BIBLIOTECA
Instituto de Química
Universidade de São Paulo
9399

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Química Fundamental

ESTUDOS TEÓRICOS DA MOLÉCULA ÍON CH^+ PELO
MÉTODO INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES E SUAS
PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS

FRANCISCO BOLIVAR CORRETO MACHADO

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Departamento de Química Fundamental
do Instituto de Química da Universidade
de São Paulo

Orientador:

Prof. Dr. FERNANDO REI ORNELLAS

SÃO PAULO

1985

Aos meus pais

Antonio e Joelita

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas pela constante e eficiente orientação, pelas sugestões e discussões e por toda a assistência dispensada durante a realização deste trabalho. Sou-lhe grato também pela grande amizade construída e por todo o apoio, incentivo e confiança em mim depositada.

Ao Prof. Dr. Abel Rosato do Instituto Tecnológico da Aeronáutica por todo o apoio e interesse na concretização deste trabalho.

Ao amigo e colega Orlando pelas sugestões, discussões e incentivos.

À Maria Marcia pela ajuda prestada, sem a qual não seria possível iniciar este trabalho.

À Marilene e à Eros por todo o trabalho de datilografia realizado.

Ao Silvio pelos serviços gráficos.

Ao Centro de Processamento de Dados do Instituto de Estudos Avançados pelos excelentes serviços e pelo tempo de computação disponível, e em particular, aos operadores do sistema pela constante colaboração que sempre me prestaram.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Instituto de Estudos Avançados (IEAv-CTA) pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Este trabalho consiste, em sua essência, na utilização do método interação de configurações (CI) para se obter curvas de potencial e funções momentos de dipolo com elevada exatidão e a seguir usá-las na compreensão de propriedades espectroscópicas de moléculas diatômicas.

A molécula íon CH^+ , em particular, se constituiu como nosso sistema de estudo. Com ela, um amplo estudo foi realizado para a escolha das configurações de referências, para o processo de excitação e para a construção dos orbitais moleculares (OM's). A ausência de um programa SCF-HFR que usa funções atômicas do tipo Slater na construção dos orbitais moleculares nos levou a recorrer a resultados SCF-HFR descritos na literatura. Como esses trabalhos só listam os orbitais ocupados, três procedimentos foram estudados para se obter o conjunto virtual. As melhores energias foram calculadas com uma função de onda CI cuja expansão contém 2116 termos gerados a partir de um conjunto base molecular constituído por 20 funções do tipo σ , 10 funções do tipo π , e 3 funções do tipo δ , e como excitações simples e duplas de quatro configurações de referências ($1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2$, $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 4\sigma$, $1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma^2$, $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_+ 1\pi_-$). Com essas funções estudamos os três primeiros estados eletrônicos de simetria $1\Sigma^+$.

Com a curva de potencial e a função momento de dipolo

calculadas para o estado fundamental, o único ligado, calculamos e comparamos com outros dados teóricos e experimentais, as seguintes propriedades espectroscópicas do CH^+ e CD^+ : níveis vibracionais, constantes espectroscópicas, momentos dipolares médios para cada nível vibracional, probabilidades de transição para emissão e absorção e tempos de vida radiativo.

ABSTRACT

This work consists, essentially, in the use of the configuration interaction (CI) method for the calculation of very accurate potential energy curves and dipole moment functions, and then their use in the comprehension of spectroscopic properties of diatomic molecules.

The CH^+ ion molecule, in particular, was chosen as the system to be studied. An extensive study was carried out for the choice of reference configurations, for the excitation process, and for the construction of the molecular orbitals (MO's). In the absence of an SCF-HFR program that uses Slater type functions in the construction of the molecular orbitals, use was made of SCF-HFR results described in the literature. Since these papers only report the occupied orbitals, three different procedures have been studied for the construction of the virtual set. The best energies were calculated with a CI wavefunctions with 2116 terms which were generated from a molecular orbital set consisting of $20\sigma - 10\pi -$, and 3δ -type functions, and as single and double excitations relative to a set with four reference configurations ($1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2$, $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 4\sigma$, $1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma^2$, $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_+ 1\pi_-$). These functions have been used to study the first three electronic states of $1\Sigma^+$ symmetry.

Using the potential curve and the dipole moment function

calculated for the ground electronic state, the only bound one, we have calculated and compared with experimental and other theoretical data the following spectroscopic properties: vibrational levels, spectroscopic constants, averaged dipole moments for all vibrational levels, radiative transition probabilities for emission and absorption, and radiative lifetimes.

ÍNDICE

BIBLIOTECA
Instituto de Química
Universidade de São Paulo pag.

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	8
I. O Operador Hamiltoniano e a Aproximação Born- Oppenheimer	8
II. O Método Variacional	13
III. O Método Interação de Configurações	18
A. A Energia Eletrônica	18
B. Funções de Configurações	20
C. Os Elementos da Matriz Hamiltoniana	26
D. Matriz Densidade e os Orbitais Naturais	29
E. Principais Etapas de um Programa de Cálculo pelo Método Interação de Configurações	33
IV. Função Momento de Dipolo	36
V. Propriedades Espectroscópicas	40
A. Análise Vibracional-Rotacional	40
B. Momento Dipolar Médio, Probabilidade de Transição e Tempo de Vida Radiativo	44
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
I. Funções de Onda e Energias Eletrônicas	51
A. Orbitais Atômicos e Moleculares	51
B. Seleção das Funções de Configurações	56
C. Curvas de Potencial	59

II. Função Momento de Dipolo	74
III. Propriedades Espectroscópicas	79
A. Análise Vibracional-Rotacional	79
B. Momento Dipolar Médio, Probabilidade de Transição e Tempo de Vida Radiativo	88
4. CONCLUSÕES	111
5. APÊNDICES	113
Apêndice A: Separação do Movimento de Translação dos Núcleos	113
Apêndice B: Procedimento Utilizado para Gerar as Configurações N-esimamente Excitadas	119
Apêndice C: Exemplos de Construção de Funções de Configurações adaptadas à simetria Molecular e de Spin	122
Apêndice D: Escolha da Origem de Coordenadas no Cálculo da Função Momento de Dipolo	129
6. REFERÊNCIAS	131

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento dos computadores eletrônicos e consequentes avanços em métodos numéricos, cálculos mecânicos quânticos aplicados a moléculas têm se tornado mais viáveis, e o seu uso vem se tornando parte integrante da química, ampliando e facilitando a compreensão de vários sistemas moleculares.

Tendo em mente essa crescente aplicação dos métodos teóricos, parte de nosso trabalho consistiu em compreender a filosofia e a estrutura de vários métodos mecânicos quânticos, e suas consequentes aplicações em sistemas de interesse físico e químico. Concentramos nossa atenção nos métodos com os quais os cálculos são realizados a partir dos princípios fundamentais, ou seja, sem a ajuda de parâmetros empíricos. Tais métodos são chamados de maneira geral de métodos "ab initio". Em particular, ocupamo-nos, a maior parte do tempo, com a compreensão do método interação de configurações (CI) [1-4] e sua aplicação em moléculas diatômicas.

Dentre os métodos "ab initio", o método Hartree-Fock-Roothaan (HFR) representa o primeiro passo para a descrição de um sistema molecular. No entanto, pelo fato de cada elétron interagir com um potencial médio criado pelo movimento dos outros

elétrons, a correlação de movimento entre pares de elétrons acaba não sendo bem descrita. Esse erro no cálculo da energia introduzido pelo método HFR é conhecido como a energia de correlação. Operacionalmente, ela foi introduzida por Löwdin[5] como a diferença entre a energia exata não-relativista e a energia calculada pelo método Hartree-Fock-Roothaan.

$$E_C = E_{\text{EXATA NÃO RELATIVISTA}} - E_{\text{HFR}}$$

A energia de correlação é geralmente uma pequena porcentagem da energia total (da ordem de 0,5%), no entanto, da mesma ordem de grandeza das forças das ligações químicas e de energias de excitação eletrônica. Da forma como foi proposta por Löwdin a definição de energia de correlação só é válida para distâncias internucleares próximas à distância de equilíbrio, pois nessa região a função de onda HFR, construída como um determinante de Slater, descreve de forma razoável o sistema molecular. A distâncias internucleares grandes a função de onda HFR, descreve a dissociação molecular de forma fisicamente incorreta, por exemplo, H_2 se dissocia em H^+ e H^- , ao invés de $2H$. Como estamos interessados em propriedades moleculares que dependem de toda a curva de potencial e diferenças de energias da ordem de grandeza da energia da ligação química, precisamos utilizar métodos que sejam capazes de melhor descrever essa correlação entre os movimentos dos elétrons.

O método interação de configurações (CI), um dos métodos capazes de obter a energia de correlação, tem como base o uso do método variacional linear, onde a função tentativa tem a forma geral de uma combinação linear de determinantes de Slater (função de N-elétrons). O método CI pode, em princípio, proporcionar uma solução exata para o problema de muitos elétrons, contudo, na prática, só podemos trabalhar com um conjunto finito de funções de N-elétrons, o que nos obriga a truncar a expansão da função de onda. O fato de estarmos limitados a um certo número de termos na expansão torna um cálculo CI dependente da escolha desses termos e também do conjunto de orbitais atômicos usados na construção dos orbitais moleculares nos determinantes de Slater.

Uma das experiências que procuramos acumular em cálculos ao nível CI foi dedicada principalmente à compreensão de como os fatores mencionados acima contribuem para a composição da função de onda. E nesse sentido, a molécula-íon CH^+ , em particular, se constituiu como nosso sistema de estudos.

A molécula-íon CH^+ , assim como CH e CN foram as primeiras moléculas descobertas no espaço interestelar. Hoje, mais de cinquenta moléculas já foram descobertas em nuvens interestelares, onde CH e CH^+ desempenham um papel importante na formação de muitas dessas moléculas [6-19]. A molécula-íon CH^+ também pode resultar como um dos muitos "pedaços" da

fragmentação de moléculas orgânicas quando sujeitas a intensa radiação eletromagnética [20] . Devido à importância dessa molécula na química interestelar, e sabendo também que a sua espectroscopia não está completamente conhecida [21] , resolvemos escolhê-la como nosso sistema de estudo, pois tendo somente seis elétrons podemos analisá-la com os códigos computacionais de que hoje dispomos.

Neste trabalho pretendemos, portanto, utilizar o método interação de configurações (CI) para obter curvas de potencial e funções momento de dipolo para as moléculas CH^+ e CD^+ e a seguir usá-las na compreensão de suas propriedades espectrocópicas.

Em uma primeira etapa, calculamos energias e funções de onda eletrônicas para o estado fundamental, $X^1\Sigma^+$ e dois estados eletrônicos excitados, $2^1\Sigma^+$ e $3^1\Sigma^+$. Para este cálculo, um amplo estudo foi realizado no que diz respeito às configurações que deveriam ser tomadas como referências para as excitações simples e duplas, assim como, sobre o conjunto base de orbitais moleculares que deveria ser usado para melhor descrever os estados em questão. Assim, à medida que estudamos a seleção do nosso conjunto base e as configurações geradoras, estamos estudando o efeito do número de termos no cálculo, como também a seleção desses termos.

A melhor função de onda eletrônica CI obtida consiste de uma expansão com 2116 termos gerados a partir de um conjunto

base molecular constituído por 20 funções do tipo σ , 10 funções do tipo π e 3 funções do tipo $(20\sigma - 10\pi - 3\delta)$, e como excitações simples e duplas a partir de quatro configurações de referências. Com essa expansão calculamos as curvas de potencial para os estados eletrônicos citados acima. O único estado ligado encontrado é o estado fundamental, o estado $2^1\Sigma^+$ apresenta um poço muito raso, e o estado $3^1\Sigma^+$ é totalmente repulsivo.

Calculamos, também, funções momento de dipolo para os três estados eletrônicos, $1^1\Sigma^+$, $2^1\Sigma^+$ e $3^1\Sigma^+$. Cálculos de propriedades semelhantes ao momento de dipolo são mais sensíveis às funções de onda do que cálculos de energia. O cálculo desta propriedade é um grande teste para a qualidade das funções de onda calculadas, pois uma boa função de onda para a energia pode ser ainda uma pobre função de onda para propriedades moleculares semelhantes ao momento de dipolo. Já em 1966, McLean e Yoshimine [22] chamaram a atenção para a necessidade de se calcular propriedades moleculares como um teste para assegurar a exatidão da função de onda calculada. O conhecimento do momento de dipolo como função da distância internuclear, por outro lado, é essencial para se computar tempos de vida radiativo e probabilidades de transição.

A partir da curva de potencial para o estado fundamental, o único ligado, calculamos uma grande variedade de informações espectroscópicas para CH^+ e CD^+ , tais como: momentos

dipolares médios para cada nível vibracional, constantes espectrocópicas, níveis vibracionais, probabilidades de transições para emissão e absorção, e tempos de vida radiativo. Neste estudo, calculamos também os tempos de vida radiativo para CH^+ e CD^+ , onde observamos diferenças significativas entre essas espécies, à maneira como foi verificado por Ornellas para BeH^+ e BeD^+ [23] .

Devido à sua importância na química interestelar e por ser um sistema molecular com poucos elétrons, teoricamente, vários estudos foram realizados sobre o CH^+ . Para os estados eletrônicos aqui estudados podemos citar desde os primeiros cálculos ao nível SCF-HF com base mínima [24] até aquele onde se atinge o limite Hartree-Fock [25]. No entanto, como afirmado acima, semelhantes cálculos não correlacionam bem o movimento dos elétrons e portanto não descrevem corretamente toda a curva de energia potencial. Cálculos ao nível Interação de Configurações também podem ser citados, desde aqueles que usam base mínima [26-28] até os mais recentes obtidos por Green et al. [29], Banyard e Taylor [30] e Saxon et al. [31]. Green et al. e Saxon et al. usam o método interação de configurações associado a um cálculo auto-consistente de referências múltiplas (MCSCF) e suas energias são hoje as melhores encontradas na literatura. Mais recentemente, podemos citar os estudos de Larsson e Siegbahn [32] que trabalham com o método chamado Complete Active Space (CAS

SCF), método do tipo MC-SCF onde só se otimiza parte do conjunto orbital chamado de espaço ativo. Green et al. calcularam curvas de potencial para o estado fundamental (função de onda com 3320 termos) e para vários estados excitados. Banyard e Taylor calcularam curvas de potencial para o estado fundamental usando uma pequena expansão CI. Momentos de transição entre o estado fundamental e os dois primeiros estados de simetria $1\Sigma^+$ e 1Π foram calculados por Saxon et al.. Larsson e Siegbahn, preocuparam-se em calcular momentos de transição para a transição $1\Sigma^+ - 1\Pi$ e tempos de vida para o estado 1Π . Somente algumas constantes espectroscópicas foram calculadas nesses três trabalhos.

Como nenhum dado teórico foi encontrado para CD^+ , como também para a função momento de dipolo, e estudos de transições vibro-rotacionais no estado fundamental de CH^+ , procuramos também obter aqui esses dados, contribuindo desta forma para uma melhor descrição dessa molécula.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

I. O OPERADOR HAMILTONIANO E A APROXIMAÇÃO BORN-OPPENHEIMER

Em mecânica quântica, o primeiro passo em direção à solução de qualquer problema atômico ou molecular consiste em descrever corretamente o operador hamiltoniano, e a seguir partir para a resolução da equação de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Na Figura 1 consideramos um sistema diatômico constituído de N elétrons de massa m e dois núcleos A e B com massas M_A e M_B e cargas Z_A e Z_B em relação ao sistema de referência O fixo no espaço.

Figura 1 -

Desprezando os efeitos relativísticos tais como interação spin-órbita, spin-spin, etc, o hamiltoniano para o sistema diatômico pode ser escrito em unidades atômicas de Hartree* como:

*Unidades Atômicas de Hartree são definidas como: A unidade de massa é a massa do elétron em repouso ($m_e = 9,1091 \times 10^{-28}$ g), a de carga é a carga do elétron ($e = 4,80298 \times 10^{-10}$ ues), e a de momento angular é dada por $\hbar$ ($= 1,05450 \times 10^{-27}$ erg seg). Assim, a unidade de comprimento $= a_0 = 1 \text{ bohr} = \hbar / m_e e^2 = 0,52918 \times 10^{-8}$ cm e a unidade de energia $= e^2 / a_0 = 27,212$ eV = 1 hartree. Portanto, para escrevermos as expressões mecânico-quânticos em unidades atômicas de Hartree basta fazer $e = \hbar = m_e = 1$.

$$\hat{H} = \frac{-1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{\vec{r}_{A,i}} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{\vec{r}_{B,i}} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}|} \quad (2)$$

onde, os dois primeiros termos da equação (2) ($-0,5 \nabla_A^2/M_A$ e $-0,5 \nabla_B^2/M_B$) são os operadores para a energia cinética dos núcleos A e B, respectivamente; $-0,5 \nabla_i^2$ é o operador para a energia cinética do i-ésimo elétron; $1/r_{ij} = 1/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ e $Z_A Z_B / |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ são os operadores da energia coulômbica de repulsão dos elétrons i e j e de repulsão dos núcleos A e B; $-Z_A/\vec{r}_{A,i}$ e $-Z_B/\vec{r}_{B,i}$ são os operadores para a atração coulômbica entre os núcleos A e B e o i-ésimo elétron, respectivamente.

A solução da equação (1) usando o hamiltoniano dado pela equação (2) leva-nos a uma equação que não é separável, ou seja, não podemos separar o movimento de translação dos núcleos (não quantizado) dos movimentos internos da molécula. Introduzindo um novo sistema de coordenadas, o sistema de coordenadas do centro de massa, separamos o movimento de translação do movimento interno (Apêndice A). O hamiltoniano resultante para o movimento interno é dado por

$$\hat{H}_{int} = -\frac{1}{2\mu} \nabla^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{\vec{r}_{A,i}} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{\vec{r}_{B,i}} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}|} \quad (3)$$

onde μ é a massa reduzida definida como

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (4)$$

Dado o hamiltoniano para o movimento interno, equação (3), novamente nos deparamos com o problema da não separabilidade, agora envolvendo as coordenadas eletrônicas e as coordenadas relativas dos núcleos. Aqui, faz-se uso de uma aproximação central em química quântica, a aproximação Born-Oppenheimer. A idéia central dessa aproximação está no fato de que sendo os núcleos centenas de vezes mais pesados do que os elétrons, o movimento dos núcleos acaba sendo muito mais lento do que o movimento dos elétrons. Isto permite, primeiro, resolver a equação para o movimento dos elétrons no campo dos núcleos fixos, tendo assim um movimento puramente eletrônico para cada posição dos núcleos. Isso implica que a função de onda que representa o movimento eletrônico dependerá parametricamente da distância internuclear. Posteriormente, após calcularmos a energia eletrônica para várias distâncias internucleares, descrevemos os movimentos dos núcleos como se eles estivessem se movimentando no potencial criado por esses elétrons.

De acordo com a aproximação Born-Oppenheimer, a função de onda molecular pode ser escrita como

$$\Psi = \psi(\vec{r}; \vec{R}) \phi(\vec{R}) \quad (5)$$

onde, a função $\psi(\vec{r}; \vec{R})$ é a função de onda eletrônica que descreve o movimento dos elétrons no campo dos núcleos fixos, e $\phi(\vec{R})$ é a função de onda nuclear que descreve os movimentos de vibração e rotação sujeitos ao potencial eletrônico. A variável $\vec{r}$ representa simbolicamente os N elétrons da molécula.

Assim, com as posições dos núcleos fixas, resolvemos a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{A,i}} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{B,i}} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi(\vec{r}; \vec{R}) \quad (6)$$

Posteriormente, como mencionado antes, usamos $E_e(\vec{R})$ como uma função de energia potencial na equação de Schrödinger para o movimento nuclear, ou seja,

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla^2 + \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}|} + E_e(\vec{R}) \right] \phi(\vec{R}) = E \phi(\vec{R}) \quad (7)$$

A aproximação Born-Oppenheimer nos levou a pensar na energia molecular como sendo separável nas contribuições eletrônicas, vibracionais e rotacionais, assim como nos trouxe o conceito de curva de energia potencial. Em geral, essa aproximação é válida, exceto para situações em que os níveis de

energia são degenerados ou quase degenerados, ou quando os movimentos eletrônicos e vibracionais interagem consideravelmente. Uma discussão mais quantitativa da validade da aproximação Born-Oppenheimer é dada por Kolos [33] e Sutcliffe [34].

II. O MÉTODO VARIACIONAL

O método variacional [35,36] é um dos procedimentos mais importantes e comumente usados para dar soluções aproximadas a equações de autovalores semelhantes à equação de Schrödinger independente do tempo para sistemas de muitas partículas.

Este método é baseado no chamado princípio variacional que afirma que, " dada uma função de onda normalizada e bem comportada ψ que satisfaz às condições de contorno do problema, então o valor esperado do hamiltoniano é um limite superior para a energia exata do estado fundamental (E_0)" [37] , ou seja, se

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (1)$$

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0 \quad (2)$$

A demonstração do princípio variacional é simples e foi apresentada pela primeira vez por Eckart [37]. Primeiro, definimos a integral

$$I = \langle \psi | \hat{H} - E_0 | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E_0 \quad (3)$$

e provaremos que $I \geq 0$.

Sejam ϕ_i e E_i as autofunções e os autovalores

verdadeiros (exatos) de $\hat{H}$, então

$$\hat{H}\psi_i = E_i \psi_i \quad (4)$$

Como as autofunções ψ_i formam um conjunto completo, podemos expandir Ψ em termos dos $\{\psi_i\}$ como

$$\Psi = \sum_k a_k \psi_k \quad (5)$$

Substituindo a equação (5) na equação (3) e usando a condição de ortonormalidade, encontramos que

$$I = \sum_k |a_k|^2 (E_k - E_0) \quad (6)$$

Por hipótese, E_0 é o autovalor mais baixo, então $E_k - E_0 \geq 0$. Como $|a_k|^2 \geq 0$, todos os termos da soma à direita da equação (6) são positivos, e portanto obtemos o resultado que desejamos, ou seja, $I \geq 0$.

O princípio variacional pode também ser aplicado para estados excitados, no entanto a função de onda para o estado excitado deve ser ortogonal a todas as funções de onda dos estados de energia mais baixa.

Como a função pode conter um número ilimitado de parâmetros, tornando difícil a sua determinação, na prática

trabalhamos, de um modo geral, com aproximações lineares à função exata e também com um conjunto finito de funções,

$$\Psi = \sum_{i=1}^N C_i \phi_i \quad (7)$$

Assim, o problema se resume a encontrar o melhor conjunto de coeficientes $\{C_i\}$ que minimizam a energia

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i,j} C_i^* C_j \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle , \quad (8)$$

sujeita à condição de vínculo, ou seja, que Ψ continue normalizada.

$$\langle \Psi | \Psi \rangle - 1 = \sum_{i,j} C_i^* C_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle - 1 = 0 \quad (9)$$

Usando o método dos multiplicadores de Lagrange minimizamos, com respeito aos coeficientes C_i , o seguinte funcional

$$\begin{aligned} L &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E [\langle \Psi | \Psi \rangle - 1] \\ &= \sum_{i,j} C_i^* C_j \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle - E \left[\sum_{i,j} C_i^* C_j - 1 \right] \end{aligned} \quad (10)$$

Portanto, colocando a primeira variação em L igual a

zero, obtemos

$$\delta L = \sum_i \delta C_i^* \left[\sum_j C_j H_{ij} - E \sum_j C_j \right] + \quad (11)$$

+ Conjugado Complexo

onde $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$

Como os δC são arbitrários, a quantidade em colchetes é zero. Colocando em forma matricial temos,

$$(\mathbb{H} - E \mathbb{1}) \mathbb{C} = 0 \quad (12)$$

A condição para que a equação (12) não tenha solução trivial é que o determinante secular seja igual a zero [38],

$$\det(\mathbb{H} - E \mathbb{1}) = 0 \quad (13)$$

Se o conjunto de vetores linearmente independentes $\{C_i\}$ obtidos como soluções do determinante secular (13), assim como seus correspondentes autovalores são ordenados tal que $E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_N$, e se estendemos o conjunto de funções para $(N+1)$ termos na expansão (7), os autovalores $E_k^{(N+1)}$ satisfazem as seguintes desigualdades

$$E_{k-1}^{(N)} \leq E_k^{(N+1)} \leq E_k^{(N)} \quad (14)$$

Esses autovalores são limites superiores das correspondentes energias exatas para os estados excitados. A afirmação acima foi demonstrada por MacDonald [39] e mais recentemente por Young [40].

III. O MÉTODO INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

A. A ENERGIA ELETRÔNICA

No método interação de configurações [1-4], a função de onda para um estado eletrônico K desejado é expandida em termos de um conjunto base de funções, convenientemente chamadas de funções de configurações (FC's), ou seja,

$$\Psi_K = \sum_S^N C_S^K \Phi_S \quad (1)$$

onde, os coeficientes C_S^K são variados de forma a fazer o funcional $E\{\Psi_K\}$ estacionário,

$$E\{\Psi_K\} = \langle \Psi_K | \hat{H} | \Psi_K \rangle / \langle \Psi_K | \Psi_K \rangle \quad (2)$$

Na equação (2) $\hat{H}$ é o hamiltoniano eletrônico para o sistema diatômico descrito no ítem I. Em unidades atômicas de Hartree, ele pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{A,i}} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{B,i}} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

A resolução da equação de Schrödinger,

$$\hat{H} \psi_K = E_K \psi_K \quad (4)$$

usando o hamiltoniano dado pela equação (3) e a função de onda tentativa dada pela equação (1), consiste na aplicação direta do método variacional linear, descrito no item II, o qual nos fornece a seguinte equação matricial

$$HC = EC \quad (5)$$

Os autovalores desta equação representam as energias dos estados eletrônicos, e por substituição de um autovalor, em particular, na equação secular, obtemos também a função de onda para esse estado. Os elementos de matriz são dados por:

$$H_{st} = \langle \phi_s | \hat{H} | \phi_t \rangle \quad (6)$$

$$S_{st} = \langle \phi_s | \phi_t \rangle \quad (7)$$

Os elementos de matriz H_{st} entre configurações s e t de diferentes simetrias são zero [35], portanto, a equação (5) é bastante simplificada quando se considera somente configurações que tenham a simetria total do estado eletrônico K que está sendo considerado.

B. FUNÇÕES DE CONFIGURAÇÕES

As funções de configurações (FC's) $\{\phi_g\}$ são funções pré-determinadas e expressas como combinações lineares de produtos de funções de um-elétron (spin orbitais). Para satisfazer o princípio da anti-simetria, as FC's são expressas em termos de determinantes de Slater (DS's) [1,41]. Para que cada FC tenha a mesma simetria e a multiplicidade do estado K desejado, elas devem ser autofunções dos operadores $\hat{S}^2$ e $\hat{S}_z$ e adaptadas à simetria da molécula.

Para o caso específico de moléculas diatômicas heteronucleares passaremos agora, a discutir como as FC's são construídas utilizando-se as possíveis condições de simetria [1,42,43] do problema.

a) Autofunção de $\hat{L}_z$

Lembramos que para moléculas diatômicas apesar do operador $\hat{L}^2$ não comutar com o hamiltoniano, o operador $\hat{L}_z$, o componente Z do momento angular eletrônico, comuta. Daí esse operador ser usado na classificação da simetria do estado. Assim,

$$\hat{L}_z \psi = \Lambda \psi \quad \Lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\Lambda = \sum_{i=1}^N \lambda_i \quad (8)$$

$$\hat{L}_z = \sum_{i=1}^N \hat{l}_{iz}$$

$$\hat{l}_z \psi = \lambda \psi \quad \lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (9)$$

Na equação (9) ψ é um orbital molecular. Os números quânticos λ e Λ são análogos aos números quânticos m_l e l dos átomos, respectivamente. Assim, as funções de um-elétron serão classificadas como, σ , π , δ , ..., se $|\lambda|$ tem valores 0, 1, 2,, e o estado eletrônico molecular K, será classificado como Σ , Π , Δ , Φ , ..., se $|\Lambda| = 0, 1, 2, 3, \dots$

b) Simetria de spin

As FC's adaptadas às condições de simetria de spin são chamadas funções de configurações adaptadas ao spin. Como o operador hamiltoniano não contém termos de spin, os operadores $\hat{S}^2$ e $\hat{S}_z$ comutam com esse hamiltoniano. Assim, impomos a condição de que a função de onda seja autofunção dos operadores $\hat{S}^2$ e $\hat{S}_z$ com autovalores M_S e $S(S+1)$, respectivamente. Ou seja,

$$\hat{S}_z \psi = M_S \psi \quad (10)$$

$$\hat{S}^2 \psi = S(S+1) \psi \quad (11)$$

onde,

$$M_S = \sum_{i=1}^N m_{Si} \quad - S \leq M_S \leq S$$

$$S = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{se o número de elétrons for par})$$

$$S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots \quad (\text{se o número de elétrons for ímpar})$$

(12)

Como cada FC é construída como uma combinação linear de determinantes de Slater, somente precisamos impor que cada determinante na expansão seja uma autofunção de $\hat{S}_z$, ou seja,

$$\hat{S}_z D = \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) = M_S D \quad (13)$$

onde n_α e n_β são os números de elétrons com spin α e spin β , respectivamente.

A construção de FC's que sejam autofunções do operador $\hat{S}^2$ pode ser feita usando vários formalismos [1,44]. Um desses formalismos é a técnica do operador de projeção desenvolvida por Löwdin [45], a qual foi utilizada por Ornellas [46] na montagem de um programa CI que utilizamos neste trabalho. O operador de projeção anula todas as componentes de spin desnecessárias na função de onda sobre a qual ele opera. Ele é definido como:

$$\hat{O}_S = \prod_{S \neq k} \frac{\hat{S}^2 - k(k+1)}{S(S+1) - k(k+1)} \quad (14)$$

Como estamos usando determinantes de Slater na construção das funções de configurações, o uso do operador $\hat{S}^2$ se reduz à aplicação sobre um determinante de Slater, o que é dado por [35],

$$\hat{S}^2 D = \left\{ \sum \mathcal{P}_{\alpha\beta} + \frac{1}{4} [(n_\alpha - n_\beta)^2 + 2n_\alpha + 2n_\beta] \right\} D \quad (15)$$

onde, $\mathcal{P}_{\alpha\beta}$ é um operador que troca as funções α e β no determinante original, e a soma é feita para todas as possíveis trocas.

c) Simetria espacial

Muitas vezes impõe-se a condição de que a função de onda deva ser invariante com relação a algumas ou a todas as operações de simetria do grupo pontual da molécula. Para o caso de moléculas diatômicas heteronucleares construímos funções de onda que são invariantes às operações de simetria, E , $C(\phi)$ e $\hat{\sigma}_V$ do grupo pontual $C_{\infty v}$. No caso de estados com $|\Lambda| > 0$ $C(\phi)$ e $\hat{\sigma}_V$ não comutam, portanto a imposição de invariância com relação a uma dessas operações precisa ser abandonada. A invariância com relação a $C(\phi)$ é automaticamente satisfeita construindo funções de onda que sejam autofunções de $\hat{L}_z$.

Se $\phi_S(\phi)$ é uma autofunção não degenerada de $\hat{H}$ e $\hat{\sigma}_V$, então

a equação de autovalor para $\hat{\sigma}_V$ é dada por;

$$\hat{\sigma}_V \phi_S(\phi) = \pm \phi_S(\phi) \quad (16)$$

onde, ϕ é a coordenada esférica polar de um elétron girando sobre o eixo de ligação. O operador $\hat{\sigma}_V$ tem o efeito de trocar o ângulo ϕ por $-\phi$, o que corresponde a uma reflexão num plano através dos núcleos da molécula [47]. Ou seja,

$$\hat{\sigma}_V \phi_S(\phi) = \phi_S(-\phi) \quad (17)$$

O autovalor +1 surge quando $\phi_S(-\phi) = \phi_S(\phi)$ e é chamado estado "mais" (+); o autovalor -1, surge quando $\phi_S(-\phi) = -\phi_S(\phi)$ e é chamado estado "menos" (-). Assim, os estados (+) e (-) são usados para distinguir estados não degenerados (Σ^+ e Σ^-).

Para estados duplamente degenerados ($|\Lambda| \neq 0$) as funções de configurações construídas para serem autofunções de $\hat{H}$, $\hat{S}^2$, $\hat{S}_z$ e $\hat{\sigma}_V$, têm autovalores +1 e -1 quando sujeitas ao operador $\hat{\sigma}_V$, no entanto, os estados degenerados têm a mesma energia e a designação (+) e (-) torna-se desnecessária.

Funções de configurações para estados (+) e (-) podem ser construídas, na prática, aplicando o operador de projeção $\hat{R} = 1/2 [\hat{E} \pm \hat{\sigma}_V]$, onde o sinal (+) se refere para estado Σ^+ e o sinal (-) se refere ao estado Σ^- . O operador $\hat{E}$ é o operador identidade.

Como uma etapa final, devemos tornar as funções de configurações, construídas pelos procedimentos acima, linearmente independentes (no Apêndice C, exemplificamos um caso onde um conjunto de funções linearmente dependentes é tornado linearmente independente). O número de funções de configurações linearmente independentes que podem ser construídas para um sistema (configuração) com um dado número de elétrons desemparelhados pode ser visto no diagrama da Figura 2 [4].

Figura 2 - Número de Funções Linearmente Independentes

No Apêndice C, exemplificamos a construção de funções de

configurações utilizando todas as etapas descritas acima.

C. OS ELEMENTOS DA MATRIZ HAMILTONIANA

Uma vez impostas as condições de simetria para a construção das funções de configurações em termos de um conjunto base ortonormal $\{\psi_i\}$, voltamos a tratar agora o problema do cálculo dos elementos de matriz, H_{st} da equação (6). Como os ϕ 's são formados por combinações lineares de determinantes de Slater, examinaremos, então, os elementos de matriz $\langle D_K | \hat{H} | D_L \rangle$ entre determinantes de Slater [3,41].

Consideremos primeiro os seguintes determinantes:

$$|D_K\rangle = |\dots 1 \dots j \dots\rangle = |D_0\rangle \quad (18a)$$

$$|D_L\rangle = |\dots r \dots j \dots\rangle = |D_1^r\rangle \quad (18b)$$

$$|D_M\rangle = |\dots r \dots s \dots\rangle = |D_{ij}^{rs}\rangle \quad (18c)$$

onde, a equação (18a) representa o determinante de referência, as equações (18b) e (18c) representam os determinantes formados a partir do determinante de referência, pela substituição do spin orbital i por r e pela substituição dos spin-orbitais i e j por r e s , respectivamente.

Os elementos de matriz envolvendo determinantes que não diferem em nenhum spin orbital, que diferem por um único spin orbital, e que diferem por dois spin orbitais, são dados respectivamente pelas equações (19), (20) e (21).

$$\langle D_K | \hat{H} | D_K \rangle = \sum_{i=1}^N [k | \hat{h}_1 | k] + \sum_{k < l}^N [kk | ll] - [kl | lk] \quad (19)$$

$$\langle D_K | \hat{H} | D_L \rangle = [i | \hat{h}_1 | r] + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N [ri | kk] - [rk | ki] \quad (20)$$

$$\langle D_K | \hat{H} | D_M \rangle = [ri | sj] - [rj | si] \quad (21)$$

onde, $\hat{h}_1$ e $[ij | kl]$ são dados por:

$$\hat{h}_1 = \frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z_A}{\vec{r}_{A,1}} - \frac{Z_B}{\vec{r}_{B,1}} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} g_{ijkl} &= [ij | kl] \\ &= \langle \psi_i(\vec{r}_1) \psi_k(\vec{r}_2) \left| \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \psi_j(\vec{r}_1) \psi_l(\vec{r}_2) \rangle \end{aligned} \quad (23)$$

Se os dois determinante D_K e D_L diferem por mais de que dois spin orbitais, os elementos de matriz entre eles será zero.

Tendo visto os elementos de matriz entre os determinantes de Slater, podemos expressar os elementos de matriz da equação (6) na seguinte forma:

$$\langle \phi_s | \hat{H} | \phi_t \rangle = \sum_{i,j} \alpha_{ij}^{st} h_{ij} + \sum_{i,j,k,l} \beta_{ijkl}^{st} g_{ijkl} \quad (24)$$

onde g_{ijkl} é definido pela equação (23) e h_{ij} é definido como

$$h_{ij} = \langle \psi_i(\vec{r}_1) | \hat{h}_1 | \psi_j(\vec{r}_1) \rangle \quad (25)$$

Os coeficientes α_{ij}^{st} e β_{ijkl}^{st} dependem das combinações dos orbitais e dos acoplamentos de spin entre as FC's, ϕ_s e ϕ_t , mas são independentes da natureza de cada um dos orbitais moleculares.

As funções ψ 's são expressas como combinações lineares de funções bases adaptadas à simetria $\{\chi_p\}$,

$$\psi_i = \sum_{p=1}^{m'} \chi_p U_{p\lambda,i} \quad [i = 1, \dots, m] \quad [m \leq m'] \quad (26)$$

onde λ é o número quântico $|m_1|$ das funções do tipo Slater (STF's) centradas nos núcleos, e definidas como

$$\chi_{\lambda p} = [(2\xi)^{2n+1}/(2n)!]^{1/2} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{1\lambda}(\theta, \phi) \quad (27)$$

Usando os ψ_i 's dados pela equação (26), as equações (25) e (23) para h_{ij} e g_{ijkl} tornam-se:

$$h_{ij} = \sum_{p,q} U_{pi}^* U_{qj} \bar{h}_{pq}$$

$$g_{ijkl} = \sum_{p,q,r,s} U_{pi}^* U_{qj} U_{rk}^* U_{sl} \bar{g}_{pqrs} \quad (29)$$

As integrais $\bar{h}_{pq}$ e $\bar{g}_{pqrs}$ são definidas em termos das funções centradas nos átomos da seguinte forma:

$$\bar{h}_{pq} = \langle \chi_p(\vec{r}_1) | \hat{h}_1 | \chi_q(\vec{r}_1) \rangle \quad (30)$$

$$\bar{g}_{pqrs} = \langle \chi_p(\vec{r}_1) \chi_r(\vec{r}_2) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \chi_q(\vec{r}_1) \chi_s(\vec{r}_1) \rangle \quad (31)$$

D. MATRIZ DENSIDADE E ORBITAIS NATURAIS

O conceito de orbitais naturais foi introduzido por Löwdin [45] na tentativa de encontrar um conjunto ótimo de funções base para cálculos de função de onda ao nível CI. Os orbitais naturais, por definição, são aqueles que diagonalizam a matriz densidade reduzida de primeira ordem. A apresentação que se segue sobre orbitais naturais é, essencialmente, aquela dada por Roos [4]. Ficaremos restritos a matriz densidade de primeira ordem. Uma discussão mais detalhada sobre matriz densidade e orbitais naturais, pode ser encontrada nas referências [1,3,48-51].

A matriz densidade reduzida de primeira ordem, para qualquer função de onda eletrônica, é definida por:

$$\rho(x'_1; x_1) = n \int \psi^*(x'_1, x_2, \dots, x_n) \psi(x_1, x_2, \dots, x_n) d\tau_2, \dots, d\tau_n \quad (32)$$

onde a integral é feita sobre todas as coordenadas dos elétrons, exceto o primeiro, e x_i é uma designação comum para as coordenadas espacial e de spin de um elétron. A interpretação física da equação (33) é que, $\rho(x; x) d\tau$, é a probabilidade de se encontrar um elétron no elemento de volume $d\tau$. Se a função de onda é dada pela expansão CI da equação (1), a matriz densidade pode ser escrita como:

$$\tau_\psi(x'_1; x_1) = \sum_{K,L} C_K^* C_L \rho_{KL}(x'_1; x_1) \quad (33)$$

onde $\rho_{KL}(x'_1; x_1)$ é a matriz densidade transição de primeira ordem entre as configurações K e L. Como, cada configuração é expressa como uma combinação linear de determinantes de Slater ($\phi_K = \sum b_{\alpha K} D_{\alpha K}$) a equação (33) se reduz a

$$\rho_\psi(x'_1; x_1) = \sum_{K,L} \sum_{\alpha, \beta} C_K^* C_L b_{\alpha K}^* b_{\beta L} \rho_{\alpha K, \beta L}(x'_1; x_1) \quad (34)$$

onde,

$$\rho_{\alpha K, \beta L}(x'_1; x_1) = n \int D_{\alpha K}^*(x'_1, x_2, \dots, x_n) D_{\beta L}(x_1, x_2, \dots, x_n) d\tau_2 d\tau_n \quad (35)$$

Os termos da diagonal podem ser escritos como,

$$\rho_{\beta L, \beta L}(x'_1; x_1) = \sum_{i=1}^n \psi_{\beta i}(x'_1)^* \psi_{\beta i}(x_1) \quad (36)$$

Os termos fora da diagonal são zero se os dois determinantes diferem em mais de um spin orbital. Se eles diferem em um spin orbital, temos

$$\rho_{\alpha K, \beta L}(x'_1; x_1) = (-1)^P \psi_{\alpha K}(x'_1) \psi_{\beta L}(x_1) \quad (37)$$

onde, P é a paridade da permutação que coloca os orbitais iguais nas mesmas posições nos dois determinantes.

Podemos, então, escrever a equação (32) em termos dos spin orbitais como

$$\rho_{\Psi}(x'_1; x_1) = \sum_{i,j} \rho_{ij} \psi_i(x'_1) \psi_j(x_1) \quad (38)$$

A matriz discreta ρ_{ij} é a representação de $\rho(x'_1; x_1)$ no espaço dos spin orbitais. Ela depende dos coeficientes da função CI e dos acoplamentos dos orbitais e dos spin entre as configurações K e L.

O valor esperado do operador $\hat{h}_1$, dado pela equação (22), pode ser escrito como:

$$\langle \Psi | \hat{h}_1 | \Psi \rangle = \int \hat{h}_1 \rho_{\Psi}(x'_1; x_1) \quad (39)$$

Na integração da equação (39) usamos a convenção que $\hat{h}_1$ opera somente sobre as variáveis sem prima, e colocamos $x'_1 = x_1$ após a operação com $\hat{h}_1$ e antes da integração. Essa operação é análoga a fazer a operação traço, ou seja,

$$\langle \Psi | \hat{h}_1 | \Psi \rangle = \text{Tr} [\hat{h}_1 \rho_{\Psi}(x'_1; x_1)] \quad (40)$$

$$= \sum_{i,j} \rho_{ij} \langle \psi_i(x'_1) | \hat{h}_1 | \psi_j(x_1) \rangle$$

onde, a operação traço é definida por:

$$\text{Tr} \rho_{\Psi}(x'_1; x_1) = \int \rho_{\Psi}(x_1; x_1) dx_1 \quad (41)$$

Como ρ (matriz dos coeficientes ρ_{ij}) é uma matriz hermitiana, podemos encontrar uma matriz unitária U , que a torne diagonal,

$$U \rho U = N = \text{diagonal } (n_1, n_2, \dots), \quad (42)$$

com $\sum_i n_i = N$ e $0 \leq n_i \leq 1$. O novo conjunto de orbitais λ_k é definido como,

$$\lambda_k = \sum_i \psi_i u_{ik} \quad (43)$$

ou

$$\lambda = \psi U \quad (44)$$

e são chamados de spin orbitais naturais. Os números n_i são interpretados como números de ocupação dos correspondentes spin orbitais naturais.

Em termos da equação (43), a expressão (38) pode ser escrita como:

$$\rho_\psi(x'_1; x_1) = \sum_i \lambda_i(x'_1) \lambda_i(x_1) n_i \quad (45)$$

Em termos dos spin orbitais naturais, o valor esperado da equação (40) é dado por:

$$\langle \psi | \hat{h}_1 | \psi \rangle = \sum_i n_i \langle \lambda_i(x'_1) | \hat{h}_1 | \lambda_i(x_1) \rangle \quad (46)$$

E. PRINCIPAIS ETAPAS DE UM PROGRAMA DE CÁLCULO PELO MÉTODO INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

As diferentes etapas do cálculo CI descritas acima foram codificadas por Ornellas [46] e fazem parte de um pacote de programas computacionais atualmente em uso pelo grupo de química

teórica do Instituto de Química-USP e do Instituto de Estudos Avançados do CTA.

Essas etapas podem ser distribuídas em três passos principais como mostrados na Figura 3. Maiores detalhes sobre a estrutura geral de um programa CI podem ser encontrados nas referências [1] e [4].

Figura 3. Principais etapas computacionais envolvidas no método CI

IV. FUNÇÃO MOMENTO DE DIPOLLO

O momento dipolar de uma molécula, cujo estado eletrônico é descrito pela função de onda ψ , é dado por [36]

$$\vec{\mu} = \int \psi^* \hat{\mu} \psi d\tau \quad (1)$$

O operador $\hat{\mu}$ para o momento dipolar da molécula envolve uma somatória sobre todas as cargas nucleares e eletrônicas,

$$\hat{\mu} = \sum_i (-e\vec{r}_i) + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e\vec{r}_{\alpha} \quad (2)$$

onde, $\vec{r}_{\alpha}$ é o vetor posição para o núcleo de número atômico Z_{α} e $\vec{r}_i$ é o vetor posição do elétron i .

Substituindo na equação (1) a equação (2) e considerando que o segundo termo desta equação é independente das coordenadas eletrônicas, temos:

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \int \psi^* \left(-e \sum_i \vec{r}_i \right) \psi d\tau + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e \vec{r}_{\alpha} \int \psi^* \psi d\tau \\ &= -e \int |\psi|^2 \sum_i \vec{r}_i d\tau + e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \end{aligned} \quad (3)$$

Considerando a indistinguibilidade dos elétrons, o primeiro termo na equação (3) pode ser simplificado e a expressão para o momento de dipolo fica reduzida a

$$\vec{\mu} = -en \int |\psi|^2 \vec{r} d\tau + e \sum_{\alpha} z_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \quad (4)$$

onde, n é o número de elétrons na molécula e $\vec{r}$ é o vetor posição de um elétron qualquer.

Em termos da matriz densidade reduzida de primeira ordem, dada pela equação (32) na parte D do ítem III, o momento dipolar pode também ser escrito como:

$$\vec{\mu} = -e \int \rho(\vec{r}', \vec{r}) \vec{r} d^3\vec{r} + e \sum_{\alpha} z_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \quad (5)$$

Considerando que estamos trabalhando com um sistema diatômico, e escolhendo o eixo z na direção internuclear e a origem do sistema de coordenadas como sendo o centro geométrico, a equação (5) pode ser escrita em unidades atômicas como:

$$\vec{\mu} = \left[(Z_B - Z_A) \frac{R}{2} - \int \rho(\vec{r}', \vec{r}) z d^3\vec{r} \right] \hat{z} \quad (6)$$

onde, $\hat{z}$ é o vetor unitário na direção z e Z_A e Z_B são as cargas dos núcleos A e B , respectivamente, e z é a componente z da

posição do elétron.

Escrevendo a matriz densidade de primeira ordem em termos da matriz discreta (ρ_{ij}), como dada pela equação (38) na parte D do ítem III, onde usamos a função de onda eletrônica CI, obtemos:

$$\vec{\mu} = \left[(z_B - z_A) \frac{R}{2} - \sum_{i,j} \rho_{ij} z_{ij} \right] \hat{z} \quad (7)$$

Os elementos de matriz z_{ij} são dados em termos dos orbitais moleculares,

$$z_{ij} = \int d^3\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}_1) z \psi_j(\vec{r}_1) \quad (8)$$

Assim, o cálculo do momento dipolar fica reduzido ao cálculo das integrais dadas pela equação (8) e ao cálculo da matriz densidade. Como os orbitais moleculares são expressos como combinações lineares de orbitais atômicos $\{\chi_s\}$ centrados nos átomos,

$$\psi_i = \sum_{p=1}^{m'} x_p U_{pi} \quad (9)$$

a expressão (8) pode ser escrita em termos dos orbitais atômicos,

$$z_{ij} = \sum_{p,q} U_{pi} U_{qj} z_{pq} \quad (10)$$

onde,

$$Z_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r}_1) z \chi_q(\vec{r}_1) d^3\vec{r} \quad (11)$$

O cálculo de $\vec{\mu}$ fica, desta maneira, reduzido ao cálculo dos elementos de matriz Z_{pq} envolvendo as funções do tipo Slater e da matriz densidade. O programa de cálculo do momento dipolar usado nesta tese faz uso de Z_{pq} e da matriz densidade e foi desenvolvido por Ornellas [52].

V. PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS

A. ANÁLISE VIBRACIONAL-ROTACIONAL

No item I usamos a aproximação Born-Oppenheimer, na qual se supõe que a função de onda total pode ser expressa como um produto de funções de onda correspondentes aos movimentos nuclear e eletrônico. A equação para o movimento dos elétrons é resolvida para vários valores da distância internuclear, e desta forma seus autovalores e autofunções acabam dependendo parametricamente da distância internuclear. A forma de se resolver esta equação foi descrita no item III. Cêrca de duas dezenas de pontos são calculados desta forma, e depois, por interpolação numérica, geramos cerca de 2000-3000 pontos que correspondem à função numérica da energia eletrônica $E_e(R)$.

Usando essa energia eletrônica como o potencial no qual os núcleos se movimentam, a equação para o movimento nuclear,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}|} + E_e(\vec{R}) \right] \phi(\vec{R}) = E \phi(\vec{R}) \quad (1)$$

pode agora ser resolvida separando-a em uma parte radial correspondente ao movimento vibracional, e uma parte angular

correspondente ao movimento rotacional [53].

$$\phi(R, \theta, \phi) = P_{v,J}(R) Y_J^M(\theta, \phi) \quad (2)$$

A função de onda para o movimento rotacional é dada pelos harmônicos esféricos e os correspondentes autovalores são dados pela expressão $J(J+1) \hbar^2 / 2\mu R$. Substituindo-se a equação (2) em (1) e usando-se os autovalores do movimento rotacional obtemos

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d P_{v,J}}{dR} \right) + \left[E_e(\vec{R}) + \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}|} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] P_{v,J}(R) \\ = E_{v,J} P_{v,J}(R) \end{aligned} \quad (3)$$

$E_{v,J}$ é a energia vibracional-rotacional, e v e J são os números quânticos vibracional e rotacional, respectivamente, e $P_{v,J}(R)$ descreve o movimento vibracional dos núcleos para um dado v e J . Para cada J , então, um espectro de autovalores vibracionais, $E_{v,J}$ e as correspondentes funções de onda $P_{v,J}(R)$ são obtidos.

A equação (3) pode ser ainda rearranjada fazendo-se a substituição $P_{v,J}(R) = S_{v,J}(R)/R$,

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} S_{v,J}(R) + \left[E_e(\vec{R}) + \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}|} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] S_{v,J}(R) \\ = E_{v,J} S_{v,J}(R) \end{aligned} \quad (4)$$

A equação (4) é resolvida numericamente usando-se o método de Numerov-Cooley. Tal procedimento é parte integrante de

um programa desenvolvido por Stwalley e Zemke [54] para cálculos de transições espectroscópicas e acha-se adaptado ao Cyber 170/750 do IEAv-CTA. A partir dos autovalores vibro-rotacionais $E_{v,J}$ calculados, informações espectroscópicas podem ser obtidas fazendo-se uso de diferenças apropriadas das energias [55]. Com as autofunções $S_{v,J}(R)$ e a função momento de dipolo obtida pela equação (8) do item IV, podemos calcular os elementos de matriz momento de dipolo com os quais obteremos probabilidades de transição e tempos de vida radiativo que são descritos na parte B.

Os autovalores $E_{v,J}$, podem ser expressos como

$$E_{v,J} = T_e + G(v) + F_v(J) \quad (5)$$

onde, T_e é a energia da molécula em R_e (distância internuclear de equilíbrio), $G(v)$ e $F_v(J)$ são os termos vibracionais e rotacionais, respectivamente [55-59]. Usualmente os termos vibracionais são representados pelas diferenças

$$\Delta G_{v+1/2} = G(v+1) - G(v) \quad (6)$$

Para um mesmo estado vibracional, as diferenças de

energia entre níveis rotacionais adjacentes podem ser expressas como,

$$F_v(J+1) - F_v(J) = 2(J+1)B_v - 4(J+1)^3 D_v \quad (7)$$

Conhecido o seu lado esquerdo, a equação (7) nos permite obter as constantes rotacionais, D_v e B_v por meio de um ajuste de mínimos quadrados. As constantes B_v e D_v são normalmente escritas como nas equações (8) e (9) abaixo, e as constantes espectroscópicas B_e , α_e , γ_e , D_e e β_e podem ser obtidas também por ajuste de mínimos quadrados usando-se as expressões

$$B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2) + \gamma_e(v+1/2)^2 \quad (8)$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v+1/2) \quad (9)$$

As constantes vibracionais podem ser obtidas expandindo-se os termos vibracionais, $G(v)$ em uma série de potência em torno de $(v + 1/2)$, ou através da expressão abaixo para o espaçamento entre os níveis vibracionais $(\Delta G_{v+1/2})$.

$$\begin{aligned} \Delta G_{v+1/2} = & w_e - 2w_e x_e(v+1) + w_e y_e \left[1 + 3(v+1/2) + 3(v+1/2)^2 \right] \\ & + w_e z_e \left[1 + 4(v+1/2) + 6(v+1/2)^2 + 4(v+1/2)^3 \right] \end{aligned} \quad (10)$$

B.MOMENTO DIPOLAR MÉDIO, PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO E TEMPO DE VIDA RADIATIVO

Nesta seção apresentamos em linhas gerais as leis que governam a passagem de um sistema em um estado estacionário para um outro segundo o desenvolvimento dado por Pilar [35].

Na Figura 4 representamos esquematicamente três estados estacionários e indicamos possíveis transições que podem ocorrer entre esses estados.

Figura 4 - Diagrama de energia ($E_m > E_L > E_K$) mostrando os processos de emissão e absorção.

Figura 5 - Transições entre dois Estados de um Sistema.

$$E_K - E_L = \nu_{KL}$$

Assume-se que cada sistema é capaz de adquirir energia a partir de um campo eletromagnético externo, tal que ele possa passar para um estado energético mais alto ou, alternativamente, que ele possa emitir energia como radiação eletromagnética e passar para um estado energético mais baixo.

Deixando de lado o mecanismo da interação entre uma molécula e o campo eletromagnético, consideremos o processo em que um sistema no estado L emite espontaneamente energia e passa para um estado mais baixo K. A frequência da radiação emitida é dada pela condição de Planck,

$$\nu_{KL} = \frac{E_L - E_K}{h} \quad (11)$$

Se existem N moléculas no estado L no tempo t, a variação da população de moléculas como consequência da emissão de energia é dada por:

$$\frac{-dN_L}{dt} = \sum_K A_{LK} N_L \quad (12)$$

onde, A_{LK} é conhecido como o coeficiente A de Einstein para a emissão espontânea. Ele é uma medida da probabilidade de transição por emissão espontânea. O tempo de vida do nível L é definido como

$$\frac{1}{\tau_L} = \sum_K A_{LK} \quad (13)$$

Consideremos agora a interação de um sistema no estado L com uma radiação eletromagnética de frequência

$$\nu_{Lm} = \frac{E_m - E_L}{h} \quad (14)$$

e a subsequente passagem para um estado m de energia mais alta. A variação da população de moléculas como consequência dessa transição induzida é dada como,

$$-\frac{dN_L}{dt} = N_L B_{Lm} \rho(\nu_{Lm}) \quad (15)$$

onde, $\rho(\nu_{Lm})$ é a densidade de radiação com frequência ν_{Lm} e B_{Lm} é conhecido como o coeficiente B de Einstein, ou a probabilidade de transição para a absorção induzida. O campo de radiação de densidade $\rho(\nu_{Lm})$ também causará transições de m para L acompanhada pela emissão de radiação de frequência ν_{Lm} . A taxa de depopulação do estado m devido à emissão induzida é

$$-\frac{dN_m}{dt} = N_m B_{mL} \rho(\nu_{Lm}) \quad (16)$$

onde, B_{mL} é chamado de coeficiente B de Einstein, ou a probabilidade de transição para a emissão induzida.

Considerando somente dois estados K e L, onde exista um equilíbrio termodinâmico (Figura 5), certas condições devem ser satisfeitas [35] no que concerne à interação da radiação eletromagnética com a molécula.

1) O número relativo de sistemas nos vários estados estacionários deve satisfazer a lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$N_j = g_j \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \quad (17)$$

onde, g_j é o peso estatístico, o qual é igual ao número de níveis superpostos. k é a constante de Boltzmann e T e E_j são respectivamente a temperatura e a energia do nível j .

2) A densidade de radiação é dada pela equação

$$\rho(\nu_{ij}) = \frac{8\pi h \nu_{ij}^3}{c^3} \left[\exp\left(\frac{h \nu_{ij}}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (18)$$

3) O número de sistemas passando de L para K (emissão induzida e espontânea) deve ser igual ao número de sistemas que passam de K para L (absorção induzida)

$$N_L \left[A_{KL} + B_{KL} \rho(\nu_{LK}) \right] = N_K B_{LK} \rho(\nu_{LK}) \quad (19)$$

Levando-se em consideração os três requisitos acima, mostra-se que [35]:

$$A_{KL} = \frac{8\pi h \nu_{LK}^3}{c^3} B_{KL} \quad (20)$$

O coeficiente B_{KL} governa as condições sobre as quais o processo de radiação induzida ocorre. É possível mostrar por teoria de perturbação dependente do tempo [35,56], que B_{KL} pode ser escrito como

$$B_{KL} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mu_{KL}|^2 \quad (21)$$

onde μ_{KL} é o elemento de matriz momento de transição.

A partir da equação (21) deduz-se as várias regras de seleção para as transições espectrais. Quando os A's ou B's se anularem, ou forem muito pequenos, isto é, quando as transições não forem permitidas pelo mecanismo do dipolo elétrico, outros termos podem ainda contribuir para o potencial de perturbação e conduzir assim a outros tipos de transições.

Substituindo a equação (21) na equação (20), o coeficiente A de Einstein torna-se,

$$A_{KL} = \frac{64\pi^2 \nu_{KL}^3}{3h} |\mu_{KL}|^2 \quad (22)$$

Os elementos de matriz momento de dipolo, μ_{KL} , para transições vibracionais são dados pela expressão

$$\mu_{KL} = \int_0^\infty S_K(R) \mu(R) S_L(R) dR \quad (23)$$

onde, $K = (v', J')$ e $L = (v'', J'')$ caracterizam os estados vibracional-rotacional superior e inferior, respectivamente, e $\mu(R)$ é a função momento de dipolo descrita no item IV. Para $K=L$, $\mu_{KK} = \langle \mu \rangle$ é o valor médio do momento de dipolo para o k-ésimo estado vibro-rotacional.

A equação (22) pode ser rearranjada de forma que o coeficiente de Einstein A_{KL} , que nos fornece a probabilidade de transição para a emissão espontânea, seja dado em s^{-1} , com μ_{KL} e ν_{KL} dados em $e\text{\AA}$ e cm^{-1} , respectivamente [60,61],

$$A_{KL} = 7,2356 \times 10^{-6} \nu_{KL}^3 |\mu_{KL}|^2 (s^{-1}) \quad (24)$$

O coeficiente A de Einstein total é, então, dado como a soma de todas as possíveis probabilidades de transições a partir do estado (v', J') [60-61]

$$A_{v', j'} = \frac{1}{2J'+1} \left\{ J' \sum_{v''=0}^{v'-1} A_{v', J'; v'', J'-1} + \right. \\ \left. + (J'+1) \sum_{v''=0}^{v'-1} A_{v', J'; v'', J'+1} \right\} \quad (25)$$

onde, J' e $J'+1$ são respectivamente os fatores de Hönl-London para os ramos P e R [62] e $2J'+1$ é o peso estatístico do nível rotacional [63,64]

Como dado pela equação (13), os tempos de vida radiativo,

$\tau_{\nu',j'}$, são obtidos como o inverso do coeficiente $A_{\nu',j'}^{\text{total}}$ de Einstein.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

I. FUNÇÕES DE ONDA E ENERGIAS ELETRÔNICAS

A. ORBITAIS ATÔMICOS E MOLECULARES

A escolha e a construção do conjunto base de orbitais é um ponto crucial em cálculos "ab initio". No método interação de configurações (CI), a seleção do conjunto base de funções atômicas e subsequentemente a construção de orbitais moleculares (OM's) é normalmente feita através de um cálculo auto-consistente do tipo Hartree-Fock-Roothaan (SCF-HFR). No entanto, tal método só otimiza os orbitais ocupados, e os orbitais virtuais desse cálculo são em geral de má qualidade para uso em diferentes distâncias internucleares. Orbitais virtuais de melhor qualidade são geralmente obtidos pelo método Hartree-Fock com configurações múltiplas (MCSCF-HF) [65-67]. Geralmente, recorre-se ainda a outros processos capazes de melhorar o espaço virtual [1,68], entre eles, métodos para obtenção de orbitais naturais [45,69-71] são comumente usados.

Um dos primeiros passos neste trabalho para a solução da equação de Schrödinger para a molécula-íon CH^+ usando o método interação de configurações foi a construção dos orbitais moleculares (OM's). Na ausência de programas que utilizam o método SCF-HFR ou MCSCF-HF recorreremos a resultados de cálculos

SCF-HFR descritos na literatura. Como esses trabalhos só listam os OM's ocupados, por procedimentos que descrevemos a seguir não só aumentamos as componentes atômicas desses orbitais, orbitais do tipo Slater (STF), mas também geramos todo o espaço virtual. No caso de CH^+ iniciamos nossos cálculos com os três orbitais descritos por Cade e Huo [25] e formados a partir de um conjunto de funções do tipo Slater contendo 16 funções com $m_l = 0$, 8 com $m_l = 1$ e 3 com $m_l = 2$. Na Tabela 1 listamos esses orbitais assim como todos os outros acrescentados por nós durante este estudo.

Tabela 1. Expoentes dos orbitais para as funções do tipo Slater

Orbital	Carbono	Hidrogênio
1s	5,00940; 9,04883	1,34188; 2,89843; 0,5 [†]
2s	1,29799; 2,06820	2,11216; 1,00* [†] ; 0,5* [†]
3s	6,05668; 2,00* ; 0,5838 [†]	
2p	1,03933; 1,72601; 2,74274;	2,2645 ; 1,3* ; 0.5* [†]
	6,54292; 0,4796 [†] ; 0,6 [†]	1,0 [†]
3d	1,23933; 2,34850	
4f	1,58953	

* Acrescentadas para gerar a função de onda com 2116-termos

† Acrescentadas para gerar a função de onda com 2998-termos

Para obter os orbitais virtuais não conhecidos, três métodos foram examinados:

1. Mantemos os três primeiros orbitais de Cade e Huo [25]. Os orbitais virtuais são aproximados por funções tendo somente uma componente atômica diferente de zero, correspondente à diagonal na matriz dos coeficientes [72]. A seguir usamos o método de Schmidt [38] para ortonormalizar esse conjunto, o qual é usado numa primeira etapa para o cálculo de uma função de onda aproximada. A seguir usando esses orbitais moleculares e a função de onda aproximada calculamos os orbitais naturais como autofunções da matriz densidade de primeira ordem. Esses orbitais naturais são a seguir usados como entrada num novo cálculo para o mesmo ponto. O procedimento é repetido para todas as distâncias internucleares desejadas. As expansões CI usadas por esse procedimento foram geradas com uma única referência, como também com várias referências.

2. O procedimento 1 é utilizado para a distância internuclear de equilíbrio. Os orbitais naturais obtidos servirão como entrada para os respectivos pontos adjacentes, para os quais calculamos numa primeira aproximação a energia. Com a função de onda obtida nessa etapa calculamos um novo conjunto de orbitais naturais com os quais calculamos um novo valor para a energia. Esses orbitais naturais são a seguir usados como entrada para um novo ponto adjacente, e o procedimento é repetido para toda a

extensão da curva de potencial. As expansões utilizadas por esse procedimento foram geradas por várias configurações de referência.

3. Esse procedimento difere do segundo no que diz respeito ao cálculo dos orbitais virtuais para a distância internuclear de equilíbrio, os quais servirão como entrada para seus vizinhos, como descrito acima. Aqui, em uma primeira etapa, utilizamos o procedimento 1 com uma função de onda CI construída com uma única configuração geradora de excitações simples e duplas. Os orbitais obtidos servirão como entrada para o cálculo dos orbitais virtuais para a distância de equilíbrio usando a expansão da função de onda CI gerada com várias referências e desejada para gerar toda a curva de potencial.

A transformação para os orbitais naturais melhora consideravelmente os valores de energia, principalmente quando utilizamos o procedimento 1. No entanto, é importante salientar que, se o conjunto base de orbitais moleculares de partida não for adequadamente escolhido pode-se inclusive piorar os resultados. Esta melhora obtida é refletida no fato de que para uma mesma expansão obtém-se um menor valor de energia, como pode ser visto na Tabela 2, onde a função de onda usada contém uma expansão com 715-terms. Outra vantagem em usar orbitais naturais está em obtermos, através do número de ocupação, uma idéia da necessidade ou não de aumentarmos o conjunto base.

Tabela 2. Energias (u.a.) para $X^1\Sigma^+$ usando OM's e ON's
(CI-715-termos)

$R(a_0)$	Orbitais moleculares	Orbitais naturais
1,8	-37,99260	-37,99556
2,137	-38,01580	-38,01861
2,4	-38,00730	-38,01088
3,6	-37,91703	-37,92853
5,0	-37,84906	-37,87362
9,0	-37,80680	-37,85068

Usando uma expansão construída como todas as excitações simples e duplas provenientes da referência $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2$, e o método 1 acima para a construção dos orbitais virtuais, procuramos estimar a importância da inclusão dos orbitais Π 's e δ 's para a descrição da curva de potencial. Os resultados para três pontos escolhidos da curva de potencial são listados na Tabela 3 para o estado fundamental, $X^1\Sigma^+$ do CH^+ . Verificamos que os orbitais Π 's são importantes na descrição da curva de potencial, principalmente para distâncias internucleares grandes. Os orbitais δ 's também ajudam a descrever melhor toda a curva de potencial, porém em menor magnitude. No entanto, como veremos adiante, os orbitais δ 's serão de grande importância para a descrição do estado $2^1\Sigma^+$, principalmente para distâncias internucleares grandes.

Tabela 3. Importância dos orbitais moleculares π e δ para a energia(u.a) de CH^+ no estado $X^1\Sigma^+$.

tamanho da base \ $R(a_0)$	2,137	5,0	7,0
16σ	-37,97401	-37,83773	-37,81891
	0,07896	0,05593	0,04372
$16\sigma-8\pi$	-38,05297	-37,89366	-37,86263
	0,00079	0,00072	0,00062
$16\sigma-8\pi-3\delta$	-38,05376	-37,89438	-37,86325

Nesse mesmo cálculo (1165-termos), verificamos que o orbital molecular 1σ praticamente não se altera com a variação da distância internuclear, ou seja, ele permanece duplamente ocupado (Figura 5). Na realidade ele corresponde, essencialmente, ao orbital $1s$ do carbono. Isto nos levou a manter os elétrons do "caroço" congelados durante todos os cálculos realizados, ou seja, as excitações permitidas ficaram restritas aos elétrons da camada de valência.

B. SELEÇÃO DAS FUNÇÕES DE CONFIGURAÇÕES

Muitos são os métodos existentes para selecionar as funções de configurações a serem incluídas na função de onda CI

Figura 5 - Número de ocupação em função da distância Internu
clear para os três primeiros orbitais do tipo σ
do CH^+ no estado $X^1\Sigma^+$ (CI 1165 termos)

[1] . Sabemos que uma função de onda CI com excitações simples e duplas a partir de uma única configuração de referência, o determinante SCF-HFR, é uma boa aproximação para energias e função momento de dipolo em torno da distância internuclear de equilíbrio [72,73] . Excitações triplas, quádruplas, etc, no entanto, devem ser incluídas na função de onda CI para melhor descrever os efeitos de correlação ao longo de toda curva de

potencial. Entre outros, um dos métodos usados para selecionar as FC's são aqueles baseados em teoria de perturbação [1]. Liu [29,74,75], propôs realizar um cálculo do tipo MCSCF-HF, onde geralmente várias configurações de referência são obtidas, e assim, tomá-las como configurações geradoras de excitações simples e duplas. Desta forma, inclui-se excitações triplas, quádruplas, etc (Apêndice C), e trunca-se a expansão de acordo com o número de configurações escolhidas.

Na ausência de um programa MCSCF-HF, selecionamos as configurações geradoras de excitações simples e duplas, da seguinte forma:

Congelando o caroço (elétrons do orbital 1σ) geramos uma expansão CI com 535 termos, todos obtidos como excitações simples e duplas da referência $1\sigma^2 2\sigma^3 3\sigma^3$ (obtida pelo método SCF-HFR [25]). Com essa função construímos curvas de potencial para os três estados eletrônicos do CH^+ , $X^1\Sigma^+$, $2^1\Sigma^+$ e $3^1\Sigma^+$. Das funções de onda desses três estados escolhemos, tomando como base a magnitude dos coeficientes de cada função de configuração em diferentes distâncias internucleares, outras três principais funções de referências a partir das quais esperamos melhorar a descrição dos efeitos de correlação ao longo das curvas para os três estados. São estas as três configurações: $1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma^2$, $1\sigma^2 2\sigma^3 3\sigma 4\sigma$ e $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_+ 1\pi_-$.

C. CURVAS DE POTENCIAL

As curvas de potencial para os três estados eletrônicos $X^1\Sigma^+$, $2^1\Sigma^+$ e $3^1\Sigma^+$ do CH^+ , construídas com a expansão de 535 termos, servirão como referências para possíveis melhorias nas funções de onda ao se introduzir excitações provenientes de outras configurações de referência. Com o conjunto de referências escolhido, construímos diversas expansões combinando-se diferentes funções de referência a fim de estimar a contribuição à energia proveniente de cada uma delas. Em todos os casos o método 1 para a escolha dos orbitais virtuais foi o método usado. As seguintes expansões foram, então, estudadas: 1101-termos ($1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2$, $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 4\sigma$, $1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma^2$), 715-termos ($1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2$, $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_+ 1\pi_-$), 1291-termos ($1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2$, $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 4\sigma$, $1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma^2$, $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_+ 1\pi_-$, $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_+ 1\pi_-$). Procuramos, também, aumentar o conjunto base de orbitais moleculares e testar a viabilidade de se aumentar o número de funções de referência, mas somente excitá-las parcialmente. A seguir discutimos os principais resultados obtidos para cada estado eletrônico.

Estado $X^1\Sigma^+$

Para o estado eletrônico fundamental, verificamos que em torno da distância internuclear de equilíbrio ($R=2,137a_0$) uma

função de onda CI gerada com uma única referência não difere de forma muito sensível de outros cálculos envolvendo várias referências. Isto é uma consequência do fato de que a função geradora das configurações é uma função de onda obtida pelo método SCF-HFR, e que descreve de forma razoável o sistema molecular para a distância de equilíbrio. No entanto, para distâncias internucleares grandes, podemos verificar através das Figuras 6 e 7 a pobreza desta função de onda quando comparada a outras expansões geradas com um maior número de referências.

Figura 7 - Curvas de Energia Potencial para CH^+ no Estado $X^1\Sigma^+$ usando a mesma base atômica (16s-8p-3d) e diferentes funções de onda CI.

Figura 6 - Curvas de Energia Potencial para CH^+ usando a mesma base atômica (16s-8p-3d) e diferentes funções de onda CI.

Nas Figuras 6 e 7 podemos ver a importância de se acrescentar outras configurações geradoras de excitações para melhor descrever os efeitos de correlação ao longo de toda curva de potencial. A energia de correlação para $R=2,137a_0$ obtida com as expansões contendo 535,715 e 1291 termos é respectivamente: -0,10696, -0,10980, -0,11799 u.a.. A distâncias internucleares grandes podemos verificar, também nas Figuras 6 e 7, que a inclusão de excitações provenientes das configurações $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_+ 1\pi_-$, $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 4\sigma$ e $1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma^2$ é importante para a descrição correta do comportamento assintótico da curva. Como para este estado a molécula se dissocia em $C^+ (^2P) + H (^2S)$ (veja Figura 8, onde representamos os limites de separação dos átomos), uma função de

Figura 8 - Energia de excitação experimental para os limites de separação dos átomos (Ref. 76).

onda para descrever bem a região assintótica da curva deve ter uma flexibilidade espacial tal que aumente o caráter da contribuição dos orbitais p sobre o carbono e s sobre o hidrogênio.

Aumentando nossa expansão, usando a mesma base molecular, chegamos a uma função de onda com 1599-termos (o método 1 foi usado para gerar os orbitais virtuais). Através da Figura 9 podemos observar que nenhuma mudança significativa ocorre para o estado fundamental, assim como para os estados excitados. Desta forma, verificamos que não adianta estender ainda mais nossa expansão, pois o que está pesando no cálculo agora é a base molecular, ou seja, a base molecular usada atingiu o seu máximo em termos de flexibilidade espacial para este cálculo. Isso nos levou a uma conclusão geral que nenhuma função de onda é melhor que a base molecular pela qual ela foi construída.

Aumentando o conjunto base, fomos estudando os métodos propostos para a construção dos orbitais virtuais e para as expansões na construção da função de onda. Para este estado eletrônico, tanto as funções de onda geradas a partir de todas as excitações simples e duplas com relação a um conjunto de referências, quanto aquelas excitadas parcialmente deram resultados igualmente bons (Tabela 5). Para a geração dos orbitais virtuais os métodos 2 e 3 dão melhores resultados (Tabela 4). Isto é devido ao fato que as excitações simples e

Figura 9 - Curvas de Energia Potencial para CH^+ usando a mesma base atômica (16s-8p-3d) e diferentes funções de onda CI.

Tabela 4. Comparação entre os métodos propostos para gerar os orbitais virtuais. (CI-2116-termos)

$R(a_0)$	método	Energia(u.a.)		
		$1^1\Sigma^+$	$2^1\Sigma^+$	$3^1\Sigma^+$
2,0	1	-38,01826	-37,69010	-37,49304
	2	,01825	,69054	,49350
	3	,01826	,69056	,49353
2,137	1	,02139	,70131	,51620
	3	,02138	,70169	,51667
2,2	1	,02088	,70453	,52547
	2	,02088	,70490	,52594
	3	,02088	,70491	,52595
5,0	1	-37,88521	,72324	,65973
	3	,88525	,72383	,66076
8,0	1	,87088	,72931	,66216
	3	,87100	,72945	,66351

Tabela 5. Comparação entre os métodos propostos para gerar as expansões CI.

$R(a_0)$	Expansões	Energia(u.a.)		
		$1^1\Sigma^+$	$2^1\Sigma^+$	$3^1\Sigma^+$
2,137	2116 ^a	-38,02138	-37,70169	-37,51667
	2998 ^b	,02080	,69036	,50919
3,6	2116 ^a	-37,93421	,69781	,63726
	2998 ^b	,93409	,68158	,62909
8,0	2116 ^a	,87100	,72945	,66351
	2998 ^b	,87062	,71983	,63782

a Todas as excitações simples e duplas são permitidas. Conjunto de referências é pequeno (4 referências).

b Somente parte das excitações simples e duplas são permitidas. Conjunto de referências é grande (16 referências).

duplas são boas para descrever a energia em torno do mínimo da curva. Na Tabela 4 comparamos os três métodos para alguns pontos da curva de potencial usando uma mesma expansão CI.

Estado $2^1\Sigma^+$

Para este estado eletrônico podemos verificar claramente através das Figuras 6 e 10 a importância de se acrescentar outras configurações geradoras na expansão da função de onda.

Figura 10 - Curvas de Energia Potencial para CH^+ no estado $2^1\Sigma^+$ usando a mesma base atômica (16s-8p-3d) e diferentes funções de onda CI.

A curva de potencial obtida com a função de onda CI com 535- termos, gerada com uma única referência, apresenta um poço onde poderíamos encontrar alguns níveis vibracionais. Esse estado poderia ser descrito como se fosse ligado. No entanto, a medida que vamos acrescentando outras referências, este poço vai diminuindo até se tornar simplesmente um poço muito raso. Podemos também verificar a importância destas configurações a distâncias internucleares grandes, onde o aumento na expansão está sendo aqui o mais importante.

Na Tabela 4 podemos verificar que, dos métodos usados para gerar os orbitais virtuais, o método 3 é o que dá os melhores resultados. Funções de onda construídas como expansões onde todas as excitações simples e duplas com relação a um conjunto de referência são permitidas dão resultados mais significativos, como pode ser visto na Tabela 5. Nessa tabela comparamos os resultados de dois cálculos nos quais em um deles somente excitações parciais na expansão da função de onda são permitidas (2998 termos, 16 referências, base molecular com 24σ , 12π e 3δ), e no outro todas as excitações são permitidas (2116 termos, 4 referências, base molecular com 20σ , 10π e 3δ).

Estado $3^1\Sigma^+$

Para todos os cálculos realizados o estado $3^1\Sigma^+$ é

totalmente repulsivo. No entanto, à medida que melhoramos o conjunto base, assim como aumentamos o número de configurações de referência, vamos melhor descrevendo este estado, principalmente a distâncias internucleares grandes (Figuras 6 e 11). Como para o estado $2^1\Sigma^+$, o método 3 para a construção dos orbitais virtuais dá melhores resultados (Tabela 4) .

Figura 11 - Curvas de Energia Potencial para CH^+ no estado $3^1\Sigma^+$ usando a mesma base atômica (16s-8p-3d) e diferentes funções de onda CI.

. . CH(+) 3-SIGMA(+) 1291 TERMOS
 . . CH(+) 2-SIGMA(+) 1291 TERMOS
 x x CH(+) X-SIGMA(+) 1291 TERMOS
 — CH(+) 3-SIGMA(+) 2116 TERMOS
 — CH(+) 2-SIGMA(+) 2116 TERMOS
 — CH(+) X-SIGMA(+) 2116 TERMOS

Figura 12 - Curvas de Potencial para CH^+ usando diferentes conjuntos bases moleculares CI 2116 termos ($20\sigma-10\pi-2\delta$) e CI 1291 termos ($16\sigma-8\pi-3\delta$).

De um modo geral podemos concluir que o método 3 para a geração dos orbitais virtuais é o que fornece melhores resultados. Funções de onda onde todas as excitações simples e duplas com relação a um conjunto de referência foram efetuadas são as que fornecem também os melhores resultados (Tabela 5).

Apresentamos, agora, curvas de potencial para os três estados eletrônicos acima usando uma função de onda CI com 2116-terms gerados a partir das configurações $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2$, $1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma^2$, $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 4\sigma$ e $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_+ 1\pi_-$. O conjunto base usado é do tipo $20\sigma-10\pi-3\delta$. Na Figura 12, comparamos estas curvas de potencial com aquelas geradas pelo conjunto base de $16\sigma-8\pi-3\delta$ com uma expansão de 1291-terms. Como podemos verificar, o aumento do conjunto base e consequentemente o aumento da expansão, melhorou significativamente os resultados, principalmente a distâncias internucleares grandes para o estado fundamental e ao longo de toda a curva de potencial para os estados excitados, principalmente o estado $3^1\Sigma^+$. É importante salientar que os métodos usados para gerar as expansões e os orbitais virtuais são os mesmos para as duas expansões.

Os resultados obtidos com a função de onda com 2116 termos são listados na Tabela 6 em conjunto com os resultados obtidos por Saxon et al. [31] e os obtidos por Larsson e Siegbahn [32]. Como podemos observar nossos resultados para o estado fundamental são melhores que os obtidos por Larsson e Siegbahn e

Tabela 6. Energias eletrônicas para CH^+ em unidades atômicas

R(a)	$X^1\Sigma^+$			$2^1\Sigma^+$		$3^1\Sigma^+$	
	2116 termos	Ref.31	Ref.32	2116 termos	Ref.31	2116 termos	Ref.31
1,4	-37,83890			-37,47772		-37,25150	
1,5	,90184	-37,90370		,54595	-37,55651	,32248	-37,35092
1,6	,94645	,94821	-37,94094	,59601	,60586	,37588	,40239
1,7	,97738	,97902	,97185	,63249	,64171	,41647	,44097
1,8	,99804	,99959	,99247	,65880	,66749	,44795	,47030
1,9	-38,01103	-38,01245	-38,00537	,67518	,68573	,47298	,49310
2,0	,01826	,01955	,01246	,69056	,69833	,49353	,51134
2,137	,02138			,70169		,51667	
2,2	,02088	,02189	,01476	,70491	,71200	,52595	,53934
2,4	,01390	,01459	,00742	,70969	,71626	,55135	,56090
2,6	,00198	,00235	-37,99518	,70944	,71565	,57208	,57869
2,8	-37,98793	-37,98797		,70681	,71284	,58933	,59384
3,0	,97338	,97310	,96719	,70345	,70945	,60393	,60708
3,2	,95926	,95871		,70039	,70641	,61662	,61898
3,4	,94613	,94535		,69834	,70428	,62772	,62996
3,6	,93421	,93328		,69781	,70336	,63726	,63972
3,8	,92362	,92260		,69908	,70384	,64495	,64824
4,0	,91435	,91332		,70213	,70575	,65064	,65511
4,5	,89658		,89237	,71370		,65798	
5,0	,88525	,88468		,72383	,72366	,66076	,66938
5,5	,87858	,87828		,72958	,72904	,6621	,67135
6,0	,87488	,87486	,87249	,73186	,73122	,66292	,67238
6,5	,87291			,73211		,66334	
7,0	,87188	,87189		,73144	,73034	,66352	,67303
8,0	,87100	,87103		,72945	,72864	,66351	,67284
9,0	,87067			,72777		,66335	
10,0	,87052			,72664		,66320	
11,0	,87042			,72589		,66310	
12,0	,87038			,72540		,66305	

bastante concordantes com os obtidos por Saxon et al., onde a função de onda CI usada contém 6808 termos. A diferença verificada é em torno da distância internuclear de equilíbrio, e ligeiramente se reflete nos resultados para os níveis vibracionais que discutiremos mais adiante. Na Figura 13 pode-se visualizar as melhores curvas de potencial para os três estados eletrônicos obtidas neste trabalho e as curvas obtidas por Saxon et al.. As energias de excitação relativas à separação dos átomos são listadas na Tabela 7 para os nossos resultados e os obtidos por Saxon et al.. Como podemos verificar, os resultados são igualmente bons quando comparados com os valores experimentais [76].

Tabela 7. Energias de excitação relativas
a $C^+(^2P) + H(^2S)$ em eV.

	Ref. 31	Este trab.	Ref. 76
$C(^1D) + H^+$	3,99	3,94	3,60
$C(^1S) + H^+$	5,41	5,64	5,02

• • CH(+) 3-SIGMA(+) (SAXON 6808 TERMOS)
 • • CH(+) 2-SIGMA(+) (SAXON 6808 TERMOS)
 • • CH(+) X-SIGMA(+) (SAXON 6808 TERMOS)
 — CH(+) 3-SIGMA(+) (CI 2116 TERMOS)
 — CH(+) 2-SIGMA(+) (CI 2116 TERMOS)
 — CH(+) X-SIGMA(+) (CI 2116 TERMOS)

-73-

Figura 13 - Curvas de Energia Potencial para CH⁺ calculadas nesse trabalho (CI 2116 termos) e as obtidas por Saxon et al. (Ref. 31)

II. FUNÇÃO MOMENTO DE DIPOLLO

O momento de dipolo para moléculas ionizadas é dependente da escolha da origem do sistema de coordenadas [77] (Apêndice D). Os valores obtidos com a origem no centro de massa do sistema são usados para computar as probabilidades de transições [78] a serem discutidas no próximo item. Usando a função de onda CI com 2116-terms, calculamos funções momento de dipolo relativas à origem no centro geométrico para os três estados eletrônicos do CH^+ , $X^1\Sigma^+$, $2^1\Sigma^+$, $3^1\Sigma^+$. Os resultados obtidos para distâncias internucleares variando entre 1,4 e 12,0 a_0 estão listados na Tabela 8 e podem ser vistos também na Figura 14.

Para os três estados eletrônicos podemos verificar que a R grande o momento de dipolo varia como $\pm R/2$, ou seja, justamente a contribuição a partir do centro da molécula dos íons C^+ , H^+ e H^+ para o momento dipolar correspondente aos estados $X^1\Sigma^+$, $2^1\Sigma^+$ e $3^1\Sigma^+$, respectivamente, o que assegura o comportamento assintótico correto da função de onda. Verificamos, também, que a distâncias internucleares pequenas, o momento de dipolo tende a zero, como esperado. Para os estados excitados, verificamos inversões na polaridade da molécula. Os estados $2^1\Sigma^+$ e $3^1\Sigma^+$ variam de C^+-H a distâncias pequenas para $\text{C}-\text{H}^+$ a distâncias grandes. Inversões da polaridade em estados excitados, também foram verificadas por

Figura 14 - Função Momento de Dipolo para CH^+ (origem no centro geométrico da molécula).

Tabela 8. Momento dipolar(em u.a.)^a para CH⁺ e CD⁺(CI 2116 termos)

R(a ₀)	X ¹ Σ ⁺			2 ¹ Σ ⁺		3 ¹ Σ ⁺	
	CG ^b	CM ^c	CM ^d	CG ^b	CG ^b	CG ^b	CG ^b
1,4	0,0385	0,6301	0,5373	-0,7712		-2,0635	
1,5	-0,0000	0,6338	0,5344	-0,7410		-2,0630	
1,6	-0,0394	0,6367	0,5306	-0,7049		-2,0497	
1,7	-0,0792	0,6391	0,5264	-0,6631		-2,0323	
1,8	-0,1192	0,6414	0,5220	-0,6164		-2,0099	
1,9	-0,1592	0,6437	0,5177	-0,5653		-1,9821	
2,0	-0,1990	0,6461	0,5135	-0,5111		-1,9467	
2,137	-0,2530	0,6501	0,5084	-0,4217		-1,8809	
2,2	-0,2776	0,6521	0,5062	-0,3937		-1,8454	
2,4	-0,3547	0,6595	0,5004	-0,2684		-1,7024	
2,6	-0,4307	0,6680	0,4956	-0,1374		-1,5210	
2,8	-0,5069	0,6763	0,4907	-0,0026		-1,2990	
3,0	-0,5854	0,6824	0,4835	0,1330		-1,0323	
3,2	-0,6689	0,6834	0,4712	0,2647		-0,7201	
3,4	-0,7605	0,6763	0,4509	0,3872		-0,3582	
3,6	-0,8629	0,6584	0,4197	0,4950		0,0282	
3,8	-0,9784	0,6274	0,3754	0,5943		0,4199	
4,0	-1,1082	0,5821	0,3169	0,7025		0,7867	
4,5	-1,4900	0,4116	0,1133	1,0949		1,4849	
5,0	-1,9209	0,1920	-0,1395	1,5812		1,9582	
5,5	-2,3455	-0,0213	-0,3860	2,0495		2,3312	
6,0	-2,7291	-0,1936	-0,5914	2,4663		2,6585	
6,5	-3,0673	-0,3205	-0,7515	2,8318		2,9606	
7,0	-3,3713	-0,4133	-0,8774	3,1618		3,2495	
8,0	-3,9237	-0,5431	-1,0735	3,7624		3,8072	
9,0	-4,4455	-0,6423	-1,2390	4,3247		4,3507	
10,0	-4,9572	-0,7314	-1,3944	4,8665		4,8840	
11,0	-5,4649	-0,8165	-1,5458	5,3945		5,4080	
12,0	-5,9706	-0,8997	-1,6953	5,9143		5,9252	

1 u.a.=2,5418 D. ^bCH⁺,CG. ^cCH⁺, CM.^dCD⁺, CM.

Docken e Hinze [57], Partridge e Langhoff [79] e por Partridge et al. [80] para LiH, por Ornellas [81] para BeH^+ , e por Langhoff et al. [82] para OH. Para o estado excitado de BH, isoeletrônico do CH^+ , não se verifica tal comportamento, mas há uma variação brusca no momento de dipolo a distâncias internucleares grandes, o que não se verifica para as moléculas citadas acima [83].

Como discutido por Cade [77] mostramos na Figura 15 e Tabela 8 a variação do momento de dipolo quando mudamos a origem do sistema de coordenadas. Para o estado fundamental, mostramos também o momento de dipolo para a espécie isotópica CD^+ em relação ao centro de massa. Pela própria definição do centro de massa (CM), tem-se uma clara dependência do momento de dipolo sobre as massas, e portanto, as espécies isotópicas têm valores diferentes para a função momento de dipolo quando a origem do sistema de coordenadas é o centro de massa.

Para moléculas ionizadas, esta diferença na função momento de dipolo, além das diferenças nas funções de onda vibracionais de espécies isotópicas, vem contribuir ainda mais para diferenciar propriedades tais como, probabilidades de transição e tempos de vida, uma vez que a função momento de dipolo e a função de onda vibracional fazem parte das definições destas propriedades.

Figura 15 - Função Momento de dipolo para CH^+ (origem no centro de massa (CM) e no centro geométrico (CG) do sistema) e CD^+ (origem no centro de massa (CM) do sistema) no estado fundamental.

III. PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS

A. ANÁLISE VIBRACIONAL-ROTACIONAL

Usando a curva de potencial gerada com a expansão CI constituída por 2116 termos calculamos os níveis vibracionais para o estado fundamental do CH^+ e do CD^+ , os quais são listados na Tabela 9 e apresentados em forma gráfica na Figura 16. Na Tabela 9 listamos, também, os espaçamentos entre os níveis vibracionais ($\Delta G_{v+1/2}$) para uma comparação mais direta com dados experimentais. Calculamos e listamos, também, na Tabela 9 os $\Delta G_{v+1/2}$ referentes à curva de potencial obtida por Saxon et al. [31] para CH^+ .

O número de níveis vibracionais encontrados são 22, 29 e 20 para CH^+ , CD^+ e CH^+ (Saxon et al. 31), respectivamente. São vários os resultados experimentais obtidos na literatura para $\Delta G_{1/2}$ do CH^+ [21,84,85-88], e do CD^+ [87,88]. Só recentemente resultados experimentais para $\Delta G_{3/2}$ e $\Delta G_{5/2}$ foram obtidos para CH^+ por Carrington e Ramsay [21]. Para efeito de comparação, outros resultados teóricos são listados na Tabela 9.

Para os valores de $\Delta G_{1/2}$, $\Delta G_{3/2}$ e $\Delta G_{5/2}$ erros de aproximadamente 25 cm^{-1} e 4 cm^{-1} são encontrados para os nossos resultados e os de Saxon et al., respectivamente, quando

Tabela 9. Níveis e espaçamentos vibracionais ($\Delta G_{v+1/2}$) em cm^{-1}

v	CH ⁺				CD ⁺	
	G(v)		$\Delta G_{v+1/2}^*$		G(v)	$\Delta G_{v+1/2}^{**}$
	Este trab.	Ref.31	Este trab.	Ref.31	Este trab.	Este trab.
0	1403,2	1420,2	2716,0	2743,1	1032,6	2017,3
1	4119,2	4163,3	2597,3	2626,5	3049,8	1953,8
2	6716,5	6789,8	2478,7	2512,6	5003,6	1888,9
3	9195,2	9302,4	2362,1	2401,6	6892,5	1825,3
4	11557,3	11704,0	2246,9	2294,1	8717,7	1762,4
5	13804,2	13998,0	2132,2	2187,6	10480,2	1699,7
6	15936,4	16185,6	2018,4	2079,7	12179,9	1637,6
7	17954,8	18265,3	1905,4	1969,2	13817,4	1575,5
8	19860,2	20234,5	1792,5	1854,6	15392,9	1513,9
9	21652,7	22089,1	1679,1	1735,1	16906,8	1452,4
10	23331,8	23824,2	1564,5	1481,9	18359,3	1391,3
11	24896,3	25435,0	1448,0	1347,8	19750,6	1330,2
12	26344,3	26916,8	1328,3	1208,1	21080,7	1269,2
13	27672,6	28264,7	1204,3	1062,1	22349,7	1207,4
14	28876,9	29472,8	1074,4	906,7	23557,1	1145,5
15	29951,3	30534,9	936,4	736,8	24702,7	1082,9
16	30887,7	31441,6	787,6	555,3	25785,6	1019,3
17	31675,3	32178,4	625,7	383,4	26804,9	954,4
18	32301,1	32733,8	448,8		27759,2	887,7
19	32749,8	33117,1	263,0		28647,0	818,9
20	33012,8		110,4		29465,9	747,4
21	33123,2				30213,3	672,2
22					30885,4	592,5
23					31478,0	507,9
24					31985,9	417,4
25					32403,3	320,7
26					32724,0	220,0
27					32944,1	125,3
28					33069,4	

* Exp: 2739,7; 2623,1; 2507,8 Ref. 21; 2737,7 Ref. 84; 2739,7 Ref.

85, 86, 87 e 88.

Teór: 2743,4; 2610,2; 2473,5 Ref 32; 2459 Ref. 84; 2722 Ref. 96

** Exp: 2035,0 Ref. 87; 2037,0 Ref. 88; 2029,3 Ref. 89

Figura 16 - Curva de Energia Potencial para o estado $X^1 \Sigma^+$ de CH^+ (CI 2116 termos) As linhas horizontais sólidas e tracejadas representam os níveis v_i bracionais de CH^+ e CD^+ respectivamente.

comparados com os resultados experimentais do CH^+ [21]. Para CD^+ , as diferenças entre nosso valor de $\Delta G_{1/2}$ e os valores obtidos experimentalmente [87-89], são respectivamente 17,7, 19,7 e 12,0 cm^{-1} . Essa diferença verificada para os valores de $\Delta G_{v+1/2}$ entre os nossos resultados e aqueles obtidos com a curva de potencial de Saxon et al. certamente provém da diferença de aproximadamente 200 cm^{-1} em torno da distância internuclear de equilíbrio que existe entre o valor de energia por eles calculados e o nosso resultado. Lembramos que a função de onda de Saxon et al. contém 6808 termos, para uma base molecular constituída pelas seguintes funções: 24σ , 12π e 3δ .

Nas Tabelas 10 e 11, listamos as constantes vibracionais para CH^+ e CD^+ como função do número de espaçamentos vibracionais usados para o ajuste de mínimos quadrados. Como encontrado por Ornellas [90] em seu estudo para BeH^+ e por Docken e Hinze [57] em estudo relativo ao LiH , as constantes vibracionais são sensíveis ao número de valores de $\Delta G_{v+1/2}$ e ao número de parâmetros usados no ajuste de mínimos quadrados. Na Tabela 11, listamos também constantes obtidas no ajuste de mínimos quadrados com somente 3 parâmetros, e outros resultados teóricos e experimentais para CH^+ e CD^+ . A concordância em geral é muito boa. Salientamos que nenhum dado teórico foi encontrado na literatura para CD^+ , e os valores experimentais obtidos foram ajustados com apenas dois parâmetros.

Tabela 10. Constantes vibracionais em função do número de espaçamentos ($\Delta G_{v+1/2}$) em cm^{-1} para CH^+ e CD^+ .

nº de espaça- mentos	w_e		$w_e x_e$		$w_e y_e$		$w_e z_e$	
	CH^+	CD^+	CH^+	CD^+	CH^+	CD^+	CH^+	CD^+
4	2833,3	2076,9	57,97	28,23	-0,543	-1,148	0,0721	0,1137
5	2835,0	2079,3	59,41	30,31	-0,090	-0,495	0,0254	0,0465
6	2836,4	2081,1	60,51	31,67	0,209	-0,125	-0,0008	0,0141
7	2836,8	2081,8	60,76	32,14	0,269	-0,013	-0,0053	0,0056
8	2836,8	2082,3	60,77	32,47	0,270	0,059	-0,0054	0,0008
9	2837,0	2082,5	60,88	32,58	0,293	0,079	-0,0068	-0,0005
10	2837,4	2082,6	61,12	32,66	0,335	0,093	-0,0090	-0,0012
11	2838,0	2082,7	61,41	32,68	0,381	0,097	-0,0114	-0,0014
12	2838,7	2082,7	61,75	32,71	0,433	0,102	-0,0137	-0,0016
13	2839,8	2082,8	62,21	32,76	0,497	0,109	-0,0165	-0,0019
14	2841,1	2083,0	62,77	32,85	0,569	0,120	-0,0194	-0,0024
15	2842,8	2083,3	63,44	32,93	0,651	0,130	-0,0224	-0,0028
16	2845,0	2083,5	64,29	33,04	0,749	0,143	-0,0258	-0,0032
17	2848,1	2083,9	65,38	33,18	0,869	0,157	-0,0298	-0,0037
18	2852,0	2084,4	66,72	33,34	1,007	0,174	-0,0341	-0,0042
19	2856,6	2085,0	68,24	33,53	1,156	0,193	-0,0385	-0,0048
20	2860,2	2085,7	69,35	33,76	1,261	0,215	-0,0415	-0,0054
21		2086,7		34,04		0,240		-0,0061
22		2087,9		34,39		0,270		-0,0068
23		2089,4		34,82		0,305		-0,0077
24		2091,3		35,33		0,345		-0,0086
25		2093,5		35,90		0,389		-0,0096
26		2096,0		36,53		0,435		-0,0106
27		2098,3		37,09		0,474		-0,0115

Tabela 11. Constantes vibracionais teóricas e experimentais em função do número de espaçamentos ($\Delta G_{v+1/2}$) em cm^{-1} para CH^+ e CD^+

nº de espaça- mentos	w_e		$w_e x_e$		$w_e y_e$	
	CH^+	CD^+	CH^+	CD^+	CH^+	CD^+
3 ^{a,b}	2834,9	2079,4	59,52	30,67	0,033	-0,238
4	2836,2	2081,4	60,34	31,97	0,178	-0,011
5	2836,6	2082,3	60,60	32,48	0,215	0,063
6	2836,4	2082,5	60,46	32,56	0,199	0,073

^a Teórico (CH^+): 2873,4;64,1;-0,568 Ref.32. 2861,0;59,0;-0,083

Ref. 31. 2604;72,6 Ref. 84. 2860;70,13 Ref. 97

Exp. (CH^+): 2857,6;59,3;0,226 Ref.21. 2850,1;52,9 Ref.91 e 92.

2879,83;74,87;2,332 Ref. 84. 2863,3;61,8 Ref. 87. 2869;65 Ref.

88. 2830,3;45,38 Ref. 89.

^b Exp. (CD^+): 2092;28,5 Ref.91 e 92. 2078,2;24,46 Ref. 89.

2101,6;33,3 Ref. 87. 2106;35 Ref. 88.

As constantes rotacionais B_v , D_v e H_v estão listadas na Tabela 12 para CH^+ e CD^+ . Para CH^+ , quando comparadas com dados experimentais mostram boa concordância em geral, com exceção dos valores de H_v . Para CD^+ , somente os valores obtidos para B_v dão bons resultados quando comparados com os valores experimentais. A diferença verificada para o valor de D_v do CD^+ , $v=0$, quando comparado com o valor experimental das referências [91] e [92] não se verifica ao ser comparada com o valor da referência [87]. O valor experimental [91,92] para $v=2$ parece ser muito grande.

Como observado para as constantes vibracionais, as constantes rotacionais são sensíveis ao número de parâmetros usados no ajuste de mínimos quadrados, mas as diferenças obtidas não são suficientes para mudar a discussão acima sobre essas constantes, quando comparadas com os valores experimentais.

As constantes espectrocópicas B_e , α_e , γ_e , D_e e β_e estão listadas na Tabela 13, juntamente com R_e . Com exceção de β_e do CH^+ , todas apresentam bons resultados quando comparadas a outros dados teóricos e experimentais. A concordância entre os valores de γ_e do CH^+ com outros dados teóricos, surge que o seu valor experimental também deva ser negativo.

Tabela 12. Constantes rotacionais em cm^{-1} para CH^+ e CD^+ no estado $X^1\Sigma^+$ (em parênteses valores obtidos com apenas dois parâmetros no ajuste de mínimos quadrados)

v	CH^+			CD^+		
	B_v^*	$D_v(10^3)^{**}$	$H_v(10^7)^{***}$	B_v^+	$D_v(10^4)^{++}$	$H_v(10^7)^{++}$
0	13,909(13,904)	1,399(1,356)	6,51	7,534(7,533)	4,10(4,01)	1,22
1	13,413(13,410)	1,374(1,336)	5,76	7,338(7,337)	4,03(3,96)	1,09
2	12,919(12,914)	1,358(1,316)	6,21	7,141(7,140)	3,97(3,92)	0,77
3	12,430(12,426)	1,337(1,299)	5,71	6,947(6,946)	3,95(3,88)	1,08
4	11,941(11,937)	1,314(1,278)	5,33	6,752(6,752)	3,88(3,83)	0,79
5	11,450(11,447)	1,287(1,258)	4,26	6,559(6,559)	3,81(3,79)	0,22
6	10,957(10,955)	1,254(1,237)	2,43	6,367(6,366)	3,81(3,75)	0,78
7	10,460(10,459)	1,213(1,211)	3,38	6,173(6,173)	3,76(3,72)	0,58
8	9,956(9,957)	1,168(1,181)	-1,98	5,981(5,980)	3,72(3,69)	0,46
9	9,446(9,449)	1,123(1,156)	-4,85	5,786(5,786)	3,65(3,65)	0,10
10	8,927(8,933)	1,075(1,130)	-8,27	5,592(5,592)	3,59(3,59)	0,03
11	8,398(8,406)	1,033(1,111)	-11,73	5,396(5,294)	3,55(0,00)	-0,00
12	7,857(7,867)	1,011(1,110)	-14,76	5,199(5,199)	3,49(3,51)	-0,22
13	7,301(7,314)	1,005(1,113)	-18,70	5,000(5,000)	3,43(3,47)	-0,57
14	6,724(6,740)	1,026(1,183)	-23,60	4,798(4,799)	3,38(3,43)	-0,87
15	6,120(6,140)	1,093(1,295)	-30,21	4,593(4,595)	3,28(3,41)	-1,91
16	5,472(5,499)	1,215(1,491)	-41,30	4,386(4,387)	3,30(3,40)	-1,69
17	4,759(4,804)	1,391(1,837)	-66,81	4,172(4,174)	3,21(3,40)	-2,85
18	3,951(4,047)	1,594(2,540)	-141,74	3,953(3,955)	3,22(3,44)	-3,31
19				3,727(3,729)	3,22(3,50)	-4,21
20				3,492(3,495)	3,32(3,65)	-4,87
21				3,246(3,250)	3,48(3,88)	-5,98
22				2,985(2,990)	3,73(4,24)	-7,53
23				2,705(2,711)	4,18(4,76)	-8,68
24				2,402(2,410)	4,77(5,58)	-12,18
25				2,065(2,078)	5,61(6,87)	-18,94
26				1,689(1,711)	6,74(8,99)	-33,74
27				1,29091,293)	10,88(11,23)	-53,36

* Exp.: 13,930; 13,441; 12,956; 12,476 Ref. 21. 13,4427 (v=1)
Ref.20. 13,9672; 13,477; 13,440 Ref.86. 13,931 Ref. 93.
13,9344 Ref.91 e 92.

** Exp.: 1,365; 1,342; 1,322; 1,308 Ref. 21. 1,34, 1,34 Ref. 85.
1,352 Ref. 20. 1,4 Ref. 83. 1,3 Ref.86. 1,41 Ref. 91 e 92.

† Exp.: 7,583; 7,402; 7,22 Ref. 91 e 92. 7,555; 7,365 Ref. 87

†† Exp.: 5,819; 1,126; 12 Ref. 91 e 92. 4,1 Ref. 87.

*** Exp.: 0,4; 0,4; 0,4; 0,4 Ref.21. 0,96 (v=1) Ref. 20. 0,677 Ref.91

††† Exp.: 3,81, 42,8 Ref. 91 e 92.

Tabela 13. Constantes espectroscópicas teóricas e experimentais
em cm^{-1}

CH^+	$R_e (a_0)$	B_e	α_e	γ_e	$D_e 10^3$	$\beta_e 10^4$
Teor. Ref. 31	2,134	14,2009	0,4806	-0,0021	1,22	0,26
Teor. Ref. 32	2,132	14,2372	0,5231	-0,0037	1,27	-0,94
Teor. Ref. 84	2,170	13,81	0,57			
Teor. Ref. 96	2,139	14,20				
Este Trabalho	2,143	14,0212	0,4256	-0,0057	1,10	0,25
Exp. Ref. 21	2,137	14,1766	0,4939	0,0023	1,373	-0,193
Exp. Ref. 84	2,141	14,1806	0,487			
Exp. Ref. 85	2,138	14,212	0,490			
Exp. Ref. 86	2,141	14,177	0,4917		1,4	
<hr/> CD^+ <hr/>						
Este trabalho	2,167*	7,435	0,133	-0,0032	0,321	0,06
Exp. Ref. 91-92	2,109	7,763	0,18			
Exp. Ref. 87		7,650	0,190			

* Calculado como: $R_e = (2\mu B_e)^{-1/2}$. Para CH^+ , $R_e = 2,149 a_0$.
 $R_0(\text{CH}^+) = 2,174 a_0$, $R_0(\text{CD}^+) = 2,165 a_0$.

B. MOMENTO DIPOLAR MÉDIO, PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO PARA EMISSÃO E TEMPOS DE VIDA RADIATIVO

O momento dipolar médio para alguns estados rotacionais selecionados ($J' = J'' = 0, 5, 10$) e todos estados vibracionais são listados na Tabela 14 para CH^+ e CD^+ . A variação de $\langle \mu(R) \rangle$ com o número quântico vibracional v ($J'' = J' = 0$) é também mostrada na Figura 17. Nenhum dado experimental, assim como nenhum dado teórico, foi encontrado na literatura para o momento de dipolo do CH^+ e CD^+ . No entanto, podemos verificar que o comportamento de $\langle \mu(R) \rangle$ variando com J e v é diferente do obtido por Ornellas et al. [94] para a molécula-íon BeH^+ e BeD^+ . Neste caso, o efeito da rotação praticamente não altera o momento dipolar médio até $v=14$ para CH^+ e até $v=20$ para CD^+ , vindo a ser importante para números quânticos vibracionais maiores que os citados acima para ambas as moléculas.

Os elementos da matriz momento de dipolo $\mu_{v',0;v'',1}$ estão agrupados na seção superior à direita nas Tabelas 15 e 16 para CH^+ e CD^+ , respectivamente. Para o caso de absorção medida por um decréscimo no fluxo de fótons, a probabilidade de transição é proporcional ao quadrado desta quantidade [80]. Na seção inferior das Tabelas 15 e 16 agrupamos os coeficientes de Einstein A para emissão espontânea. Nas diagonais dessas tabelas estão os

Tabela 14. Função momento de dipolo médio $\langle \mu(R) \rangle$ (eÅ) para todos os níveis vibracionais e níveis rotacionais selecionados de CH^+ e CD^+ no estado $X^1\Sigma^+$.

v	CH^+			CD^+		
	J=0	J=5	J=10	J=0	J=5	J=10
0	0,3448	0,3449	0,3453	0,2687	0,2686	0,2684
1	0,3465	0,3467	0,3470	0,2681	0,2680	0,2678
2	0,3483	0,3484	0,3488	0,2674	0,2674	0,2672
3	0,3500	0,3501	0,3505	0,2668	0,2667	0,2665
4	0,3515	0,3516	0,3519	0,2660	0,2659	0,2657
5	0,3525	0,3526	0,3528	0,2650	0,2649	0,2647
6	0,3529	0,3529	0,3530	0,2638	0,2637	0,2634
7	0,3523	0,3522	0,3520	0,2622	0,2621	0,2618
8	0,3504	0,3501	0,3495	0,2602	0,2601	0,2597
9	0,3465	0,3461	0,3449	0,2577	0,2575	0,2570
10	0,3402	0,3395	0,3375	0,2543	0,2541	0,2534
11	0,3306	0,3297	0,3265	0,2501	0,2499	0,2490
12	0,3170	0,3154	0,3110	0,2448	0,2444	0,2433
13	0,2981	0,2959	0,2896	0,2380	0,2375	0,2361
14	0,2726	0,2695	0,2608	0,2297	0,2290	0,2272
15	0,2387	0,2345	0,2224	0,2193	0,2185	0,2162
16	0,1941	0,1884	0,1716	0,2065	0,2055	0,2027
17	0,1358	0,1278	0,1039	0,1910	0,1897	0,1862
18	0,0595	0,0480	0,0126	0,1720	0,1705	0,1661
19	-0,0410	-0,0585	-0,1166	0,1491	0,1471	0,1418
20	-0,1716	-0,2001		0,1213	0,1189	0,1122
21	-0,3082			0,0877	0,0847	0,0763
22				0,0470	0,0432	0,0327
23				-0,0024	-0,0072	-0,0206
24				-0,0626	-0,0688	-0,0863
25				-0,1368	-0,1451	-0,1689
26				-0,2298	-0,2413	-0,2755
27				-0,3479	-0,3650	-0,4195
28				-0,4962	-0,5215

Figura 17 - Momento dipolar médio, relativo ao centro de massa
 para CH^+ ($v=0-19$, $J=0$) e para CD^+ ($v=0-27$, $J=0$)
 no estado eletrônico fundamental.

elementos de matriz para uma rotação pura,
 $\mu_{v',0;v',1}$

Nas Figuras 18 e 19 mostramos a variação de $A_{v',0;v'',1}$ para $\Delta v = v' - v'' = 1-3$ para CH^+ e CD^+ , respectivamente. Também graficamos a quantidade $A_{\text{Total}} = \sum_{\Delta v=1}^{\text{máx}} A_{v',0;v'',1}$. Para CD^+ a transição fundamental ($\Delta v=1$) é dominante para $v' \leq 25$, o primeiro e segundo overtones têm pequenas contribuições. Para CH^+ , o primeiro e segundo overtones são competitivos com a transição fundamental e suas contribuições, portanto, são importantes. Os overtones mais altos tornam-se importantes quando v' aumenta, tanto para CH^+ , quanto para CD^+ . A diferença entre A_{Total} e $A_{v',0;v'',1}$ para $\Delta v=1-3$ é uma medida direta da contribuição de overtones com $\Delta v > 3$. A_{Total} aumenta até $v'=16$ para o CH^+ e até $v'=21$ para o CD^+ , onde começa a decrescer (consequentemente, como veremos adiante, o tempo de vida aumentará). Este decrescimo é parcialmente devido às pequenas diferenças de energias entre os níveis vibracionais mais altos. Através das Tabelas 15 e 16 podemos contrastar a validade das regras de seleção para o oscilador harmônico, $\Delta v = \pm 1$ para CH^+ e CD^+ . Isto é dado na Tabela 17, onde apresentamos as absorções mais fortes (valores maiores de $|\mu|^2$) e as emissões mais fortes (valores maiores de A) entre os níveis vibracionais do estado fundamental, $X^1\Sigma^+$ de CH^+ e CD^+ . Como podemos verificar, para CH^+ , tanto para absorção como especialmente para emissão, as transições não obedecem a regra de seleção $\Delta v = \pm 1$ para um grande

Tabela 15. Elementos de matriz momento de dipolo $\mu_{v',0,v'',1}$ (em eA, lado direito superior da diagonal, e transições puramente rotacionais sobre a diagonal) e coeficiente A de Einstein para emissão espontânea $A_{v',0,v'',1}$ (em sec^{-1} , lado esquerdo inferior da diagonal) para o sistema de bandas $X^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ do CH^+ .

Estado Inicial $v'(J'=0)$		Estado Final $v''(J''=1)$							
		1	2	3	4	5	6	7	8
0	0,344833	0,002190	0,000049	-0,000051	-0,000007	0,000008	-0,000001	-0,000002	0,000003
1	1,4082(0)	0,346546	0,003332	-0,000033	-0,000131	0,000006	0,000013	-0,000008	0,000002
2	4,6086(-3)	2,7359(0)	0,348304	0,004233	-0,000254	-0,000230	0,000035	0,000015	-0,000014
3	2,2208(-3)	4,9292(-2)	3,7710(0)	0,349988	0,004868	-0,000662	-0,000336	0,000088	0,000007
4	1,6676(-3)	1,9538(-2)	2,2868(-1)	4,3426(0)	0,351455	0,005127	-0,001299	-0,000427	0,000168
5	1,4344(-3)	7,4179(-4)	6,0216(-2)	0,7287(0)	4,3113(0)	0,352514	0,004857	-0,002199	-0,000458
6	8,4476(-5)	4,3245(-3)	2,2282(-4)	1,1703(-1)	1,8164(0)	3,6415(0)	0,352906	0,003868	-0,003389
7	1,2625(-4)	1,9179(-3)	6,9642(-3)	9,8585(-3)	0,1582(0)	3,7998(0)	2,4673(0)	0,352315	0,001937
8	2,5573(-4)	2,3133(-4)	5,7281(-3)	5,6515(-3)	4,8942(-2)	0,1346(0)	6,9366(0)	1,1196(0)	0,350340
9	8,7109(-5)	1,9344(-5)	1,7923(-3)	1,0157(-2)	1,4765(-3)	0,128700	4,2076(-2)	1,1266(1)	0,137070
10	1,4815(-6)	1,7213(-4)	1,6618(-4)	5,8975(-3)	1,5331(-2)	8,7898(-4)	0,230530	1,4085(-2)	1,6431(1)
11	9,5213(-5)	1,8272(-4)	2,5244(-5)	2,5029(-3)	1,6124(-2)	1,8733(-2)	1,7743(-2)	0,30024	0,38813
12	1,8742(-4)	8,3723(-5)	1,2241(-4)	1,1210(-3)	1,2745(-2)	3,4442(-2)	1,3383(-2)	7,0570(-2)	0,26915
13	1,7381(-4)	8,7992(-6)	5,9876(-5)	8,1343(-4)	1,0696(-2)	3,6493(-2)	5,0693(-2)	1,4232(-3)	0,16253
14	9,6718(-5)	1,0144(-5)	2,0433(-6)	1,0733(-3)	1,0337(-2)	3,5348(-2)	6,7402(-2)	4,3825(-2)	9,2616(-3)
15	2,9910(-5)	7,0404(-5)	1,6854(-4)	1,8015(-3)	1,1062(-2)	3,4501(-2)	6,9509(-2)	8,0496(-2)	1,4536(-2)
16	2,1637(-6)	1,5065(-4)	5,7724(-4)	2,8604(-3)	1,2128(-2)	3,3630(-2)	6,5651(-2)	9,2442(-2)	5,4427(-2)
17	1,9808(-6)	2,1462(-4)	1,0447(-3)	3,8561(-3)	1,2681(-2)	3,1501(-2)	5,8550(-2)	8,7138(-2)	7,5402(-2)
18	8,7211(-6)	2,3468(-4)	1,3093(-3)	4,2362(-3)	1,1857(-2)	2,6966(-2)	4,8017(-2)	7,1518(-2)	7,3108(-2)
19	1,0664(-5)	1,9508(-4)	1,1740(-3)	3,5686(-3)	9,0799(-3)	1,9418(-2)	3,3531(-2)	4,9222(-2)	5,4266(-2)
20	6,7330(-6)	1,0869(-4)	6,7867(-4)	2,0061(-3)	4,8609(-3)	1,0039(-3)	1,7031(-2)	2,4691(-2)	2,8105(-2)
21	2,8206(-6)	4,3908(-5)	2,7800(-4)	8,1335(-3)	1,9336(-3)	3,9367(-3)	6,6296(-3)	9,5553(-3)	1,0998(-2)

Tabela 15. Continuação

Estado inicial $v'(J'=0)$	Estado Final $v'' (J''=1)$										
	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
0	-0,000001	0,000000	0,000001	-0,000001	0,000001	-0,000001	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	
1	0,000001	-0,000002	-0,000002	-0,000001	0,000000	0,000000	-0,000001	0,000001	-0,000001	-0,000001	
2	0,000006	-0,000001	-0,000001	0,000002	-0,000001	0,000000	0,000001	-0,000002	0,000003	0,000003	
3	-0,000018	-0,000013	-0,000007	0,000004	-0,000003	0,000004	-0,000005	0,000006	-0,000007	-0,000007	
4	-0,000014	-0,000022	0,000023	-0,000019	0,000016	-0,000015	0,000015	-0,000014	0,000014	0,000014	
5	0,000270	-0,000051	-0,000023	0,000038	-0,000037	0,000034	-0,000031	0,000029	-0,000026	-0,000026	
6	-0,000378	-0,000379	-0,000111	-0,000011	0,000049	-0,000055	0,000052	-0,000048	0,000042	0,000042	
7	-0,004864	-0,000122	0,000470	-0,000196	0,000025	0,000044	-0,000064	0,000066	-0,000061	-0,000061	
8	-0,001202	-0,006582	0,000381	0,000507	-0,000300	0,000094	0,000010	-0,000052	0,000064	0,000064	
9	0,346487	-0,005855	-0,008435	0,001210	0,000425	-0,000402	0,000197	0,000062	-0,000006	-0,000006	
10	0,23334	0,340150	-0,009020	-0,011362	0,002806	-0,000051	-0,000333	0,000233	-0,000113	-0,000113	
11	2,1520(1)	2,1779(0)	0,330589	-0,017580	-0,012928	0,004551	-0,000737	-0,000201	0,000288	0,000288	
12	1,7144(0)	2,5086(1)	6,5565(0)	0,316901	-0,028624	-0,013585	0,006682	-0,001973	0,000306	0,000306	
13	0,00300	4,6038(0)	2,5414(1)	1,3406(1)	0,297996	-0,042343	-0,012577	0,008877	-0,003824	-0,003824	
14	0,25020	3,2141(-3)	9,3325(0)	2,1290(1)	2,1844(1)	0,272473	-0,058758	-0,008777	0,010392	0,010392	
15	7,1241(-2)	0,23033	0,50244	1,4962(1)	1,3285(1)	2,9834(1)	0,238557	-0,077362	-0,000618	-0,000618	
16	1,5984(-3)	0,16784	6,2330(-2)	2,6145(0)	1,8691(1)	4,4414(0)	3,4178(1)	0,193947	-0,096684	-0,096684	
17	1,0309(-2)	5,3135(-2)	0,18621	0,101151	6,7117(0)	1,6879(1)	1,3851(-2)	3,1686(1)	0,135538	0,135538	
18	2,7303(-2)	8,1328(-2)	0,12751	3,0658(-2)	1,4669(0)	1,0493(1)	8,2819(0)	3,5180(0)	2,1749(1)	2,1749(1)	
19	2,8911(-2)	1,2884(-4)	5,8710(-2)	7,5880(-2)	0,23492	4,2260(0)	8,4136(0)	0,46126	9,1386(0)	9,1386(0)	
20	1,7295(-2)	2,5114(-4)	2,1127(-2)	4,8256(-2)	3,0986(-2)	1,3822(0)	4,1263(0)	1,3535(0)	1,6664(0)	1,6664(0)	
21	7,1196(-3)	2,4780(-4)	6,9468(-3)	1,9562(-2)	5,2201(-3)	0,43542	1,5232(0)	0,73969	0,31732	0,31732	

Tabela 15. Continuação.

Estado Inicial	Estado Final v'' (J''=1)			
v'(J'=0) 18	19	20	21	
0	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
1	0,000001	-0,000001	0,000001	0,000000
2	-0,000003	0,000003	-0,000002	0,000001
3	0,000007	-0,000006	0,000004	-0,000003
4	-0,000013	0,000011	-0,000008	0,000005
5	0,000023	-0,000019	0,000013	-0,000008
6	-0,000037	0,000030	-0,000021	0,000013
7	0,000053	-0,000042	0,000029	-0,000018
8	-0,000061	0,000051	-0,000036	0,000022
9	0,000034	-0,000039	0,000030	-0,000019
10	0,000040	-0,000005	-0,000006	0,000006
11	-0,000209	0,000130	-0,000074	0,000042
12	0,000142	-0,000200	0,000151	-0,000093
13	0,001437	-0,000500	0,000168	-0,000067
14	-0,006046	0,003187	-0,001651	0,000891
15	0,009467	-0,007332	0,004485	-0,002583
16	0,013277	0,003170	-0,004449	0,003047
17	-0,113342	0,032337	-0,009917	0,003839
18	0,059134	-0,120146	0,048489	-0,023573
19	8,9475(0)	-0,041550	-0,106108	0,050743
20	5,9307(0)	1,3811(0)	-0,172448	-0,081332
21	2,1703(0)	0,92319	5,7734(-2)	-0,309166

Tabela 16. Elementos de matriz momento de dipolo $\mu_{v',0,v'',1}$ (em eÅ, lado direito superior da diagonal, e transições puramente rotacionais sobre a diagonal) e coeficiente A de Einstein para emissão espontânea $A_{v',0,v'',1}$ (em sec^{-1} , lado esquerdo inferior da diagonal para o sistema de bandas $X^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ do CD^+).

Estado Inicial		Estado Final v'' ($J''=1$)						
$v'(J'=0)$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	0,268673	-0,002561	0,000466	-0,000093	0,000008	-0,000001	0,000002	-0,000001
1	0,252280	0,268064	-0,003494	0,000763	-0,000206	0,000027	0,000000	-0,000001
2	7,4418(-2)	0,42024	0,267438	-0,004183	0,000995	-0,000343	0,000055	0,000000
3	9,5930(-3)	0,17843	0,53830	0,266757	-0,004786	0,001151	-0,000502	0,000100
4	7,9859(-5)	4,3508(-2)	0,26773	0,63356	0,265963	-0,005403	0,001216	-0,000681
5	5,6816(-7)	1,1464(-3)	0,11078	0,31113	0,73051	0,265001	-0,006113	0,001178
6	2,0998(-5)	3,5168(-5)	5,0622(-3)	0,21673	0,29439	0,85250	0,263792	-0,006994
7	2,3132(-5)	4,1512(-5)	7,8383(-5)	1,6072(-2)	0,39116	0,22391	1,0248(0)	0,262242
8	1,7813(-6)	1,6315(-5)	3,2499(-4)	1,3698(-6)	4,1430(-2)	0,53405	0,12205	1,2759(0)
9	8,0445(-5)	3,1979(-5)	1,4583(-4)	5,8605(-4)	4,0233(-4)	8,9244(-2)	0,71156	3,0588(-2)
10	1,7619(-4)	8,2942(-5)	4,6098(-5)	3,2440(-4)	6,8088(-4)	2,9451(-3)	0,16859	0,86010
11	1,4902(-4)	1,1745(-4)	2,0558(-5)	8,1422(-5)	6,8414(-4)	4,8682(-4)	1,0536(-2)	0,28575
12	4,3798(-5)	8,0047(-5)	1,6374(-5)	1,5596(-5)	2,5898(-4)	1,1680(-3)	1,5681(-4)	2,7959(-2)
13	1,0749(-6)	1,4339(-5)	1,4010(-5)	6,0456(-6)	6,6621(-5)	8,0771(-4)	1,7544(-3)	2,1506(-5)
14	6,6305(-5)	7,9505(-6)	6,6332(-6)	7,3405(-6)	2,9199(-5)	4,3579(-4)	1,9470(-3)	2,2422(-3)

Tabela 16. Continuação

Estado Inicial $v'(J'=0)$	Estado Final $v'' (J''=1)$							
	1	2	3	4	5	6	7	
15	1,6596(-4)	7,7023(-5)	1,6685(-7)	1,2121(-5)	4,6373(-5)	2,9181(-4)	1,5941(-3)	3,5653(-3)
16	2,1139(-4)	1,5883(-4)	5,2513(-6)	1,9031(-5)	1,0623(-4)	3,2216(-4)	1,3189(-3)	3,6938(-3)
17	1,7813(-4)	1,8922(-4)	2,2034(-5)	2,8278(-5)	2,0445(-4)	4,8774(-4)	1,2808(-3)	3,4943(-3)
18	1,0225(-4)	1,5598(-4)	3,6424(-5)	4,0741(-5)	3,2306(-4)	7,5865(-4)	1,4716(-3)	3,3036(-3)
19	3,4079(-5)	9,0423(-5)	3,4994(-5)	5,7278(-5)	4,4314(-4)	1,0767(-3)	1,8222(-3)	3,2458(-3)
20	2,0361(-6)	3,1818(-5)	1,9192(-5)	7,8340(-5)	5,5053(-4)	1,3709(-3)	2,2239(-3)	3,3192(-3)
21	6,0626(-6)	2,6162(-6)	3,3302(-6)	1,0340(-4)	6,3437(-4)	1,5852(-3)	2,5576(-3)	3,4428(-3)
22	2,9740(-5)	4,0579(-6)	1,4110(-6)	1,3019(-4)	6,8527(-4)	1,6883(-3)	2,7346(-3)	3,5082(-3)
23	5,4941(-5)	2,4062(-5)	1,6704(-5)	1,5407(-4)	6,9556(-4)	1,5708(-3)	2,7151(-3)	3,4259(-3)
24	7,0085(-5)	4,7201(-5)	4,1028(-5)	1,6849(-4)	6,6044(-4)	1,5394(-3)	2,5018(-3)	3,1505(-3)
25	7,1211(-5)	6,1293(-5)	6,0963(-5)	1,6620(-4)	5,7774(-4)	1,3069(-3)	2,1192(-3)	2,6769(-3)
26	5,9809(-5)	6,0273(-5)	6,5460(-5)	1,4257(-4)	4,5137(-4)	9,9504(-4)	1,6080(-3)	2,0388(-3)
27	4,0599(-5)	4,5180(-5)	5,1834(-5)	9,9989(-5)	2,9685(-4)	6,4209(-4)	1,0344(-3)	1,3151(-3)
28	2,1163(-5)	2,4864(-5)	2,9382(-5)	5,3407(-5)	1,5288(-4)	3,2698(-4)	5,2564(-4)	6,6936(-4)

Tabela 16. Continuação

Estado Inicial v'(J'=0) 8	Estado Final v'' (J''=1)						
	9	10	11	12	13	14	15
0 -0,000000	0,000002	-0,000002	0,000002	-0,000001	-0,000000	0,000001	-0,000001
1 0,000001	-0,000001	0,000002	-0,000002	0,000001	-0,000001	0,000000	0,000001
2 -0,000005	0,000003	-0,000001	0,000001	-0,000001	0,000001	0,000000	0,000000
3 -0,000006	-0,000006	0,000004	-0,000002	0,000001	0,000000	0,000000	-0,000001
4 0,000164	-0,000020	-0,000006	0,000007	-0,000004	0,000001	-0,000001	0,000001
5 -0,000873	0,000249	-0,000043	-0,000003	0,000009	-0,000007	0,000004	-0,000003
6 0,001018	-0,001065	0,000357	-0,000077	0,000003	0,000011	-0,000011	0,000009
7 -0,008126	0,000724	-0,001244	0,000487	-0,000125	0,000014	0,000012	-0,000016
8 0,260241	-0,009593	0,000286	-0,001388	0,000638	-0,000192	0,000034	0,000011
9 1,6427(0)	0,257657	-0,011488	-0,000299	-0,001478	0,000804	-0,000282	0,000067
10 1,9051(-3)	2,1697(0)	0,254339	-0,013914	-0,001023	-0,001489	0,000977	-0,000395
11 0,94128	8,8021(-2)	2,9133(0)	0,250106	-0,016983	-0,001870	-0,001394	0,001145
12 0,44027	0,92616	0,32691	3,9370(0)	0,244747	-0,020820	-0,002803	-0,001160
13 6,2961(-2)	0,62120	0,80221	0,72768	5,3085(0)	0,238014	-0,025552	-0,003765
14 1,2078(-3)	0,12520	0,80713	0,58264	1,2554(0)	7,0852(0)	0,229627	-0,031310

Tabela 16. Continuação.

Estado Inicial $v'(J'=0)$	Estado Final $v''(J''=1)$									
	8	9	10	11	12	13	14	15		
15	2,2550(-3)	7,2022(-3)	0,22350	0,96581	0,31454	1,8266(0)	9,3050(0)	0,219251		
16	5,2250(-3)	1,2312(-3)	2,5438(-2)	0,36234	1,0520(0)	8,3824(-2)	2,3119(0)	1,1955(1)		
17	6,1132(-3)	6,0537(-3)	3,0468(-6)	6,6640(-2)	0,53752	1,0191(0)	2,0373(-3)	2,5508(0)		
18	6,1749(-3)	8,0018(-3)	4,8824(-3)	3,3164(-3)	0,14368	0,72262	0,84497	0,18577		
19	5,9165(-3)	8,2732(-3)	8,5467(-3)	1,5967(-3)	2,0446(-2)	0,26774	0,86711	0,54472		
20	5,5134(-3)	7,9519(-3)	9,2297(-3)	6,4824(-3)	2,2778(-2)	6,5777(-2)	0,42943	0,91632		
21	5,0682(-3)	7,3181(-3)	8,6668(-3)	8,5445(-3)	2,1179(-3)	9,1856(-3)	0,15500	0,59434		
22	4,6176(-3)	6,4652(-3)	7,7312(-3)	8,2913(-3)	5,0918(-3)	1,0159(-4)	4,3736(-2)	0,28277		
23	4,1313(-3)	5,4924(-3)	6,6426(-3)	7,0983(-3)	6,1024(-3)	9,3122(-4)	8,9982(-3)	0,11752		
24	3,5984(-3)	4,4844(-3)	5,4527(-3)	5,7074(-3)	5,6496(-3)	2,1966(-3)	9,7840(-4)	4,4870(-2)		
25	2,9541(-3)	3,4766(-3)	4,2071(-3)	4,3424(-3)	4,5071(-3)	2,5301(-3)	4,2816(-8)	1,5997(-2)		
26	2,2069(-3)	2,4832(-3)	2,9691(-3)	3,0536(-3)	3,1788(-3)	2,1644(-3)	1,7089(-4)	5,4437(-3)		
27	1,4093(-3)	1,5385(-3)	1,8157(-3)	1,8698(-3)	1,9252(-3)	1,4562(-3)	2,4240(-4)	1,8138(-3)		
28	7,1397(-4)	7,6639(-4)	8,9613(-4)	9,2471(-4)	9,4258(-4)	7,5105(-4)	1,6237(-4)	5,9855(-4)		

Tabela 16. Continuação.

Estado Inicial $v'(J'=0)16$	Estado Final $v''(J''=1)$											
	17	18	19	20	21	22	23					
0	0,000001	-0,000001	0,000001	-0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000001
1	-0,000001	0,000001	-0,000001	0,000001	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
2	0,000000	-0,000001	0,000001	-0,000001	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
3	0,000001	-0,000001	0,000001	-0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	-0,000001
4	-0,000002	0,000002	-0,000003	0,000003	-0,000003	0,000003	0,000003	-0,000003	0,000003	-0,000003	0,000003	0,000003
5	0,000003	-0,000004	0,000004	-0,000005	0,000005	0,000005	0,000005	-0,000005	0,000005	0,000005	-0,000005	-0,000005
6	-0,000008	0,000007	-0,000007	0,000007	-0,000008	0,000008	0,000008	-0,000008	0,000008	-0,000008	0,000008	0,000007
7	0,000015	-0,000014	0,000012	-0,000011	0,000011	0,000011	0,000010	-0,000010	0,000010	0,000010	-0,000009	0,000009
8	-0,000021	0,000021	-0,000020	0,000018	-0,000016	0,000016	0,000014	-0,000013	0,000013	-0,000011	0,000011	0,000011
9	0,000004	-0,000023	0,000026	-0,000024	0,000022	0,000022	-0,000020	0,000017	0,000017	-0,000015	-0,000015	-0,000015
10	0,000119	-0,000014	-0,000020	0,000027	-0,000027	0,000027	0,000024	-0,000022	0,000022	-0,000019	0,000019	0,000019
11	-0,000533	0,000195	-0,000050	-0,000006	0,000024	0,000024	-0,000027	0,000025	0,000025	-0,000022	-0,000022	-0,000022
12	0,001289	-0,000695	0,000298	-0,000106	0,000023	0,000023	0,000009	-0,000020	0,000020	-0,000019	0,000019	0,000019
13	-0,000758	0,001381	-0,000869	0,000433	-0,000190	0,000190	0,000072	-0,000072	0,000072	-0,000072	-0,000072	-0,000072
14	-0,004668	-0,000155	0,001384	-0,001037	0,000593	0,000593	-0,000308	0,000151	0,000151	-0,000151	-0,000151	-0,000151

9399

Tabela 16. Continuação.

Estado Inicial $v'(J'=0)16$	Estado Final $v''(J''=1)$						
	17	18	19	20	21	22	23
15 -0,038228	0,005396	0,000676	0,001247	-0,001174	0,000765	-0,000452	0,000261
16 0,206491	-0,046416	-0,005694	0,001733	0,000895	-0,001232	0,000936	-0,000618
17 1,4946(1)	0,190909	-0,055960	-0,005371	0,002948	0,000253	-0,001110	0,001047
18 2,40077	1,8082(1)	0,171963	-0,066928	-0,004096	0,004190	-0,000707	-0,000698
19 0,70452	1,82525	2,1063(1)	0,148995	-0,079323	-0,001422	0,005227	-0,001964
20 0,19961	1,48366	0,97268	2,3466(1)	0,121197	-0,093002	0,003246	0,005587
21 0,80583	2,1809(-3)	2,26424	0,19785	2,4731(1)	0,087577	-0,107583	0,010581
22 0,71587	0,49592	0,17657	2,65597	7,0168(-2)	2,4265(1)	0,046873	-0,122341
23 0,42537	0,69309	0,12698	0,78390	2,26141	1,18707	2,1658(1)	-0,002549
24 0,21985	0,53374	0,43306	1,2920(-2)	1,5390(0)	1,08056	3,63625	1,6968(1)
25 0,10883	0,32902	0,46591	8,9143(-2)	0,38455	1,71230	5,0109(-2)	6,33954
26 5,2857(-2)	0,18286	0,34508	0,18673	3,5253(-2)	0,94656	0,80424	0,59498
27 2,4553(-2)	9,2789(-2)	0,20391	0,16505	2,6397(-4)	0,37332	0,75048	9,2254(-2)
28 1,0277(-2)	4,0924(-2)	9,6805(-2)	9,3643(-2)	4,9261(-3)	0,12857	0,39511	5,0528(-2)

Tabela 16. Continuação

Estado Inicial $v'(J'=0)$	Estado Final $v''(J''=1)$		
24	25	26	27
0	-0,000001	0,000001	-0,000001
1	0,000001	-0,000001	0,000001
2	-0,000001	0,000001	-0,000001
3	0,000001	-0,000001	0,000001
4	-0,000003	0,000002	-0,000002
5	0,000005	-0,000004	0,000004
6	-0,000007	0,000006	-0,000006
7	0,000008	-0,000008	0,000008
8	-0,000010	0,000009	-0,000009
9	0,000013	-0,000011	0,000011
10	-0,000016	0,000014	-0,000014
11	0,000019	-0,000016	0,000016
12	-0,000021	0,000018	-0,000018
13	0,000011	-0,000013	0,000013
14	0,000029	-0,000010	0,000010

Tabela 16. Continuação

Estado Inicial	Estado Final v'' (J''=1)			
v'(J'=0) 24	25	26	27	
15	-0,000151	0,000087	-0,000051	0,000031
16	0,000397	-0,000257	0,000170	-0,000112
17	-0,000788	0,000554	-0,000383	0,000260
18	0,000972	-0,000865	0,000672	-0,000485
19	0,000093	0,000568	-0,000680	0,000582
20	-0,003367	0,001298	-0,000281	-0,000092
21	0,004418	-0,004373	0,002673	-0,001472
22	0,021157	0,000458	-0,003710	0,003150
23	-0,135837	0,035100	-0,007664	0,000490
24	-0,062789	-0,145983	0,051194	-0,020103
25	1,0960(1)	-0,137117	-0,148676	0,064829
26	7,09733	5,21651	-0,230201	-0,138981
27	2,26547	4,59605	1,50254	-0,348406
28	0,60407	2,11605	1,34806	0,20219

Figura 18 - Coeficiente de Einstein $A_{v',0;v'',1}$ para emissão a partir do nível vibracional v' para o nível v'' do CH^+ no estado $X^1\Sigma^+$.

Figura 19 - Coeficiente de Einstein $A_{v',0,v'',1}$ para emissão a partir do nível vibracional v' para o nível v'' do CD^+ no estado $X^1\Sigma^+$.

Tabela 17. Desvios da regra de seleção do oscilador harmônico ($\Delta v = \pm 1$) para absorção (maiores valores de $|\mu|^2$) e para emissão (maiores valores de A) envolvendo transições entre todos os níveis vibracionais ($J'=0$, $J''=1$) do CH^+ (x) e do CD^+ (v) no estado eletrônico $X^1\Sigma^+$. Resultados semelhantes são encontrados para outros valores de J.

Maiores valores de $ \mu ^2$			Maiores valores de A		
$\Delta v =$	1	2	-1	-2	-3
v					
0	x	v			
1	x	v	x	v	
2	x	v	x	v	
3	x	v	x	v	
4	x	v	x	v	
5	x	v	x	v	
6	x	v	x	v	
7		v		x	
8		v		x	
9		v		x	
10		v		x	
11	x	v		x	
12	x	v		x	
13	x	v		x	
14	x	v	x	v	
15	x	v	x	v	
16	x	v	x	v	
17	x	v	x	v	
18	x	v	x	v	
19	x	v		x	
20		v		x	
21		v			x
22		v			
23		v			
24		v			
25		v			
26		v			
27					
28					

número de níveis. Semelhante comportamento foi verificado por Ornellas et al. [94] para BeH^+ e por Zemke e Stwalley [60] para LiH . Para CD^+ tal comportamento não é verificado.

Probabilidades de transição para emissão e tempos de vida radiativo para níveis rotacionais selecionados ($J'=0,1,5$ e 10) e todos os níveis vibracionais, são mostrados nas Tabelas 18 e 19 para CH^+ e CD^+ , respectivamente. Podemos notar que a probabilidade de emissão é mais alta para níveis vibracionais maiores e como consequência os tempos de vida são menores. Verificamos que para CH^+ o efeito da rotação sobre os tempos de vida radiativo são significativos para os dez primeiros níveis vibracionais e praticamente sem efeito para os níveis vibracionais mais altos. Para CD^+ , o efeito da rotação é mais pronunciado do que para CH^+ . Os primeiros 15 níveis são bem afetados, e os restantes praticamente não se alteram. Em geral, o tempo de vida diminui com J aumentando e também diminui com v aumentando, com exceção dos três últimos níveis vibracionais.

É importante comparar nas Tabelas 18 e 19 os tempos de vida de CH^+ e CD^+ . Como notado por Ornellas[23], para o estado fundamental de BeH^+ e BeD^+ , para um mesmo J e v o tempo de vida de CD^+ é aproximadamente cinco vezes maior que para CH^+ , a exceção de $v=0$ (todos os J), onde a diferença é de aproximadamente dez vezes. Esta diferença é consequência das diferentes funções de onda vibracionais e das diferentes funções

Tabela 18. Probabilidades de transições para emissão (s^{-1}) e tempos de vida radiativos (ms) para CH^+ no estado $X^1\Sigma^+$.

v	$A_{v',0}$	$A_{v',1}$	$A_{v',5}$	$A_{v',10}$	$\tau_{v',0}$	$\tau_{v',1}$	$\tau_{v',5}$	$\tau_{v',10}$
0		6,2(-3)	1,0370	8,3202		162080	964,3	120,2
1	1,4082	1,4567	2,9853	11,2231	710,1	686,5	335,0	89,1
2	2,7405	2,8250	4,7705	13,7651	364,9	354,0	209,6	72,6
3	3,8225	3,9381	6,2382	15,8471	261,6	253,9	160,3	63,1
4	4,5925	4,7352	7,3402	17,4539	217,7	211,2	136,2	57,3
5	5,1024	5,2699	8,1506	18,7112	196,0	189,8	122,7	53,4
6	5,5796	5,7710	8,9190	19,9323	179,2	173,3	112,1	50,2
7	6,4441	6,6596	10,0806	21,5922	155,2	150,2	99,2	46,3
8	8,2515	8,4917	12,1995	24,2717	121,2	117,8	82,0	41,2
9	11,5879	11,8534	15,8596	28,5431	86,3	84,4	63,1	35,0
10	16,9310	17,2206	21,5166	34,7907	59,1	58,1	46,5	28,7
11	24,4418	24,7528	29,2857	42,9899	40,9	40,4	34,2	23,3
12	33,7586	34,0816	38,7356	52,5086	29,6	29,3	25,8	19,0
13	43,8001	44,1211	48,6988	61,9416	22,8	22,7	20,5	16,1
14	52,8876	53,1886	57,2907	69,4009	18,9	18,8	17,6	14,4
15	59,0956	59,3555	62,9686	72,7395	16,9	16,9	15,9	13,8
16	60,4187	60,6144	63,2797	70,0111	16,6	16,5	15,8	14,3
17	55,9124	56,0296	57,5606	60,6597	17,9	17,9	17,4	16,5
18	46,0126	38,5745	46,2086	45,1750	21,7	25,9	21,6	22,1
19	31,7559	31,6885	30,5372	24,8557	31,5	31,6	32,8	40,2
20	16,0457	15,9009	13,6926		62,3	62,9	73,0	
21	16,2402				160,2			

Tabela 19. Probabilidades de transições para emissão (s^{-1}) e tempos de vida radiativos (ms) para CD^+ no estado $X^1\Sigma^+$.

v	$A_{v',0}$	$A_{v',1}$	$A_{v',5}$	$A_{v',10}$	$\tau_{v',0}$	$\tau_{v',1}$	$\tau_{v',5}$	$\tau_{v',10}$
0		6,0(-4)	0,1007	0,8223	1679562	9934	1216	
1	0,2523	0,2621	0,4823	1,5028	3964	3816	2073	665,4
2	0,4947	0,5128	0,8418	2,1307	2022	1950	1188	469,3
3	0,7263	0,7520	1,1796	2,7111	1377	1330	847,8	368,9
4	0,9449	0,9774	1,4943	3,2445	1058	1023	669,2	308,2
5	1,1536	1,1924	1,7908	3,7396	866,9	838,7	558,4	267,4
6	1,3687	1,4133	2,0862	4,2164	730,6	707,6	479,3	237,2
7	1,6561	1,6760	2,4180	4,7162	603,8	596,7	413,6	212,0
8	1,9737	2,0287	2,8365	5,2947	506,7	492,9	352,6	188,9
9	2,4753	2,5353	3,4064	6,0197	404,0	394,4	293,6	166,1
10	3,2045	3,2692	4,2023	6,9688	312,1	305,9	238,0	143,5
11	4,2404	4,3097	5,3074	8,2212	235,8	232,0	188,4	121,6
12	5,6601	5,7339	6,7863	9,8503	176,7	174,4	147,4	101,5
13	7,5253	7,6033	8,6772	11,9088	132,9	131,5	115,2	84,0
14	9,8615	9,9432	11,0967	14,4095	101,4	100,6	90,1	69,4
15	12,6506	12,7348	13,9232	17,3161	79,1	78,5	71,8	57,8
16	15,8032	16,1537	17,0930	20,5117	63,3	61,9	58,5	48,8
17	19,1400	19,2256	20,4208	23,7911	52,3	52,0	49,0	42,0
18	22,4081	22,4910	23,6465	26,8809	44,6	44,5	42,3	37,2
19	25,3238	24,8730	26,4841	29,4865	39,5	40,2	37,8	33,9
20	27,5703	27,6403	28,6096	31,2658	36,3	36,2	35,0	32,0
21	28,7992	28,8562	29,6760	31,8724	34,7	34,7	33,7	31,4
22	28,7474	28,7822	29,4254	31,0682	34,8	34,8	34,0	32,2
23	27,3011	27,3321	27,7540	28,7773	36,6	36,6	36,0	34,8
24	24,5047	24,5202	24,7147	25,0641	40,8	40,8	40,5	39,9
25	20,4842	20,4827	20,4350	20,0793	48,8	48,8	48,9	49,8
26	15,4895	15,4700	15,1713	14,0378	64,6	64,6	65,9	71,2
27	9,9909	9,9559	9,4373	7,6343	100,1	100,4	106,0	131,0
28	5,0987	5,0625	4,5512		196,1	197,5	219,7	

momento de dipolo quando computadas com a origem do sistema de coordenadas sendo o centro de massa.

Apresentamos na Tabela 20 as intensidades de linha sem o fator de Hönl-Condon, para CH^+ e CD^+ $|\langle v'', J'' | \mu(R) | v', J' \rangle|^2$. A intensidade de linha aqui definida é a dada nas referências [95] e [62]. Herzberg [55] as define de maneira diferente. Os valores estão tabelados para as bandas 0-1, 0-2, 0-3 e 1-2. Nenhum dado teórico, assim como experimental, foi encontrado na literatura. Estes dados são semelhantes aos de Lie [62] para a molécula de HF.

Para CH^+ e CD^+ observamos que a intensidade de linha diminui a partir da transição fundamental (0-1) para o primeiro e segundo overtones em um mesmo número quântico rotacional, no entanto, a intensidade de linha da banda fundamental 1-2 é mais forte que a da banda 0-1. Na ausência de outros dados teóricos e experimentais, para efeito de comparação, verificamos que o comportamento acima é semelhante àquele obtido por Docken e Hinze [57] para LiH e o obtido por Lie [62] para HF. Verificamos também que a intensidade de linha do CH^+ aumenta com J aumentando no ramo P, com exceção do segundo overtone. No ramo R aumenta com J aumentando para os dois primeiros overtones e diminui até J=4, onde volta a aumentar com valores de J crescendo para as duas bandas fundamentais (0-1 e 1-2). Para CD^+ , verifica-se para todas as bandas apresentadas que a intensidade de linha diminui no ramo P e aumenta no ramo R à medida que J aumenta.

Tabela 20. Valores de $|\langle v'', J'' | \mu(R) | v', J' \rangle|^2$ em unidades de $(e\text{\AA})^2$
 $\times 10^9$ para algumas bandas selecionadas da transição
 $X^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$

CH ⁺									
J''	0-1		P(J)	0-2		P(J)	0-3		P(J)
	P(J)	R(J)		P(J)	R(J)		P(J)	R(J)	
0		4796,4			2,362			2,5837	
1	10019	2907,8	4,314	11,422		0,6558	4,1075	22264	6981,8
2	13363	1494,1	14,804	27,517		0,1862	6,0505	29327	3823,5
3	17202	549,71	31,288	50,901		0,0045	8,4485	37390	1615,7
4	21539	68,89	53,518	81,810		0,8079	11,340	46461	347,4
5	26380		81,236			0,3864		56550	
6	31729	474,57	114,21	167,18		0,8941	18,757	67665	586,2
7		1348,7		222,07			23,371		2071,0
8		2661,9		285,33			28,637		4451,4
9		4407,6		357,23			34,609		7715,6
10									
11	66230	9170,7	350,30	527,39		5,5560	48,858	138910	16856
12		12175		625,96			57,237		22713
13		15587		733,62			66,512		29416
14		19400		850,49			76,746		36957
CD ⁺									
J''	0-1		P(J)	0-2		P(J)	0-3		P(J)
	P(J)	R(J)		P(J)	R(J)		P(J)	R(J)	
0		6556,9			216,86			8,705	
1	4343,8	7830,3	166,12	245,22		6,6398	9,887	7965,5	14665
2	3405,6	9213,9	143,64	275,64		5,7455	11,175	6178,2	17339
3	2580,3	10707	123,02	308,18		4,9366	12,576	4615,9	20231
4	1868,8	12308	104,21	342,87		4,2083	14,095	3279,4	23339
5	1270,9		87,16			3,5570		2169,8	
6	787,9	15831	71,78	418,90		2,9749	17,513	1288,2	30196
7		17751		460,31			19,423		33941
8		19774		504,06			21,477		37894
9		21900		550,15			23,681		42053
10									
11	98,12	26454	18,61	649,61		0,9842	28,577	311,69	50981
12		28880		702,96			31,274		55745
13		31403		758,84			34,156		60705
14		34021		817,20			37,228		65862

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

Na ausência de códigos computacionais para os métodos SCF-HFR e MCSCF-HF usando funções de Slater, os quais em uma primeira etapa geram os orbitais moleculares e as configurações de referência necessárias para descrever o sistema de interesse, e que servirão como ponto de partida para uma expansão CI, pode-se com segurança utilizar os procedimentos propostos neste estudo.

A obtenção da função de onda e energias eletrônicas usando o método interação de configurações exige uma grande disponibilidade de tempo computacional. Por meio dos procedimentos utilizados neste estudo para gerar a função de onda e os orbitais virtuais, a segunda etapa dos cálculos, ou seja, a transformação dos orbitais moleculares em orbitais naturais para servirem como nova base para a obtenção de novos autovalores e autofunções, pode ser dispensada reduzindo assim pela metade o esforço computacional.

Apesar da falta de códigos computacionais apropriados e do fato de estarmos iniciando cálculos "ab initio" de grande escala, os resultados obtidos para as curvas de potencial são comparáveis aos resultados obtidos por Saxon et al. do grupo da IBM e melhores que os obtidos por Larsson e Siegbahn. As informações espectroscópicas analisadas são bastante concordantes com outros dados teóricos e experimentais. A qualidade destes

resultados nos dá a garantia de que nossos programas estão corretos.

Pela primeira vez, foram calculadas funções momento de dipolo para o CH^+ e CD^+ nos estados $X^1\Sigma^+$, $2^1\Sigma^+$ e $3^1\Sigma^+$. O comportamento assintótico correto dessas funções veio corroborar a qualidade das funções de onda calculadas. Como apontado por McLean e Yoshimine [22], cálculos semelhantes ao momento de dipolo são um grande teste para assegurar a qualidade das funções de onda calculadas.

As diferenças obtidas nos tempos de vida entre as espécies isotópicas pode ser importante para estudos de seletividade de reações, tópico esse a ser estudado com mais detalhes futuramente. Como apontamos, semelhantes diferenças foram também obtidas por Ornellas [23] para BeH^+ e BeD^+ .

Gostaríamos de ressaltar que este é o primeiro estudo de transições vibro-rotacionais realizado para o estado fundamental do CH^+ e CD^+ . Aqui, também, completamos os cálculos para as poucas constantes espectroscópicas existentes para CH^+ e calculamos pela primeira vez constantes espectroscópicas para CD^+ . Boa parte da experiência computacional, teórica, e espectroscópica adquirida com esta pequena molécula será de grande utilidade para que em um futuro próximo possamos estender nossos estudos a moléculas cada vez mais complexas, mas visando sempre a mesma qualidade dos resultados aqui obtidos.

APÊNDICES

APÊNDICE A

SEPARAÇÃO DO MOVIMENTO DE TRANSLAÇÃO DOS NÚCLEOS

O desenvolvimento descrito aqui é basicamente aquele dado por Ornellas [46].

O hamiltoniano total do sistema diatômico (Figura 1 dado no item I do capítulo intitulado fundamentos teóricos), pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \frac{p_A^2}{2M_A} + \frac{p_B^2}{2M_B} + \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 + \frac{z_A z_B e^2}{|\vec{R}|} + \quad (A.1)$$

$$+ \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \frac{z_A e^2}{r_{A,i}} - \sum_{i=1}^N \frac{z_B e^2}{r_{B,i}}$$

O sistema de coordenadas do centro de massa é definido como:

$$\vec{R}_{CM} = \frac{M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B + m \sum_i \vec{r}_i}{M_A + M_B + N m} \quad (A.2)$$

$$\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B \quad (A.3)$$

$$\vec{R}_i = \vec{r}_i - \vec{R}_{CM} \quad (A.4)$$

onde, rearranjando as equações acima, podemos escrever,

$$\vec{R}_A = \vec{R}_{CM} + \frac{M_B}{M_A + M_B} \vec{R} - \frac{m}{M_A + M_B} \sum_i \vec{R}_i \quad (A.5)$$

$$\vec{R}_B = \vec{R}_{CM} - \frac{M_A}{M_A + M_B} \vec{R} - \frac{m}{M_A + M_B} \sum_i \vec{R}_i \quad (A.6)$$

Usando as relações acima podemos escrever os termos correspondentes à energia cinética do hamiltoniano (A.1) como:

$$\begin{aligned} \frac{P_A^2}{2M_A} &= \frac{M_A}{2} \dot{\vec{R}}_A^2 = \frac{M_A}{2} \left[\dot{\vec{R}}_{CM}^2 + \left(\frac{M_B}{M_A + M_B} \right)^2 \dot{\vec{R}}^2 + \left(\frac{m}{M_A + M_B} \right)^2 \sum_{i,j} \dot{\vec{R}}_i \cdot \dot{\vec{R}}_j \right] \\ &+ \frac{M_A}{2} \left[\frac{2M_B}{M_A + M_B} \dot{\vec{R}}_{CM} \cdot \dot{\vec{R}} - \frac{2m}{M_A + M_B} \sum_i \dot{\vec{R}}_{CM} \cdot \dot{\vec{R}}_i - \frac{2mM_B}{(M_A + M_B)^2} \sum_i \dot{\vec{R}} \cdot \dot{\vec{R}}_i \right] \end{aligned} \quad (A.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{P_B^2}{2M_B} &= \frac{M_B}{2} \dot{\vec{R}}_B^2 = \frac{M_B}{2} \left[\dot{\vec{R}}_{CM}^2 + \left(\frac{M_A}{M_A + M_B} \right)^2 \dot{\vec{R}}^2 + \left(\frac{m}{M_A + M_B} \right)^2 \sum_{i,j} \dot{\vec{R}}_i \cdot \dot{\vec{R}}_j \right] \\ &+ \frac{M_B}{2} \left[- \frac{2M_B}{M_A + M_B} \dot{\vec{R}}_{CM} \cdot \dot{\vec{R}} - \frac{2m}{M_A + M_B} \sum_j \dot{\vec{R}}_{CM} \cdot \dot{\vec{R}}_j + \frac{2mM_A}{(M_A + M_B)^2} \sum_j \dot{\vec{R}} \cdot \dot{\vec{R}}_j \right] \end{aligned} \quad (A.8)$$

$$\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N P_i^2 = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N \dot{\vec{R}}_i^2 + m \sum_{i=1}^N \dot{\vec{R}}_i \cdot \dot{\vec{R}}_{CM} + \frac{Nm}{2} \dot{\vec{R}}_{CM}^2 \quad (A.9)$$

A soma dos termos (A.7), (A.8) e (A.9) dá a contribuição

total da energia cinética, ou seja,

$$\begin{aligned} \hat{T} = & \frac{1}{2} (M_A + M_B + Nm) \dot{\vec{R}}_{CM}^2 + \frac{1}{2} \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \dot{\vec{R}}^2 + \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N \dot{\vec{R}}_i^2 \\ & + \frac{1}{2} \frac{m^2}{(M_A + M_B)} \sum_{i,j} \dot{\vec{R}}_i \cdot \dot{\vec{R}}_j \end{aligned} \quad (A.10)$$

Reescrevendo (A.10) em termos dos momentos lineares temos:

$$\begin{aligned} \hat{T} = & \frac{1}{2 (M_A + M_B + Nm)} P_{CM}^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right) P^2 + \frac{1}{2m} \sum_i P_i^2 + \\ & + \frac{1}{2 (M_A + M_B)} \sum_i \vec{P}_i \cdot \vec{P}_j \end{aligned} \quad (A.11)$$

O equivalente mecânico-quântico da equação (A.10) pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \hat{T} = & - \frac{\hbar^2}{2 (M_A + M_B + Nm)} \nabla_{CM}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right) \nabla^2 - \\ & - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2 (M_A + M_B)} \sum_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \end{aligned} \quad (A.12)$$

A contribuição para a energia potencial no hamiltoniano

(A.1) é dada por

$$\hat{V} = \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_i \frac{Z_A e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_{A,CM}|} - \sum_i \frac{Z_B e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_{B,CM}|} \quad (A.13)$$

Na equação (A.13) a notação $\vec{R}_{A,CM}$ significa a posição do núcleo A com respeito ao sistema de coordenadas do centro de massa; idem para $\vec{R}_{B,CM}$.

Agora o hamiltoniano pode ser separado e podemos escrevê-lo como

$$\hat{H} = \hat{H}_{Tr} + \hat{H}_{Int} \quad , \quad (A.14)$$

o que nos permite buscar uma solução para a equação de Schrödinger, tal que

$$\Psi = \Psi_{Tr} \Psi_{Int} \quad (A.15)$$

$$E = E_{Tr} + E_{Int}$$

Assim,

$$\hat{H}\Psi = (\hat{H}_{Tr} + \hat{H}_{Int})(\Psi_{Tr}\Psi_{Int}) \quad (A.16)$$

$$= \Psi_{Int} \hat{H}_{Tr} \Psi_{Tr} + \Psi_{Tr} \hat{H}_{Int} \Psi_{Int} = E\Psi$$

Dividindo (A.16) por ψ obtemos:

$$\frac{1}{\psi_{Tr}} \hat{H}_{Tr} \psi_{Tr} + \frac{1}{\psi_{Int}} \hat{H}_{Int} \psi_{Int} = E_{Tr} + E_{Int} \quad (A.17)$$

$$\hat{H}_{Tr} \psi_{Tr} = E_{Tr} \psi_{Tr} \quad (A.18a)$$

$$\hat{H}_{Int} \psi_{Int} = E_{Int} \psi_{Int} \quad (A.18b)$$

Assim, separamos o movimento de translação dos núcleos do movimento interno. Explicitamente a equação (A.18b) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_{A,CM}|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_{B,CM}|} + \right. \\ & + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}|} + \frac{\hbar^2}{2(M_A + M_B)} \sum_{i,j}^N \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j - \\ & \left. - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right) \nabla^2 \right] \psi_{Int} = E_{Int} \psi_{Int} \quad (A.19) \end{aligned}$$

Sabendo que $1/(2(M_A + M_B)) \approx 10^{-4}$ para o H_2 e que torna-se ainda menor para moléculas diatômicas mais pesadas, o termo $-\hbar^2 / (2(M_A + M_B))$ será desprezado do hamiltoniano interno. Relativamente a esse ponto, estudos de Bishop e Cheung [98,99]

sobre cálculos não adiabáticos de energia para LiH e BeH^+ mostraram que a contribuição desse termo é de cerca de 0,016% ao longo de toda a curva de potencial para essas moléculas.

APÊNDICE BPROCEDIMENTO UTILIZADO PARA GERAR AS CONFIGURAÇÕES
N-ESIMAMENTE EXCITADAS

A função de onda CI é construída como uma combinação linear de funções de configurações, as quais são obtidas como combinações lineares de determinantes de Slater. Em nosso procedimento descrevemos as possíveis funções de N-elétrons (determinantes de Slater) especificando como elas diferem da função de onda Hartree-Fock (ϕ_0), a qual, no caso de uma molécula com configuração de camada fechada, é representada por um único determinante de Slater, que chamaremos de D_0 .

Determinantes que diferem de D_0 por n spin orbitais são chamados determinantes n-esimamente excitados. Assim, os determinantes que diferem de D_0 pela substituição do spin orbital χ_a pelo spin orbital χ_r (D_a^r), são determinantes unicamente excitados. No jargão da química quântica dizemos que geramos uma excitação simples. As excitações duplas são geradas quando substituímos dois spin orbitais a e b pelos spin orbitais r e s (D_{ab}^{rs}); as excitações triplas, quando substituímos três spin orbitais a, b e c pelos spin orbitais r, s e t, etc.. A expansão CI completa pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 \Psi_K = & C_0 D_0 + \sum_{a,r} C_a^r D_a^r + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} C_{ab}^{rs} D_{ab}^{rs} \\
 & + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} C_{abc}^{rst} D_{abc}^{rst} + \sum_{\substack{a < b < c < d \\ r < s < t < u}} C_{abcd}^{rstu} D_{abcd}^{rstu} + \dots
 \end{aligned}
 \tag{B.1}$$

As restrições $a < b, r < s$, etc, asseguram que um dado determinante excitado é incluído uma única vez. O primeiro termo em (B.1) é o determinante Hartree-Fock para uma molécula de configuração de camada fechada, o qual chamaremos de configuração de referência. Os termos seguintes são respectivamente constituídos por determinantes construídos a partir de excitações simples, duplas, triplas, quádruplas, etc., em relação ao determinante de referência.

Em nosso procedimento, escolhido o conjunto de spin orbitais, fazemos primeiro todas as excitações simples e duplas em relação ao determinante de referência. As excitações triplas e quádruplas são obtidas fazendo novas excitações simples e duplas a partir de novos determinantes escolhidos como referência, os quais pertencem ao conjunto das primeiras excitações simples e duplas. As excitações triplas quádruplas são, portanto, geradas indiretamente do determinante D_0 . Como exemplo, tomemos um caso simples para a molécula-íon CH^+ . A configuração de referência é dada pelo determinante

$$D_0 = |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2| = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 2\sigma\alpha 2\sigma\beta 3\sigma\alpha 3\sigma\beta| \quad (\text{B.2})$$

Se temos um conjunto de orbitais moleculares constituído por 8 funções do tipo σ podemos ter, por exemplo, entre outras, as seguintes excitações simples e duplas geradas a partir da configuração de referência D_0 ;

$$D_1 = D_a^r = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 2\sigma\alpha 2\sigma\beta 3\sigma\alpha 4\sigma\beta| \quad (\text{excitação simples})$$

$$D_2 = D_{ab}^{rs} = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 2\sigma\alpha 2\sigma\beta 5\sigma\alpha 8\sigma\beta| \quad (\text{excitação dupla}) \quad (\text{B.3})$$

$$D_3 = D_{ab}^{rs} = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 2\sigma\alpha 2\sigma\beta 4\sigma\alpha 4\sigma\beta| \quad (\text{excitação dupla})$$

Excitações triplas e quádruplas em relação ao determinante D_0 são geradas em nosso procedimento tomando, por exemplo, a configuração D_3 também como referência, e a partir dela fazendo excitações simples e duplas. Assim temos:

$$D_4 = D_{abc}^{rst} = |1\sigma^2 2\sigma 5\sigma 4\sigma^2| \quad \begin{array}{l} \text{excitação simples em relação} \\ \text{a } D_3 \text{ e} \\ \text{tripla em relação a } D_0 \end{array}$$

$$D = D_{abcd}^{rstu} = |1\sigma^2 6\sigma^2 4\sigma^2| \quad \begin{array}{l} \text{excitação dupla em relação} \\ \text{a } D_3 \text{ e} \\ \text{quádrupla em relação a } D_0 \end{array}$$

(B.4)

APÊNDICE C

EXEMPLOS DE CONSTRUÇÃO DE FUNÇÕES DE CONFIGURAÇÕES ADAPTADAS À SIMETRIA MOLECULAR E DE SPIN

Neste apêndice, exemplificaremos a construção de funções de configurações usando as condições de simetria discutidas na parte B do ítem III no capítulo intitulado fundamentos teóricos. Consideraremos o estado fundamental, $X^1\Sigma^+$, da molécula-íon CH^+ para construir as funções de configurações, as quais devem ser autofunções dos operadores $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$, $\hat{S}_z$ e $\hat{R}$.

Como o estado molecular em questão tem simetria Σ , então Λ deve ser igual a zero na equação de autovalores

$$\hat{L}_z \phi = \Lambda \phi \quad (\text{C.1})$$

Como também o estado molecular tem multiplicidade singlete ($2S+1=1$), S e M_S devem ser iguais a zero nas equações de autovalores

$$\hat{S}^2 \phi = S(S + 1) \phi \quad (\text{C.2})$$

$$\hat{S}_z \phi = M_S \phi \quad (\text{C.3})$$

Por último, a aplicação do operador $\hat{R}=1/2 [\hat{E}+\hat{\sigma}_V]$ nos fornece uma função de onda para o estado " + " da molécula.

Para que as funções de configurações sejam autofunções dos operadores $\hat{S}_z$ e $\hat{L}_z$, só precisamos construir os determinantes de Slater de forma que o número de elétrons com spin α e β sejam iguais, e que a soma dos valores dos λ correspondentes aos orbitais moleculares contidos no determinante seja zero.

Primeiro, verificamos que a função de onda , satisfaz às condições acima.

$$D_0 = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 2\sigma\alpha 2\sigma\beta 3\sigma\alpha 3\sigma\beta| \quad (C.4)$$

Como $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 = 0$, pois os λ_i para os orbitais sigma são iguais a zero, D_0 é obviamente, uma autofunção de $\hat{L}_z$. Visto que $n_\alpha = n_\beta$, segue que $M_S = 1/2(n_\alpha - n_\beta) = 0$, e D_0 também é autofunção de $\hat{S}_z$. Para verificarmos se D_0 é autofunção de $\hat{S}^2$ aplicamos o seguinte operador [35]:

$$\hat{S}^2 D_0 = \left\{ \sum_P P_{\alpha\beta} + \frac{1}{4} [(n_\alpha - n_\beta)^2 + 2n_\alpha + 2n_\beta] \right\} D_0 \quad (C.5)$$

onde, $P_{\alpha\beta}$ é um operador que troca as funções α e β no determinante original; n_α e n_β são respectivamente o número de funções com spin α e β . Assim,

$$\hat{S}^2 D_0 = |1\sigma\beta 1\sigma\alpha 2\sigma\alpha 2\sigma\beta 3\sigma\alpha 3\sigma\beta| + |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 2\sigma\beta 2\sigma\alpha 3\sigma\alpha 3\sigma\beta|$$

$$+ |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 2\sigma\alpha 2\sigma\beta 3\sigma\beta 3\sigma\alpha| + \frac{1}{4}[(3-3)^2 + 6 + 6]D_0$$

$$\hat{S}^2 D_0 = -3D_0 + 3D_0 + \hat{S}^2 D_0 = 0 D_0 \quad (C.6)$$

mostrando, desta forma, que D_0 é autofunção de $\hat{S}^2$ com autovalor $S(S+1)$ igual a zero.

Aplicando, finalmente, o operador $\hat{R}$ a D_0 obtemos:

$$\hat{R}D_0 = \frac{1}{2}[\hat{E} + \hat{\sigma}_V] D_0 = \frac{1}{2} D_0 + \frac{1}{2} D_0 = D_0 \quad (C.7)$$

$\hat{E}$ é um operador identidade. O operador $\hat{\sigma}_V$ tem o efeito de converter um orbital com $\lambda > 0$ em sua parte degenerada com $\lambda < 0$.

Na Figura 2 da parte B do item III no capítulo intitulado fundamentos teóricos, mostramos que o número de funções linearmente independentes que podem ser construídas para o caso onde temos uma configuração com nenhum elétron desemparelhado e com $S=0$, é igual a um.

Vamos agora supor que o elétron do orbital $3\sigma\alpha$ e o elétron do orbital $3\sigma\beta$ são excitados para os orbitais $1\pi\alpha$ e $1\pi\beta$. Os possíveis determinantes que podem surgir nesta situação, e que sejam autofunções de $\hat{S}_z$ e $\hat{L}_z$, são:

$$D_1 = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 2\sigma\alpha 2\sigma\beta 1\pi_+\alpha 1\pi_-\beta|$$

(C.8)

$$D_2 = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 2\sigma\alpha 2\sigma\beta 1\pi_-\alpha 1\pi_+\beta|$$

Quando aplicarmos $\hat{S}^2$ a D_1 e a D_2 verificaremos que ambos não são autofunções de $\hat{S}^2$, assim temos;

$$\hat{S}^2 D_1 = -D_2 + D_1$$

(C.9)

$$\hat{S}^2 D_2 = -D_1 + D_2$$

Precisamos, portanto, usando um operador de projeção apropriado construir uma autofunção de $\hat{S}^2$ com $S=0$. Neste caso, tal operador é dado por [35] :

$$\hat{O}_0 = -\frac{1}{2} \hat{S}^2 + 1$$

(C.10)

Aplicando o operador de projeção em D_1 e em D_2 obtemos;

$$\hat{O}_0 D_1 = -\frac{1}{2} \hat{S}^2 D_1 + D_1 = -\frac{1}{2} (-D_2 + D_1) + D_1 = \frac{1}{2} (D_1 + D_2) = F_1$$

(C.11)

$$\hat{O}_0 D_2 = -\frac{1}{2} \hat{S}^2 D_2 + D_2 = -\frac{1}{2} (-D_1 + D_2) + D_2 = \frac{1}{2} (D_1 + D_2) = F_1$$

Como as funções são idênticas, uma é automaticamente desprezada. A função F_1 é invariante à aplicação do operador $\hat{R}$.

$$\hat{R}F_1 = \frac{1}{2} [\hat{E} + \hat{\sigma}_v] F_1 = \frac{1}{2} F_1 + \frac{1}{2} \hat{\sigma}_v F_1$$

$$\hat{\sigma}_v F_1 = \hat{\sigma}_v \left[\frac{1}{2} (D_1 + D_2) \right]$$

$$\hat{\sigma}_v D_1 = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 2\sigma\alpha 2\sigma\beta 1\pi_{-}\alpha 1\pi_{+}\beta| = D_2$$

(C.12)

$$\hat{\sigma}_v D_2 = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 2\sigma\alpha 2\sigma\beta 1\pi_{+}\alpha 1\pi_{-}\beta| = D_1$$

$$\hat{\sigma}_v F_1 = \frac{1}{2} (D_1 + D_2) = F_1$$

$$\hat{R}F_1 = \frac{1}{2} F_1 + \frac{1}{2} F_1 \rightarrow \hat{R}F_1 = F_1$$

Obtivemos, assim, uma única função linearmente independente, constituída por dois determinantes de Slater. Se olharmos novamente a Figura 2, na parte B do ítem III do capítulo intitulado fundamentos teóricos, para o caso onde temos 2 elétrons desemparelhados, deveremos encontrar justamente uma única função de configuração.

No caso de termos configurações com quatro elétrons desemparelhados o procedimento é o mesmo. O operador para este caso é dado por:

$$\hat{O}_0 = \frac{1}{12} (\hat{S}^2 - 2) (\hat{S}^2 - 6) \quad (C.13)$$

Por exemplo, a configuração representada pelo determinante

$$D_3 = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 2\sigma\alpha 2\sigma\beta 4\sigma\alpha 5\sigma\beta| \quad (C.14)$$

não é autofunção de $\hat{S}^2$, embora o seja de $\hat{L}_z$ e $\hat{S}_z$. O operador de projeção aplicado a este determinante dará

$$\hat{O}_0 D_3 = \frac{1}{6}(2D_3 + D_4 - D_5 - D_6 + D_7 + 2D_8) \quad (C.15)$$

onde,

$$D_4 = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 3\sigma\alpha 2\sigma\beta 4\sigma\alpha 5\sigma\beta|$$

$$D_5 = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 4\sigma\alpha 3\sigma\beta 5\sigma\alpha 2\sigma\beta|$$

$$D_6 = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 3\sigma\alpha 4\sigma\beta 2\sigma\alpha 5\sigma\beta| \quad (C.16)$$

$$D_7 = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 2\sigma\alpha 3\sigma\beta 5\sigma\alpha 4\sigma\beta|$$

$$D_8 = |1\sigma\alpha 1\sigma\beta 3\sigma\alpha 2\sigma\beta 5\sigma\alpha 4\sigma\beta|$$

Aplicando $\hat{O}_0$ a todos estes determinantes obteremos somente três autofunções de $\hat{S}^2$.

$$F_1 = \frac{1}{6} [D_3 + 2D_4 + D_5 + D_6 + 2D_7 + D_8] \quad (C.17)$$

$$F_2 = \frac{1}{6} [-D_3 + D_4 + 2D_5 + 2D_6 + D_7 - D_8]$$

$$F_3 = \frac{1}{6} [2D_3 + D_4 - D_5 - D_6 + D_7 + 2D_8] \quad (C.18)$$

Como por este procedimento as funções obtidas não são linearmente independentes, o próximo passo é obter essa independência linear. Para tal, basta conservar uma delas e subtrair as duas restantes. Assim, teremos duas funções linearmente independentes, que é o resultado esperado na Figura 2 da parte B do item III no capítulo intitulado fundamentos teóricos para o caso onde temos quatro orbitais unicamente ocupados.

$$F_1 = \frac{1}{6} [D_3 + 2D_4 + D_5 + D_6 + 2D_7 + D_8] \quad (C.19)$$

$$F_2 = \frac{1}{2} [D_3 - D_5 - D_6 + D_8]$$

O operador $\hat{R}$ para este caso também não muda as funções.

APÊNDICE D

ESCOLHA DA ORIGEM DE COORDENADAS NO CÁLCULO DA FUNÇÃO
MOMENTO DE DIPOLO

Neste apêndice, pretendemos mostrar que o momento de dipolo de moléculas ionizadas depende da origem do sistema de coordenadas como discutido por Cade [77].

Dada a função de onda exata para uma molécula diatômica,

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (D.1)$$

onde,

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad \text{e} \quad \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (D.2)$$

e escolhendo uma origem arbitrária, o momento dipolar para esta molécula é então dado, em unidades atômicas, como:

$$\vec{\mu} = -\langle \psi | \vec{r} | \psi \rangle + \sum_A Z_A \vec{R}_A \quad (D.3)$$

onde, Z_A e $\vec{R}_A$ são respectivamente a carga e posição do núcleo A, e $\vec{r}$ representa, coletivamente, os vetores posições dos

elétrons.

Fazendo um deslocamento constante $\vec{\Delta}$ na origem do sistema de coordenadas, o momento dipolar torna-se então:

$$\vec{\mu}' = -\langle \Psi | \vec{r} + \vec{\Delta} | \Psi \rangle + \sum_A Z_A (\vec{R}_A + \vec{\Delta}) \quad (D.4)$$

$$= -\langle \Psi | \vec{r} | \Psi \rangle - N\vec{\Delta} \langle \Psi | \Psi \rangle + \sum_A Z_A \vec{R}_A + \vec{\Delta} \sum_A Z_A$$

$$\vec{\mu}' = \vec{\mu} + \vec{\Delta} \left(\sum_A Z_A - N \right) \quad (D.5)$$

onde, N é o número de elétrons. Assim, o momento de dipolo é independente da escolha da origem do sistema de coordenadas somente quando $\sum_A Z_A = N$, que é justamente o caso de sistemas neutros. A demonstração acima é basicamente aquela dada por Jørgensen e Oddershede [99].

A relação entre o momento de dipolo calculado com respeito ao centro de massa (CM) e o momento de dipolo calculado em relação ao centro geométrico (CG) é dada por [77]

$$\mu_{CM} = \mu_{CG} - \frac{1}{2} R [(M_A - M_B) / (M_A + M_B)] \quad (D.6)$$

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

1. I. Shavitt, em "Methods of Electronic Structure Theory", editor, H.F. Schaefer III, pag. 189, Plenum Press, Nova York, 1977.
2. P. S. Bagus, B. Liu, A. D. McLean e M. Yoshimine, em "Energy, Structure, and Reactivity", editores, D. W. Smith e W. B. McRae, pag.130, Wiley, Nova York, 1973.
3. A. Szabo e N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", pag.231, McMillan Pub. Co., Nova York, 1982.
4. B. Roos, em "Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics", editores, G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe e A. Veillard, pag.251, D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, 1975.
5. P. O. Löwdin, Adv. Chem. Phys., 2, 207(1959).
6. S. Green, Ann. Rev. Phys. Chem., 32,103(1981).
7. G. Winnewisser, Topics in Current Chem., 99, 39(1981).
8. E. Herbst, J. G. Schubert e P. R. Certain, Astrophys. J., 213, 696(1977).
9. G. F. Mitchell, J. L. Ginsburg e P. J. Kuntz, Astrophys. J., 212, 71(1977).
10. K. Kirby, W. G. Roberge, R. P. Saxon e B. Liu, Astrophys.

- J., 239, 855(1980).
11. A. Dalgarno, em "Atomic Processes and Applications", editores, P. G. Burke e B. L. Moiseiwitsch, pag.111, North Holland Pub. Co., Nova York, 1976.
 12. A. Dalgarno e J. H. Black, Rep. Prog. Phys., 39, 573(1976).
 13. J. H. Black, A. Dalgarno e M. Oppenheimer, Astrophys. J., 199, 633(1975).
 14. M. Oppenheimer, Astrophys. J., 196, 251(1975).
 15. J. Brzozowski, N. Elander, P. Erman e M. Lyyra, Astrophys. J., 193, 741(1974).
 16. J. H. Black e A. Dalgarno, Astrophys. Lettrs, 15, 79(1973).
 17. Wm. H. Smith, H. S. Liszt e B. L. Lutz, Astrophys. J., 183, 69(1973).
 18. P. M. Solomon e W. Klemperer, Astrophys. J., 178, 389(1972).
 19. P. G. Wilkinson, Astrophys. J., 138, 778(1963).
 20. H. Helm, P. C. Cosby, M. M. Graff e J. T. Moseley, Phys. Rev. A, 25, 304(1982).
 21. A. Carrington e D. A. Ramsay, Phys. Scripta, 25, 272(1982).
 22. A. D. McLean e M. Yoshimine, J. Chem. Phys., 45, 3676(1966).
 23. F. R. Ornellas, manuscrito em preparação.
 24. M. Krauss, J. Chem. Phys., 28, 1021(1958).
 25. P. E. Cade e W. Huo, J. Chem. Phys., 47, 614(1967); At. Data Nucl. Data Tables, 12, 415(1973).
 26. F. Jenc^v, Collection Czech. Chem. Commun., 28, 2064(1963).

27. P. L. Moore, Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade do Texas, E. U. A., 1964.
28. P. L. Moore, J. C. Browne e F. A. Matsen, J. Chem. Phys., 44, 903(1965).
29. S. Green, P. S. Bagus, B. Liu, A. D. McLean e M. Yoshimine, Phys. Rev. A, 5, 1614(1972).
30. K. E. Banyard e G. K. Taylor, J. Phys. B, 8, L137(1975).
31. R. P. Saxon, K. Kirby e B. Liu, J. Chem. Phys., 73, 1873(1980).
32. M. Larsson e P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys., 76, 175(1983).
33. W. Kolos, Adv. Quantum Chem., 5, 99(1970).
34. B. T. Sutcliffe, em "Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics", editores, G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe e A. Veillard, pag. 2, D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, 1975.
35. F. L. Pilar, "Elementar Quantum Chemistry", McGraw Hill, Nova York, 1968.
36. I. R. Levine, "Quantum Chemistry", 2a.edição, Allyn and Bacon, Boston, 1974.
37. C. Eckart, Phys. Rev., 36, 878(1930).
38. G. Arfken, "Mathematical Methods for Physicists", pag. 159, Academic Press, Nova York, 1970.
39. J. K. L. MacDonald, Phys. Rev., 43, 830(1933).
40. R. H. Young, Int. J. Quantum Chem., 6, 596(1972).

41. J. C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", vol. 1 e 2, McGraw Hill, Nova York, 1963.
42. J. C. Slater, "Quantum Theory of Matter", 2a. edição, pag. 430, McGraw Hill, Nova York, 1968.
43. F. L. Pilar, J. Chem. Educ., 58, 758(1981).
44. R. Pauncz, "Spin Eigenfunctions", Plenum Press, Nova York, 1979.
45. P. O. Löwdin, Phys. Rev., 97, 1474(1955).
46. F. R. Ornellas, Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade de Indiana, E. U. A., 1980.
47. M. Karplus e R. N. Porter, "Atoms and Molecules", pag. 342, W. A. Benjamin Inc., Menlo Park, California, 1970.
48. E. R. Davidson, "Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry", Academic Press, Nova York, 1976.
49. W. A. Bingel e W. Kutzelnigg, Adv. Quantum Chem., 5, 201(1970).
50. E. R. Davidson, Adv. Quantum Chem., 6, 235(1972).
51. K. Ruedenberg e R. D. Posusta, Adv. Quantum Chem., 6, 267(1972).
52. F. R. Ornellas, Nota Técnica, IEAv-NT-017/1981.
53. L. Pauling e E. B. Wilson, "Introduction to Quantum Mechanics", pag.259, McGraw Hill, Nova York, 1935.
54. W. C. Stwalley e W. T. Zemke, PROGRAMA INTENSITY-1981, Departamento de Química, Universidade de Iowa, E. U. A..

55. G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure, vol.I, Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold, Nova York, 1950.
56. G. B. Barrow, "Introduction to Molecular Spectroscopy", McGraw Hill, Nova York, 1962.
57. K. K. Docken e J. Hinze, J. Chem. Phys., 57, 4936(1972).
58. G. C. Lie, J. Hinze e B. Liu, J. Chem. Phys., 59, 1887(1973).
59. E. S. Sachs e J. Hinze, J. Chem. Phys., 62, 3377(1975).
60. W. T. Zemke e W. C. Stwalley, J. Chem. Phys., 73, 5584(1980).
61. W. L. Wiese, M. W. Smith e B. M. Glennon, "Atomic Transition Probabilities, vol. I, Hydrogen Through Neon", Natl. Bur. Stand., Washington, 1966.
62. G. C. Lie, J. Chem. Phys., 60, 2991(1974).
63. P. W. Nicholls, em "Physical Chemistry, An Advanced Treatise", vol. IV, editor, D. Henderson, Cap. 6, Academic Press, Nova York, 1970.
64. J. B. Tatum, Astrophys. J. Suppl. Ser., 14, 21(1967).
65. A. C. Wahl e G. Das, em "Methods of Electronic Structure Theory", editor, H. F. Schaefer III, pag.51, Plenum Press, Nova York, 1977.
66. K. K. Docken e J. Hinze, J. Chem. Phys., 57, 4928(1972).
67. E. S. Sachs, J. Hinze e N. H. Sabelli, J. Chem. Phys., 62,

3367(1975).

68. E. R. Davidson, em "The World of Quantum Chemistry", editores, R. Daudel e B. Pullman, pag. 17, D. Reidel Pub. Co. Dodrecht, 1974.
69. C. F. Bender e E. R. Davidson, J. Phys. Chem., 70, 2675(1966).
70. C. F. Bender e E. R. Davidson, J. Chem. Phys., 49, 4222(1968).
71. C. F. Bender e E. R. Davidson, Phys. Rev., 183, 23(1969).
72. F. R. Ornellas, J. Phys. B, 15, 1977(1982).
73. H. F. Schaefer III, "The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1972.
74. B. Liu, J. Chem. Phys., 58, 1925(1973).
75. G. C. Lie, J. Hinze e B. Liu, J. Chem. Phys., 59, 1872(1973).
76. C. E. Moore, "Atomic Energy Levels", NSRDS-NBS 35, vol.1, Washington, 1971.
77. P. E. Cade, J. Chem. Phys., 47, 2390(1967).
78. M. Yoshimine, A. D. McLean e B. Liu, J. Chem. Phys., 58, 4412(1973).
79. H. Partridge e S. R. Langhoff, J. Chem. Phys., 74, 2361(1981).
80. H. Partridge, S. R. Langhoff, W. C. Stwalley e W. T. Zemke,

- J. Chem. Phys., 75, 2299(1981).
81. F. R. Ornellas, J. Chem. Phys., 82, 379(1985).
82. S. R. Langhoff, E. F. Van Dishoeck, R. Wetmore e A. Dalgarno, J. Chem. Phys., 77, 1379(1982).
83. M. Jaszuński, B. O. Roos e P. O. Widmark, J. Chem. Phys., 75, 308(1981).
84. N. Elander, J. Oddershede e N. F. Beebe, Astrophys. J., 216, 165(1977).
85. I. Botterud, A. Lofthus e L. Veseth, Phys. Scripta, 8, 218(1973).
86. A. E. Douglas e J. R. Morton, Astrophys. J., 131, 1(1960).
87. A. Antić-Jovanović, V. Bojović, D. S. Pešić^V e S. Weniger, J. Mol. Spectrosc., 75, 197(1979).
88. M. Gérard, T. R. Govers e R. Marx, Chem. Phys., 30, 75(1978).
89. H. Cisak e M. Rytel, Acta Phys. Polonica A, 39, 627(1971).
90. F. R. Ornellas, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 92, 337(1983).
91. A. O'Keefe, Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade da California, E. U. A., 1981.
92. B. H. Mahan e A. O'Keefe, Chem. Phys., 69, 35(1982).
93. A. E. Douglas e G. Herzberg, Can. J. Res. 20, 71(1942).
94. F. R. Ornellas, W. C. Stwalley e W. T. Zemke, J. Chem. Phys., 79, 5311(1983).
95. E. U. Condon e G. H. Shortley, "The Theory of Atomic

Spectra", Cambridge, University Press, 1935.

96. S. Green, S. Hornstein e C. F. Bender, *Astrophys. J.*, 179, 671(1973).
97. D. M. Bishop e L. M. Cheung, *J. Chem. Phys.*, 78, 1396(1983).
98. D. M. Bishop e L. M. Cheung, *J. Chem. Phys.*, 80, 4341(1984).
99. P. Jørgensen e J. Oddershede, " Problems in Quantum Chemistry", Addison-Wesley, Nova York, 1983.