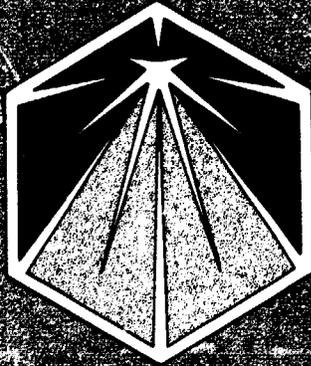


Abel Rosato
e
Kumiko K. Sakane

CTA - IEAV - NT -- 006 / 82 .



INSTITUTO DE ESTUDOS AVANÇADOS

COMPORTAMENTO DO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL COM RESPEITO A VARIAÇÕES
DE CERTOS PARÂMETROS DE ENTRADA - APLICAÇÃO AO CASO DA MOLÉCULA LiH.

Abel Rosato
e
Kumiko K. Sakane

CTA - IEAV - NT -- 006 / 82 .

Centro Técnico Aeroespacial
Instituto de Estudos Avançados
Rodovia dos Tambois, Km 5,5
12.200-São José dos Campos - SP
Brasil

COMPORTAMENTO DO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL COM RESPEITO A VARIACÕES
DE CERTOS PARÂMETROS DE ENTRADA - APLICAÇÃO AO CASO DA MOLÉCULA LiH.

Abel Rosato

e

Kumiko K. Sakane

ABSTRACT

The behavior of the Variational Cellular Method with respect to the Variation of some input parameters is analyzed. The moléculas LiH and HF are taken as example in all cases.

RESUMO

Comportamento do Método Celular Variacional com relação à Variação de alguns Parâmetros de Entrada é analisado. As moléculas LiH e HF são tomadas como exemplo em todos os casos.

1. INTRODUÇÃO

Tendo já analisado de uma forma intensa o desempenho do Método Celular Variacional na determinação das curvas de potencial para moléculas diatômicas homonucleares, tais como $F_2^{(1)}$, $Ne_2^{(2)}$, $Cl_2^{(3)}$, surgiu o interesse em verificar as vantagens e limitações do método quando aplicado à moléculas diatômicas heteronucleares. A molécula escolhida como base para o estudo foi a molécula de hidreto de lítio, LiH, porque além de ser uma molécula pequena, quatro elétrons somente, atualmente esta molécula desperta muito interesse aos pesquisadores em Física Atômica e Molecular e possui dados experimentais e teóricos abundantes na literatura ⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾

2. DADOS RELACIONADOS COM A MOLÉCULA DO LiH

Os principais dados encontrados na literatura relacionados com a estrutura eletrônica da molécula do hidreto de lítio são:

- o estado fundamental desta molécula é o estado $^1\Sigma^+$ que corresponde à configuração eletrônica $(1\sigma)^2(2\sigma)^2$. O primeiro estado excitado é o estado $^1\Sigma^+$ proveniente da configuração eletrônica $(1\sigma)^2(2\sigma)(2p\sigma)^{(7)}$
- a energia de dissociação, ou energia de ligação D_0 é igual a 2.5 eV ou $56.895 \pm 0,001$ kcal/mol ⁽⁸⁾
- a distância internuclear R_e , ou a distância entre os núcleos na posição de equilíbrio, é igual a 3.0156 u.a. ou $1.5953 \text{ \AA}^{(8)}$
- a frequência vibracional ω_e do estado fundamental é igual a 1405.649 cm^{-1} e a do primeiro estado excitado é de 234.413 cm^{-1} ⁽⁸⁾
- o momento do dipolo elétrico em função da distância interatômica para o estado fundamental e o primeiro estado excita

do apresenta o comportamento mostrado na Fig.1.⁽⁴⁾

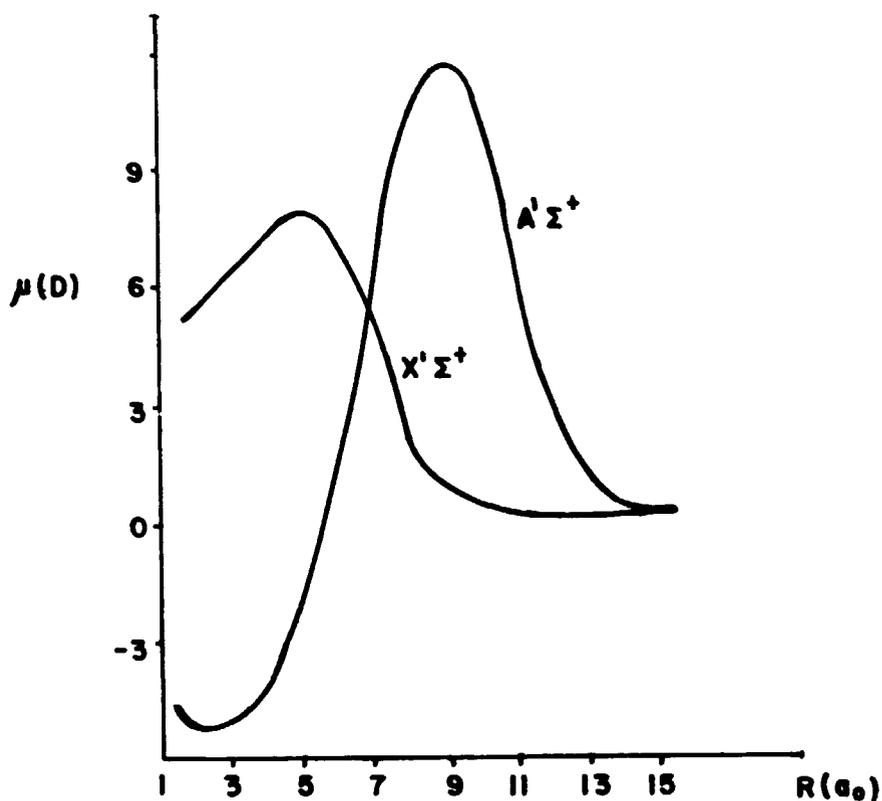


FIGURA 1

- quando as dimensões dos átomos que constituem a molécula, temos que o raio do H^- é de 2.08 \AA e o raio do Li^+ é de 0.60 \AA .⁽⁹⁾ O raio covalente do hidrogênio é em média igual a 0.30 \AA , enquanto que o raio covalente do Litio é dado por 1.45 \AA .⁽¹⁰⁾
- o valor da constante α na aproximação $X\alpha$ foi obtido por Schwarz⁽¹¹⁾ tanto para o hidrogênio quanto para o Lítio e vale $\alpha_H = 0.97804$ e $\alpha_{Li} = 0.7815$, respectivamente. Na célula externa a constante α foi considerada como a média de α_H com α_{Li} .
- para representar o estado molecular 1σ proveniente do estado eletrônico $1s$ do átomo de lítio, foram usadas duas bases dis

tintas. A primeira base consistia de funções $R_{nl}^{\epsilon_0} Y_{lm}(\bar{r})$ com $l = 0, 1, 2$, isto é, $l_{\max} = 3$, em cada uma das células. A outra base continha mais funções, ou seja, $l = 0, 1, 2, 3$ ou $l_{\max} = 4$ em cada uma das três células. O estado proveniente do estado $2s$ do lítio e do estado $1s$ do hidrogênio não mostrou qualquer alteração sensível quando se passava da base menor para a base maior, conseqüentemente optou-se pela base menor para representar este estado, a fim de economizar tempo de computação.

2. RESULTADOS OBTIDOS

A. Variação da energia total e da densidade de carga com respeito a posição do plano separador das células 1 e 2.

Enquanto que para o caso de moléculas diatômicas homonucleares o plano que separa as células 1 e 2 fica localizado na posição média entre estas células, já no caso de moléculas diatômicas heteronucleares tal localização não é bem definida. Para uma dada distância interatômica R_e , quanto mais próximo o plano estiver do átomo da célula 1 menor será o raio deste átomo (e por conseguinte maior será o raio do átomo 2) quando a molécula for formada. Como sempre, persiste a dúvida relacionada com as dimensões dos átomos constituintes da molécula quando a molécula está formada, o que faz com que a posição do plano separador das células permaneça indefinida. No caso da molécula do hidreto de lítio, tal indefinição poderia ser levantada se fosse possível saber com precisão o tipo de ligação responsável pela estabilidade da molécula. Se a ligação fosse essencialmente iônica, teríamos uma molécula do tipo Li^+H^- , e nestas condições seria bastante justificável usar como raio dos átomos os raios iônicos do H^- e do Li^+ . Se por outro lado a ligação fosse covalente, e não hou

vesse transferência de carga de um átomo para outro na formação da molécula, então os raios a serem usados seriam os raios covalentes. Em qualquer um destes casos extremos a localização do plano separador, isto é, as distâncias a_1 e a_2 do plano aos centros dos átomos (conforme figura 2), devem estar na mesma proporção que estão os raios dos átomos. Como em geral a ligação nem é essencialmente iônica nem essencialmente covalente, mas sempre contém uma componente iônica e uma componente covalente, então em princípio, os raios dos átomos, ou a proporção q dos raios dos átomos da molécula LiH, pode variar desde q_i até q_c onde $q_i = \frac{r_{Li^+}}{r_H} = 0.29$ representa a proporção dos raios para o caso da ligação ser essencialmente iônica, e $q_c = \frac{r_{Li}}{r_H} = 4,8$ é a mesma proporção no caso da ligação ser essencialmente covalente.

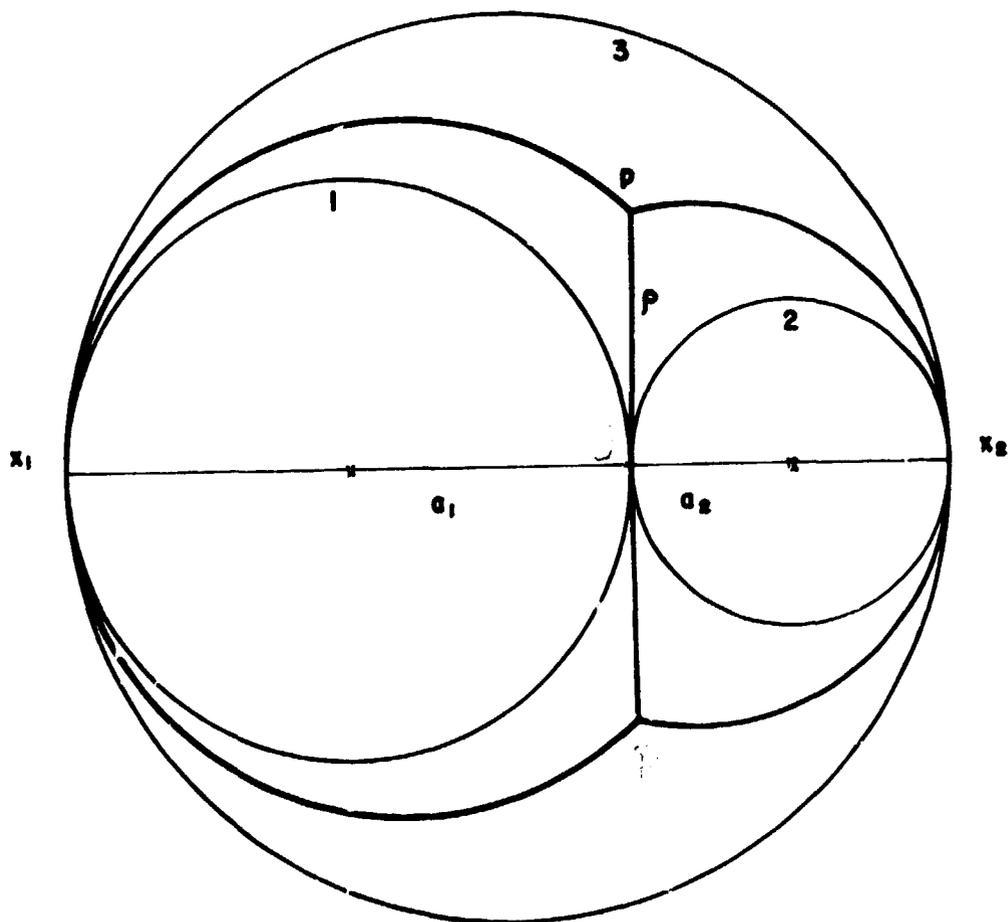


FIGURA 2

Com isto a posição do a posição do plano poderá variar desde $\frac{a_1}{a_2} = 0.29$ até $\frac{a_1}{a_2} = 4.8$. Como $a_1 + a_2 = R_e$ onde R_e é a distância entre os átomos no equilíbrio, temos que, para $R_e = 3.01 a_0$ e $q = 0.29$

$$a_1 = \frac{qR}{1+q} = 0.6757 a_0$$

$$a_2 = \frac{R}{1+q} = 2.333 a_0$$

e para $q = 4.8$ obtém-se $a_1 = 2.4864 a_0$ e $a_2 = 0.518 a_0$. Ao passar da ligação essencialmente iônica para a ligação essencialmente covalente, o raio do átomo localizado na primeira célula (lítio), passa do valor $0.6757 a_0$ para o valor $2.4864 a_0$, enquanto que o valor do raio do outro átomo diminui na mesma proporção.

Tabela I mostra a dependência do ponto $R_e = 3.01 a_0$ da curva de potencial, em função da localização q do plano, enquanto que a tabela II mostra a mesma dependência do mesmo ponto mas considerando uma base mais satisfatória para representar o estado σ proveniente do estado atômico $1s$ do lítio, base esta consistindo de $\ell_{\max} = 4$ nas três células do problema.

A variável DIFERE que aparece nas Tabelas I e II está ligada à maneira como o Método Celular calcula a energia global do sistema, especificamente a energia eletrostática. A energia total da molécula, consiste de vários termos⁽¹²⁾ sendo um deles a energia eletrostática U . A energia eletrostática U é dada pela expressão

$$V = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \rho(\vec{r}') V(\vec{r}') d\vec{r}'$$

quando o potencial $V(\vec{r})$ satisfaz a equação de Poisson. No Méto do Celular o potencia V é ajustado para facilitar a solução da equação de Schrodinger nas células. Com isto, se obtêm que

$$\frac{1}{2} \int \rho V dr - U - \text{DIFERE.}$$

e conseqüentemente poder-se-á acrescentar a energia global a quantidade DIFERE.

Nas Tabelas IIIa e IIIb aparece a dependência da densidade de probabilidade nas três esferas inscritas e nas três células do problema, em função da posição do plano separador. Esta densidade de probabilidade correspondente aos orbitais 1σ e 2σ do LiH, quando multiplicada pela ocupação do orbital, que no caso é de dois elétrons para o orbital 1σ e de igual número para o orbital 2σ , nos dá a densidade de carga nas esferas inscritas e nas células

TABELA I

Valores da curva de potencial no ponto $R_e = 3,01 a_0$ em função da posição do plano separador, tomando como base para expansão funções harmônicas de momento angular desde $\ell = 0$ até $\ell_{\max} = 3$, nas três células do problema, considerando $\delta^2 = (2a_1)(2a_2)$.

$q = \frac{a_1}{a_2}$	Energia (Ry)	Energia+Difere (Ry)
0,4	-16,68684	-16,61720
0,7	-16,31291	-16,33024
1,0	-16,19547	-16,22512
1,3	-16,16345	-16,17711
1,5	-16,13302	-16,15507
1,7	-16,12583	-16,16357
2,0	-16,12915	-16,19109
2,3	-16,17263	-16,24032
2,6	-16,22663	-16,29310
2,9	-16,29627	-16,35674

TABELA II

Valores da curva de potencial no ponto $R_e = 3,01 a_0$ em função da posição do plano separador, tomando como base para expansão funções harmônicas de momento angular desde $\ell = 0$ até $\ell_{\max} = 4$, nas três células do problema e considerando $\rho^2 = (2a_1)(2a_2)$.

$q = \frac{a_1}{a_2}$	Energia (Ry)	Energia+Difere (Ry)
0,4	-16,56896	-16,55529
1,0	-16,25085	-16,23861
1,5	-16,13428	-16,11903
2,0	-16,05150	-16,03431
2,5	-15,98926	-15,97125
3,0	-15,94945	-15,93174
3,5	-15,93629	-15,91993
4,0	-15,94996	-15,93553

TABELA IIIa

Dependência da densidade de carga nas diversas regiões do problema em função da posição do plano separador. A distância interatômica é $R_e \approx 3,01 a_0$, $\alpha_3 = 0,7789$ e $\rho = 2\sqrt{a_1 \cdot a_2}$. Orbital 1σ

q	esfera 1	célula 1	esfera 2	célula 2	esfera 3	célula 3
0,4	0,82125	0,97414	0,00184	0,00596	0,01988	0,01988
0,7	0,94849	0,99229	0,00035	0,00149	0,00622	0,00622
1,0	0,97940	0,99674	0,00011	0,00050	0,00276	0,00276
1,3	0,98972	0,99827	0,00004	0,00026	0,00151	0,00151
1,5	0,99321	0,99880	0,00003	0,00014	0,00106	0,00106
1,7	0,99507	0,99909	0,00002	0,00010	0,00081	0,00081
2,0	0,99665	0,99933	0,00001	0,00008	0,00059	0,00059
2,3	0,99755	0,99947	0,00001	0,00006	0,00046	0,00046
2,6	0,99811	0,99957	0	0,00005	0,00038	0,00038
2,9	0,99848	0,99964	0	0,00004	0,00032	0,00032

TABELA IIIb

Dependência da densidade de carga nas diversas regiões do problema em função da posição do plano separador. A distância interatômica é $R_e = 3,01 a_1$, $\alpha_3 = 0,7789$ e $\rho = 2\sqrt{a_1 \cdot a_2}$. Orbital 2σ

q	esfera 1	célula 1	esfera 2	célula 2	esfera 3	célula 3
0,4	0,00341	0,01149	0,65606	0,80415	0,18436	0,18436
0,7	0,00607	0,02997	0,55242	0,77889	0,19113	0,19114
1,0	0,01287	0,05742	0,46762	0,73104	0,21153	0,21153
1,3	0,01829	0,05869	0,46534	0,62847	0,31256	0,31256
1,5	0,01822	0,01822	0,51300	0,65347	0,32831	0,32831
1,7	0,02517	0,02517	0,49622	0,69901	0,27582	0,27584
2,0	0,04605	0,04605	0,41647	0,72501	0,22894	0,22894
2,3	0,06907	0,06907	0,36114	0,71314	0,21779	0,21779
2,6	0,09366	0,09366	0,31748	0,69478	0,21156	0,21150
2,9	0,11867	0,11867	0,28027	0,67336	0,20796	0,20796

B. Dependência da energia global e da densidade de carga do volume da região localizada entre a célula e a esfera inscrita.

Esta região é a região da densidade de carga constante, conforme a aproximação utilizada no método celular. O tamanho desta região para cada uma das células 1 e 2 está relacionado com o valor de ρ na fig. 2. Esta região terá seu máximo valor quando ρ for tal que os pontos P e P' estiverem localizados sobre a esfera externa 3. Isto acontece quando $\rho = \sqrt{(2a_1)(2a_2)}$. À medida que ρ for menor do que este valor as regiões de densidade constante das células 1 e 2 diminuem, enquanto que a região de densidade constante da célula 3 aumenta. No limite, quando ρ tender para zero, a célula 1 se reduz a esfera inscrita 1 e a célula 2 se reduz a esfera inscrita 2, enquanto que a região de densidade constante da célula 3, adquire o maior valor possível. A Tabela IV mostra a variação da energia global da molécula do LiH em função do parâmetro ρ , para a posição de equilíbrio da molécula ($R_e = 3,01 a_0$). Considerou-se também a variação de ρ para as diversas posições q do plano separador.

TABELA IV

Dependência da energia global do tamanho da região localizada entre a célula e a esfera inscrita.

$q = \frac{a_1}{a_2}$	ρ (a_0)	Energia (Ry)	Energia+Difere (Ry)
2,9	2,3579150	-16,52894	-16,59507
2,9	2,0959244	-16,94059	-17,01262
2,9	1,0	-15,79168	-15,79454
1,5	2,6454489	-16,19399	-16,23039
1,5	2,3515101	-16,33829	-16,37291
1,5	1,0	-15,11797	-15,12396
0,4	2,4394714	-16,85149	-16,77329
0,4	2,168419	-17,09987	-17,01500
0,4	1,0	-19,09513	-18,89060

Tabelas Va e Vb contêm a variação da densidade de probabilidade para os diversos valores do parâmetro ρ e das diversas posições do plano separador. Os números ao longo de uma linha da Tabela Va, por exemplo, nos indicam como a carga de ocupação do orbital 1σ (que é de dois elétrons) está distribuída nas três esferas inscritas e nas três células do problema.

TABELA Va

Dependência da densidade de probabilidade do valor do parâmetro ρ para as diversas posições do plano separador $Re = 3,01 a_0$ e $\alpha_3 = 0,7789$

Orbital 1σ							
q	ρ	esfera 1	célula 1	esfera 2	célula 2	esfera 3	célula 3
2,9	2,3579150	0,99844	0,99956	0,00001	0,00006	0,00033	0,00038
2,9	2,0959244	0,99840	0,99947	0,00001	0,00007	0,00034	0,00046
2,9	1,0	0,99829	0,99884	0,00001	0,00002	0,00035	0,00115
1,5	2,6454489	0,99308	0,99855	0,0005	0,00023	0,00107	0,00122
1,5	2,3515101	0,99306	0,99824	0,0009	0,00035	0,00106	0,00142
1,5	1,0	0,99508	0,99812	0,0032	0,00053	0,00099	0,00136
0,4	2,4394714	0,81859	0,97230	0,00280	0,00794	0,01975	0,01975
0,4	2,1684190	0,81719	0,97162	0,00392	0,00975	0,01863	0,01863
0,4	1,0	0,86088	0,98222	0,00410	0,00563	0,01216	0,01216

TABELA Vb

Dependência da densidade de probabilidade do valor do parâmetro ρ para as diversas posições do plano separador.

Orbital 2 σ							
q	ρ	esfera 1	célula 1	esfera 2	célula 2	esfera 3	célula 3
2,9	2,3579150	0,14215	0,14215	0,30739	0,67896	0,17889	0,17889
2,9	2,0959244	0,17451	0,17451	0,34330	0,68905	0,13644	0,13644
2,9	1,0	0,23654	0,24621	0,00003	0,00003	0,69174	0,75376
1,5	2,6454489	0,02663	0,03208	0,51508	0,72429	0,24364	0,24364
1,5	2,3515101	0,03673	0,03673	0,74970	0,55801	0,21357	0,21357
1,5	1,0	0,12724	0,13977	0,00011	0,00011	0,77230	0,86012
0,4	2,4394714	0,00357	0,01155	0,65935	0,78605	0,18413	0,20241
0,4	2,1684190	0,00367	0,01223	0,66112	0,76580	0,18474	0,22197
0,4	1,0	0,00109	0,00303	0,59105	0,59105	0,40592	0,40592

C. Dependência da energia global, e da densidade de carga do valor do parâmetro do exchange α_3 da célula externa.

A energia de interação do exchange é uma energia natureza puramente coulombiana, oriunda da correlação e letrônica devido a antissimetria da função de onda dos elétrons. Esta energia evidentemente é uma parcela da energia global da molécula, e na aproximação $X\alpha$, está ligada a densidade de carga local pela expressão,

$$E_x = - \frac{4\beta}{3} \sum_i \alpha_i \int_{\Omega_i} n^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} .$$

onde i indica a célula, β é uma constante numérica, $n(\vec{r})$ a densidade de carga, Ω_i o volume da célula i , e α_i é o parâmetro de exchange. Para as células 1 e 2, que envolvem os átomos 1 e 2 da molécula diatômica, não há problema algum em especificar os valores correspondentes dos α_1 e α_2 . São os valores de α obtidos para os átomos 1 e 2 por Schwwarz⁽¹¹⁾. Para a célula 3 entretanto, que não circunda nenhum átomo especificamente, e que somente existe para facilitar as condições de contorno do problema, o valor correspondente de α , denominado de α_3 , se torna ambíguo. É costume tomar-se para α_3 o valor médio entre os valores α_1 e α_2 . Entretanto, se α_3 não tomar este valor médio, mas variar desde $\alpha = 2/3$ até $\alpha = 1$, as correspondentes alterações na energia global e nas densidades de carga são mostradas nas tabelas VI e VIIa e VIIb

TABELA VI

Dependência da energia global do parâmetro α_3 do exchange. A distância interatômica é $R = 3,01 a_0$ e $\rho = \sqrt{2a_1 \cdot 2a_2}$. As diversas posições q do plano separador estão listados na Tabela.

α_3	q	energia global (Ry)	Energia global+DIFERE (Ry)
0,7789	2,9	-16,29627	-16,35674
0,8	2,9	-16,29997	-16,36127
0,9	2,9	-16,31734	-16,37581
1,0	2,9	-16,33529	-16,39202
0,7789	1,5	-16,13302	-16,15507
0,9	1,5	-16,14806	-16,17294
0,7789	0,4	-16,68684	-16,61720
0,9	0,4	-16,69844	-16,62870
1,0	0,4	-16,70928	-16,63944

TABELA VIIa

Dependência de α_3 da densidade de carga tanto nas esferas inscritas quanto nas células, devido ao orbital 1σ . A distância interatômica é $R = 3,01 a_0$ e $\rho = 2 \sqrt{a_1 \cdot a_2}$.

α_3	q	esfera 1	célula 1	esfera 2	célula 2	esfera 3	célula 3
0,7	2,9	0,99848	0,99964	0,00006	0,00004	0,00032	0,00032
0,7789	2,9	0,99848	0,99964	0,00000	0,00004	0,00032	0,00032
0,8	2,9	0,99848	0,99964	0,000006	0,00004	0,00032	0,00032
0,9	2,9	0,99847	0,99963	0,000006	0,00004	0,00032	0,00032
1,0	2,9	0,99847	0,99963	0,000006	0,00004	0,00032	0,00033
0,7789	1,5	0,99321	0,99880	0,00003	0,00014	0,00106	0,00106
0,9	1,5	0,99318	0,99879	0,00003	0,00014	0,00108	0,00108
0,7789	0,4	0,82125	0,97414	0,00184	0,00598	0,01988	0,01988
0,9	0,4	0,82095	0,97392	0,00184	0,00596	0,02011	0,02011
1,0	0,4	0,82067	0,97373	0,00183	0,00595	0,02032	0,02031

TABELA VIIf

Dependência de α_3 da densidade de carga, tanto nas esferas inscritas quanto nas células devido ao orbital 2σ . A distância interatômica é $R = 3,01 a_0$ e $\rho = 2/a_1 \cdot a_2$.

α_3	q	esfera 1	célula 1	esfera 2	célula 2	esfera 3	célula 3
0,7	2,9	0,11970	0,11970	0,28178	0,67615	0,20415	0,20415
0,7789	2,9	0,11867	0,11867	0,28027	0,67336	0,20796	0,20796
0,8	2,9	0,11808	0,11808	0,27975	0,67265	0,20927	0,20927
0,9	2,9	0,11643	0,11643	0,27763	0,66895	0,21462	0,21462
1,0	2,9	0,11473	0,11473	0,27542	0,66507	0,22020	0,22020
0,7789	1,5	0,01822	0,01822	0,51300	0,65347	0,32831	0,32831
0,9	1,5	0,01865	0,01865	0,50146	0,65829	0,32306	0,32306
0,7789	0,4	0,00341	0,01149	0,65606	0,80415	0,18436	0,18436
0,9	0,4	0,00335	0,01143	0,64871	0,79659	0,19199	0,19199
1,0	0,4	0,00330	0,01137	0,64215	0,78988	0,19875	0,19875

D. Dependência da energia global e da densidade de probabilidade da forma da densidade de carga assumida para a região entre as células e as esferas inscritas.

O método celular assume uma densidade de carga esfericamente simétrica dentro das esferas inscritas da Fig. 2. A carga localizada entre cada célula e sua esfera inscrita correspondente não é tomada como sendo esfericamente simétrica, mas como sendo constante. Há duas possibilidades quanto ao valor desta constante: a) quando a variável MUFTIN é diferente de zero, então a densidade de carga nesta região, nas três células, é a mesma e dada por

$$\rho_i = \frac{\sum_j^3 Q_j}{\sum_j^3 \Omega_j} \quad (i = 1,2,3)$$

onde Q_j é a carga entre a célula j e sua esfera inscrita e Ω_j é o volume desta região; b) quando a variável MUFTIN é nula, ou está em branco no cartão de entrada, então a densidade de carga na região entre a célula 1 e a esfera inscrita 1 é dada por ρ_1 , a mesma quantidade para a região idêntica da célula 2 é ρ_2 , esta mesma quantidade para a região 3 é ρ_3 onde

$$\rho_i = \frac{Q_i}{\Omega_i} \quad (i = 1,2,3)$$

É evidente portanto, que nesta opção a densidade de carga ρ_i é constante para todos os pontos da célula i , sendo este valor constante diferente de célula para célula.

Tabela VIII mostra a variação da energia global da molécula com respeito ao tipo de densidade de carga assumida na região entre a célula e a esfera inscrita, enquanto que Tabela IX mostra a dependência da densidade de carga já convergida desta mesma variável.

TABELA VIII

Dependência da energia global da molécula do tipo de densidade de carga assumida na região entre a célula e a esfera inscrita. $R_e = 3,01 a_0$, $\alpha_3 = 0,7789$, $\rho = \sqrt{c_1 c_2}$ e $q = 1,5$. Os dois valores se referem à duas bases u utilizadas nas Tabelas I e II.

MUFTIN	Energia (Ry)	Energia+DIFERE (Ry)
0	-16,13302	-16,15507
0	-16,13428	-16,11903
1	-16,17552	-16,16534
1	-16,10548	-16,13033

TABELA IX

Dependência da densidade de probabilidade do tipo de carga assumida na região entre a célula e a esfera inscrita. $R_e = 3,01 a_0$, $\alpha_3 = 0,7789$ e $\rho = \sqrt{c_1 c_2}$ e $q = 1,5$.

MUFTIN ORBITAL		esfera 1	célula 1	esfera 2	célula 2	esfera 3	célula 3
0	1σ	0,99321	0,99880	0,00003	0,00014	0,00106	0,00106
1	1σ	0,99265	0,99872	0,00003	0,00014	0,00113	0,00113
0	2σ	0,01822	0,01822	0,51300	0,65347	0,32831	0,32831
1	2σ	0,03257	0,06953	0,43280	0,67107	0,25941	0,25941

4. CONCLUSÕES

A localização correta do plano separador dos átomos da molécula diatômica heteronuclear é bastante importante no que diz respeito a determinação da energia global no ponto de mínimo. Pela Tabela I ou II se nota uma variação sensível na energia global quando q passa do valor 0,4 (caso da ligação essencialmente iônica) para o valor $q > 3,0$ (ligação covalente). Uma variação na energia global da ordem de $0,20 R_y$ acontece para os valores de q entre 2,9 e 1,5. Esta diferença em energia é da ordem de 2,7 eV e é aproximadamente igual ao valor da energia de dissociação da molécula, cujo valor é igual a 2,5 eV.

Uma análise mais profunda e criteriosa da dependência da energia global com o parâmetro q , exigiria a determinação, para um dado valor de q , da curva de energia para todos os valores da distância interatômica R . Isto, entretanto não foi feito pois envolveria um tempo de computação enorme.

O estudo destas duas Tabelas nos revela também a importância da escolha das bases na determinação da energia global da molécula. Para certos valores de q , a mudança de base implica numa variação sensível na energia, e portanto, antes de dispender um enorme tempo de computação na solução do problema, é importante escolher criteriosamente a base para representação dos orbitais.

Tabela IIIa nos diz que o orbital 1σ acumula carga na primeira célula e que esta carga praticamente está localizada dentro da esfera inscrita. Estando o átomo de lítio localizado na primeira célula, e sendo o orbital 1σ proveniente do estado $1s$ do lítio, então este resultado é o resultado esperado. A medida que o valor de q cresce, o volume da primeira célula cresce e conseqüentemente a carga dentro desta célula deveria

crescer. No caso isto não acontece de uma maneira significativa porque a distribuição de carga do orbital 1σ é bastante concentrada ao redor da origem da primeira célula e praticamente toda a carga está ao redor desta origem.

O orbital 2σ distribui a carga praticamente na célula 2 e célula 3 com predominância para a célula 2. Este orbital é proveniente do orbital $1s$ do hidrogênio e $2s$ do lítio e a carga correspondente na célula 2 não está em sua maioria dentro da esfera inscrita 2, conforme se vê da Tabela IIIb.

A dependência da energia e da densidade de carga do parâmetro ρ é significativa, conforme atestam as Tabelas IV, Va e Vb. Resta ver, como a curva de potencial para todos os pontos de R se comporta com a variação de ρ . Somente com estes dados é que se poderá tirar algumas conclusões mais profundas sobre a influência do parâmetro ρ nos valores da energia. Estudo realizado neste sentido⁽¹³⁾, mostrou que o valor mais conveniente para ρ era aquele dado por $2\sqrt{a_1 a_2}$, e que corresponde ao caso de uma esfera única cortada por um plano separador não passando pelo seu centro. Esta geometria nos leva a uma geometria mais simples do que a geometria mostrada na Fig. 2.

Tabela VI nos mostra que a energia global, para uma dada geometria do problema, não depende do parâmetro do exchange α_3 da célula 3, e que portanto, ao se tomar como seu valor o valor médio dos parâmetros do exchange dos átomos 1 e 2 não se introduz qualquer erro significativo no problema. O mesmo se pode dizer com respeito às densidades de carga para uma dada geometria, conforme atestam as Tabelas VIIa e VIIb.

Através da Tabela VIII se conclui que o tipo de carga assumida entre as células e as esferas inscritas influencia mais a energia

quando os orbitais não são bem representados, isto é, quando a base usada para representar o orbital 1σ da molécula inclui momentos angulares até $l_{\max} = 3$. O que é surpreendente neste caso é a variação que sofre a quantidade DIFERE quando se passa de MUFTIN = 0 para MUFTIN = 1 especialmente na base $l_{\max} = 4$.

Uma quantidade importante relacionada com as moléculas diatômicas heteronucleares e que serve para testar a exatidão dos cálculos e modelos assumidos é o momento do dipolo elétrico. O momento do dipolo elétrico está essencialmente ligado com a distribuição da carga na molécula, e deve, em princípio, determinar a correta localização do plano separador, assim como a geometria mais conveniente para o problema. Tal é o tipo de problema que deve ser atacado em seguida, ou seja, conhecido o valor experimental do momento do dipolo elétrico, determinar as características geométricas do Método Celular, de sorte que o método apresente um valor do momento do dipolo bastante próximo do resultado experimental.

REFERÊNCIAS

- 1 - José R.Leite, A.Fazzio, M.A.P.Lima, A.M.Dias, Abel Rosato, E.R.A.Segre, aceito para publicação, Intern. J.Quantum Chemistry.
- 2 - A.M.Dias. Tese de Mestrado ITA, Abril 1981.
- 3 - Abel Rosato, M.A.P.Lima, submetido à publicação.
- 4 - Harry Partridge e Stephen R.Langholf. J.Chem. Phys. 74, 2361, 1981.
- 5 - Warren T.Zemke, J.Chem. Phys. 73, 5584, 1980.
- 6 - Paul J.Dagdigian. J.Chem. Phys. 73, 2049, 1981.
- 7 - G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", Van Nostrand Reinhold Cia, 1950, p. 341.
- 8 - G.Herzberg. "Molecular Spectra and Molecular Structure", Van Nostrand Reinhold Cia, 1950, p. 541.
- 9 - L. Pauling. "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University, Press, 1960 3rd edition p. 514.
- 10 - Vide Referência 9, pag. 227.
- 11 - K.Schwarz, Phys. Rev. 85, 2466 (1972).
- 12 - L.G.Ferreira, Manual e Programas S.P. Agosto 1979, Cap. IV:
- 13 - Luiz M.Brescansin, J.R.Leite, L.G. Ferreira, J. Chem. Phys. 71, 4923, 1979.