

ÍON BEH<sup>+</sup> EM CAMPO ELÉTRICO UNIFORME INTENSO

Assis Francisco Moro Righi

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis - SC

Carlos Alberto Kuhnen

Departamento de Física - Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis - SC

Recebido em 16/3/98; aceito em 5/10/98

**ÍON BEH<sup>+</sup> ON INTENSE ELETRIC FIELD". The influence of a strong external electric field in chemical bonding is not extensively studied. In this work, the behavior of the potential energy curves of the BeH<sup>+</sup> ion in an external electric field is investigated by means of variational calculations using molecular orbitals. For simplicity we consider the case where the external field is parallel to the molecular axis, in the direction of the dipole moment, which raises the polarization of the ion. The effects on dissociation are investigated.**

**Keywords: total energy; slater exponents; elétric field; dipole moment.**

## INTRODUÇÃO

O íon hidreto de berílio, BeH<sup>+</sup>, contrariamente à molécula LiH que também tem quatro elétrons, não tem sido muito estudado teoricamente ou experimentalmente. Trabalhos experimentais foram realizados por Koontz<sup>1</sup>, Watson e Humphreys<sup>2</sup> e Knave<sup>3</sup>. Do ponto de vista teórico, o estado fundamental X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> tem sido investigado em detalhes<sup>4-7</sup> e alguns trabalhos sobre o estado A<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> foram divulgados recentemente<sup>8-10</sup>. Todos estes trabalhos estudam o íon BeH<sup>+</sup> na ausência de um campo externo. O efeito de um campo elétrico externo nos níveis eletrônicos em geral é investigado usando-se a teoria de perturbações<sup>11-12</sup>. Neste caso, o estudo se limita a situações em que o campo externo não é muito intenso (em torno de 10<sup>6</sup> V/m ou 10<sup>5</sup> u.a.). É interessante investigar a influência de campos mais fortes, próximos de 10<sup>11</sup> u.a., na ligação química. A curva de energia potencial do estado fundamental do íon BeH<sup>+</sup> em campos desta intensidade é determinada neste trabalho. Algumas propriedades do estado fundamental do íon BeH<sup>+</sup> são obtidas fazendo-se um cálculo variacional com uma base de orbitais moleculares formados com uma combinação linear de orbitais atômicos do tipo de Slater (STOs). Uma abordagem alternativa para obter as integrais de um e dois centros que aparecem na resolução da equação de Schrödinger foi recentemente desenvolvida por nós e aplicada com sucesso na molécula LiH<sup>13</sup>. A partir dos STOs envolvidos, os programas desenvolvidos na linguagem de manipulação algébrica REDUCE<sup>14</sup> calculam estas integrais de um e de dois elétrons. Os resultados são fornecidos em forma analítica e podem ser usados por linguagens de programação convencional como o FORTRAN. Estas soluções reduzem o tempo necessário para recalculas as integrais quando são feitas alterações na distância internuclear ou nos expoentes dos orbitais atômicos (expoentes de Slater).

## CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL

O operador hamiltoniano para o íon BeH<sup>+</sup> tem a seguinte forma (em unidades atômicas):

$$H = \sum_{k=1}^4 \left( -\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \frac{Z_a}{r_{ak}} - \frac{Z_b}{r_{bk}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k=1}^4 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} + \frac{Z_a Z_b}{R} \quad (1)$$

Nesta equação  $Z_a$  é a carga do núcleo de hidrogênio e  $Z_b$  é a carga do núcleo de berílio,  $R$  é a distância entre os dois núcleos,

$r_{ak}$  ( $r_{bk}$ ) é a distância do elétron  $k$  ao núcleo  $a$  ( $b$ ) e  $\nabla_k^2$  é o operador Laplaciano atuando sobre as coordenadas eletrônicas.

Neste trabalho a equação de Schrödinger é resolvida fazendo-se um cálculo variacional através do método dos orbitais moleculares<sup>13</sup>, onde a função de onda (função tentativa) consiste em uma determinada combinação de determinantes de Slater. Ao invés de se utilizar o método de Roothaan<sup>15-16</sup>, faz-se diretamente a otimização dos coeficientes lineares e não lineares da função de onda utilizando-se a rotina ZXMIN (que determina o mínimo de uma função de  $N$  variáveis através do método de quase-Newton) do pacote comercial de rotinas matemáticas IMSL. Os orbitais moleculares são construídos a partir de orbitais atômicos do tipo de Slater. Os STOs foram escolhidos pois descrevem corretamente a densidade de carga perto do núcleo e também à grandes distâncias, enquanto que os orbitais do tipo gaussiano (GTO) não satisfazem estes critérios. Além disso, uma pequena base de STOs é suficiente para fornecer os mesmos resultados que os obtidos com uma grande base de GTOs. Entretanto, as integrais com STO são muito mais difíceis de serem resolvidas<sup>17-22</sup>. O seguinte conjunto mínimo de orbitais atômicos necessário para descrever o estado eletrônico da molécula é utilizado para formar os orbitais moleculares:

$$\chi_{1s}(\vec{r}_a) = \sqrt{\frac{\zeta_a^3}{\pi}} e^{-\zeta_a r_a}$$

$$\chi_{1s}(\vec{r}_b) = \sqrt{\frac{\zeta_b^3}{\pi}} e^{-\zeta_b r_b}$$

$$\chi_{2s}^*(\vec{r}_b) = \sqrt{\frac{\zeta_b^5}{3\pi}} e^{-\zeta_b r_b}$$

$$\chi_{2p}(\vec{r}_b) = \sqrt{\frac{\zeta_b^5}{\pi}} e^{-\zeta_b r_b} r_b \cos \theta_b$$

Nestas equações, o núcleo de Be está representado pela letra  $b$  e o núcleo de H pela letra  $a$ ;  $r_a$  é a distância ao núcleo  $a$  e  $r_b$  é a distância ao núcleo  $b$ ; o eixo polar coincide com o eixo internuclear;  $\theta$  é o ângulo entre este eixo e o raio vetorial  $\vec{r}_b$  do elétron;  $\zeta_i$  é o expoente de Slater do orbital atômico. O

orbital molecular  $\mathbf{u}_l$ , ocupado pelos elétrons internos do átomo de berílio, é formado pelo orbital atômico  $1s$  ( $\chi_{1s}(\vec{r}_b)$ ), e os orbitais moleculares  $\mathbf{u}_m$  e  $\mathbf{u}'_m$  são construídos com os orbitais atômicos  $2s$  e  $2p$  do berílio ( $\chi_{2s}^*(\vec{r}b)$  e  $\chi_{2p}(\vec{r}b)$ ) e o orbital  $1s$  do hidrogênio ( $\chi_{1s}(\vec{r}_a)$ ).

A função de onda  $\Psi$ , do tipo singleto, tem seguinte a forma:

$$\Psi = |(\mathbf{u}_l)^2 (\mathbf{u}_m) \alpha (\mathbf{u}'_m) \beta| - |(\mathbf{u}_l)^2 (\mathbf{u}_m) \beta (\mathbf{u}'_m) \alpha| \quad (2)$$

Esta configuração foi escolhida pois o estado fundamental deve ser antissimétrico à troca dos spins e simétrico à troca das coordenadas espaciais. O valor esperado da energia eletrônica do íon  $\text{BeH}^+$  é igual a:

$$\begin{aligned} E(\Psi) &= [I_{mm} + I_{m'm'} + 2I_{ll} + 2so (so I_{ll} + I_{mm'}) \\ &+ J_{mm'} + J_{ll} + 2J_{lm} + 2J_{lm'} - K_{lm} - K_{lm'} \\ &+ so^2 J_{ll} + 4so < ll | \frac{1}{r_{12}} | mm' > - 2so < lm | \frac{1}{r_{12}} | lm' > + K_{mm'}] / (1 + so^2) \\ &+ \frac{Z_a Z_b}{R} \end{aligned} \quad (3)$$

Nesta equação,  $so$  é a integral de superposição entre os orbitais moleculares  $\mathbf{u}_m$  e  $\mathbf{u}'_m$ , ou seja:

$$so = \langle \mathbf{u}_m | \mathbf{u}'_m \rangle$$

e:

$$I_{\lambda\lambda} = \int \mu_{\lambda}^*(\vec{r}_k) \left( -\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \frac{Z_a}{r_{ak}} - \frac{Z_b}{r_{bk}} \right) \mu_{\lambda}(\vec{r}_k) d\vec{r}_k^3$$

$$J_{\lambda\mu} = \iint \frac{|\mathbf{u}_{\mu}(\vec{r}_1)|^2 |\mathbf{u}_{\lambda}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1^3 d\vec{r}_2^3$$

$$K_{\lambda\mu} = \iint \frac{\mathbf{u}_{\mu}^*(\vec{r}_1) \mathbf{u}_{\lambda}(\vec{r}_1) \mathbf{u}_{\mu}(\vec{r}_2) \mathbf{u}_{\lambda}^*(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1^3 d\vec{r}_2^3$$

$I_{\lambda\lambda}$  é o valor médio do hamiltoniano de elétrons individuais,  $J_{\lambda\mu}$  é a energia de interação coulombiana entre os orbitais moleculares e  $K_{\lambda\mu}$  é a energia de troca. Além dos termos de coulomb e de troca também aparece outra forma de interação entre os orbitais moleculares do tipo:

$$< lm | \frac{1}{r_{12}} | lm' > = \iint \frac{\mathbf{u}_l^*(\vec{r}_1) \mathbf{u}_m(\vec{r}_1) \mathbf{u}_l(\vec{r}_2) \mathbf{u}_m^*(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Estas equações foram obtidas através de programação algébrica com o REDUCE, uma linguagem de programação que tem como principal característica a possibilidade de se fazer cálculos algébricos no computador, além dos cálculos numéricos convencionais.

## ENERGIA POTENCIAL ELÉTRICA

Uma molécula diatômica num campo externo uniforme tem uma energia potencial adicional associada a este campo do tipo:

$$U_E = E(Z_a R - \sum_{i=1}^{Z_a+Z_b} r_{bi} \cos \theta_{bi}) \quad (4)$$

onde  $E$  é o campo externo uniforme,  $Z_a$  ( $Z_b$ ) é a carga do núcleo  $a$  ( $b$ ), e  $\theta_{bi}$  é o ângulo entre o eixo internuclear e o

raio vetorial do elétron  $i$  ( $\vec{r}_{bi}$ ) em relação ao núcleo  $b$ . Outra expressão semelhante também pode ser facilmente obtida:

$$U_E = E(-Z_b R - \sum_{i=1}^{Z_a+Z_b} r_{ai} \cos \theta_{ai}) \quad (5)$$

onde  $\theta_{ai}$  é o ângulo entre o eixo internuclear e o raio vetorial do elétron  $i$  ( $\vec{r}_{ai}$ ) em relação ao núcleo  $a$ . Essas expressões são válidas para moléculas diatômicas neutras, pois neste caso a energia potencial elétrica relacionada ao campo externo independe do ponto de referência em que o potencial é escolhido como nulo. Entretanto, para íons o resultado depende deste ponto de referência. Considere o íon hidreto de berílio  $\text{BeH}^+$  num campo externo uniforme paralelo ao momento de dipolo. Escolhendo-se o potencial nulo sobre o átomo de berílio, a energia potencial elétrica extra relacionada com o campo externo tem a seguinte forma:

$$U_E = E(R - \sum_{i=1}^4 r_{bi} \cos \theta_{bi}) \quad (6)$$

onde o núcleo do Berílio está localizado no ponto  $b$ . Mas definindo o potencial nulo no centro de massa da molécula se obtém:

$$U_E = E\left(\frac{m_{Be}}{m_H + m_{Be}} R - \sum_{i=1}^4 r_{bi} \cos \theta_{bi}\right) \quad (7)$$

na qual  $m_H$  é a massa atômica de hidrogênio e  $m_{Be}$  é a massa atômica do berílio.

É importante considerar o caso mais simples de duas cargas  $+1 u.a.$  e  $-1 u.a.$  num campo elétrico externo uniforme  $E$  aplicado paralelamente ao dipolo. A energia potencial elétrica do sistema é igual a:

$$U = -\frac{1}{R} - ER$$

onde  $R$  é a distância entre as cargas. Para valores grandes de  $R$  o segundo termo é predominante e descreve uma diminuição linear da energia potencial (que é uma característica dos processos de separação iônica). Então, considerando uma molécula num campo, se a energia potencial diminuir a partir de determinado valor da separação nuclear, significa que a dissociação deve ser do tipo iônica.

Com uma função de onda  $\Psi$  do tipo singleto, o valor esperado da equação (6) tem a forma:

$$\begin{aligned} < U_E > = E \left\{ R - \frac{1}{(1 + so^2)} [-2 < u_l | r \cos \theta | u_l > - < u_m | r \cos \theta | u_m > - \right. \\ & \left. < u_l | r \cos \theta | u_m > + 2so(so < u_l | r \cos \theta | u_l > + < u_m | r \cos \theta | u_m >)] \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

Nesta expressão, é preciso avaliar integrais de um elétron contendo no integrando a quantidade  $r \cos \theta$ . A seguir é mostrada a solução analítica para uma destas integrais, obtida por programação algébrica, com técnicas desenvolvidas por nós em trabalho anterior<sup>13</sup> (integrais deste tipo também aparecem no cálculo do momento de dipolo que é discutido a seguir).

$$\begin{aligned} < \chi_p(\vec{r}_b) r_b \cos \theta_b | \chi_{1s}(\vec{r}_a) > = \\ & (8. \sqrt{\zeta_3 \zeta_a} (4. e^{R\zeta_3} (6. (7. \zeta_a^2 + \zeta_3^2) R^2 \zeta_a + (5. \zeta_a^2 + \zeta_3^2) (\zeta_a + \zeta_3) \\ & (\zeta_a - \zeta_3) R^3 + 96. R \zeta_a^2 + 96. \zeta_a \zeta_3 + e^{R\zeta_a} (4. (\zeta_a^2 + 17. \zeta_3^2) \\ & (\zeta_a + \zeta_3) (\zeta_a - \zeta_3) R^3 + 24. (\zeta_a + 3. \zeta_3) (\zeta_a - 3. \zeta_3) R^2 \zeta_3 + (\zeta_a + \zeta_3)^3 (\zeta_a - \zeta_3)^3 R^5 \\ & - 12. (\zeta_a + \zeta_3)^2 (\zeta_a - \zeta_3)^2 R^4 \zeta_3 - 384. R \zeta_a^2 - 384. \zeta_3 \zeta_a \zeta_3^2) / \\ & (e^{(R\zeta_a + R\zeta_3)} (\zeta_a + \zeta_3)^5 (\zeta_a - \zeta_3)^5 R^3) \end{aligned}$$

onde  $\chi_{2p}(\vec{r}_b)$  é o orbital  $2p$  centrado no núcleo  $b$ ,  $\chi_{1s}(\vec{r}_a)$  é o orbital  $1s$  centrado no núcleo  $a$ ,  $\zeta_3$  e  $\zeta_a$  são os respectivos expoentes destes orbitais atômicos e  $R$  é a distância entre os núcleos.

## MOMENTO DE DIPOLO

O momento de dipolo  $\mu$  de uma molécula diatômica na direção do eixo molecular é definido pela equação:

$$\mu_e(R) = -e \sum_i r_i \cos \theta_i + e \sum_n Z_n R_n \quad (9)$$

onde  $Z_n$  é a carga do núcleo  $n$ ,  $R_n$  é a distância ao núcleo  $n$ ,  $r_i$  é a distância ao elétron  $i$  (da origem do sistema de coordenadas) e  $\theta_i$  é o ângulo entre o eixo internuclear e o raio vetorial do elétron  $i$  ( $\vec{r}_i$ ). O momento de dipolo independe da origem do sistema de coordenadas para moléculas neutras. Para íons, entretanto, o resultado depende da origem escolhida.

Para o íon hidreto de berílio, escolhendo a origem das coordenadas no átomo de berílio, se obtém:

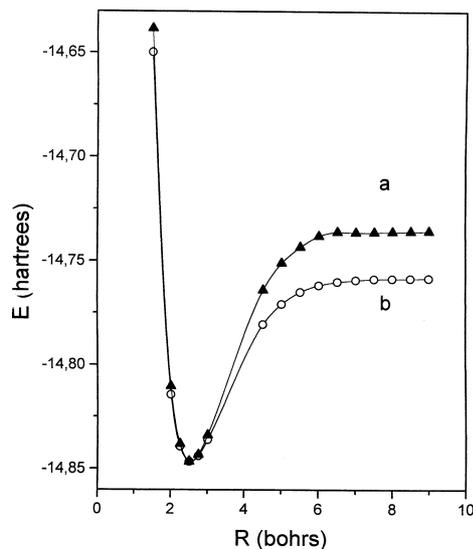
$$\mu_e(R) = -e \sum_{i=1}^4 r_i \cos \theta_i + eR \quad (10)$$

onde  $R$  é a separação nuclear. De acordo com esta equação, o momento de dipolo negativo indica que a nuvem eletrônica está parcialmente deslocada para o átomo de hidrogênio ( $\mu < 0$  se refere a configuração  $Be^{+\delta} H^{\delta}$ ). Esta equação é semelhante a equação (6) para a energia potencial adicional devida ao campo externo. O valor esperado do momento de dipolo com uma função de onda do tipo singleto tem, portanto, uma forma semelhante a equação (8).

## 5. RESULTADOS PARA O ÍON $BeH^+$

A Figura 1 mostra as curvas de energia eletrônica para o estado  $X^1 \Sigma^+$  do íon hidreto de berílio  $BeH^+$ , com um conjunto fixo de expoentes dos orbitais atômicos e com um conjunto de expoentes otimizados. Próximo ao ponto de equilíbrio as duas curvas coincidem, pois o conjunto fixo de expoentes usado consiste dos expoentes ótimos calculados para  $R = 2,5$  bohrs. A diferença entre as duas curvas torna-se mais evidente para valores de  $R$  maiores do que 4 bohrs. Nestes cálculos de energia eletrônica se obtém uma distância internuclear de equilíbrio  $R_e = 2,537$  bohrs, que está próxima do resultado experimental  $R_{ex} = 2,479$  bohrs. A energia eletrônica em  $R_{ex}$  é  $E = -14,8463$  hartrees. Este valor é quase o limite de Hartree-Fock obtido por Machado e Ornellas<sup>10</sup>  $E = -14,8540$  hartrees, onde eles usaram uma grande base de orbitais gaussianos: (13s9p4d1f)/[9s7p4d1f] para o Be e (8s2p2d)/[5s2p2d] para o H, resultando em 87 funções gaussianas contraídas. Há uma pequena diferença entre estes valores, e a base de funções utilizada neste trabalho usa somente 4 orbitais  $\sigma$ , confirmando que o método fornece resultados precisos para a energia não-correlacionada usando uma base mínima de orbitais. Nosso valor está também acima do melhor valor para o íon  $BeH^+$  obtido por Machado e Ornellas<sup>10</sup>,  $E = -14,9371$  hartrees, num cálculo de interação de configurações (CI) com uma grande base de orbitais gaussianos. A diferença de energia entre estes valores e nossos resultados é da ordem de grandeza da energia de correlação. A energia de dissociação obtida neste trabalho é de 0,0882 u.a. (2,40 eV) para o cálculo com os expoentes otimizados. Por outro lado, a energia de dissociação para o cálculo não otimizado é de 0,111 u.a. (3,02 eV). Como o valor experimental para a energia de dissociação é 3,28 eV, vemos que o resultado para o cálculo não otimizado tem um erro percentual menor (8%) do que o obtido com a otimização (27%). A diferença entre estas energias de dissociação pode ser explicada notando-se que os

expoentes fixos são aqueles otimizados em  $R = 2,5$  bohrs, ou seja, na região de equilíbrio. Outra causa desta diferença reside no fato de que a função de onda molecular por nós utilizada descreve bem o estado de equilíbrio, mas o comportamento assintótico não é bem descrito por esta função. Entretanto, acreditamos que esta diferença pode ser eliminada com um refinamento nos cálculos, ampliando o conjunto de funções da base.



**Figura 1.** Curva de energia eletrônica para o estado  $X^1 \Sigma^+$  do íon  $BeH^+$ . Resultados (a) com expoentes fixos e (b) com expoentes otimizados. 1.u.a. = 27,209 e V.

Os expoentes dos orbitais, em função da separação nuclear, são mostrados na Figura 2 para os orbitais atômicos  $1s$  (H),  $2s$  (Be) e  $2p$  (Be). O expoente do orbital atômico  $1s$  (Be) permanece praticamente constante, porque o orbital ocupado pelos elétrons internos do átomo de berílio não se superpõe aos outros orbitais da molécula. Nesta figura se percebe que ocorre uma suave diminuição dos expoentes no processo de dissociação. Ocorre, portanto, um pequeno alongamento radial dos orbitais atômicos com o aumento da separação nuclear. Isto significa que há um alargamento da nuvem eletrônica à medida que ocorre a dissociação. Para o orbital  $2p$  observamos um maior alongamento, indicando uma maior participação na ligação para os valores grandes de  $R$ . Com relação a confiabilidade dos resultados, a utilização da computação algébrica diminui muito as possibilidades de erro. Além disso, como podemos observar na Figura 2, o expoente do orbital  $1s$  do H tende a 1,0 no processo de dissociação, que é o valor exato para este expoente no átomo isolado.

O momento de dipolo calculado em várias distâncias internucleares é mostrado na Figura 3 com a origem no átomo de berílio. Para valores grandes de  $R$  o momento de dipolo se anula, indicando que ocorre dissociação do tipo  $Be^+ + H$ . A Figura 4 compara o momento de dipolo obtido neste trabalho com o calculado por Machado e Ornellas, considerando a origem do sistema de coordenadas no centro de massa. Os resultados concordam muito bem e para  $R = 2,5$  bohrs nós obtivemos  $\mu = -1,2366$  u.a. para o momento de dipolo enquanto que Machado e Ornellas obtiveram  $\mu = -1,1640$  u.a..

A Figura 5 mostra as curvas de energia potencial do íon  $BeH^+$  em um campo elétrico externo paralelo ao eixo molecular. Estas curvas foram obtidas considerando-se nulo o potencial associado ao campo externo no átomo de Be. As curvas são semelhantes se o potencial nulo for escolhido sobre o centro de massa do íon. Em campos mais intensos, a energia potencial diminui a partir de determinado valor da separação nuclear. Essa diminuição é uma característica de dissociação iônica do tipo  $Be^{++} + H$ . Quando íons colidem com uma

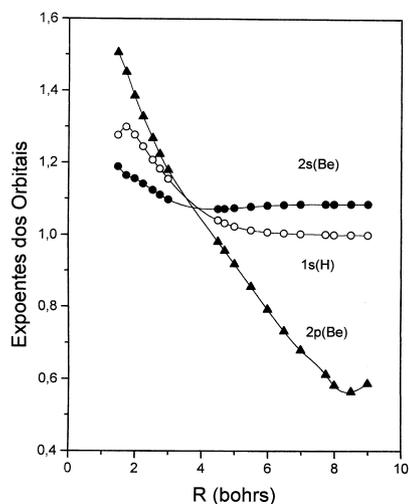


Figura 2. Expoentes dos orbitais em função da distância internuclear.

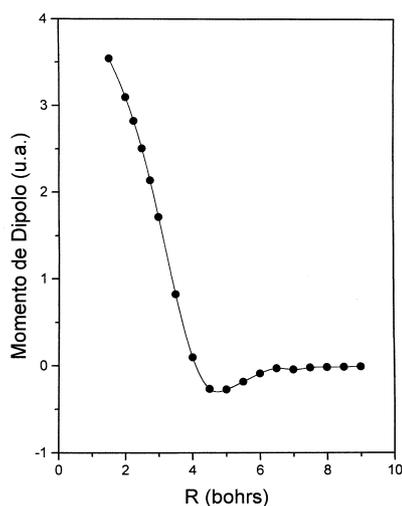


Figura 3. Momento de dipolo do íon  $\text{BeH}^+$  com origem no átomo de Berílio. 1.u.a. = 2.5418 D.

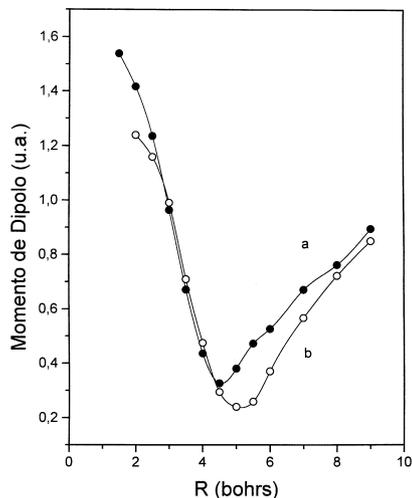


Figura 4. Momento de dipolo do íon  $\text{BeH}^+$  com origem no centro de massa: (a) obtido neste trabalho; (b) calculado por Machado e Ornellas.

molécula de  $\text{BeH}^+$  produzem campos não uniformes mas próximos a 0,1 u.a., nos quais ocorre dissociação iônica da molécula  $\text{BeH}^+$ . Além disso, o momento de dipolo de algumas

moléculas também pode produzir, em colisões, um campo elétrico com intensidade suficiente para que a dissociação iônica ocorra.

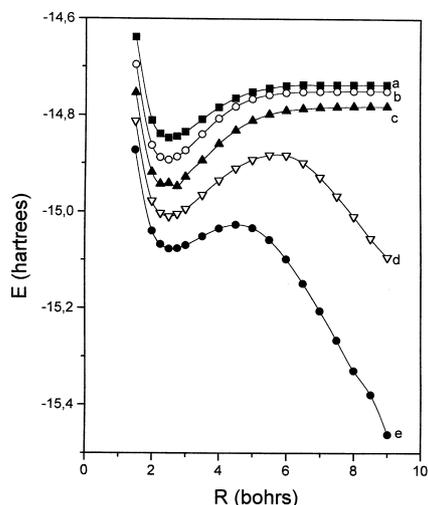


Figura 5. Curvas de energia eletrônica para o estado  $X^1\Sigma^+$  do íon  $\text{BeH}^+$  em campo elétrico E uniforme. (a)  $E = 0,00$  u.a.; (b)  $E = 0,04$  u.a.; (c)  $E = 0,08$  u.a.; (d)  $E = 0,12$  u.a.; (e)  $E = 0,16$  u.a.;

Os expoentes dos orbitais em função do campo elétrico externo são mostrados na Figura 6 para  $R = 2,50$  bohrs. Pode-se ver que há uma redução do expoente do orbital do átomo de hidrogênio quando o campo elétrico externo aumenta. Para átomos neutros se observa um resultado semelhante ao obtido na molécula  $\text{LiH}^{13}$ , ou seja, o campo elétrico externo causa um alongamento radial do orbital atômico que é proporcional a intensidade do campo externo. Os orbitais do íon  $\text{Be}^+$  mostram, entretanto, um comportamento diferente, ou seja, eles se contraem com o aumento do campo externo. O efeito da carga nuclear do íon berílio  $\text{Be}^+$  deve predominar sobre o campo elétrico externo.

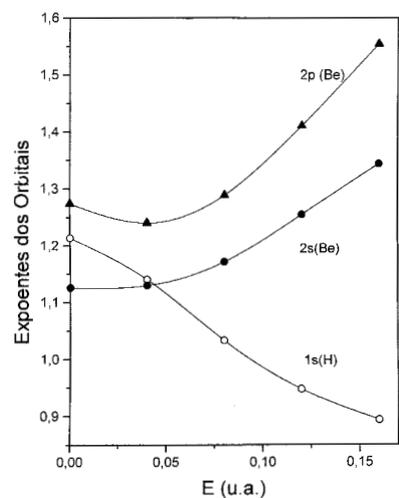


Figura 6. Expoentes dos orbitais em função do campo elétrico, em  $R = 2,5$  bohrs.

Os expoentes ótimos também foram calculados considerando que o potencial associado ao campo externo é nulo no centro de massa do sistema. Estes expoentes são iguais aos calculados escolhendo-se o potencial nulo no átomo de Be. Este resultado é esperado pois como os expoentes descrevem fisicamente o comportamento da nuvem eletrônica, eles devem ser independentes

do ponto de referência em que o potencial é nulo, embora as curvas de energia potencial dependam do mesmo.

A Figura 7 mostra as curvas obtidas para o momento de dipolo do íon  $\text{BeH}^+$  num campo elétrico externo uniforme, considerando a origem do sistema de coordenadas no átomo de Be. Para valores altos do campo elétrico,  $E = 0,12$  u.a. e  $E = 0,16$  u.a., se observa que  $\mu$  cresce linearmente, caracterizando dissociação iônica do tipo  $\text{Be}^{++} + \text{H}^-$ .

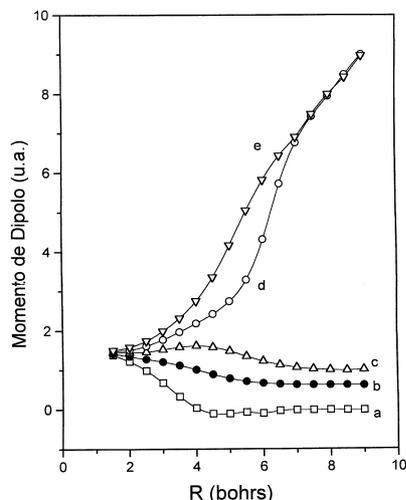


Figura 7. Momento de dipolo do íon  $\text{BeH}^+$  em campo elétrico  $E$  uniforme. (a)  $E = 0,00$  u.a.; (b)  $E = 0,04$  u.a.; (c)  $E = 0,08$  u.a.; (d)  $E = 0,12$  u.a.; (e)  $E = 0,16$  u.a..

## 6. CONCLUSÃO

Os cálculos no íon  $\text{BeH}^+$  sem campo externo mostram que os expoentes otimizados diminuem à medida que a separação nuclear aumenta, indicando um efeito de alongamento radial dos orbitais atômicos quando a dissociação ocorre, semelhante ao obtido para a molécula  $\text{LiH}^{13}$ . Este efeito implica numa interação mais forte entre os átomos e também num alargamento da nuvem eletrônica dos átomos durante a dissociação.

Um campo elétrico externo muito intenso modifica as características do processo de dissociação molecular pois se observa uma diminuição das curvas de energia potencial a partir de determinado valor das separação nuclear, a qual é uma característica dos processos de dissociação de íons. Sem campo externo ou em campos fracos o íon  $\text{BeH}^+$  se dissocia em  $\text{Be}^+$  e  $\text{H}$ , mas em campos mais fortes ocorre dissociação do tipo  $\text{Be}^{++}$  e  $\text{H}^-$ . As curvas de momento de dipolo em função da separação nuclear, na presença de um campo externo, também confirmam estes resultados.

A otimização dos expoentes é importante para bases pequenas pois se obteve valores muito próximos do limite de

Hartree-Fock com uma base mínima de funções. Além disso, os resultados obtidos para o momento de dipolo do  $\text{BeH}^+$  concordam com outros cálculos realizados usando uma base com um grande número de funções e interação de configurações.

## AGRADECIMENTOS

Os programas em REDUCE foram desenvolvidos com a versão 3.4.1 do Departamento de Informática e Estatística da UFSC e os programas em FORTRAN rodaram no compilador **f90** instalado no Centro Nacional de Supercomputação da UFRGS.

## REFERÊNCIAS

- Koontz, P. G.; *Phys. Rev.* **1935**, *48*, 707.
- Watson, W. W.; Humphreys, R. F.; *Phys. Rev.* **1937**, *52*, 318.
- Knave, E. B.; Dissertation, Uppsala University 1932.
- Rosmus, P.; Meyer, W.; *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 13.
- Ornellas, F. R.; *J. Phys. B* **1982**, *15*, 1977.
- Ornellas, F. R.; *J. Mol. Struct.* **1983**, *92*, 337.
- Ornellas, F. R.; Stwalley, W.C.; Zemke, W. T.; *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5311.
- Ornellas, F. R.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 379.
- Machado, F. B. C.; Ornellas, F. R.; *J. Molec. Struct. (Theochem)* **1990**, *210*, 259.
- Machado, F. B. C.; Ornellas, F. R.; *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7237.
- Herzberg, G.; "Molecular Spectra and Molecular Structure", Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New York 1979.
- Lowe, J. P.; "Quantum Chemistry", Academic Press Limited, London 1993.
- Righi, A. F. M.; Kuhnen, C. A.; *Intern. J. Mod. Phys. C* **1997**, *8*, 1159
- Hearn, A. C.; "REDUCE User's Manual", Version 3.4, RAND publication CP78, Santa Mônica, CA 1991.
- Kotani, M.; Ohno, K.; Kayama, K.; "Quantum Mechanics of Electronic structure of Simple Molecules", *Encyclopedia of Physics*, 37, Springer Verlag, Berlin 1961.
- Slater, J. C.; "Quantum Theory of Molecules and Solids", 1, McGraw-Hill Book Company, New York 1963.
- Bouferguene, A.; Rinaldi, D; *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *50*, 21.
- Bouferguene, A; Fares, M.; Rinaldi, D.; *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8156.
- Jones, H. W.; *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 1065.
- Jones, H. W.; Wetherford, C. A.; *J. Molec. Struct. (Theochem)* **1989**, *199*, 233.
- Jones, H. W.; *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1217.
- Jones, H. W.; *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *41*, 749.