

## Química Quântica não Convencional para Lidar com o Problema Isotópico: De Isotopólogos à Antimatéria

*Unconventional Quantum Chemistry for Handling the Isotopic problem: from Isotopologues to Antimatter*

José Rachid Mohallem<sup>a,\*</sup> 

Recent studies of nuclear mass effects on the electronic structures of isotopologues and exotic molecular complexes with antimatter particles, implemented through a simple modification of traditional quantum chemical methods, are reviewed. Calculations of isotopic shifts and isotopic dipole moments are reported, as well as a recent proposal of a computational probe for molecular environments and some studies including couplings of molecules with antimatter particles, the positron, and the muon.

**Keywords:** Nuclear mass effects; isotopic shift; isotopic dipole moments; isotopic probe; positron; muon.

### 1. Introdução

A Química passou a ter suas bases teóricas estabelecidas sobre princípios fundamentais com o surgimento da Mecânica Quântica em 1925. No ano seguinte, quando Schrödinger apresentou sua famosa equação, Heitler e London racionalizaram a ligação química entre dois átomos de hidrogênio, comprovando a estabilidade da molécula de H<sub>2</sub>. Em conjunto com a teoria de valência de Lewis (1916), Pauling e Slater aplicaram a nova teoria a sistemas multieletônicos, estabelecendo assim as bases do que veio a ser conhecido como Química Quântica. Com o advento de modernos computadores, essa teoria, nas décadas seguintes, permitiu a investigação de moléculas maiores e das próprias reações químicas.<sup>1,2</sup>

Seja sob sua denominação original, Química Quântica, seja como Química Teórica e Computacional, sendo esta última mais apropriada ao seu uso moderno, ela se destaca como uma área de pesquisa de grande atividade no Brasil. No advento do centenário do nascimento da Mecânica Quântica, é um prazer contribuir para a edição comemorativa da Revista Virtual de Química, com uma revisão de uma contribuição à Química Quântica fundamental desenvolvida principalmente em meu grupo de pesquisa. Partindo de um tratamento dos efeitos isotópicos na estrutura eletrônica das moléculas, uma sonda computacional para ambientes moleculares pode ser concebida, bem como tornou-se possível abordar sistemas moleculares exóticos incluindo partículas de antimateria, como o pósitron e o mûon.

A Química Quântica convencional é desenvolvida no âmbito da chamada aproximação Born-Oppenheimer (BO).<sup>3</sup> Isso significa que os cálculos eletrônicos consideram os núcleos atômicos fixos em configurações atômicas fornecidas como dados de entrada; por exemplo, as configurações de equilíbrio que definem as distâncias e ângulos moleculares. Evidentemente, as diferenças isotópicas não podem ser consideradas nessa aproximação, na qual a energia cinética dos núcleos é desprezada, exceto num estágio posterior, o dos cálculos de espectros rovibracionais.<sup>1</sup> Os efeitos nas estruturas eletrônicas das moléculas, pequenos, mas não desprezíveis, são perdidos nessa abordagem.

Um método capaz de explicar esses efeitos, bem como de incluir partículas de antimateria não convencionais em cálculos de química quântica, foi desenvolvido em meu grupo e é revisado aqui. Para fins de generalização, em vista das enormes dificuldades das abordagens *all-body*, foi obrigatório manter um esquema BO, adotado na maioria dos algoritmos e pacotes computacionais, como Gaussian, Gamess, Dalton e DeMonk, com as alterações necessárias. Com exceção do Gaussian, de código fechado, as atualizações foram feitas por membros do meu grupo e colaboradores, enquanto para o OpenMolcas, elas foram feitas no exterior.

## 2. Fundamentação Teórica

A seguir, considere uma molécula diatômica AB (apenas por economia de notação). Para incluir a energia cinética dos núcleos neste esquema, um hamiltoniano efetivo foi desenvolvido, assumindo-se a conservação do momento linear em cada átomo.<sup>4</sup> Essa abordagem resulta em um hamiltoniano eletrônico efetivo dado por,

$$H = -\sum_A \left( \sum_i \hat{P}_A \frac{\nabla_i^2}{2M_A} \hat{P}_A \right) + H_{BO} \quad (1)$$

onde A representa um átomo de massa nuclear  $M_A$ , o índice  $i$  corre sobre o número de elétrons,  $\hat{P}_A$  projeta a função de onda molecular sobre o espaço da função de onda de cada átomo A e  $H_{BO}$  representa o hamiltoniano BO convencional. Uma pista para o termo extra é que, para o átomo de hidrogênio, ele corresponde ao bem conhecido efeito de massa reduzida.

Note que o operador extra, que vem da energia cinética nuclear, é aqui escrito em termos de um operador eletrônico,  $\nabla_i^2$ , que pode se fundir com a energia cinética eletrônica contida em  $H_{BO}$ , para que a forma BO do hamiltoniano eletrônico seja mantida. Essa característica é fundamental para atualizar os pacotes comuns de química quântica com mudanças simples. Por outro lado, o hamiltoniano contém a assinatura das massas nucleares,  $M_A$ , que se torna um item de entrada para os cálculos. Sendo  $H$  um operador puramente eletrônico, a abordagem se mantém como “adiabática”, o que significa que não há mistura de graus de liberdade nuclear e eletrônico, tendo o sentido de que os elétrons rápidos seguem adiabaticamente os núcleos lentos, sem, contudo, negligenciar a energia cinética nuclear. Essa abordagem é aconselhável, pois mantém o conceito fundamental de Superfície de Energia Potencial, o que significa sustentar o próprio conceito de Estrutura Molecular, permitindo, ao mesmo tempo, superar a drástica aproximação BO. Consequentemente, não apenas a energia, mas também a própria função de onda eletrônica tornam-se sensíveis a efeitos isotópicos, permitindo estudá-los nas propriedades moleculares. Mais detalhes computacionais podem ser encontrados em outra fonte.<sup>5</sup> Este hamiltoniano foi chamado de FNMC (*finite nuclear mass correction*), uma vez que leva em conta os efeitos de massa nuclear finita.

## 3. Quebra de Simetria Isotópica

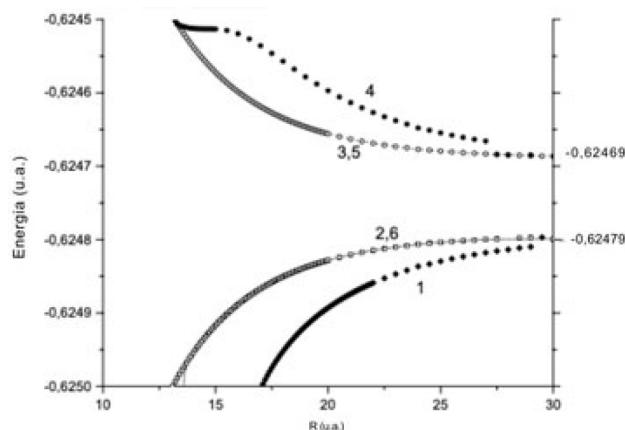
As primeiras aplicações não metodológicas surgiram, relatando a quebra de simetria eletrônica (isto é, não vibracional) em  $\text{HD}^+$ , HD e HDO (D: deuterio),<sup>6,7</sup> detectável com espectroscopia a laser de alta resolução.<sup>8</sup> Um diagrama de correlação UA-SA (átomos unidos - átomos separados), um tanto curioso, dos orbitais moleculares de  $\text{HD}^+$  foi

obtido, mostrando um comportamento “heteroisotópico” e um consequente deslocamento isotópico. O deslocamento isotópico dos estados singletos de HD convergindo para o limiar  $n=2$  foi calculado e é mostrado na Figura 1. Note que no caso de  $\text{H}_2$ , os estados da molécula que geram dois átomos H no nível  $n=2$  devem convergir para o mesmo valor a grandes distâncias. Como as energias dos estados de H e D são ligeiramente diferentes, surge então o dito deslocamento isotópico.

A consequente mudança no momento dipolar do isotópologo HDO da molécula de água foi então prevista, embora apenas na configuração de equilíbrio molecular naquele momento.<sup>9</sup>

Foram também realizados estudos dos efeitos da massa nuclear finita em pequenos aglomerados de moléculas de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e variantes isotópicas, incluindo a avaliação de coeficientes viriais.<sup>10</sup>

A generalidade do hamiltoniano (1) admite aplicações a moléculas de qualquer tamanho compatível com a capacidade de pacotes químicos quânticos comuns baseados em BO, como mostrado nas próximas seções. Por outro lado, outras abordagens, mesmo aquelas baseadas em uma separação adiabática semelhante à usada aqui,<sup>11</sup> limitam-se a moléculas diatômicas de um ou dois elétrons.



**Figura 1.** Diagrama de correlação e de deslocamento isotópico dos estados singletos de HD, convergindo para o limiar  $n = 2$ . R é a distância internuclear

## 4. Momentos de Dipolo Isotópicos Acurados

Os efeitos espectroscópicos dos momentos dipolares isotópicos em astrofísica e astroquímica, apesar de bastante pequenos, começaram a ser especulados<sup>12</sup> de modo que sua avaliação, prévia à possibilidade de sua observação na matéria interestelar, parece aconselhável.

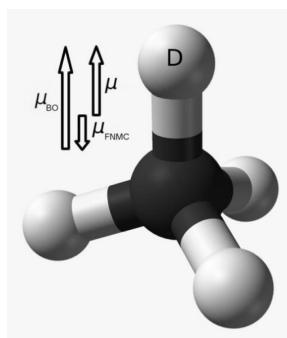
Momentos de dipolo isotópicos têm duas fontes distintas. A maior contribuição vem da quebra de simetria isotópica em vibrações e pode ser considerada mesmo em cálculos BO, após a obtenção das superfícies de energia potencial eletrônica. Ela equivale a cerca de  $10^{-2}$  debye para moléculas pequenas (para comparação, o momento de dipolo de  $\text{H}_2\text{O}$

em fase gasosa é de 1,85 debye). A contribuição eletrônica, por outro lado, vem da quebra de simetria eletrônica devido a massas nucleares finitas e representa uma correção de uma ordem de magnitude menor. No entanto, sua avaliação é fundamental para atingir a precisão experimental, como será mostrado aqui.

Para esclarecer a ideia, considere a molécula HD. Não há quebra de simetria configuracional durante as vibrações, de modo que seu momento dipolar tem apenas caráter eletrônico. Esse pode ser racionalizado observando que a massa do núcleo de deutério é duas vezes maior que o núcleo de hidrogênio, de modo que o raio de Bohr do deutério é menor que o do hidrogênio. A função de onda eletrônica se desloca em direção a D, de modo que surge um pequeno, mas mensurável, momento dipolar de  $8,5 \times 10^{-4}$  debye.<sup>13</sup>

Com o objetivo de avaliar momentos dipolares isotópicos totais de moléculas maiores, o pacote Dalton<sup>14</sup> foi atualizado com o procedimento FNMC, equação (1). O Dalton permite o cálculo de médias vibracionais de energia de ponto zero das propriedades moleculares, de modo que as duas fontes de momentos dipolares isotópicos possam ser contabilizadas. O momento dipolar isotópico de um conjunto de cerca de 20 moléculas representativas foi calculado,<sup>15</sup> algumas delas também avaliadas por outros autores em nível BO.

A importância de incluir a contribuição eletrônica é ainda mais reforçada quando as duas contribuições são competitivas, ou seja, apontam em direções opostas. Como os cálculos BO não contemplam as correções isotópicas, seu erro é então maximizado. O caso do metano mono-, bi- ou trideuterado, apresentado na Figura 2, é ilustrativo dessa característica. Nesse caso, os cálculos BO podem apresentar erros de cerca de 34%, como mostrado na Tabela 1, enquanto a abordagem FNMC concorda bem com os experimentos.



**Figura 2.** Ilustração do momento dipolar isotópico de  $\text{CH}_3\text{D}$ . O vetor  $\mu$  é o momento de dipolo total, resultante de contribuições vibracional e eletrônica competitivas, respectivamente  $\mu_{\text{BO}}$  e  $\mu_{\text{FNMC}}$

**Tabela 1.** Momentos dipolares isotópicos de metano em debye ( $\times 10^2$ ). a: Da referência 16. b: Da referência 17

Isotopólogo	$\text{CH}_3\text{D}$	$\text{CH}_2\text{D}_2$	$\text{CHD}_3$
BO	0,75	0,86	0,75
FNMC	0,57	0,66	0,57
EXPERIMENTAL	0,557(10) <sup>a</sup>	0,640(33) <sup>b</sup>	0,569(14) <sup>a</sup>

## 5. A Sonda Isotópica

As aplicações anteriores sugeriram o projeto de um dispositivo computacional para sondar ambientes moleculares, em busca de campos elétricos e de possíveis sítios reativos. A ideia de aproximar um pequeno “dipolo rígido” de uma molécula em investigação tornou-se viável sob algumas condições. A sonda deveria ser pequena, para caber em espaços vazios dentro de uma molécula, por exemplo, e seu momento dipolar também deveria ser pequeno, mas apenas o suficiente para evitar grandes interferências no alvo molecular.

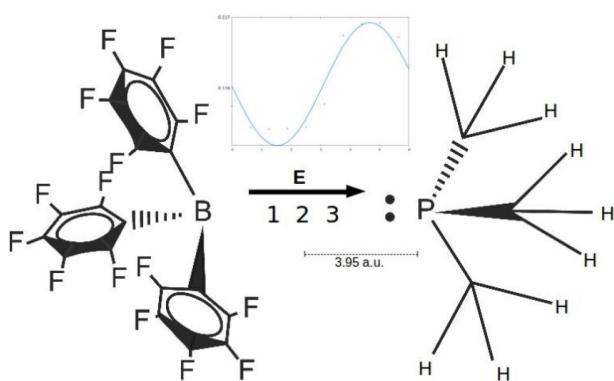
Nenhuma molécula polar satisfaz essas condições, mas dipolos isotópicos podem fazê-lo. O primeiro teste óbvio foi o de HD, que satisfaz a primeira exigência, mas seu momento dipolar, equivalente a 0,00085 debye, é muito pequeno para permitir cálculos confiáveis. Testes simples com potenciais moleculares clássicos recomendaram um momento dipolar dois graus de magnitude maior. Com o método descrito nas seções anteriores, isso não se mostrou um problema, pois massas nucleares fictícias podem ser usadas. Testes mostraram que, escolhendo as massas nucleares como  $M_1 = 50 \text{ m}_e$  e  $M_2 = 10.000 \text{ m}_e$  ( $m_e$  sendo a massa do elétron), obtém-se o valor apropriado de 0,086 debye. Finalmente, a sonda é tornada rígida, o que não permite o relaxamento da distância entre os dois “átomos” nos cálculos.<sup>18</sup>

Em aplicações, cálculos FNMC e BO são realizados para o sistema molécula-sonda, usando a mesma configuração, método e conjuntos de orbitais de base para as duas abordagens. Após subtrair a energia BO da energia FNMC, apenas os efeitos isotópicos sobrevivem; ou seja, a energia resultante é a soma de um termo da sonda sujeita ao campo elétrico molecular e de outro que reflete a polarização da molécula pelo dipolo da sonda. Esses termos são frequentemente propensos a serem separados, de modo que o campo elétrico molecular pode ser calculado e possíveis sítios de polarização identificados. Para isso, a sonda é permitida “transladar e girar” na vizinhança molecular.

Foram feitas aplicações para calcular o enorme campo elétrico dentro de um par de Lewis frustrado,<sup>18</sup> mostrado na Figura 3, e estudar a possibilidade de usar o campo elétrico para medir ligações sigma e pi em alguns sistemas de interesse.<sup>19</sup>

No primeiro caso, a magnitude do campo, embora enorme, não era compatível com o valor necessário para quebrar uma molécula de  $\text{H}_2$ , de modo que neste estudo foi possível escolher entre dois modelos competitivos para explicar a ativação das moléculas de  $\text{H}_2$  dentro do par de Lewis frustrado.<sup>20,21</sup>

Presentemente, uma colaboração foi acertada para estudar algumas propriedades ainda desconhecidas de complexos envolvendo DNA e nanoestruturas.



**Figura 3.** A sonda isotópica dentro de um par de Lewis frustrado. Os pontos 1, 2 e 3 mostram as posições onde a sonda foi colocada e deixada girar em torno de um eixo localizado em seu centro de massa e perpendicular ao plano da figura. O detalhe mostra um ajuste da energia de interação do momento dipolar com o campo elétrico do par em função do ângulo de giro, a partir do qual o campo elétrico foi avaliado.

## 6. Estudo de Complexos Moleculares Matéria-Antimatéria

Distante da possibilidade de aniquilação (pósitron, este estável no vácuo) ou do decaimento radiativo (múon), a interação de antipartículas com a matéria comum pode ser descrita pela mecânica quântica não relativística. No entanto, a consideração de partículas exóticas além de núcleos e elétrons complica bastante o problema de muitos corpos correspondentes. O uso do hamiltoniano (1) surge como uma solução em muitos casos, devido à sua capacidade de tratar explicitamente a massa das partículas.

## 7. Pósitrons

Um pósitron pode viver o suficiente, cerca de  $10^{-9}$  s, para interagir com átomos e moléculas antes da aniquilação, produzindo um rico filão de fenômenos em física e química.<sup>22</sup> Provavelmente, o processo mais interessante em gases é a formação de complexos com moléculas por meio de ressonâncias vibracionais de Feshbach.<sup>22</sup> Complexos de pósitrons são muito difíceis de serem tratados teoricamente, devido à presença de três tipos de partículas: núcleos pesados positivos, elétrons leves negativos e pósitrons leves positivos. De fato, devido à sua pequena massa, igual à de um elétron, mas à sua carga positiva, o pósitron é geralmente tratado separadamente das outras partículas comuns, em abordagens de muitos corpos complicadas e computacionalmente onerosas.

Uma abordagem alternativa emergiu, curiosamente, do estudo de átomos de dois elétrons, em que uma separação adiabática dos movimentos de elétrons e núcleos revelou uma estrutura vibracional dos estados eletrônicos duplamente excitados, resultante da troca de papéis entre elétrons e núcleo.<sup>23</sup> A interpretação física dessa inesperada separação adiabática é que cargas iguais conferem alguma

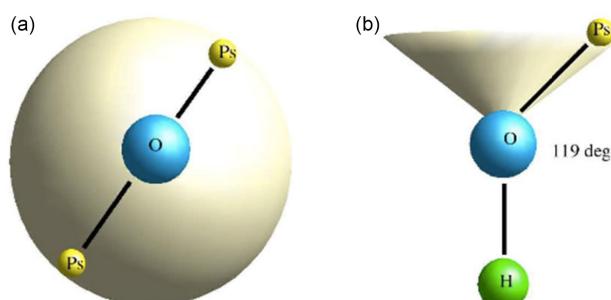
rigidez à distância eletrônica, independentemente da pequena massa do elétron. Assim, a separação adiabática aproximada considera a distância eletrônica como o parâmetro a ser fixado na função de onda do núcleo de He, por exemplo, de forma análoga o que é feita para  $H_2^+$  em cálculos convencionais. No entanto, a energia cinética das partículas leves, agora atuando como núcleos, não pode ser negligenciada, e o hamiltoniano (1) permite levar em conta todas essas considerações.

A propósito, vale mencionar um estudo recente, muito interessante, no qual um par de pósitrons se comporta como elétrons de ligação em uma ligação exótica de ânions atômicos.<sup>24</sup> Apesar de não utilizar a abordagem revisada aqui, este trabalho ilustra perfeitamente a rica fonte de novas possibilidades no campo de interações matéria-antimatéria.

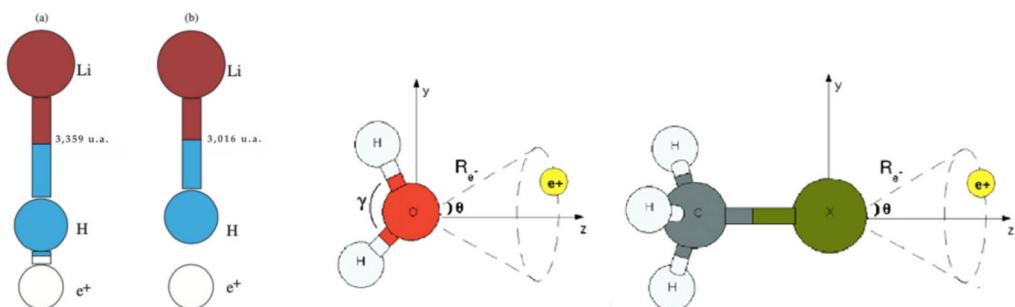
Junto com as ideias prévias, surgiram indícios de que o comportamento químico do pósitron poderia ser visto como o de um núcleo muito leve. O hidreto de positrônio HPs, onde Ps é o positrônio (par elétron-pósitron), apresentou uma estrutura molecular consistente com uma molécula “heteroisotópica”,<sup>25</sup> enquanto uma estrutura molecular também foi associada à  $Ps_2O$ , a molécula de “água positrônica”,<sup>26</sup> veja a Figura 4.

Voltando ao caso do HPs, note que em longas distâncias de “ligação”, a Eq. (1) é capaz de gerar a energia não relativística exata, uma vez que leva em conta o efeito de massa reduzida dos dois produtos, sendo o efeito em Ps muito maior do que em H. Considerando que os dois produtos mantêm aproximadamente sua integridade em distâncias de ligação (um caso análogo a uma ligação covalente), esse raciocínio sugere que a abordagem FNMC é capaz de produzir uma boa descrição aproximada de HPs e outros complexos de Ps.

Passando ao caso da interação de um único pósitron com um átomo ou molécula neutros, é hoje bem aceito que um “positrônio virtual”<sup>28</sup> (um componente da função de onda total do complexo) desempenha um papel fundamental tanto na formação de um estado ligado pósitron-molécula quanto no estado de espalhamento do pósitron pela molécula. Esse raciocínio sustenta a hipótese de que a abordagem FNMC seria uma boa solução para o difícil problema de correlação elétron-pósitron em outros sistemas.



**Figura 4.** No Modelo Molecular, o complexo  $Ps_2O$  é linear (a), enquanto  $PsOH$  não é. Ressalte-se que numa abordagem não-adiabática, ambos não apresentariam uma estrutura, teriam simetria esférica!



**Figura 5.** À esquerda, uma ilustração da mudança na distância da ligação do LiH quando livre (b) ou ligado a um pósitron (a). O pósitron, de fato, ocupa uma região da molécula próxima ao seu polo negativo, como ilustrado à direita, alterando a estrutura molecular e as propriedades moleculares relacionadas, como os momentos dipolares

O Modelo Molecular correspondente para complexos de pósitrons, no qual este é tratado como um núcleo leve, foi então usado para estudar o relaxamento da geometria e dos momentos dipolares de moléculas, taxas de aniquilação em estados ligados com um pósitron,<sup>29,30</sup> e espalhamento de pósitrons por átomos e moléculas.<sup>31</sup> A Figura 5 ilustra alguns sistemas estudados.

## 8. Múons

Os múons, que podem ter carga positiva ou negativa, têm uma vida útil suficientemente grande, cerca de 2,2 microssegundos (no vácuo), e uma massa de 207 m<sub>e</sub>, portanto, são úteis em química para estudar os efeitos quânticos em reações químicas, por meio do muônio (par  $\mu^+ e^-$ ), entre várias outras aplicações. A teoria da interação dos múons com a matéria é, portanto, de grande interesse na química.<sup>32</sup>

Após a atualização do FNMC para o pacote OpenMolcas,<sup>33</sup> alguns estudos teóricos sobre a química de múons tornaram-se possíveis, tendo sido realizados por outros grupos. Foram considerados os efeitos das distribuições radiais eletrônicas e dos potenciais de ionização de átomos e pequenas moléculas, sob a substituição de um ou dois elétrons por múons negativos.<sup>34</sup> A comparação do tratamento dos múons como partículas totalmente quânticas, não adiabático, com o esquema adiabático FNMC, revelou a vantagem do uso deste último em alguns estudos, como o da ionização de elétrons de valência em átomos.<sup>35</sup> Um estudo metodológico para a incorporação de múons no método *ab initio* CASSCF, bem como a busca por conjuntos de bases apropriados para eles, também foi desenvolvido.<sup>36</sup>

## 9. Considerações Finais

Recorrer ao Hamiltoniano (1), ou, equivalentemente, usar o FNMC, tornou-se possível para outras pessoas, permitido por sua fácil atualização para pacotes de cálculos eletrônicos moleculares que usam a aproximação LCAO (combinação linear de orbitais atômicos), como exemplificado por sua atualização no exterior para o

pacote OpenMolcas. Progressivamente, as correções além da aproximação BO se tornarão cada vez mais necessárias para alcançar precisão experimental em muitos campos da físico-química, mas, por outro lado, cálculos totalmente não adiabáticos continuarão a ser computacionalmente muito caros e restritos. Portanto, parece razoável esperar que um número crescente de aplicações da metodologia aqui exposta apareça na literatura.

## Agradecimentos

O autor agradece sinceramente a todos os alunos, pós-doutores e colaboradores que foram responsáveis pelo desenvolvimento da pesquisa aqui relatada. As agências de fomento, CNPq, Fapemig e Capes foram as principais contribuidoras para viabilizar financeiramente essa pesquisa.

## Referências Bibliográficas

1. Stanton, J.; *Essentials of Chemical Bonding*; 1a. ed., Kruger Brent: UK, 2025.
2. Falk, G.; *Chemical Reactions: Their Theory and Mechanism*; 1a. ed., Leopold Classical Library: Victoria, Australia, 2024.
3. Szabo, A.; Ostlund, N. S.; *Modern Quantum Chemistry*; 2a. ed., Dover: UK, 1996.
4. Mohallem, J. R.; Prudente, F. V., Métodos além da Aproximação Born-Oppenheimer; in Morgan, N. H.; Coutinho, K., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; 1<sup>a</sup> ed., Livraria da Física, SP, Brasil, 2007, cap 7.
5. Gonçalves, C. P.; Mohallem, J. R.; A New Algorithm to Handle Finite Nuclear Mass Effects in Electronic Calculations: The Isotope PROGRAM. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, 25, 1736. [Crossref]
6. Gonçalves, C. P.; Mohallem, J. R.; Point Group Symmetries of the Molecular Orbitals of HD<sup>+</sup> Beyond the Born-Oppenheimer Approximation. *Chemical Physics Letters* **2003**, 367, 533. [Crossref]
7. Gonçalves, C. P.; Mohallem, J. R.; MO Theory of the Isotope Symmetry Breaking in HDO and HD. *Chemical Physics Letters* **2003**, 380, 378. [Crossref]

8. de Lange, A.; Reinhold, E.; Ubachs, W.; Phenomena of g-u Symmetry-Breakdown in HD. *International Reviews in Chemistry* **2002**, *21*, 257. [Crossref]
9. Assafrão, D.; Mohallem, J. R.; The Isotopic Dipole Moment of HDO. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **2007**, *40*, F85. [Crossref]
10. Diniz, L. G.; Mohallem, J. R.; Towards Universal Potentials for  $(H_2)_2$  and Isotopic Variants: Post-Born-Oppenheimer Contributions. *Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 214306. [Crossref]
11. Strasburger, K.; Modified Adiabatic Approximation: Charge assymmetry in  $HD^+$  and HD. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 134103. [Crossref]
12. Arapiraca, A. F. C.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012. [Crossref]
13. Drakopoulos, P. G.; Tabisz; Far-infrared Rotational Spectrum of HD: Line Shape, Dipole Moment, and Collisional Interference. *Physical Review A* **1987**, *36*, 5556. [Crossref]
14. Dalton, a molecular electronic structure program, Release 2.0, 2005. [Link]
15. Arapiraca, A. F. C.; Mohallem, J. R.; vibrationally averaged Dipole Moments of Methane and Benzene Isotopologues. *Journal of Chemical Physics* **2016**, *144*, 144301. [Crossref]
16. Hollestein, H.; Marquardt, R. R.; Quack, M.; Suhm, M. A.; Dipole moment function and equilibrium structure of methane in an analytical, anharmonic nine-dimensional potential surface related to experimental rotational constants and transition moments by quantum Monte Carlo calculations; *Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 3588. [Crossref]
17. Signorell, R.; Marquardt, R. R.; Quack, M.; Suhm, M. A.; The permanent electric dipole moment of CH2D2: FIR el Spectroscopy. *Molecular Physics* **2010**, *89*, 297. [Crossref]
18. Mohallem, J. R.; Velloso, P. F. G.; Arapiraca, A. F. C.; Probing Molecular Environments with a Fictitious Isotopic Dipole. *International Journal of Quantum Chemistry* **2019**, *119*, e25917. [Crossref]
19. Velloso, P. F. G.; Mohallem, J. R.; Probing internal electric fields of  $\pi$ - and  $\sigma$ -hole bonds. *International Journal of Quantum Chemistry* **2020**, *120*, e26116. [Crossref]
20. Rokob, T. A.; Hamza, A.; Stirling, A.; Soós, T.; Pápai, I.; Turning frustration into bond activation: a theoretical mechanistic study on heterolytic hydrogen splitting by frustrated Lewis pairs. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 2435. [Crossref]
21. Grimm, S.; Kruse, H.; Goerigk, L.; Erker, G.; The mechanism of dihydrogen activation by frustrated Lewis pairs revisited. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1402. [Crossref]
22. Gribakin, G. F.; Young, J. A.; Surko, C. M.; Positron-Molecule Interactions: Resonant Attachment, Annihilation and Bound States. *Reviews of Modern Physics* **2010**, *82*, 2557. [Crossref]
23. Feagin, J. M.; Briggs, J. S.; Molecular Description of Two-Electron Atoms. *Physical Review Letters* **1986**, *57*, 984. [Crossref]
24. Charry, J.; Varella, M. T. N.; Reyes, A.; Binding Matter with Antimatter: The Covalent Positron Bond. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 8859. [Crossref]
25. Saito, S. L.; Is Positronium Hydride Atom or Molecule? *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2000**, *171*, 60. [Crossref]
26. Jiang, N.; Schrader, D.M., Positronic Water,  $Ps_2O$ . *Physical Review Letters* **1996**, *81*, 5113. [Crossref]
27. Rolim, F.; Mohallem, J. R., Molecular Structure of Water-Like Positronium Complexes. *Acta Physica Polonica* **2005**, *107*, 661. [Crossref]
28. Gribakin, G. F.; King, W. A.; The Effect of Virtual Positronium Formation on Positron-Atom Scattering. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **1994**, *27*, 2639. [Crossref]
29. Assafrão, D.; Walters, H. R. J.; Mohallem, J. R.; Molecular Model for Annihilation Rates in Positron Complexes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2008**, *266*, 491. [Crossref]
30. Assafrão, D.; Mohallem, J. R.; Relaxed electric dipole moments of polar molecules interacting with a slow positron:  $H_2O$  and  $CH_3X$  ( $X=F, Cl, Br$ ). *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **2010**, *43*, 155204. [Crossref]
31. Pinheiro, J. G.; Assafrão, D.; Poveda, L. A.; Mohallem, J. R.; Elastic and Inelastic Cross Sections for Positron Scattering from Molecular Oxygen. *European Physical Journal D* **2023**, *77*, 184. [Crossref]
32. Walker, D. C.; *Muon and Muonium in Chemistry*; 1a. ed., Cambridge: UK, 2009.
33. Galván, I. F.; Vacher, M.; Alavi, A.; Angeli, C.; Aquilante, F.; Autschbach, J.; Bao, J. J.; Bokarev, S. I.; Bogdanov, N. A.; Carlson, R. K.; Chibotaru, L. F.; Creutzberg, J.; Dattani, N.; Delcey, M. G.; Dong, S. S.; Dreuw, A.; Freitag, L.; Frutos, L. M.; Gagliardi, L.; Gendron, F.; Giussani, A.; González, L.; Grell, G.; Guo, M.; Hoyer, C. E.; Johansson, M.; Keller, S.; Knecht, S.; Kovačević, G.; Källman, E.; Li Manni, G.; Lundberg, M.; Ma, Y.; Mai, S.; Malhado, J. P.; Malmqvist, P. Å.; Marquetand, P.; Mewes, S. A.; Norell, J.; Olivucci, M.; Oppel, M.; Phung, Q. M.; Pierloot, K.; Plasser, F.; Reiher, M.; Sand, A. M.; Schapiro, I.; Sharma, P.; Stein, C. J.; Sørensen, L. K.; Truhlar, D. G.; Ugandi, M.; Ungur, L.; Valentini, A.; Vancoillie, S.; Veryazov, V.; Weser, O.; Wesołowski, T. A.; Widmark, P.-O.; Wouters, S.; Zech, A.; Zobel, J. P.; Lindh, R.; OpenMolcas: From Source Code to Insight. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019**, *15*, 5925. [Crossref]
34. Moncada, F.; Cruz, D.; Reyes, A.; Electronic Properties of Atoms and Molecules Containing One and Two Negative Muons. *Chemical Physics Letters* **2013**, *570*, 16. [Crossref]
35. Posada, E.; Moncada, F.; Reyes, A.; Negative Muon Chemistry: The Quantum Muon Effect and the Finite Nuclear Mass Effect. *Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 9491. [Crossref]
36. Ugandi, M.; Galván, I. F.; Widmark, P.-O.; Lindh, R.; Unconstrained Basis Sets for Ab Initio Calculations of Muonic Atoms and Molecules. *International Journal of Quantum Chemistry* **2018**, *118*, e25755. [Crossref]