétrons de caroço se movem junto com os núcleos e que apenas uma parte dos elétrons de valência participa deste movimento. Também é razoável assumir que a densidade eletrônica que acompanha o movimento dos núcleos não é estacionária, sendo dependente da geometria da molécula em sua fase de movimento. Por exemplo, considerando uma molécula diatômica com ligação covalente, é esperado que o número de elétrons que se movem 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, os elétrons da ligação se juntam com os elétrons de caroço e seguem o movimento vibracional dos núcleos. Este quadro simples sugere que podemos melhorar a acurácia dos cálculos rovibracionais de uma molécula adicionando parte da massa dos elétrons às massas de cada núcleo durante o cálculo.

Na busca por um completo acordo entre a teoria e os dados espectroscópicos, as correções não-adiabáticas são de fundamental importância para as moléculas leves, especialmente aquelas contendo átomos de hidrogênio. Como os métodos não-adiabáticos tradicionais são muito onerosos computacionalmente e impraticáveis para sistemas poliátômicos, a necessidade de utilizá-los para descrever um efeito que é fisicamente sim-

ples é um pouco desmotivadora. Por outro lado, este quadro serve de motivação para a elaboração de novas metodologias não adiabáticas. Nesta tese, desenvolvemos um método não-adiabático semi-empírico capaz de avaliar os efeitos não-adiabáticos com baixo custo computacional [21]. Baseado na separação entre os movimentos dos caroços atômicos e dos elétrons de valência, nossa metodologia é de fácil extensão a sistemas poliatômicos. A aplicação de nosso método produziu ótimos resultados para as moléculas diatômicas H_2^+ , H_2 e isotopólogos [13]. Também obtivemos importantes resultados para o íon H_3^+ [101]. Geramos, como resultado inédito, uma superfície de massa de caroço para esse sistema. Pensando nos estados vibracionais mais altos, o aprimoramento desta superfície é uma das perspectivas futuras deste trabalho. Pesquisamos também os efeitos não-adiabáticos sobre molécula diatômica LiH. A partir da teoria VB, modelamos uma massa efetiva vibracional capaz de prever os níveis vibracionais com grande precisão, produzindo os melhores resultados teóricos da literatura até então. Outras perspectivas futuras consistem na pesquisa de efeitos não-adiabáticos em outras moléculas heteronucleares e na molécula H_2O .

Apêndice A

A Correção de Massa Nuclear Finita

A.0.1 A melhor aproximação adiabática

Analisando as equações acopladas (2.11), vemos que os efeitos não-adiabáticos são minimizados se escolhermos uma base que faça $H_{kl} = 0$ ($k \neq l$). Então, a melhor representação é aquela em que o Hamiltoniano eletrônico equivale ao Hamiltoniano total,

$$H_{el} = H, \quad H_{kl} = H_{kk}\delta_{kl}. \quad (\text{A.1})$$

Nesta representação as equações acopladas assumem a forma

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

Nota-se que os efeitos não-adiabáticos são gerados unicamente pelos termos de acoplamento de primeira ordem, $(\vec{\nabla}_R)_{kl}$. Desprezando estes termos, temos a aproximação adiabática nesta representação hipotética,

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - E \right\} \chi_k = 0, \quad (\text{A.3})$$

$$U_k(\vec{R}) = H_{kk}(\vec{R}). \quad (\text{A.4})$$

Este resultado (A.3, A.4) é equivalente a tomar o Hamiltoniano total e usar a função $\chi_k \Phi_k$ (2.12) como tentativa para o método variacional.

Nesta representação as SEPs já contêm a correção adiabática, não mais de forma perturbativa como a CBOD. Além disso, os estados eletrônicos já estão corrigidos, o que não ocorre na teoria BO. No entanto, esta abordagem sem outras aproximações não tem aplicabilidade prática. Suas aplicações são limitadas ao íon H_2^+ e seus isotólogos [150].

A.0.2 O Hamiltoniano eletrônico modelo

A fim de estender a aplicabilidade desta aproximação foi desenvolvida por nosso grupo uma aproximação adiabática variacional. Nesta, o Hamiltoniano total é transformado em uma forma puramente eletrônica, mas dependente das massas nucleares. Antes de apresentar esta abordagem, veremos a motivação no sistema H_2^+ . Por ter apenas um elétron, o Hamiltoniano deste sistema é

$$H = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \frac{\nabla_i^2}{2M} - \frac{\nabla_i^2}{2} + V = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \frac{\nabla_i^2}{2\mu_{au}} + V, \quad (\text{A.5})$$

onde au se refere ao limite *átomos unidos* e $\frac{1}{\mu_{au}} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m(=1)}$ é massa reduzida neste limite. Considere agora o seguinte Hamiltoniano eletrônico H_{el}^1 ,

$$H_{el}^1 = -\frac{\nabla_i^2}{2\mu_{au}} + V. \quad (\text{A.6})$$

No limite au , temos $\nabla_R^2 = 0$. Logo, H_{el}^1 é capaz de gerar o Hamiltoniano total neste limite exatamente. Mas esta massa reduzida não consegue gerar o Hamiltoniano total no limite *átomos separados* (as). Trocando μ_{AB} pela massa reduzida no limite as em A.6, H_{el}^1 gera o Hamiltoniano total neste limite, mas esta massa não é apropriada fora dele. Em um trabalho anterior, também para o sistema H_2^+ , Mohallem [151] obteve uma massa reduzida dependente de R , $\mu(R)$, capaz de gerar o Hamiltoniano total em ambos os limites (au e as). Para valores intermediários de R , esta massa gera um Hamiltoniano aproximadamente igual ao Hamiltoniano total. Em seguida, Mohallem

et al [152] estenderam essa abordagem para o sistema H_2 .

As bases físicas para aplicação dessas ideias à moléculas de qualquer tamanho surgem da consideração de que a correção adiabática é praticamente a correção de massa reduzida, obtida automaticamente ao se mudar do LAB para o MOL. Esta ideia foi introduzida inicialmente por Handy e Lee [153] e as evidências são de que essa correção tem um caráter predominantemente atômico. Com base nestas ideias, o Hamiltoniano eletrônico modelo é obtido postulando-se a conservação do momento linear nos átomos constituintes, e não globalmente na molécula, durante a transposição do LAB para o MOL [27].

Consideremos o Hamiltoniano para um sistema de m núcleos e n elétrons, com $n = n_A + n_B + \dots$ (soma sobre os átomos). No referencial do laboratório, temos

$$H_{LAB} = - \sum_A^m \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V = - \sum_A^m \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + H_{BO}. \quad (A.7)$$

A conservação do momento linear num átomo genérico (A) implica $\vec{\nabla}_A = - \sum_i^{n_A} \vec{\nabla}_i$, $\nabla_A^2 \cong \sum_i^{n_A} \nabla_i^2$. Os termos com $i \neq j$ desprezados são muito menores do que os termos com $i = j$ e, de fato, são nulos quando calculados pela componente SCF da função de onda eletrônica [27]. Passando para o referencial da molécula, temos

$$H_{MOL} = H = - \sum_{j=1}^{n_A} \frac{\nabla_j^2}{2M_A} - \sum_{k=n_A+1}^{n_A+n_B} \frac{\nabla_k^2}{2M_B} + \dots - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (A.8)$$

Este Hamiltoniano tem uma forma puramente eletrônica mas viola a indistinguibilidade dos elétrons, pois atribui um átomo particular para cada elétron.

Para resolver este problema, mantendo o caráter atômico da correção adiabática do Hamiltoniano, postula-se que os elementos de matriz serão nulos quando esse envolver átomos diferentes [27]. Para isso introduz-se um operador δ_{AB} multiplicando os termos de correção. Este operador vale zero quando o elemento de matriz do termo envolver diferentes átomos ($A \neq B$), e vale um no caso contrário. Assim, o Hamiltoniano

eletrônico modelo é definido por

$$H = \sum_A^m \left(- \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2M_A} \delta_{AB} \right) - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (\text{A.9})$$

Este Hamiltoniano aplicado aos casos anteriores, H_2^+ e H_2 [151, 152], repete os resultados lá obtidos exatamente. Escolhendo $H_{el} = H$ temos a aproximação adiabática variacional utilizada neste trabalho. Nessa aproximação tanto as SEPs quanto os estados eletrônicos já possuem a correção adiabática. Desta forma, podemos utilizá-la para pesquisar os efeitos de massa nuclear finita durante o cálculo eletrônico. Por exemplo, a correção adiabática à energia (finite-nuclear-mass-correction, FNMC) é dada por

$$FNMC = E_{el} - E_{el}^{BO}, \quad (\text{A.10})$$

onde E_{el} é a energia eletrônica obtida com essa aproximação e E_{el}^{BO} é a energia eletrônica obtida com a ABO.

O custo computacional desta aproximação é o mesmo da ABO. A forma eletrônica do Hamiltoniano (forma equivalente ao H_{BO}) tornou simples a implementação desta aproximação em códigos eletrônicos para os métodos MO-LCAO. O programa ISOTOPE [26] (modificação do programa GAMESS) é capaz de trabalhar com esta metodologia nos níveis Hartree-Fock, CI (*configuration interaction*), MPPT (*Møller-Plesset perturbation theory*), CC (*coupled cluster*), etc. Para DFT (*density functional theory*), podemos utilizar o programa deMon2k (upgrade).

Apêndice B

Artigos publicados

Lista de artigos publicados diretamente relacionados à esta tese.

- 1) J. R. Mohallem, L. G. Diniz and A. S. Dutra. Separation of motions of atomic cores and valence electrons in molecules. *Chemical Physics Letters*, v. 501, p. 575, 2011.
- 2) L. G. Diniz, A. Alijah and J. R. Mohallem. Core-mass nonadiabatic corrections to molecules: H_2 , H_2^+ and isotopologues. *The Journal of Chemical Physics*, v. 137, p. 164316-1, 2012.
- 3) L. G. Diniz, J. R. Mohallem, A. Alijah, M. Pavanello, L. Adamowicz, O. Polyansky e J. Tennyson. Vibrationally and rotationally nonadiabatic calculations on H_3^+ using coordinate-dependent vibrational and rotational masses. *Physical Review A*, v. 88, p. 032506, 2013.

Referências Bibliográficas

- [1] R. Jaquet and W. Kutzelnigg. *Chem. Phys.*, 346:69, 2008.
- [2] L. Wolniewicz and J. D. Poll. *Mol. Phys.*, 59:953, 1986.
- [3] L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 103:1792, 1995.
- [4] W. Kutzelnigg and R. Jaquet. *Phyl. Trans. R. Soc. London A*, 364:2855, 2006.
- [5] J. K. G. Watson. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 358:2371, 2000.
- [6] J. A. Coxon and C. S. Dickinson. *J. Chem. Phys.*, 121:9378, 2004.
- [7] R. S. Mulliken. *Phys. Rev.*, 50:1017, 1936.
- [8] R. S. Mulliken. *Phys. Rev.*, 50:1028, 1936.
- [9] Y. C. Chan, D. R. Harding, and W. C. Stwalley. *J. Chem. Phys.*, 85:2436, 1986.
- [10] R. E. Moss. *Mol. Phys.*, 89:195, 1996.
- [11] A. Alijah, D. Andrae, and J. Hinze. *Theor. Chem. Acc.*, 127:149, 2010.
- [12] K. Y. Wu, Y.-H. Lien, C.-C. Liao, Y.-R. Lin, and J.-T. Shy. *Phys. Rev. A*, 88:2013, 2013.
- [13] L. G. Diniz, A. Alijah, and J. R. Mohallem. *J. Chem. Phys.*, 137:164316–1, 2012.
- [14] M. Born and J. R. Oppenheimer. *Ann. Phys.*, 84:457, 1927.
- [15] M. Born. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., 2A: Math.-Phys.-Chem. Abt., Nr. 6.*, page 1, 1951.

- [16] T. R. Geballe and T. Oka. *Science*, 312:1610, 2006.
- [17] W. Kolos and L. Wolniewicz. *Rev. Mod. Phys.*, 35:473, 1963.
- [18] R. M. Herman and A. Asgharian. *J. Mol. Spectrosc.*, 19:305, 1966.
- [19] P. R. Bunker and R. E. Moss. *Mol. Phys.*, 33:417–424, 1977.
- [20] P. R. Bunker and R. E. Moss. *J. Mol. Spectrosc.*, 80:217, 1980.
- [21] J. R. Mohallem, L. G. Diniz, and A. S. Dutra. *Chem. Phys. Lett.*, 501:575–579, 2011.
- [22] M. Born and K. Huang. *Dynamical Theory of Cristal Lattices*. Oxford University Press, New York, 1956.
- [23] Nelson H. Morgon and Kaline Coutinho (Eds). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, 2007.
- [24] R. T. Pack and J. O. Hirschfelder. *J. Chem. Phys.*, 49:4009, 1968.
- [25] C. P. Gonçalves and J. R. Mohallem. *Theor. Chem. Acc.*, 110:367, 2003.
- [26] C. P. Gonçalves and J. R. Mohallem. *J. Comput. Chem.*, 25:1736, 2004.
- [27] J. R. Mohallem. *J. Molec. Struc.*, 709:11, 2004.
- [28] W. Kutzelnigg. *Mol. Phys.*, 105:2627, 2007.
- [29] A. Alijah and J. Hinze. *Philos. Trans. R. Soc. London A*, 364:2877, 2006.
- [30] K. Pachucki and J. Komasa. *J. Chem. Phys.*, 130:164113, 2009.
- [31] E. C. Kemble. *Fundamental Principles of Quantum Mechanics*. Dover, 1958.
- [32] D. W. Schwenke. *J. Chem. Phys.*, 114:1693, 2001.
- [33] P. R. Bunker, J. McLarnon, and R. E. Moss. *Mol. Phys.*, 33:425, 1977.

- [34] D. W. Schwenke. *J. Phys. Chem. A*, 105:2352, 2001.
- [35] K. Pachucki and J. Komasa. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:9188, 2010.
- [36] O. L. Polyansky and J. Tennyson. *J. Chem. Phys.*, 110:5056, 1999.
- [37] D. S. Hughes and C. Eckart. *Phys. Rev.*, 36:694, 1930.
- [38] J. P. Vinti. *Phys. Rev.*, 58:882, 1940.
- [39] C. A. Mead and D. G. Thrular. *J. Chem. Phys.*, 70:2284, 1979.
- [40] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 23:1833, 1955.
- [41] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1989.
- [42] W. Cencek, J. Rychlewski, R. Jaquet, and W. Kutzelnigg. *J. Chem. Phys.*, 108:2831, 1998.
- [43] W. Kutzelnigg. *Theor. Chim. Acta*, 68:445, 1985.
- [44] W. Kutzelnigg and W. Klopper. *J. Chem. Phys.*, 94:1985, 1991.
- [45] W. Klopper and W. Noga. *In Explicitly correlated wave functions in chemistry and physics*. J. Rychlewski, Dordrecht, 2003.
- [46] J. Rychlewski, W. Cencek, and J. Komasa. *Chem. Phys. Lett.*, 229:657, 1999.
- [47] R. Bukowski, B. Jeziorski, and K. Szalewicz. *In Explicitly correlated wave functions in chemistry and physics*. J. Rychlewski, Dordrecht, 2003.
- [48] J. Rychlewski and J. Komasa. *In Explicitly correlated wave functions in chemistry and physics*. J. Rychlewski, Dordrecht, 2003.
- [49] R. Röhse, W. Klopper, and W. Kutzelnigg. *J. Chem. Phys.*, 99:8830, 1993.
- [50] R. Röhse, W. Kutzelnigg, R. Jaquet, and W. Klopper. *J. Chem. Phys.*, 101:2231, 1994.

- [51] C. Clay Marston and Gabriel G. Balint-Kurti. *J. Chem. Phys.*, 91:3571, 1989.
- [52] W. Meyer, P. Botschwina, and P. Burton. *J. Chem. Phys.*, 84:891, 1986.
- [53] R. Jaquet, W. Cencek, W. Kutzelnigg, and J. Rychlewski. *J. Chem. Phys.*, 108:2837, 1998.
- [54] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley, and A. J. C. Varandas. *Molecular Potential Energy Functions*. Wiley, 1984.
- [55] L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 99:1851, 1993.
- [56] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University, Cambridge, 1986.
- [57] J. Tennyson, J. R. Henderson, and N. G. Fulton. *Comput. Phys. Commun.*, 86:175, 1995.
- [58] J. Tennyson, M. A. Kostin, P. Barletta, G. J. Harris, O. L. Polyansky, J. Ramanlal, and N. F. Zobov. *Comput. Phys. Commun.*, 163:85, 2004.
- [59] J. Tennyson. *Comput. Phys. Rep.*, 4:1, 1986.
- [60] J. Tennyson and B. T. Sutcliffe. *J. Chem. Phys.*, 77:4061, 1982.
- [61] I. S. Gradshteyn and I. H. Ryzhik. *Tables of Integrals, Series and Products*. Academic Press, New York, 1980.
- [62] Z. Bacic and J. C. Light. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 40:469, 1989.
- [63] J. R. Henderson, C. R. Le Sueur, S. G. Pavett, and J. Tennyson. *Comput. Phys. Commun.*, 74:193, 1993.
- [64] W. Kolos and L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 64:3674, 1964.
- [65] L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 78:6173, 1983.
- [66] W. Kolos, K. Szalewicz, and H. J. Monkhorst. *J. Chem. Phys.*, 84:3278, 1986.

- [67] L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 43:1087, 1965.
- [68] D. M. Bishop and L. M. Cheung. *Phys. Rev. A*, 16:640, 1977.
- [69] D. M. Bishop and R. W. Wetmore. *Mol. Phys.*, 26:145, 1973.
- [70] R. E. Moss and D. Jopling. *Chem. Phys. Lett.*, 260:377, 1996.
- [71] 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. Petrigiani, and A. Wolf. *Phys. Rev. Lett.*, 108:023002, 2012.
- [72] M. Pavanello, L. Adamowicz, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, O. L. Polyansky, J. Tennyson, T. Szidarovszky, and A. G. Császár. *J. Chem. Phys.*, 136:184303, 2012.
- [73] K. L. Bak, S. P. A. Sauer, J. Oddershede, and J. F. Ogilvie. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:1747, 2005.
- [74] M. Selg. *Mol. Phys.*, 108:687, 2010.
- [75] J. Komasa, K. Piszczatowski, G. Lach, M. Przybytek, B. Jeziorski, and K. Pachucki. *J. Chem. Theor. Comp.*, 7:3105, 2011.
- [76] V. I. Korobov. *Phys. Rev. A*, 74:052506, 2006.
- [77] V. I. Korobov. *Phys. Rev. A*, 61:064503, 2000.
- [78] L. Hilico, N. Billy, B. Grémaud, and D. Delande. *Europhys. J.*, 12:449, 2000.
- [79] S. Bubin, F. Leonarski, M. Stanke, and L. Adamowicz. *Chem. Phys. Lett.*, 12:477, 2009.
- [80] S. Bubin, M. Stanke, and L. Adamowicz. *Phys. Rev. A*, 83:042520, 2011.
- [81] S. Bubin, M. Stanke, and L. Adamowicz. *J. Chem. Phys.*, 135:074110, 2011.

- [82] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boats, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. Windus, M. Dupuis, and J. Montgomery. *J. Comput. Chem.*, 14:1347, 1993.
- [83] M. S. Gordon and M. W. Schmidt. *Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later*. Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [84] G. G. Balint-Kurti, C. L. Ward, and C. C. Marston. *Computer Physics Communications*, 67:285, 1991.
- [85] L. I. Ponomarev and S. I. Vinitzky. *J. Phys. B*, 12:567, 1979.
- [86] R. E. Moss and I. A. Sadler. *Mol. Phys.*, 64:165, 1988.
- [87] L. Wolniewicz and T. Orlikowski. *Mol. Phys.*, 74:103, 1991.
- [88] B. N. Finkelstein and G. E. Horowitz. *Z. Phys.*, 48:118, 1928.
- [89] C. A. Leach and R. E. Moss. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46:55, 1995.
- [90] P. Drossart et al (11 others). *Nature*, 340:539, 1989.
- [91] L. M. Trafton, T. R. Geballe, S. Miller, J. Tennyson, and G. E. Ballester. *Astrophys. J.*, 405:761, 1993.
- [92] T. R. Geballe, M. F. Jagod, and T. Oka. *Astrophys. J.*, 408:L109, 1993.
- [93] T. R. Geballe and T. Oka. *Nature*, 384:334, 1996.
- [94] B. J. McCall, T. R. Geballe, K. H. Hinkle, and T. Oka. *Science*, 279:1910, 1998.
- [95] C. M. Lindsay and B. J. McCall. *J. Mol. Spect.*, 210:60, 2001.
- [96] A. Alijah. *J. Mol. Spectrosc.*, 264:111, 2010.
- [97] L. Adamowicz and M. Pavanello. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 370:5001, 2012.

- [98] O. L. Polyansky, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, R. I. Ovsyannikov, J. Tennyson, L. Lodi, T. Szidarovszky, and A. G. Császár. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 370:5014, 2012.
- [99] R. Jaquet and M. V. Khoma. *J. Chem. Phys.*, 136:154307, 2012.
- [100] R. Jaquet and M. V. Khoma. *J. Phys. Chem. A*, 117:9493, 2013.
- [101] L. G. Diniz, J. R. Mohallem, A. Alijah, Michele Pavanello, Ludwik Adamowicz, Oleg L. Polyansky, and Jonathan Tennyson. *Phy. Rev. A*, 88:032506, 2013.
- [102] L. Wolniewicz, J. Hinze, and A. Alijah. *J. Chem. Phys.*, 99:2695, 1993.
- [103] C. A. Coulson. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 31:244, 1935.
- [104] J. O. Hirschfelder, H. Eyring, and N. Rosen. *J. Chem. Phys.*, 4:130, 1936.
- [105] F. O. Ellison, N. T. Huff, and J. C. Patel. *J. Am. Chem. Soc.*, 85:3544, 1963.
- [106] R. E. Christofferson, S. Hagstrom, and F. Prosser. *J. Chem. Phys.*, 40:236, 1964.
- [107] H. Conroy. *J. Chem. Phys.*, 40:603, 1964.
- [108] H. Conroy. *J. Chem. Phys.*, 40:3121, 1964.
- [109] H. Conroy. *J. Chem. Phys.*, 41:1341, 1964.
- [110] L. P. Viegas, Alexander Alijah, and A. J. C. Varandas. *J. Chem. Phys.*, 126:74309–1, 2007.
- [111] R. A. Bachorz, W. Cencek, R. Jaquet, and J. Komasa. *J. Chem. Phys.*, 131:024105, 2009.
- [112] S. F. Boys. *Proc. Roy. Soc. A*, 258:402, 1960.
- [113] K. Singer. *Proc. Roy. Soc. A*, 258:412, 1960.
- [114] O. L. Polyansky, R. Prosmiti, K. Klopper, and J. Tennyson. *Mol. Phys.*, 98:261, 2000.

- [115] Jr. T. H. Dunning. *J. Chem. Phys.*, 90:1007, 1989.
- [116] L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 90:371, 1989.
- [117] C. P. Morong, J. L. Gottfried, and T. Oka. *J. Mol. Spect.*, 255:13, 2009.
- [118] J. K. G. Watson. *J. Mol. Spectrosc.*, 103:350, 1984.
- [119] B. R. Johnson. *J. Chem. Phys.*, 73:5051, 1980.
- [120] P. Schiffels, A. Alijah, and J. Hinze. *Mol. Phys.*, 101:175, 2003.
- [121] J. T. Shy, J. W. Farley, W. E. Lamb, Jr., and W. H. Wing. *Phys. Rev. Lett.*, 45:536, 1980.
- [122] J. K. G. Watson, J. C. Foster, and A. R. W. McKellar. *Can. J. Phys.*, 65:38, 1986.
- [123] T. Amano, M. C. Chan, S. Civis, and A. R. W. McKellar. *Can. J. Phys.*, 72:1007, 1994.
- [124] P. Schiffels, A. Alijah, and J. Hinze. *Mol. Phys.*, 101:189, 2003.
- [125] D. M. Bishop and L. M. Cheung. *J. Chem. Phys.*, 78:1396, 1983.
- [126] C. R. Vidal and W. C. Stwalley. *J. Chem. Phys.*, 77:883, 1982.
- [127] H. Partridge and S. R. Langhoff. *J. Chem. Phys.*, 74:2361, 1981.
- [128] B. Jonsson, B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn. *J. Chem. Phys.*, 74:4566, 1981.
- [129] J. O. Jensen and D. R. Yarkony. *J. Chem. Phys.*, 89:975, 1988.
- [130] A. Boutalib and F. X. Gadéa. *J. Chem. Phys.*, 97:1144, 1992.
- [131] F. X. Gadéa, F. Gemperle, H. Berriche, Villarreal, and G. D. Barrio. *J. Phys. B*, 30:L427, 1997.

- [132] W. Zrafi, B. Oujia, H. Berriche, and F. X. Gadéa. *J. Mol. Struct.*, 777:87, 2006.
- [133] F. X Gadéa and T. Leininger. *Theor. Chem. Acc.*, 116:566, 2006.
- [134] X. Li and J. Paldus. *J. Chem. Phys.*, 118:2470, 2003.
- [135] J. A. Coxon and P. G. Hajigeorgiou. *J. Mol. Spectrosc.*, 203:49, 2000.
- [136] H. Uehara and J. F. Ogilvie. *J. Mol. Spectrosc.*, 207:143, 2001.
- [137] J. K. G. Watson. *J. Mol. Spectrosc.*, 223:39, 2004.
- [138] J. A. Coxon and M. Molski. *J. Mol. Spectrosc.*, 223:51, 2004.
- [139] Filip Holka, Péter G. Szalay, Julien Fremont, Michael Rey, Kirk A. Peterson, and Vladimir G. Tyuterev. *J. Chem. Phys.*, 134:94306–1, 2011.
- [140] Wei-Cheng Tung, Michele Pavanello, and Ludwik Adamowicz. *J. Chem. Phys.*, 134:064117–1, 2011.
- [141] H. J. Werner and P. J. Knowles. *J. Chem. Phys.*, 89:5803, 1988.
- [142] P. J. Knowles and H. J. Werner. *Chem. Phys. Lett.*, 145:514, 1988.
- [143] B. P. Prascher, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Dunning Jr., and A. K. Wilson. *Theor. Chem. Acc.*, 128:69, 2011.
- [144] J. Li and Roy Mc Weeny. *Int. J. Quantum Chem.*, 89:208, 2002.
- [145] J. Li, Brian Duke, and Roy Mc Weeny. *VB200 Version 2.1*. SciNet Technologies, 2009.
- [146] B. H. Chirgwin and C. A. Coulson. *Proc. R. Soc. Lond.*, Ser. A 201:196, 1950.
- [147] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 72:650, 1980.
- [148] B. Noumeroff. *Publications de l’Observatoire Astrophysique Central de Russie*, 2:188, 1923.

-
- [149] B. R. Johnson. *J. Chem. Phys.*, 67:4086, 1977.
- [150] R. T. Pack. *Phys. Rev. A*, 32:2022, 1985.
- [151] J. R. Mohallem. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32:3805, 1999.
- [152] J. R. Mohallem, Flávia Rolim, and Cristina P. Gonçalves. *Mol. Phys*, 99(2):87, 2001.
- [153] N. C. Handy and A. M. Lee. *Chem. Phys. Lett.*, 252:425, 1996.