

Correções não-adiabáticas aos níveis de energia vibracional de moléculas leves por teoria de átomos em moléculas

Paulo Henrique R. Amaral^{*1}, José Rachid Mohallem^{*2}

^{*} Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, Brasil

Sinopse Apresentamos um novo procedimento para a escolha de massas efetivas para correções não-adiabáticas aos níveis de energia vibracionais moleculares através de teoria de *stockholder AIM*.

Correções não-adiabáticas para a energia dos níveis rovibracionais de moléculas leves são essenciais se desejamos fazer cálculos espectroscópicos de alta resolução [1]. Elas devem ser adicionadas às energias moleculares obtidas a partir da superfície de energia potencial (SEP) gerada por cálculos Born-Oppenheimer altamente precisos, adicionadas a correção Born-Oppenheimer diagonal e a correção relativística.

As correções não-adiabáticas não são obtidas a partir de cálculos exatos, porém podemos propor um modelo no qual uma porcentagem de elétrons – que depende da distância internuclear (R) – se movimenta com os núcleos atômicos durante a vibração molecular; estes elétrons são chamados de elétrons de carço. Na equação nuclear, a massa reduzida dos núcleos é então substituída por uma massa que corresponde ao núcleo mais o carço de elétrons dependente de R . Dessa forma, longe de cruzamentos ou pseudo-cruzamentos de níveis eletrônicos, podemos calcular, com muita precisão, as correções não-adiabáticas aos níveis de energia vibracionais.

Na literatura, vemos que não há uma receita única para obter as percentagens eletrônicas. Além disso, aplicações anteriores dependem de esquemas particulares de funções de ondas que são dependentes de métodos e conjuntos de base.

Esta característica indesejável pode ser evitada com o uso de densidades eletrônicas em vez de funções de onda. O problema agora consiste em como escolher as massas de carço a partir das densidades.

Um método proposto por nós, para obter as massas de carço, tem como base uma versão auto-consistente da teoria de átomos em moléculas (AIM – atoms in molecules) de Hirshfeld [2]. A ideia é que as partes sobrepostas dos AIM's correspondem às percentagens de elétrons que permanecem quase inertes com o movimento dos núcleos. O restante da integral da densidade de cada AIM corresponde, então, à massa eletrônica

a ser adicionada à massa nuclear para formar o carço.

Testes feitos para H_2 e LiH geraram resultados estimulantes. Na Figura 1, apresentamos as correções não-adiabáticas da energia dos níveis vibracionais para a molécula de H_2 e comparamos com resultados da literatura: Bunker *et al.* [1], Wolniewicz (1983) [3] e (1995) [4].

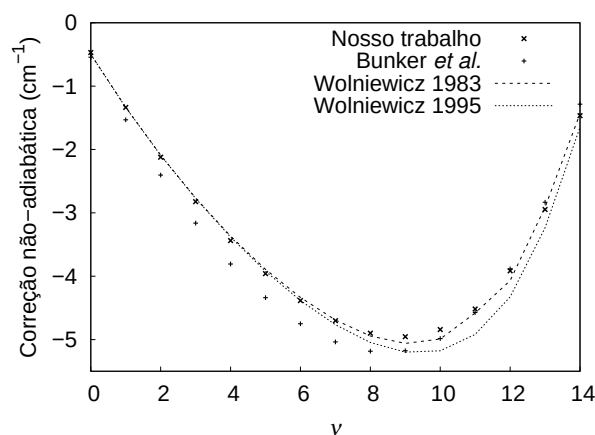


Figure 1. Correções não-adiabáticas da energia dos níveis vibracionais para a molécula de H_2 .

Vemos que o nosso modelo nos possibilita calcular correções não-adiabáticas de alta precisão, em comparação com cálculos exatos. Nossos resultados praticamente repetem os resultados de Wolniewicz de 83. Estranhamente, diferem dos resultados mais recentes de 95 para níveis maiores do que $\nu=6$, o que, no momento, é objeto de discussão.

Referências

- [1] P. R. Bunker and R. E. Moss, *Mol. Phys.* **33**.
- [2] P. Bultinck, C. Van Alsenoy, P. W. Ayers and R. Carbó-Dorca, *J. Chem. Phys.*, **126**, 14411 (2007).
- [3] L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **78**, 6173 (1983).
- [4] L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **103**, 1792 (1995).

¹E-mail: phramaral@gmail.com

²E-mail: rachid@fisica.ufmg.br