UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA – DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

# DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# Métodos Monte Carlo Quântico e Outer Valence Green's Function aplicados na obtenção de energias de ionização de sistemas atômicos e moleculares e na construção e interpretação de diagramas de correlação

Leandro de Abreu Orientador: Rogério Custodio

Campinas 2011

# FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Ab86m	Abreu, Leandro de. Métodos Monte Carlo Quântico e <i>Outer Valence</i> <i>Green's function</i> aplicados na obtenção de energia de ionização de sistemas atômicos e na construção de diagramas de correlação / Leandro de Abreu Campinas, SP: [s.n], 2011.
	Orientador: Prof. Dr. Rogério Custódio.
	Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	1. Monte Carlo Quântico. 2. <i>Outer Valence Green's function</i> . 3. Energias de ionização. 4. Diagramas de correlação. I. Custódio, Rogério. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Quantum Monte Carlo and Outer Valence Green's function methods applied to obtain ionization energies of atomic and molecular systems and to construction and interpretation of correlation diagrams

**Palavras-chaves em inglês:** Quantum Monte Carlo, Outer Valence Green's function, Ionization energies, Correlation diagrams

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:** Prof. Dr. Rogério Custódio (orientador), Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas (IQ-USP), Prof. Dr. Pedro Antonio Muniz Vazquez (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 25/03/2011

"... Soldiers, don't fight for slavery, fight for liberty ..."

(Discurso de Charlie Chaplin no filme "The Great Dictator" de 1940)

Três são os pequenos problemas presentes nos seres humanos e que geram todos os grandes problemas da humanidade. São eles:

- 1) Dar significado a coisas que não possuem significado algum;
- Se intrometer na vida das outras pessoas de forma que viole sua individualidade, ao invés de se preocupar consigo mesmo;
- 3) Achar que as outras pessoas lhes devem algo.

Quando cada ser humano for capaz de aniquilar estes três pequenos problemas, nos libertaremos da escravidão, conquistando a verdadeira liberdade.

# Agradecimentos

Agradeço:

À minha família e meus amigos por terem me dado apoio nos momentos difíceis;

Ao meu orientador, Rogério Custodio, pelos ensinamentos e pela amizade;

À FAPESP pelo fornecimento de equipamentos;

Ao CNPq por ter me sustentado nos últimos 2,5 anos;

À UNICAMP por toda a infra-estrutura;

Ao meu amigo Anderson que me apresentou ao metal;

A todos os componentes da história das bandas Stratovarius, Revolution Renaissance, Angra, Freedom Call, Helloween, Gamma Ray, Blind Guardian, Rhapsody of Fire, Avantasia, Aquaria, Edenbridge, Visions of Atlantis, Narnia, Dragonland, Heveanly, Fairyland, Glory Opera, Heavisaurus, Operatika, Iron Savior, Kamelot, Cain's Offering e Kotipelto, e aos músicos Jens Johansson e Timo Tolkki, pelas obras primas compostas e executadas com perfeição, sem as quais eu não teria escrito uma palavra deste trabalho;

Especialmente a Timo Tolkki por ter me ajudado a manter o meu sonho vivo.

## **Curriculum Vitae**

#### Formação Acadêmica

Bacharelado em Química, UNICAMP (março de 2005 a dezembro de 2008).

#### Pesquisas Realizadas

Iniciação científica (agosto de 2007 a março de 2009)

Orientador: Rogério Custodio

Título da Pesquisa: O uso do método Monte Carlo Quântico de Difusão no cálculo de energias de ionização de valência e camada interna para moléculas simples

Mestrado (março de 2009 a março de 2011)

Orientador: Rogério Custodio

Título da Pesquisa: Métodos Monte Carlo Quântico e Outer Valence Green's Function aplicados na obtenção de energias de ionização de sistemas atômicos e moleculares e na construção e interpretação de diagramas de correlação

#### Resumos de Trabalhos Apresentados em Congressos

XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas – MG, 18 a 21 de outubro de 2009:

- Uma alternativa de tempo variável para o método Monte Carlo Quântico Variacional

- Uma avaliação do Método Monte Carlo Quântico no cálculo de energias de ionização

e sua implicação na tendências da geometria molecular

33ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, 28 a 31 de maio de 2010:

- O efeito de correlação eletrônica no método Monte Carlo Quântico: uma avaliação de casos na molécula H<sub>2</sub>

- Diagramas de correlação para a molécula H<sub>2</sub>O construídos com métodos Monte Carlo Quântico

## Prêmios

Medalha de bronze na Olimpíada Paulista de Química do ano de 2003

Menção honrosa na Olimpíada Brasileira de Química do ano de 2003

Medalha de prata na Olimpíada Paulista de Química do ano de 2004

#### Resumo

Este trabalho avaliou o cálculo de energias de ionização verticais e as possibilidades de construção e interpretação de diagramas de correlação através do uso dos métodos Monte Carlo Quântico (MCQ) e *Outer Valence Green's Function* (OVGF).

O trabalho foi dividido em quatro partes:

**Energias de ionização simples:** Avaliou-se a capacidade dos métodos MCQ e OVGF em descrever os valores de energia de ionização de valência e de caroço e testou-se o uso de funções de onda relaxadas. A faixa dos desvios observados obtidas com o método Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD), em relação aos valores experimentais, é comparável a de outros métodos, como DFT (Teoria do Funcional de Densidade - *Density Functional Theory*) e CCGF (Funções de Green com Pares Acoplados - *Coupled-Cluster Green's Function*), 0,01 a 2 eV, e verificou-se que uso das funções de onda relaxadas é importante na descrição das ionizações de caroço.

**Energias de ionização sucessivas:** Estimou-se as energias de ionização sucessivas dos elementos do 2º período a partir das energias orbitais do sistema neutro e comparou-se com resultados obtidos através dos métodos MCQ utilizando-se a função de onda do sistema não-ionizado. Pode-se demonstrar a falha das energias orbitais em descrever as energias de ionização sucessivas e obter correções com o uso dos métodos MCQ.

**Diagramas de correlação:** Construíram-se diagramas de energia eletrônica total e de correlação quantitativos utilizando energia de ionização como *binding energy* para moléculas do tipo BAB (H<sub>2</sub>O e Li<sub>2</sub>O) através do uso dos métodos MCQ. Foram construídos diagramas de cargas parciais de Bader através das distribuições discretas de carga obtidas com os métodos MCQ para tentar interpretar os diagramas de correlação, porém a interpretação por comparação direta não foi possível, contudo foram obtidas informações importantes através dos diagramas de cargas parciais.

**Energias de dupla ionização:** Foram calculadas energias de dupla ionização de sistemas atômicos e moleculares através do método OVGF e compararam-se os resultados obtidos com a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). O método OVGF mostrou-se tão preciso quanto a teoria DFT na descrição das energias de dupla ionização.

xi

### Abstract

This study evaluated the calculation of vertical ionization energies and possibilities of construction and interpretation of correlation diagrams through the use of Quantum Monte Carlo methods (MCQ) and Outer Valence Green Function (OVGF) methods.

The study was divided into 4 parts:

**Simple Ionization Energies:** We evaluated the ability of MQC and OVGF methods in describing the values of the ionization energy of valence and core and tested the use of relaxed wave functions. The range of deviations obtained with the method of diffusion quantum Monte Carlo (MCQD), in relation to the experimental values, is comparable to other methods such as DFT (Density Functional Theory) and CCGF (Coupled-Cluster Green's Function), from 0.01 to 2 eV, and it was found that the use of the relaxed wave functions is important in the description of core ionizations.

**Successive Ionization Energies:** We estimated the successive ionization energies of successive elements of the 2nd period from the orbital energies of the neutral system and compared with results obtained using the methods MCQ with the wave function of non-ionized system. It can be shown the failure of the orbital energies to describe the successive ionization energies and to obtain corrections with the use of MCQ methods.

**Correlation Diagrams:** Diagrams of total electronic energy and quantitative correlation diagrams were constructed using the ionization energy as binding energy for molecules of the type BAB (Li<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O) through the use of MCQ methods. We constructed Bader's partial charges diagrams with the discrete charge distributions obtained with MCQ methods to try to interpret the correlation diagrams, but the interpretation by direct comparison was not possible, however, important information was obtained through diagrams of partial charges.

**Double Ionization Energies:** We calculated double ionization energies of atomic and molecular systems by the OVGF method and compared the results obtained with the Density Functional Theory (DFT). The OVGF method proved to be as accurate as the DFT theory in describing the double ionization energies.

xiii

# Índice

Lista de tabelas			xix
Li	sta de	figuras	xxiii
1.	Objet	tivo Geral	1
2.	Introd	dução	3
	2.1.	Obtenção de Energias de Ionização – Experimentação	3
	2.	1.1. Espectroscopia de Fotoelétrons	4
	2.2.	Obtenção de Energias de Ionização – Teoria	8
	2.3.	Diagramas de Correlação – Uma Aplicação das Energias de Ionização no	)
		Estudo de Moléculas	10
	2.4.	Referências	14
3.	Monte	e Carlo Quântico	17
	3.1.	Monte Carlo Quântico Variacional	17
	3.2.	Monte Carlo Quântico de Difusão	19
	3.3.	Função de Onda	19
	3.4.	Convergência da Energia Eletrônica Total	23
	3.5.	Obtenção de Energias de Ionização	24
	3.6.	Referências	24
4.	Outer	r Valence Green's Function	27
	4.1.	Função de Green	27
	4.2.	Função de Green de um Sistema Hamiltoniano Quântico de Muitas	
		Partículas	28
	4.3.	Função de Green Aplicada à Obtenção das Energias de Ionização	
		de um Sistema Hamiltoniano Quântico de Muitas Partículas	30

	4.4.	Função de Green de um Operador Quântico de um Elétron –
		Aproximação Hartree-Fock e Introdução dos Termos $E_{relax_{aprox}}$ e $\Delta E_{corr_{aprox}}$
		às Energias de Ionização
	4.5.	Obtenção da Matriz de Auto-Energia 36
	4.6.	Método OVGF
	4.7.	Interpretação dos Termos que Compõem $\Sigma_{ii}^{(2)}(E)$ e $\Sigma_{ii}^{(3)}(E)$
	4.8.	Critério de Validade do Método OVGF4
	4.9.	Referências
5.	Energ	jias de Ionização Simples 43
	5.1.	Objetivo
	5.2.	Metodologia
	5.3.	Resultados e Discussão 44
	5.3	3.1. Geometrias de equilíbrio 44
	5.3	3.2. Tratamento Estatístico
	5.3	3.3. Energias de Ionização das Moléculas $F_2$ e $N_2$
	5.3	3.4. Energias de Ionização das Moléculas CO e $H_2O$ 50
	5.3	3.5. Interpretação da Importância das Funções de Onda Relaxadas para
		o Estudo das Energias de Ionização de Caroço
	5.3	3.6. Avaliação da Precisão dos Métodos MCQ e OVGF na Descrição
		das Energias de Ionização Simples
	5.3	3.7. Justificativa do Uso das Geometrias de Equilíbrio Obtidas Teoricamente . 57
	5.4.	Conclusões
	5.5.	Referências
6.	Energ	jias de Ionização Sucessivas 61
	6.1.	Objetivo
	6.2.	Metodologia
	6.3.	Resultados e Discussão
	6.3	3.1. Tratamento Estatístico
	6.3	3.2. Energias de Ionização Sucessivas Obtidas Através do Teorema
		de Koopmans e do método MCQV

	6.	3.3. Energ	gias de Ionização Sucessivas Obtidas Através do método MCC	QD 73
	6.	3.4. Corre	ção do Uso de Funções de Onda UHF na Descrição de Ioniza	ções
		de Si	stemas de Camada Aberta	79
	6.4.	Conclus	ŏes	79
	6.5.	Referênc	sias	79
7.	Diagı	ramas de	Energia Eletrônica Total e de Correlação	81
	7.1.	Objetivo		81
	7.2.	Metodolo	ogia	81
	7.3.	Resultad	os e Discussão	83
	7.	3.1. Estuc	lo Feito Para a Molécula H <sub>2</sub> O	83
		7.3.1.1.	Diagramas de Energia Eletrônica Total e Geometria Molecula	ar83
		7.3.1.2.	Diagramas de Correlação e Geometria Molecular	91
		7.3.1.3.	Interpretação dos Diagramas de Energia Eletrônica Total e	
			de Correlação	101
	7.	3.2. Estuc	lo Feito Para a Molécula Li <sub>2</sub> O	116
		7.3.2.1.	Diagramas de Energia Eletrônica Total e Geometria Molecula	ar116
		7.3.2.2.	Diagramas de Energia Eletrônica Total e Geometria Molecula	ar122
		7.3.2.3.	Interpretação dos Diagramas de Energia Eletrônica Total e	
			de Correlação	130
	7.4.	Conclus	ŏes	153
	7.5.	Referênc	sias	154
8.	Energ	gias de Du	upla lonização	157
	8.1.	Objetivo		157
	8.2.	Metodolo	ogia	157
	8.3.	Resultad	o e Discussão	157
	8.	3.1. Trata	mento Estatístico	158
	8.	3.2. Energ	gias de Dupla Ionização de Átomos	158
	8.	3.3. Comp	paração com as Energias de Dupla Ionização dos Átomos do	
		2° Pe	ríodo Obtidas com o Método MCQD	164
	8.	3.4. Energ	gias de Dupla Ionização de Moléculas	166
	8.4.	Conclus	ŏes	173

	8.5.	Referências	173
9.	Concl	usões Gerais	175
10	.Persp	ectivas 1	77
Α.	Tabela	as – Energias de Ionização Sucessivas e Energias de Dupla	
	loniza	ição 1	79
	A.1. T	abelas	79
	A.2. R	eferências	182

# Lista de Tabelas

<b>Tabela 5.1:</b> Distâncias de ligação $r_{X-Y}/\dot{A}$ e ângulos de ligação $\theta_{XYX}/o$ de equilíbrio
obtidos por cálculos de otimização CCSD/aug-cc-pVTZ para as moléculas F2, N2,
CO e H <sub>2</sub> O
<b>Tabela 5.2:</b> Energias de ionização $(EI/eV)$ e desvios $(\Delta/eV)$ obtidos pelas
Metodologias MCQV e teorema de Koopmans para as ionizações de valência
da molécula $F_2$
<b>Tabela 5.3:</b> Energias de ionização ( $EI/eV$ ) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas
metodologias MCQV e teorema de Koopmans para as ionizações de valência
da molécula N <sub>2</sub>
<b>Tabela 5.4:</b> Energias de ionização ( $EI/eV$ ) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas
metodologias MCQV e teorema de Koopmans para as ionizações de caroço da
molécula F <sub>2</sub>
<b>Tabela 5.5:</b> Energias de ionização ( $EI/eV$ ) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas
metodologias MCQV e teorema de Koopmans para as ionizações de caroço da
molécula N <sub>2</sub>
<b>Tabela 5.6:</b> Energias de ionização ( $EI/eV$ ) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas
metodologias MCQD e OVGF para as ionizações de valência da molécula F2 48
<b>Tabela 5.7:</b> Energias de ionização ( $EI/eV$ ) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas
metodologias MCQD e OVGF para as ionizações de valência da molécula N2 48
<b>Tabela 5.8:</b> Energias de ionização ( $EI/eV$ ) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pela
metodologia MCQD para as ionizações de caroço da molécula F2
<b>Tabela 5.9:</b> Energias de ionização ( $EI/eV$ ) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pela
metodologia MCQD para as ionizações de caroço da molécula N2
<b>Tabela 5.10:</b> Energias de ionização ( $EI/eV$ ) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas
metodologias MCQV e teorema de Koopmans para as ionizações de valência
da molécula CO
<b>Tabela 5.11:</b> Energias de ionização ( $EI/eV$ ) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas
metodologias MCQV e teorema de Koopmans para as ionizações de valência
da molécula $H_2O$

<b>Tabela 5.12:</b> Energias de ionização $(EI/eV)$ e desvios $(\Delta/eV)$ obtidos pelas
metodologias MCQV e teorema de Koopmans para as ionizações de caroço da
molécula CO
<b>Tabela 5.13:</b> Energias de ionização $(EI/eV)$ e desvios $(\Delta/eV)$ obtidos pelas
metodologias MCQV e teorema de Koopmans para as ionizações de caroço da
molécula H <sub>2</sub> O
<b>Tabela 5.14:</b> Energias de ionização ( $EI/eV$ ) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas
metodologias MCQD e OVGF para as ionizações de valência da molécula CO53
<b>Tabela 5.15:</b> Energias de ionização ( $EI/eV$ ) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas
metodologias MCQD e OVGF para as ionizações de valência da molécula H <sub>2</sub> O53
<b>Tabela 5.16:</b> Energias de ionização ( $EI/eV$ ) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas
metodologias MCQD e OVGF para as ionizações de caroço da molécula CO 53
<b>Tabela 5.17:</b> Energias de ionização ( $EI/eV$ ) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas
metodologias MCQD e OVGF para as ionizações de caroço da molécula H <sub>2</sub> O 53
<b>Tabela 5.18:</b> Valores de $\Delta V_{enV}$ , $\Delta V_{eeV}$ , $\Delta V_{enD}$ e $\Delta V_{eeD}$ , em hartree, apresentados para
a molécula H <sub>2</sub> O
<b>Tabela 5.19:</b> Desvios RMS ( $\sigma/eV$ ) observados para as energias de ionização
de valência externas estudadas pelas metodologias MCQ e OVGF
<b>Tabela 5.20:</b> Desvios RMS ( $\sigma/eV$ ) observados para as energias de ionização
de valência internas estudadas pelas metodologias MCQ
<b>Tabela 5.21:</b> Desvios RMS ( $\sigma/eV$ ) observados para as energias de ionização
de valência internas estudadas pelas metodologias MCQ
<b>Tabela 5.22:</b> Valores de $EI_{gt}/eV$ e $EI_{ge}/eV$ obtidos para a molécula H <sub>2</sub> O através
de cálculos Hartree-Fock
<b>Tabela 6.1:</b> Valores de $\sigma_{V_X}$ e $\sigma_{V_g}$ , em eV.73
<b>Tabela 6.2:</b> Valores de $\sigma_{D_X}$ e $\sigma_{D_g}$ , em eV
Tabela 7.1: Ângulos de ligação de equilíbrio experimental, teórico otimizado e
obtidos partir de $S\Delta E^+_{i\theta_{HOH}}$ em <sup>o</sup>
Tabela 7.2: Ângulos de ligação de equilíbrio experimental, teórico otimizado e
obtidos partir de $S\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$ em <sup>o</sup>
<b>Tabela 7.3:</b> Valores de $\Delta Q_{pB_{Vr}}$ e $\Delta Q_{pB_{Dr}}$ , em u.a., obtidas no estudo da molécula H <sub>2</sub> O.103

<b>Tabela 7.4:</b> Valores de $\Delta V_{ee}^{+w}$ , $\Delta V_{en}^{+w}$ , $\Delta V^{+w}$ , $\Delta K^{+w}$ e $\Delta V_{nn}$ , em Hartree, obtidas no
estudo da molécula $H_2O$ 110
<b>Tabela 7.5:</b> Valores de $\Delta E^{+w}$ obtidos das curvas de energia eletrônica total
calculadas com o método MCQD associado ao uso das funções de onda relaxadas
na descrição dos íons, em Hartree, para a molécula $H_2O114$
Tabela 7.6: Ângulos de ligação de equilíbrio experimental, teórico otimizado e
obtidos partir de $S\Delta E^+_{i\theta_{LiOLi}}$ em °
Tabela 7.7: Ângulos de ligação de equilíbrio experimental, teórico otimizado e
obtidos partir de $S\Delta EI_{i\theta_{LiOLi}}$ em <sup>o</sup>
<b>Tabela 7.8:</b> Valores de $\Delta Q_{pB_{V_r}} \in \Delta Q_{pB_{D_r}}$ , em u.a., obtidas no estudo da molécula
Li <sub>2</sub> O
<b>Tabela 7.9:</b> Valores de $\Delta V_{ee}^{+w}$ , $\Delta V_{en}^{+w}$ , $\Delta V^{+w}$ , $\Delta K^{+w}$ e $\Delta V_{nn}$ , em Hartree, obtidas no
estudo da molécula Li <sub>2</sub> O
<b>Tabela 7.10:</b> Valores de $\Delta E^{+w}$ obtidos das curvas de energia eletrônica total
calculadas com o método MCQD associado ao uso das funções de onda relaxadas
na descrição dos íons, em Hartree, para a molécula $Li_2O151$
<b>Tabela 8.1:</b> Elementos que apresentaram menores valores de $\Delta_{Di}$ , em módulo, em
cada período estudado, com para a metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ e os
respectivos valores do módulo de $\Delta_{Di}$ em eV161
<b>Tabela 8.2:</b> Elementos que apresentaram maiores valores de $\Delta_{Di}$ , em módulo, em
cada período estudado, com para a metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ e os
respectivos valores do módulo de $\Delta_{Di}$ em eV161
<b>Tabela 8.3:</b> Elementos que apresentaram menores valores de $\Delta_{Di}$ , em módulo, em
cada período estudado, com para a metodologia OVGF/6-311G(2df,2pd) e os
respectivos valores do módulo de $\Delta_{Di}$ em eV161
<b>Tabela 8.4:</b> Elementos que apresentaram maiores valores de $\Delta_{Di}$ , em módulo, em
cada período estudado, com para a metodologia OVGF/6-311G(2df,2pd) e os
respectivos valores do módulo de $\Delta_{Di}$ em eV161
<b>Tabela 8.5:</b> Elementos que apresentaram menores valores de $\Delta_{Di}$ , em módulo, em
cada período estudado, com para o funcional RPBE associado à base et-pVQZ e
os respectivos valores do módulo de $\Delta_{Di}$ em eV

<b>Tabela 8.6:</b> Elementos que apresentaram maiores valores de $\Delta_{Di}$ , em módulo, em
cada período estudado, com para o funcional RPBE associado à base et-pVQZ e
os respectivos valores do módulo de $\Delta_{Di}$ em eV
<b>Tabela 8.7:</b> Elementos que apresentaram menores valores de $\Delta_{Di}$ , em módulo, em
cada período estudado, com para o funcional KCISmod associado à base et-pVQZ e
os respectivos valores do módulo de $\Delta_{Di}$ em eV162
<b>Tabela 8.8:</b> Elementos que apresentaram maiores valores de $\Delta_{Di}$ , em módulo, em
cada período estudado, com para o funcional KCISmod associado à base et-pVQZ e
os respectivos valores do módulo de $\Delta_{Di}$ em eV
<b>Tabela 8.9:</b> Desvios RMS ( $\sigma/eV$ ) observados para o estudo das duplas ionizações
dos elementos do 2º ao 4º períodos da tabela periódica
<b>Tabela 8.10:</b> Desvios RMS ( $\sigma/eV$ ) observados para o estudo das duplas
ionizações das moléculas estudadas
<b>Tabela A.1.</b> Valores de $EIS_{exp_i}$ , $EIS_{V_i}$ , $EIS_{D_i}$ e $EIS_{K_i}$ , em eV, para os elementos do
2º período
<b>Tabela A.2</b> Valores de <i>EID<sub>expi</sub></i> , <i>EID<sub>OVGFi</sub></i> , <i>EID<sub>RPBEi</sub></i> , <i>EID<sub>KCISmodi</sub></i> e <i>EID<sub>Di</sub></i> , em eV, para
os elementos do 2º ao 4º períodos
<b>Tabela A.3</b> Valores de $EID_{expi}$ , $EID_{OVGFi}$ , $EID_{B97-2i}$ e $EID_{Di}$ , em eV, das
moléculas estudadas

# Lista de Figuras

Figura 2.1: Espectro fotoeletrônico de valência da molécula N <sub>2</sub> obtido usando fontes
de radiação HeI (esquerda) e Mg K $lpha$ (direita)
<b>Figura 2.2:</b> Espectro fotoeletrônico dos orbitais $\sigma_g 1s$ e $\sigma_u 1s$ da molécula N <sub>2</sub>
obtido usando como fonte de radiação a linha K $lpha$ do elemento Mg. O pico principal,
em 410 eV, representa as bandas referentes às ionizações dos orbitais $\sigma_g 1s$ e $\sigma_u 1s$ .
As demais bandas representam linhas satélite
Figura 2.3: Energia de um fóton emitido por algumas fontes de radiação utilizadas
pela técnica PES
Figura 2.4: Esquema geral para energia de ionização em função do ângulo de
ligação para moléculas do tipo AO2. A distância de ligação A – O foi
considerada constante
<b>Figura 3.1:</b> Gráfico ilustrativo da convergência de $\langle E \rangle$ com o número de passos.
O gráfico é relativo à uma simulação realizada para a molécula $H_2O$ neutra com
uma distância de ligação $r_{O-H} = 0,958760 \dot{A}$ e ângulo de ligação
$\theta_{HOH} = 104,4608^{\circ}$ , utilizando-se o método MCQD
Figura 6.1: Gráfico dos desvios $ extsf{\Delta}_{si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento Li obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV 63
Figura 6.2: Gráfico dos desvios $\Delta_{si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento Be obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV 63
Figura 6.3: Gráfico dos desvios $\Delta_{Si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento B obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV 64
Figura 6.4: Gráfico dos desvios $ extsf{\Delta}_{Si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento C obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV 64
Figura 6.5: Gráfico dos desvios $\Delta_{Si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento N obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV 65
Figura 6.6: Gráfico dos desvios ${\it  extsf{ iny sigma}}_{si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento O obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV 65
Figura 6.7: Gráfico dos desvios $\Delta_{Si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento F obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV66

Figura 6.8: Gráfico dos desvios $\Delta_{Si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento Ne obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV66
<b>Figura 6.9:</b> Gráfico comparativo entre as propriedades $\Delta EIS_{KVi}$ e $\Delta V_{eeVi}$ calculadas
para as ionizações sucessivas do elemento Li
Figura 6.10: Gráfico comparativo entre as propriedades $\Delta EIS_{KVi}$ e $\Delta V_{eeVi}$ calculadas
para as ionizações sucessivas do elemento Be
Figura 6.11: Gráfico comparativo entre as propriedades $\Delta EIS_{KVi}$ e $\Delta V_{eeVi}$ calculadas
para as ionizações sucessivas do elemento B
Figura 6.12: Gráfico comparativo entre as propriedades $\Delta EIS_{KVi}$ e $\Delta V_{eeVi}$ calculadas
para as ionizações sucessivas do elemento C
Figura 6.13: Gráfico comparativo entre as propriedades $\Delta EIS_{KVi}$ e $\Delta V_{eeVi}$ calculadas
para as ionizações sucessivas do elemento N
Figura 6.14: Gráfico comparativo entre as propriedades $\Delta EIS_{KVi}$ e $\Delta V_{eeVi}$ calculadas
para as ionizações sucessivas do elemento O
Figura 6.15: Gráfico comparativo entre as propriedades $\Delta EIS_{KVi}$ e $\Delta V_{eeVi}$ calculadas
para as ionizações sucessivas do elemento F
Figura 6.16: Gráfico comparativo entre as propriedades $\Delta EIS_{KVi}$ e $\Delta V_{eeVi}$ calculadas
para as ionizações sucessivas do elemento Ne
Figura 6.17: Gráfico dos desvios $\Delta_{Si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento Li obtidas através dos métodos MCQV e MCQD
Figura 6.18: Gráfico dos desvios $\Delta_{Si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento Be obtidas através dos métodos MCQV e MCQD
Figura 6.19: Gráfico dos desvios $\Delta_{Si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento B obtidas através dos métodos MCQV e MCQD
Figura 6.20: Gráfico dos desvios $\Delta_{Si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento C obtidas através dos métodos MCQV e MCQD
Figura 6.21: Gráfico dos desvios $\Delta_{Si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento N obtidas através dos métodos MCQV e MCQD
Figura 6.22: Gráfico dos desvios $\Delta_{Si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento O obtidas através dos métodos MCQV e MCQD
Figura 6.23: Gráfico dos desvios $\Delta_{Si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento F obtidas através dos métodos MCQV e MCQD

Figura 6.24: Gráfico dos desvios $\Delta_{Si}$ calculados para as ionizações sucessivas
do elemento Ne obtidas através dos métodos MCQV e MCQD
Figura 7.1: Diagramas de energia eletrônica total da molécula H <sub>2</sub> O nos estados
ionizado em orbital de caroço (A), ionizado em orbital de valência interno (B), neutro
e ionizados em orbitais de valência externos (C) obtidos através do método
MCQV associado ao uso de funções de onda do sistema neutro na descrição dos
Íons
Figura 7.2: Diagramas de energia eletrônica total da molécula H <sub>2</sub> O nos estados
ionizado em orbital de caroço (A), ionizado em orbital de valência interno (B), neutro
e ionizados em orbitais de valência externos (C) obtidos através do método
MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons 85
Figura 7.3: Diagramas de energia eletrônica total da molécula H <sub>2</sub> O nos estados
ionizado em orbital de caroço (A), ionizado em orbital de valência interno (B), neutro
e ionizados em orbitais de valência externos (C) obtidos através do método
MCQD associado ao uso de funções de onda do sistema neutro na descrição dos
Íons
Figura 7.4: Diagramas de energia eletrônica total da molécula $H_2O$ nos estados
ionizado em orbital de caroço (A), ionizado em orbital de valência interno (B), neutro
e ionizados em orbitais de valência externos (C) obtidos através do método
MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons87
<b>Figura 7.5:</b> Curvas representativas da propriedade $S\Delta E^+_{i\theta_{HOH}}$ para a molécula H <sub>2</sub> O
obtidas através de energias eletrônicas totais calculadas pelo método MCQV
associado ao uso de funções de onda do sistema neutro e relaxadas na descrição
dos íons
<b>Figura 7.6:</b> Curvas representativas da propriedade $S\Delta E^+_{i\theta_{HOH}}$ para a molécula H <sub>2</sub> O
obtidas através de energias eletrônicas totais calculadas pelo método MCQD
associado ao uso de funções de onda do sistema neutro e relaxadas na descrição
dos íons

<b>Figura 7.7:</b> Diagramas de correlação do tipo $-EI X \theta_{HOH}$ da molécula H <sub>2</sub> O para
as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado em orbital de caroço
(A), ionizado em orbital de valência interno (B) e ionizados em orbitais de
valência externos (C) obtidos através do método MCQV associado ao uso de
funções de onda do sistema neutro na descrição dos íons
<b>Figura 7.8:</b> Diagramas de correlação do tipo $-EI X \theta_{HOH}$ da molécula H <sub>2</sub> O para
as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado em orbital de caroço
(A), ionizado em orbital de valência interno (B) e ionizados em orbitais de
valência externos (C) obtidos através do método MCQV associado ao uso de
funções de onda relaxadas na descrição dos íons
<b>Figura 7.9:</b> Diagramas de correlação do tipo $-EI X \theta_{HOH}$ da molécula H <sub>2</sub> O para
as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado em orbital de caroço
(A), ionizado em orbital de valência interno (B) e ionizados em orbitais de
valência externos (C) obtidos através do método MCQD associado ao uso de
funções de onda do sistema neutro na descrição dos íons
<b>Figura 7.10:</b> Diagramas de correlação do tipo $-EI X \theta_{HOH}$ da molécula H <sub>2</sub> O para
as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado em orbital de caroço
(A), ionizado em orbital de valência interno (B) e ionizados em orbitais de
valência externos (C) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções
de onda relaxadas na descrição dos íons
<b>Figura 7.11:</b> Diagramas de correlação do tipo $-EI X \theta_{HOH}$ da molécula H <sub>2</sub> O para
as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado em orbital de caroço
(A), ionizado em orbital de valência interno (B) e ionizados em orbitais de
valência externos (C) obtidos através do teorema de Koopmans
<b>Figura 7.12:</b> Diagramas de correlação do tipo $-EI X \theta_{HOH}$ da molécula H <sub>2</sub> O para
as ionizações simples que deram origem aos estados ionizados em orbitais de
valência externos obtidos através do método OVGF
<b>Figura 7.13:</b> Curvas representativas da propriedade $S\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$ para a molécula
H <sub>2</sub> O obtidas através de energias de ionização calculadas pelo método MCQV
associado ao uso de funções de onda do sistema neutro e relaxadas na descrição
dos íons

Figura 7.14: Curvas representativas da propriedade  $S\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$  para a molécula H<sub>2</sub>O obtidas através de energias de ionização calculadas pelo método MCQD associado ao uso de funções de onda do sistema neutro e relaxadas na descrição **Figura 7.15:** Curva representativa da propriedade  $S\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$  obtida através de Figura 7.16: Diagrama de carga parcial de Bader do átomo de oxigênio da molécula H<sub>2</sub>O obtido através das distribuições de carga discretas geradas pelo método MCQV associado ao uso de funcões de onda relaxadas na descrição dos íons. ....101 Figura 7.17: Diagrama de carga parcial de Bader no átomo de oxigênio da molécula H<sub>2</sub>O obtido através das distribuições de carga discretas geradas pelo método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons. . . . . 102 **Figura 7.18:** Diagramas do tipo  $V_{ee}^{+w} X \theta_{HOH}$  construídos para os estados neutro (A), ionizado em orbital de caroco (B) e ionizados em orbital de valência (C) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas **Figura 7.19:** Diagramas do tipo  $V_{en}^{+w} X \theta_{HOH}$  construído para os estados neutro (A), ionizado em orbital de caroço (B) e ionizados em orbital de valência (C) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas **Figura 7.20:** Diagramas do tipo  $V^{+w} X \theta_{HOH}$  construídos para os estados neutro (A), ionizado em orbital de caroco (B) e ionizados em orbital de valência (C) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas **Figura 7.21:** Diagramas do tipo  $K^{+w} X \theta_{HOH}$  construídos para os estados neutro (A), ionizado em orbital de caroco (B) e ionizados em orbital de valência (C) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas **Figura 7.22:** Diagramas do tipo  $V_{nn} X \theta_{HOH}$  construídos para a molécula H<sub>2</sub>O. . . . . . 110

**Figura 7.25:** Curva representativa da propriedade  $S\Delta E^+_{i\theta_{LiOLi}}$  obtida através de energias eletrônicas totais para a molécula Li<sub>2</sub>O calculadas pelo método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons. . . .121 Figura 7.26: Curva representativa da propriedade  $S\Delta E^+_{i\theta_{LiOLi}}$  obtida através de energias eletrônicas totais para a molécula Li<sub>2</sub>O calculadas pelo método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons. . . .121 **Figura 7.27:** Diagramas de correlação para a molécula Li<sub>2</sub>O do tipo  $-EI X \theta_{LiOLi}$ para as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado dos estados ionizado em orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência interno (C) e ionizados em orbitais de valência externos (D) obtidos através do método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons. . . . 123 **Figura 7.28:** Diagramas de correlação para a molécula Li<sub>2</sub>O do tipo  $-EI X \theta_{LiOLi}$ para as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado dos estados ionizado em orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência interno (C) e ionizados em orbitais de valência externos (D) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons. . . 124 **Figura 7.29:** Diagramas de correlação para a molécula Li<sub>2</sub>O do tipo  $-EI X \theta_{LiOLi}$ para as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado dos estados ionizado em orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência interno (C) e ionizados em orbitais de valência externos (D) obtidos através do teorema 

Figura 7.30: Curva representativa da propriedade  $S\Delta EI_{i\theta_{LiOLi}}$  para a molécula Li<sub>2</sub>O obtida através de energias de ionização calculadas pelo método MCQV associado Figura 7.31: Curva representativa da propriedade  $S\Delta EI_{i\theta_{LiOLi}}$  para a molécula Li<sub>2</sub>O obtida através de energias de ionização calculadas pelo método MCQD associado Figura 7.32: Curva representativa da propriedade  $S\Delta EI_{i\theta_{LiOLi}}$  para a molécula Li<sub>2</sub>O obtida através de energias de ionização calculadas pelo teorema de Koopmans. . . 129 Figura 7.33: Diagramas de carga parcial de Bader no átomo de oxigênio da molécula Li<sub>2</sub>O referentes aos estados neutro e ionizados em orbitais no caroco do átomo de lítio (A) e ionizados em orbitais de valência e de caroco do átomo de oxigênio (B) obtidos através das distribuições de carga discretas geradas pelo método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição **Figura 7.34:** Diagramas de carga parcial de Bader no átomo de oxigênio da molécula Li<sub>2</sub>O referentes aos estados neutro e ionizados em orbitais no caroço do átomo de lítio (A) e ionizados em orbitais de valência e de caroço do átomo de oxigênio (B) obtidos através das distribuições de carga discretas geradas pelo método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição **Figura 7.35:** Diagramas do tipo  $-\delta Q_{pB} X \theta_{LiOLi}$  para o átomo de oxigênio da molécula Li<sub>2</sub>O referentes aos estados ionizados em orbitais no caroço do átomo de lítio (A) e ionizados em orbitais de valência e de caroco do átomo de oxigênio

(A) obtidos através das distribuições de carga discretas geradas pelo método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons. . . .135 **Figura 7.36:** Diagramas do tipo  $-\delta Q_{pB} X \theta_{LiOLi}$  para o átomo de oxigênio da molécula Li<sub>2</sub>O referentes aos estados ionizados em orbitais no caroço do átomo de lítio (A) e ionizados em orbitais de valência e de caroço do átomo de oxigênio (A) obtidos através das distribuições de carga discretas geradas pelo método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons. . . .136

<b>Figura 7.37:</b> Diagramas do tipo $V_{ee}^{+w} X \theta_{LiOLi}$ construídos para os estados
em orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência (C) e neutro (D)
obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas
na descrição dos íons para a molécula $Li_2O142$
Figura 7.38: Diagramas do tipo $V_{en}^{+w} X \theta_{LiOLi}$ construídos para os estados em
orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência (C) e neutro (D)
obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas
na descrição dos íons para a molécula $Li_2O143$
Figura 7.39: Diagramas do tipo $V^{+w} X \theta_{LiOLi}$ construídos para os estados em
orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência (C) e neutro (D)
obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas
na descrição dos íons para a molécula $Li_2O144$
<b>Figura 7.40:</b> Diagramas do tipo $K^{+w} X \theta_{LiOLi}$ construídos para os estados em
orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência (C) e neutro (D)
obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas
na descrição dos íons para a molécula $Li_2O145$
<b>Figura 7.41:</b> Diagramas do tipo $V_{nn} X \theta_{LiOLi}$ construídos para a molécula Li <sub>2</sub> O 146
Figura 8.1: Gráfico dos desvios $\Delta_{Di}$ obtidos para as duplas ionizações dos
elementos do 2º período da tabela periódica através de cálculos
OVGF/aug-cc-pVTZ, OVGF/6-311G(2df,2pd) e de dados obtidos da literatura
calculados com RPBE/et-pVQZ e KCISmod/et-pVQZ
Figura 8.2: Gráfico dos desvios $\Delta_{Di}$ obtidos para as duplas ionizações dos
elementos do 3º período da tabela periódica através de cálculos
OVGF/aug-cc-pVTZ, OVGF/6-311G(2df,2pd) e de dados obtidos da literatura
calculados com RPBE/et-pVQZ e KCISmod/et-pVQZ
Figura 8.3: Gráfico dos desvios $\Delta_{Di}$ obtidos para as duplas ionizações dos
elementos do 4º período da tabela periódica através de cálculos
OVGF/aug-cc-pVTZ OVGF/6-311G(2df,2pd) e de dados obtidos da literatura
calculados com RPBE/et-pVQZ e KCISmod/et-pVQZ

<b>Figura 8.4:</b> Gráfico dos desvios $\Delta_{Di}$ obtidos para as duplas ionizações dos
elementos do 2º período da tabela periódica através de cálculos
OVGF/aug-cc-pVTZ, OVGF/6-311G(2df,2pd) e UHF-MCQD/dz-p-STO e de dados
obtidos da literatura calculados com RPBE/et-pVQZ e KCISmod/et-pVQZ 165
Figura 8.5: Gráfico dos desvios $\Delta_{Di}$ obtidos para as duplas ionizações das
moléculas estudadas que contêm triplas ligações através de cálculos
OVGF/aug-cc-pVTZ, OVGF/6-311G(2df,2pd) e de dados obtidos da literatura
calculados com B97-2/et-pVQZ167
Figura 8.6: Gráfico dos desvios $\Delta_{Di}$ obtidos para as duplas ionizações das
moléculas estudadas que contêm duplas ligações através de cálculos
OVGF/aug-cc-pVTZ, OVGF/6-311G(2df,2pd) e de dados obtidos da literatura
calculados com B97-2/et-pVQZ168
Figura 8.7: Gráfico dos desvios $\Delta_{Di}$ obtidos para as duplas ionizações das
moléculas estudadas que contêm halogênios através de cálculos
OVGF/aug-cc-pVTZ, OVGF/6-311G(2df,2pd) e de dados obtidos da literatura
calculados com B97-2/et-pVQZ169
Figura 8.8: Gráfico dos desvios $\Delta_{Di}$ obtidos para as duplas ionizações para
outras moléculas estudadas através de cálculos OVGF/aug-cc-pVTZ,
OVGF/6-311G(2df,2pd) e de dados obtidos da literatura calculados com
B97-2/et-pVQZ

## 1. Objetivo Geral

Avaliar a aplicabilidade dos métodos Monte Carlo Quântico (MCQ) e *Outer Valence Green's Function* (OVGF) como alternativa na obtenção de energias de ionização verticais simples, duplas ou múltiplas de sistemas atômicos e moleculares simples.

Interpretar a tendência geométrica dos estados neutros e simplesmente ionizados de moléculas do tipo BAB através de diagramas de energia total e de correlação construídos por meio do uso dos métodos MCQ, ou seja, através de dados teóricos quantitativos, resgatando a idéia original de diagrama de correlação introduzida por Mulliken.

## 2. Introdução

O termo ionização formalmente corresponde à produção de íons, ou seja, através de algum processo físico ou químico acrescentam-se ou retiram-se elétrons de um átomo, molécula, etc. Embora o termo seja definido genericamente para a formação de íons positivos ou negativos, associa-se o processo de ionização à retirada de elétrons e é nesse sentido que será explorado nesta dissertação.

O estudo das ionizações é extremamente importante em diversos ramos da ciências, pois fornece informações sobre vários aspectos da estrutura e comportamento de átomos, moléculas e sólidos<sup>1</sup>, tais como: ambiente eletrônico, propriedades de ligações químicas, cargas parciais, transições eletrônicas, constantes espectroscópicas, análise elementar, propriedades termodinâmicas de íons em fase gasosa, propriedades fotoquímicas, catálise, propriedades de bandas, etc.

Propriedades como estas são fundamentais para o entendimento de reações químicas, processos físicos e fenômenos bioquímicos.

Portanto, a obtenção de dados experimentais e teóricos de alta qualidade para ionizações é crucial para que o entendimento de fenômenos tão complexos possa ser alcançado.

#### 2.1. Obtenção de Energias de Ionização - Experimentação

O processo de ionização de um sistema, descrito pela Eq.2.1, pode ser realizado através de diferentes técnicas das quais duas das mais populares são as de Impacto de Elétrons ou Fótons (Espectroscopia Fotoeletrônica ou *Photoelectron Spectroscopy* – PES)<sup>1</sup>.

$$S^{+z} + energia \rightarrow S^{+(z+n)} + ne^{-}$$
(2.1)

sendo z um número inteiro que caracteriza a carga da espécie S e n é o número de elétrons e removido.

A técnica de Impacto de Elétrons possui uma baixa seletividade com relação à ionização a ser estudada, principalmente para estudos de ionizações internas, já que múltiplas ionizações podem ser obtidas quando os elétrons-projéteis possuem alta energia<sup>1</sup>. Além

disso, a resolução das bandas obtidas através desta técnica é comprometida pela dificuldade em se obter um feixe de alta intensidade composto por elétrons monoenergéticos<sup>1</sup>.

Os problemas de seletividade da ionização e de baixa resolução da técnica de Impacto de Elétrons são contornados com o uso da técnica PES, pois a energia de um fóton pode ser selecionada com precisão através de monocromadores, uso de radiação Sincrotron ou de LASER (*Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation*)<sup>2</sup>. Desta forma, a técnica PES difundiu-se amplamente para o estudo de processos de ionização<sup>1</sup>.

#### 2.1.1. Espectroscopia de Fotoelétrons

O processo básico de ionização realizado através da técnica PES, descrito pela Eq.2.2, gera, a partir da interação da espécie inicial  $(S^{+z})$  e um fóton de energia conhecida, a espécie ionizada  $(S^{+(z+1)})$  e um fotoelétron  $(e^{-})$ , ambos com certa energia cinética que obedecem às leis de conservação de energia e do momento linear. A energia cinética da espécie ionizada  $(K_{S^{+(z+1)}})$  é desprezível quando comparada à energia cinética do fotoelétron  $(K_{e^{-}})$  devido à grande diferença entre as massas das duas espécies.

$$S^{+z} + h\nu \to S^{+(z+1)} + e^{-}$$
 (2.2)

O equipamento utilizado neste tipo de experimento possui um analisador que identifica e detecta ( $K_{e^-}$ ). Desta maneira, a energia da ionização (*EI*) identificada na Eq.2.2 é obtida através da Eq.2.3:

$$EI = hv - K_{e^{-}}$$
(2.3)

Quando se estuda a fotoionização de moléculas, as espécies  $S^{+z}$  e  $S^{+(z+1)}$  são portadoras de energia interna ( $E_{int}^{+z}$  e  $E_{int}^{+(z+1)}$ ) provinda de movimentos vibracionais, que compõem a maior parte da energia interna, e rotacionais. Portanto, o espectro fotoeletrônico apresenta bandas referentes a cada ionização. Estas bandas podem ou não apresentar resolução vibrônica, dependendo da resolução da fonte de radiação e do analisador de fotoelétrons<sup>1</sup>. A resolução rotovibracional é muito difícil de ser obtida devido à baixa diferença de energia envolvida entre cada transição rotacional (da ordem de  $10^{-4} - 10^{-3}$  eV), ao efeito Doppler (incerteza da ordem de  $10^{-5} - 10^{-4}$  eV), à distribuição de velocidade das moléculas (incerteza da ordem de  $10^{-2}$  eV), além da resolução da fonte de radiação e do analisador de fotoelétrons<sup>1</sup>.

A Fig.2.1<sup>1</sup> mostra um exemplo de espectro obtido através de PES para a molécula N<sub>2</sub>. Este espectro apresenta as ionizações realizadas nos orbitais de valência ( $\sigma_g 2p$ ,  $\pi_u 2p$ ,  $\sigma_u 2s$  e  $\sigma_g 2s$ ). As ionizações feitas nos orbitais  $\sigma_g 2p$ ,  $\pi_u 2p$  e  $\sigma_u 2s$  foram obtidas a partir de duas fontes de radiação diferentes, a linha HeI de uma lâmpada de He (21,22 eV<sup>1</sup> – ultravioleta) e a linha K $\alpha$  do Mg (1254 eV<sup>1</sup> – raio-X), enquanto a ionização feita no orbital  $\sigma_g 2s$  foi obtida através da linha K $\alpha$  do Mg.



**Figura 2.1:** Espectro fotoeletrônico de valência da molécula N<sub>2</sub> obtido usando fontes de radiação HeI (esquerda) e Mg Kα (direita).

A Fig.2.2 (Ref. 3) mostra um exemplo de espectro obtido por PES que mostra a ionização de caroço da molécula N<sub>2</sub>. A ionização foi feita através da linha K $\alpha$  do Mg.

Existem dois tipos de técnica PES que diferem principalmente pelo tipo de radiação ionizante utilizada. A técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica de Ultravioleta ou *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* (UPS) utiliza radiação ultravioleta para realizar as ionizações, enquanto a técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X ou *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) utiliza como radiação ionizante fontes de raios-X. A Fig.2.3 mostra as principais linhas de radiação ionizante utilizadas pelas técnicas UPS e XPS.
A técnica UPS, voltada para o estudo das ionizações de valência, é capaz de fornecer informações sobre a estrutura vibracional da espécie ionizada devido à sua resolução da ordem de  $10^{-2} \text{ eV}^2$ , como se pode observar nas bandas referentes às ionizações dos orbitais  $\sigma_g 2p$  ( $\tilde{X}^2 \Sigma_g^+$ ) e  $\pi_u 2p$  ( $\tilde{A}^2 \Pi_u$ ) da molécula N<sub>2</sub> na Fig.2.1. As estruturas destas bandas obtidas por UPS fornecem informações importantes sobre o princípio Franck-Condon, constantes espectroscópicas vibracionais da espécie ionizada e alteração da força das ligações químicas devido à ionização.



**Figura 2.2:** Espectro fotoeletrônico dos orbitais  $\sigma_g 1s$  e  $\sigma_u 1s$  da molécula N<sub>2</sub> obtido usando como fonte de radiação a linha K $\alpha$  do elemento Mg. O pico principal, em 410 eV, representa as bandas referentes às ionizações dos orbitais  $\sigma_g 1s$  e  $\sigma_u 1s$ . As demais bandas representam linhas satélite.



**Figura 2.3:** Energia de um fóton emitido por algumas fontes de radiação utilizadas pela técnica PES<sup>1</sup>.

O estudo de ionizações de caroço, realizado através da técnica XPS, é capaz de fornecer informações sobre o ambiente eletrônico, cargas parciais, composição atômica da amostra e propriedades termodinâmicas de íons em fase gasosa<sup>1</sup>. Esta técnica não possibilita a resolução vibrônica das bandas espectrais devido à baixa resolução natural das fontes de raios-X (resolução máxima de 0,1 eV), como é observado nas Figs.2.1 e 2.2. Contudo, um espectro fotoeletrônico obtido por XPS pode fornecer informações relativas a transições eletrônicas (bandas *shake-up*) e ionizações de valência (bandas *shake-off*) que ocorrem simultaneamente à fotoionização, colisões dos fotoelétrons emitidos através da interação com a radiação X e as espécies presentes no meio amostral, e devido à processos que ocorrem através de interação de linhas de radiação X diferentes da linha principal existentes devido à largura espectral da radiação X<sup>1</sup>. Estas bandas são chamadas de linhas satélites.

Na Fig.2.1 observam-se linhas satélites na parte direita (bandas apontadas com setas)<sup>1</sup>. Na Fig.2.2 observa-se a banda em 410 eV devido à ionização do orbital  $\sigma_g 1s$  da molécula de N<sub>2</sub> ( $\alpha_{1,2}$ ), além de linhas satélites (A, B, C, D,  $\alpha'$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ ,  $\alpha_5$  e  $\alpha_6$ )<sup>1</sup>.

Os espectros fotoeletrônicos apresentam uma estrutura muito mais complexa do que se imagina quando se pensa apenas no processo de ionização relacionado à estrutura eletrônica. Interpretar estes espectros é uma tarefa complicada. Os cálculos teóricos são aliados poderosos na interpretação destes espectros.

## 2.2. Obtenção de Energias de Ionização - Teoria

Energia de ionização é formalmente definida pela diferença de energia das espécies ionizada  $(E_T^{+(z+1)})$  e da espécie antes da ionização  $(E_T^{+z})$ , levando em consideração as energias internas de cada espécie  $(E_{int}^{+z} \in E_{int}^{+(z+1)})$ , como descrito pela Eq.2.4.

$$EI = E_T^{+(z+1)} - E_T^{+z}$$
(2.4)

Desconsiderando-se as energias internas de cada espécie envolvida no processo de ionização, a energia de ionização pode ser definida através da diferença de energia eletrônica total da espécie ionizada ( $E^{+(z+1)}$ ) pela espécie antes da ionização ( $E^{+z}$ ), como descrito pela Eq.2.5. A energia de ionização é considerada vertical se a alteração da geometria que ocorre devido ao processo ionizante é desconsiderada.

$$EI = [E_T^{+(z+1)} - E_{int}^{+(z+1)}] - [E_T^{+z} - E_{int}^{+z}] = E^{+(z+1)} - E^{+z}$$
(2.5)

A diferença de energia entre os valores de energia de ionização obtidos pelas Eqs.2.4 e 2.5 pode chegar à 0,5 eV, em módulo, dependendo das características dos estados das espécies  $S^{+z}$  e  $S^{+(z+1)}$ .

Porém, a maneira mais comum e simples de se estimar energias de ionização verticais teoricamente é através do uso do Teorema de Koopmans<sup>4</sup> (*EI*<sub>Koopmans</sub>), descrito pela Eq.2.6:

$$EI_{Koopmans} = -\varepsilon_i \tag{2.6}$$

em que  $\varepsilon_i$  é a energia do orbital Hartree-Fock (HF) de  $S^{+z}$  em que ocorreu a ionização.

Entretanto, apesar de ser amplamente difundido e da sua simplicidade, este teorema só se aplica a sistemas de camada fechada e a densidade eletrônica dos orbitais que permanecem ocupados não se altera devido à ionização. A diferença de energia ( $\Delta EI_{Koopmans}$ ) entre uma energia de ionização vertical dada pela Eq.2.5 e a energia de ionização obtida através do Teorema de Koopmans associado a um cálculo Hartree-Fock (HF) é representada pela Eq.2.7:

$$\Delta EI_{Koopmans} = EI - EI_{Koopmans}$$
(2.7)

Os dois fatores que compõem  $\Delta EI_{Koopmans}$  são a energia de relaxação descorrelacionada da densidade eletrônica dos orbitais HF que permanecem ocupados ( $E_{relax}$ ) e a variação da energia de correlação eletrônica observada entre as densidades eletrônicas exatas de  $S^{+z}$  e  $S^{+(z+1)}$  ( $\Delta E_{corr}$ ), ou seja:

$$EI = E^{+(z+1)} - E^{+z} = -\varepsilon_i + E_{relax} + \Delta E_{corr}$$
(2.8)

Cálculos de *EI* feitos através da Eq.2.5 são possíveis através do método HF, que não leva em conta a correlação eletrônica, ou dos métodos de Interação de Configurações (*Configuration Interaction* - CI), Teoria de Perturbação de Moller-Plesset (*Moller-Plesset Perturbation Theory* - MP) e método de Pares Acoplados (*Coupled Cluster* method - CC)<sup>5-7</sup>, capazes de recuperarem parte do termo  $\Delta E_{corr}$ . Estes métodos se limitam a sistemas  $S^{+(z+1)}$ que estejam no estado fundamental, já que constroem (método HF) ou utilizam como referência (métodos CI, MP e CC) uma função de onda obtida através de um método variacional (HF).

Em casos em que  $S^{+(z+1)}$  não esteja no estado fundamental, o uso da Eq.2.5 é possível desde que se utilize métodos multireferência como Interação de Configurações Multireferência (*Multireference Configuration Interaction* - MRCI)<sup>5,6</sup>, Teoria de Perturbação Multireferência (*Multireference Perturbation Theory* - MRPT)<sup>8</sup> e Espaço Ativo Completo (*Complete Active Space* - CAS)<sup>5</sup>. Estes métodos são capazes de recuperar grande parte do termo  $\Delta E_{corr}$ , fornecendo valores de *EI* precisos. Contudo, são dependentes da função de base e do espaço ativo utilizados, portanto, a obtenção de resultados precisos exige um alto custo computacional, sendo impraticável para sistemas grandes.

O uso do método Monte Carlo Quântico (MCQ) é uma alternativa para que se possa obter *EI* através da Eq.2.5. Este método permite que os termos  $E_{relax}$  e  $\Delta E_{corr}$  sejam estimados com precisão<sup>9,10</sup> através dos cálculos de  $E^{+z}$  e  $E^{+(z+1)}$  com o uso de funções de onda monoconfiguracionais, o que permite que a interpretação das ionizações calculadas possa ser feita de maneira simples em função dos orbitais utilizados para a realização da ionização. Existem alternativas para obter *EI* sem o uso da Eq.2.5 de forma que os termos  $E_{relax}$  e  $\Delta E_{corr}$  sejam estimados com precisão de maneira direta. As quatro principais metodologias que vêm sendo utilizadas com este tipo de abordagem são:

- Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) aliada ao Método de Estados de Transição de Slater<sup>11</sup>, desenvolvida por Chong<sup>12,13</sup> e aplicada às ionizações de caroço e duplas ionizações.

- Funções de Green com Pares Acoplados (*Coupled Cluster Green's Function* - CCGF)<sup>14,15</sup>, baseada na teoria de propagadores de Feynman e associada à teoria CCA.

- Equação de Movimento (*Equation of Motion* - EOM) aplicada ao formalismo CC<sup>16,17</sup>.

- Funções de Green de Valência (Outer Valence Green Function - OVGF), baseada na teoria de propagadores de Feynman, desenvolvida por Ortiz e aplicada às ionizações de valência<sup>18,19</sup>.

# 2.3. Diagramas de Correlação – Uma Aplicação das Energias de Ionização no Estudo de Moléculas

Intuitivamente pode-se considerar que a geometria molecular está diretamente relacionada com a distribuição eletrônica. Considerando-se ainda que a tendência angular das moléculas está associada com a distribuição eletrônica, pode-se especular que a tendência da geometria molecular também esteja associada com propriedades orbitais. A idéia de relacionar ângulo de ligação ( $\theta$ ) com propriedade energética genérica denominada *binding energy* é antiga.

Robert Mulliken, em 1942, relacionou o negativo dos valores das energias de ionização experimentais (*binding energy*) de uma série de moléculas triatômicas do tipo AO<sub>2</sub><sup>20</sup> com possíveis ângulos de ligação que elas apresentavam, como pode ser visto na Fig.2.4. Um dos objetivos de Mulliken era prever a tendência da geometria em função do número de elétrons de valência para este tipo de moléculas em função da tendência dos orbitais moleculares. Mulliken obteve resultados que permitiram realizar uma interpretação qualitativa adequada dos espectros eletrônicos das moléculas estudadas, mas foi cauteloso em sua conclusão, dizendo que eram necessárias mais informações em relação às bandas dos espectros eletrônicos para generalizar suas conclusões para outras moléculas, além de

sugerir que fossem realizados estudos de como estas energias variavam não somente com os ângulos, mas também com as alterações das distâncias de ligação.

Em 1952, A. D. Walsh generalizou o trabalho de Mulliken construindo diagramas<sup>21,22</sup> para moléculas dos tipos AH<sub>2</sub>, AB<sub>2</sub> e BAC que apresentavam, de maneira generalizada, o comportamento qualitativo das energias dos orbitais, denominadas genericamente como *binding energy*, em função do ângulo de ligação  $\theta$ . Walsh relacionou os resultados obtidos com algumas das possíveis transições eletrônicas permitidas e proibidas para as moléculas do tipo AH<sub>2</sub> e também inferiu sobre o que aconteceria com os ângulos  $\theta_{HAH}$  com a ocorrência destas transições<sup>21</sup>, além de ter utilizado seus resultados para predizer propriedades estruturais (geométricas) e espectroscópicas e possibilitar a interpretação qualitativa de espetros eletrônicos das moléculas estudadas<sup>22</sup>.

A partir de então, os diagramas do tipo (*binding energy* x ângulo) passaram a ser conhecidos como diagramas de correlação de Mulliken-Walsh.

Uma propriedade marcante nos diagramas construídos por Walsh é o fato de que, pelo Teorema de Koopmans, o negativo da energia de ionização de um elétron presente no orbital *i* é a energia do orbital *i*, dada por:

$$\varepsilon_{i} = -0.5\langle \varphi_{i} | \nabla_{i}^{2} | \varphi_{i} \rangle - \sum_{a=1}^{N_{n}} \langle \varphi_{i} | \frac{Z_{a}}{r_{ia}} | \varphi_{i} \rangle + \sum_{j=1}^{N_{e}} [\langle \varphi_{i} \varphi_{j} | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_{i} \varphi_{j} \rangle - \langle \varphi_{i} \varphi_{j} | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_{j} \varphi_{i} \rangle]$$
(2.9)

em que  $N_n$  é o número de núcleos do sistema,  $N_e$  é o número de elétrons do sistema e  $\varphi_k$  é o orbital k.

Desde que Walsh construiu seus diagramas de correlação até os dias de hoje, várias outras propostas de definição de *binding energy* foram utilizadas na construção de diagramas de correlação.

Em 1963, Nielson e Coulson propuseram que *binding energy*  $(\varepsilon_{NCi})^{23,24}$  fosse representada da seguinte forma:

$$\varepsilon_{NCi} = \frac{(\varepsilon_i + \varepsilon_{1i})}{2} \tag{2.10}$$

sendo

$$\varepsilon_{1i} = -0.5 \langle \varphi_i | \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle - \sum_{a=1}^{N_n} \langle \varphi_i | \frac{Z_a}{r_{ia}} | \varphi_i \rangle$$
(2.11)

Desta forma, a energia eletrônica total Hartree-Fock do sistema ( $E_{HF}$ ) pode ser representada pelo somatório das quantidades expressas pela Eq.2.11, ou seja:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_{NCi} + V_{nn} \tag{2.12}$$

em que  $V_{nn}$  é a repulsão nuclear.



**Figura 2.4:** Esquema geral para energia de ionização em função do ângulo de ligação para moléculas do tipo AO<sub>2</sub>. A distância de ligação A – O foi considerada constante<sup>20</sup>.

Nielson e Coulson construíram diagramas de correlação utilizando esta propriedade apenas para a molécula de H<sub>2</sub>O<sup>23,24</sup>.

Em 1972, Davidson, através de mudanças realizadas no operador Fock<sup>25</sup>, obteve autovalores para este operador modificado ( $\varepsilon_i^{ICSCF}$ ) tais que, diferentemente do operador Fock convencional, apresentavam a seguinte propriedade:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i^{ICSCF} \tag{2.13}$$

No mesmo ano, Davidson *et. al*, aplicaram este conceito em um estudo de interpretação do espectro eletrônico da molécula H<sub>2</sub>O<sup>26</sup>, obtendo resultados que apresentavam qualidade superior aos obtidos até o momento.

Em 1973, Buenker e Peyerimhoff realizaram um trabalho, para um extenso grupo de moléculas, incluindo moléculas dos tipos AH<sub>2</sub>, AH<sub>3</sub>, AH<sub>4</sub>, AB<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub> e HAB<sup>27</sup>, em que foram construídos diagramas similares aos de Walsh, mas específicos para cada molécula. A análise dos resultados levou-os à conclusão de que os diagramas de correlação de Mulliken-Walsh tradicionais não eram capazes de predizerem de forma adequada a geometria de todas as moléculas que faziam parte de um dado tipo, pois estes diagramas apresentavam a limitação de considerarem apenas o número de elétrons de valência como fator determinante na variação da geometria. Além disso, Buenker e Peyerimhoff mostraram que com a inclusão de um fator não considerado até então, a influência que os núcleos exerciam sobre o formato e a energia dos orbitais, era possível descrever de forma adequada a tendência que a geometria das moléculas de um dado tipo apresentava.

Em 1984, Custodio e Takahata chegaram a uma conclusão similar à de Buenker e Peyerimhoff construindo diagramas de correlação específicos para moléculas do tipo AH<sub>2</sub> através da energia cinética dos orbitais obtidos empregando o método semi-empírico CNDO/2 (*Complete Neglect of Differencial Overlap*)<sup>28</sup>, sendo que as funções de onda geradas, para cada geometria, obedeciam ao teorema do virial descrito por:

$$E = -K = \sum_{i=1}^{N_e} -k_i \tag{2.14}$$

em que *E* é a energia eletrônica total do sistema, *K* é a energia cinética total do sistema e  $k_i$  é a energia cinética do elétron um elétron.

Apesar dessa série de tentativas de definir ou expandir o conceito de *binding energy* para o estudo da tendência da geometria molecular a partir da distribuição eletrônica, diagramas

de correlação quantitativos obtidos através da Eq.2.5 nunca foram construídos devido às dificuldades em se calcular *EI* para estados ionizados de camadas internas, apontadas na seção 2.2. Neste cenário, os métodos Monte Carlo quântico (MCQ) surgem como uma alternativa para a construção de tais diagramas.

# 2.4. Referências

- 1. Ghosh, P. K., *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*; John Wiley and Sons: New York, 1983.
- 2. Eland, J. H. D., *Photoelectron Spectroscopy: an introduction to ultraviolet photoelectron spectroscopy in the gas phase;* Butterworths and Co.: London, 1974.
- Siegbahn, K.; Nording, C.; Hedman, J.; Heden, P. F.; Hamrin, K.; Gelius, U.; Bergmark,
   T.; Werme, L. O.; Manne, R.; Baer, Y., *ESCA Applied to Free Molecules*, North-Holland: Amsterdam, 1969.
- 4. Koopmans, T., *Physica* 1933, **1**, 104.
- 5. Hochlaf, M.; Eland, J. H. D., J. Chem. Phys. 2005, 123, 164314.
- 6. Houria, A. B.; Lakhdar, Z. B., J. Chem. Phys. 2005, 122, 054303.
- Andersson, E.; Stenrup, M.; Eland, J. H. D.; Hedin, L.; Berglund, M.; Karlsson, L.; Larson, A.; Agren, H., *Phys. Rev. A* 2008, **78**, 023409.
- 8. Shirai, S.; Yamamoto, S.; Hyodo, S., J. Chem. Phys. 2004, 121, 7586.
- Hammond, B. L.; Jr., W. A. L., *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry;* World Scientific: Singapore, 1994.
- 10. Anderson, J. B., *Quantum Monte Carlo: Origins, Development, Applications;* Oxford University Press: Oxford, 2007.
- 11. Slater, J. C., Adv. Quantum Chem. 1972, 6, 1.
- 12. Chong, D. P., Chem. Phys. Lett. 1995, 232, 486.
- 13. Chong, D. P., J. Chem Phys., 1995, 103, 1842.
- 14. Musial, M.; Kucharski, S. A.; Bartlett, R. J., J. Chem. Phys. 2001, 118, 1128.
- 15. Nooijen, M.; Snijders, J. G., J. Chem. Phys., 1995, 102, 1681.
- 16. Nooijen, M.; Snijders, J. G., Int.J.Quantum Chem., 1993, 48, 15.
- 17. Hirata, S; Nooijen, M.; Bartlett, R. J., Chem. Phys. Lett., 2000, 328, 459.
- 18. Ortiz, J. V., J. Chem. Phys. 1988, 89, 6348.

- 19. Ortiz, J. V., J. Chem. Phys. 1996, 104, 7599.
- 20. Mulliken, R. S., Rev. Mod. Phys., 1942, 14, 204.
- 21. Walsh, A. D., J. Chem. Soc., 1953, 2260.
- 22. Walsh, A. D., J. Chem. Soc., 1953, 2266.
- 23. Coulson, C. A.; Neilson, A. H., Discuss. Faraday. Soc., 1963, 35, 71.
- 24. Coulson, C. A.; Neilson, A. H., Discuss. Faraday. Soc., 1963, 35, 217.
- 25. Davidson, E. R., J. Chem. Phys., 1972, 57, 1999.
- 26. Elbert, S. T.; Langhoff, S. R.; Davidson, E. R., J. Chem. Phys., 1972, 57, 2005.
- 27. Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D., Chem. Rev., 1974, 74, 127.
- 28. Custodio, R.; Takahata, Y., *Theoret. Chim. Acta*, 1985, **67**, 413.

# 3. Monte Carlo Quântico

Os métodos Monte Carlo Quântico (MCQ) são métodos estocásticos de resolução da equação de Schrödinger que vêm apresentando grande precisão no cálculo de propriedades de átomos, moléculas e sólidos<sup>1</sup>, não se sabendo ao certo o quão abrangente é a capacidade destes métodos, já que não existem estudos sistemáticos que caracterizem sua aplicabilidade. Há certos pontos referentes à teoria utilizada que precisam ser avaliados de forma mais detalhada<sup>2</sup> para que se possa controlar o algoritmo utilizado, de forma que seja viável a descrição de propriedades seja de boa qualidade para os mais variados sistemas.

As duas versões mais utilizadas do Monte Carlo Quântico são o Monte Carlo Quântico Variacional (MCQV)<sup>3-5</sup> e o Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD)<sup>6-9</sup>.

# 3.1. Monte Carlo Quântico Variacional

Neste método, o valor esperado de uma propriedade é obtido através da integração numérica do teorema do valor médio descrito pela Eq.3.1:

$$\langle \mathbf{o} \rangle = \frac{\int \Psi(\mathbf{q})^* \hat{o} \Psi(\mathbf{q}) \, d\mathbf{q}}{\int \Psi(\mathbf{q})^* \Psi(\mathbf{q}) \, d\mathbf{q}} \tag{3.1}$$

e em que  $\langle o \rangle$  é o valor médio da propriedade, ô é o respectivo operador da propriedade e **q** é o vetor que representa as  $3N_p$  coordenadas espaciais  $(x_i, y_i, z_i)$  dos  $N_p$  partículas que compõem o sistema e as respectivas  $N_p$  coordenadas de spin  $(\xi_i)$ . No caso particular do estudo das propriedades eletrônicas e considerando-se a aproximação de Born-Oppenheimer, as  $N_p$  partículas correspondem aos  $N_e$  elétrons do sistema.

A integração numérica realizada pelo método MCQV utiliza a definição de propriedade local o<sub>L</sub> no cálculo do valor esperado, dada por:

$$o_L = \frac{\widehat{o} \,\Psi(\mathbf{q})}{\Psi(\mathbf{q})} \tag{3.2}$$

O valor da energia eletrônica total média ( $\langle E \rangle$ ) pode ser calculado através do método MCQV utilizando-se o operador Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) e realizando *M* amostragens sobre as coordenadas espaciais dos  $N_e$  elétrons do sistema como:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi(\mathbf{q})^* \widehat{H} \Psi(\mathbf{q}) \, d\mathbf{q}}{\int \Psi(\mathbf{q})^* \Psi(\mathbf{q}) \, d\mathbf{q}} = \frac{\int \Psi(\mathbf{q})^* \Psi(\mathbf{q}) E_L(\mathbf{q}) \, d\mathbf{q}}{\int \Psi(\mathbf{q})^* \Psi(\mathbf{q}) \, d\mathbf{q}} \cong \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M E_L(\mathbf{q}_j)$$
(3.3)

em que  $\mathbf{q}_j$  é o conjunto de coordenadas espaciais e de spin dos  $N_e$  elétrons do sistema para a *j*-ésima amostragem realizada e  $E_L(\mathbf{q}_j)$  é a energia eletrônica total local da configuração descrita por  $\mathbf{q}_j$ , que é definida pela Eq.3.4.

$$E_L(\mathbf{q}) = \frac{\hat{H}\,\Psi(\mathbf{q})}{\Psi(\mathbf{q})} = \frac{\hat{T}\,\Psi(\mathbf{q})}{\Psi(\mathbf{q})} + \frac{\hat{V}\,\Psi(\mathbf{q})}{\Psi(\mathbf{q})} = \frac{\hat{T}\,\Psi(\mathbf{q})}{\Psi(\mathbf{q})} + V \tag{3.4}$$

sendo  $\hat{T}$  o operador que representa a energia cinética dos  $N_e$  elétrons e  $\hat{V} = V$  é a energia potencial clássica obtida por interações eletrostáticas elétron-núcleo ( $V_{en}$ ), elétron-elétron ( $V_{ee}$ ) e núcleo-núcleo ( $V_{nn}$  – para moléculas e sólidos).

A amostragem de cada coordenada espacial de um elétron pode ser feita a partir da equação

$$X^{p+1} = X^p + (0.5 - A)\delta X$$
(3.5)

em que  $X^{p+1}$  é a nova coordenada a ser amostrada,  $X^p$  é a última coordenada amostrada,  $\delta X$ é um intervalo de espaço e *A* é um número aleatório de distribuição uniforme amostrado entre 0 e 1. A aceitação da nova coordenada é regida pelo algoritmo de Metropolis<sup>10</sup> e usualmente para este tipo de amostragem simplificada a taxa de aceitação deve estar por volta de 0,5.

Em geral, trabalha-se com um grande número de configurações simultaneamente, sendo que o número de configurações utilizadas no MCQV é constante durante todos os passos da simulação.

#### 3.2. Monte Carlo Quântico de Difusão

A Eq.3.6 pode ser considerada como uma equação de difusão (1º termo do lado direito da igualdade) acoplada ao comportamento de comportamento de 1ª ordem (2º termo do lado direito da igualdade).

$$\frac{\partial g}{\partial T} = D\nabla^2 g - Kg \tag{3.6}$$

A equação de Schrödinger dependente do tempo, Eq.3.7,

$$i\frac{\partial \Phi(\mathbf{q},t)}{\partial t} = -0.5\nabla^2 \Phi(\mathbf{q},t) + (V - E_T)\Phi(\mathbf{q},t)$$
(3.7)

em que  $E_T$  é um fator arbitrário, através da mudança de variável  $\tau = it$ , pode ser escrita no formato da Eq.3.6, como descrito pela Eq.3.8.

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{q},\tau)}{\partial \tau} = 0.5 \nabla^2 \Phi(\mathbf{q},\tau) - (V - E_T) \Phi(\mathbf{q},\tau)$$
(3.8)

sendo D = 0.5;  $K = (V - E_T)$ ;  $g = \Phi(\mathbf{q}, \tau)$  e  $T = \tau$ .

Desta forma, a equação de Schrödinger dependente do tempo pode ser resolvida de maneira análoga aos problemas clássicos de difusão acoplados a um processo cinético de 1ª ordem.

A solução geral da Eq.3.8 é dada por:

$$\Phi(\mathbf{q},\tau) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \, \Psi_k(\mathbf{q}) \, e^{-(E_k - E_T)\tau} \tag{3.9}$$

em que  $\Psi_k(\mathbf{q})$  são auto-funções da equação de Schrödinger dependente do tempo associada aos auto-valores  $E_k$  e  $C_k$  são os coeficientes que descrevem a contribuição de cada estado  $\Psi_k(\mathbf{q})$  para a formação de  $\Phi(\mathbf{q}, \tau)$  no instante  $\tau$ .

Com  $\tau \rightarrow \alpha$ ,  $E_T \rightarrow E_Q$ , sendo  $E_Q$  a energia do estado de interesse, tornando  $C_Q$  muito maior que qualquer outro estado:

$$\Phi(\mathbf{q},\tau) = C_0 \,\Psi_0(\mathbf{q}) \tag{3.10}$$

ou seja, é possível, através da Eqs.3.8 e 3.9, obter as soluções da equação de Schrödinger independente do tempo.

A inclusão da técnica de amostragem preferencial<sup>11</sup> (*Importance Sampling*) pode ser feita através do uso de  $\Phi(\mathbf{q}, \tau)$  em termos de uma função  $F(\mathbf{q}, t)$  descrita por:

$$F(\mathbf{q},\tau) = \Phi(\mathbf{q},\tau) \Psi_G(\mathbf{q})$$
(3.11)

em que  $\Psi_G(\mathbf{q})$  é uma função de onda guia.

Desta maneira, a Eq.3.8 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\frac{\partial F(\mathbf{q},\tau)}{\partial \tau} = 0.5\nabla^2 F(\mathbf{q},\tau) - 0.5\nabla \cdot \left[ f_q(\mathbf{q})F(\mathbf{q},\tau) \right] + \left[ E_T - E_L(\mathbf{q}) \right] F(\mathbf{q},\tau)$$
(3.12)

sendo que:

$$f_q(\mathbf{q}) = \frac{\nabla \Psi_G(\mathbf{q})}{\Psi_G(\mathbf{q})}$$
(3.13)

е

$$E_L(\mathbf{q}) = \frac{\hat{H}\,\Psi_G(\mathbf{q})}{\Psi_G(\mathbf{q})} \tag{3.14}$$

Para resolver a Eq.3.12 através do método Monte Carlo de Difusão é necessário convertêla a uma forma integral. Para converter-se uma equação diferencial do tipo

$$\frac{\partial g(\mathbf{q},T)}{\partial T} = \hat{O}(\mathbf{q})g(\mathbf{q},T)$$
(3.15)

em que  $\hat{O}(\mathbf{q})$  é um operador qualquer que não depende de *T*, em uma forma integral, utilizase a seguinte transformação:

$$g(\mathbf{q}_{p+1}, T_{p+1}) = \int \langle \mathbf{q}_{p+1} | e^{\hat{O}(T_{p+1} - T_p)} | \mathbf{q}_p \rangle g(\mathbf{q}_p, T_p) d\mathbf{q}_p = \int G(\mathbf{q}_{p+1}, T_{p+1}; \mathbf{q}_p, T_p) g(\mathbf{q}_p, T_p) d\mathbf{q}_p$$
(3.16)

sendo  $G(\mathbf{q}_{p+1}, T_{p+1}; \mathbf{q}_p, T_p)$  uma função de Green que descreve a probabilidade da transição  $g(\mathbf{q}_p, T_p) \rightarrow g(\mathbf{q}_{p+1}, T_{p+1})$  ocorrer.

Com a aplicação da Eq.3.16 sobre a Eq.3.12, a função de Green pode ser descrita, aproximadamente por:

$$G(\mathbf{q}_{p+1},\tau_{p+1}; \mathbf{q}_p,\tau_p) \approx \langle \mathbf{q}_{p+1} | e^{\hat{H}_{Diff}(\tau_{p+1}-\tau_p)} | \mathbf{q}_p \rangle \langle \mathbf{q}_{p+1} | e^{\hat{H}_B(\tau_{p+1}-\tau_p)} | \mathbf{q}_p \rangle \equiv G_{diff} G_B \quad (3.17)$$

em que  $\hat{H}_{Diff}$  é um operador relacionado à difusão e  $\hat{H}_B$  é um operador relacionado ao processo cinético de 1<sup>ª</sup> ordem.

O termo  $G_{diff}$ , associado ao algoritmo de Metropolis<sup>10</sup> e as cadeias de Markov<sup>12</sup>, é responsável por controlar o comportamento difusivo das configurações, enquanto que o termo  $G_B$  é responsável pelo controle do número de configurações existentes durante a simulação. As configurações amostradas formam, passo a passo, a aproximação numérica da função  $F(\mathbf{q}, \tau)$ .

A partir das configurações amostradas e da aproximação numérica de  $F(\mathbf{q}, \tau)$ , obtémse  $\langle E \rangle$ , como descrito na Eq.3.18.

$$\langle E \rangle = \frac{\int F(\mathbf{q},\tau) E_L(\mathbf{q}) \, d\mathbf{q}}{\int F(\mathbf{q},\tau) \, d\mathbf{q}} \cong \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M E_L(\mathbf{q}_j)$$
(3.18)

Além dessas propriedades, o algoritmo utilizado nos cálculos apresentados neste trabalho possui algumas melhorias que podem ser consultadas na referência 6.

## 3.3. Função de Onda

A escolha da função de onda a ser utilizada na metodologia MCQ é importante para qualquer um dos métodos escolhidos. O valor de  $\langle E \rangle$  obtido pelo método MCQV reproduz o resultado fornecido pelo método que construiu a função de onda utilizada, embora seja possível modificar-se esta função de onda e proceder-se ao ajuste variacional dos parâmetros disponíveis. O valor de  $\langle E \rangle$  obtido pelo método MCQD é menos dependente da função de

onda, como pode ser visto na Eq.3.9. Porém, dentro da aproximação do nó-fixo<sup>12</sup> em que o algoritmo utilizado nos cálculos apresentados neste trabalho está baseado, a convergência dada pela Eq.3.9 é válida apenas se os nós de  $\Psi_G(\mathbf{q})$  forem idênticos aos nós de  $\Psi_Q(\mathbf{q})$ . Além disso, a função de onda utilizada deve obedecer às seguintes exigências:

- Fornecer valores reais para as observáveis calculadas
- Ser normalizável
- Ser contínua e possuir 1ª e 2ª derivadas contínuas em todo o espaço de configurações.
- Obedecer às propriedades de antissimetria e indistinguibilidade eletrônica
- Satisfazer as condições de cúspide

Porém, independentemente do método MCQ utilizado, a dificuldade para determinar o termo de energia cinética vai além da simples aplicação do operador de energia cinética sobre a função de onda. As funções de onda para sistemas com mais de dois elétrons não podem ser fatoradas em uma componente espacial e uma componente de spin, uma vez que as funções de spin são desconhecidas e o cálculo de energia cinética local deve ser expresso em números reais. A única alternativa utilizada na literatura corresponde a um artifício que não possui justificativa física ou matemática formal<sup>7,13,14</sup>. A função é fatorada em três componentes distintas expressas pela Eq.3.19:

$$\psi = \psi_{\alpha} \psi_{\beta} \psi_{corr} \tag{3.19}$$

em que  $\psi_{\alpha}$  corresponde a um determinante de Slater que representa os elétrons com spin  $\alpha$ ,  $\psi_{\beta}$  corresponde a um determinante de Slater que representa os elétrons com spin  $\beta$  e  $\psi_{corr}$ corresponde a um fator que considera, explicitamente, os efeitos de correlação eletrônica.

A Eq.3.19 viola dois princípios fundamentais da mecânica quântica: indistinguibilidade eletrônica e a necessidade de funções de onda antissimétricas para sistemas fermiônicos. Porém, a fatoração realizada permite que se obtenha um valor numérico para a energia cinética local. Uma justificativa qualitativa para o uso da Eq.3.19, encontrada na literatura, é a preservação das propriedades nodais de  $\psi^{1,15}$ .

O termo  $\psi_{corr}$  utilizado para incluir correlação eletrônica explícita à função de onda é usualmente descrito por:

$$\psi_{corr} = e^U \tag{3.20}$$

sendo U, comumente, funções do tipo Paddé-Jastrow<sup>16</sup> ou Boys-Handy<sup>17</sup>.

# 3.4. Convergência da Energia Eletrônica Total

O número de passos utilizado nas simulações MCQ devem ser o suficiente para que se observe uma flutuação de  $\langle E \rangle$  da ordem de 1x10<sup>-3</sup> hartree ou menor. Um bom exemplo de convergência é mostrado na Fig.3.1.



**Figura 3.1:** Gráfico ilustrativo da convergência de  $\langle E \rangle$  com o número de passos. O gráfico é relativo a uma simulação realizada para a molécula H<sub>2</sub>O neutra com uma distância de ligação  $r_{O-H} = 0,958760$  de ângulo de ligação  $\theta_{HOH} = 104,4608^{\circ}$ , utilizando-se o método MCQD.

# 3.5. Obtenção de Energias de Ionização

A obtenção da energia de ionização através de métodos MCQ pode ser feita de maneira bastante simples, já que cálculos de estados ionizados que não representam um estado fundamental podem ser feitos apenas com a exclusão do orbital atômico ou molecular em que o elétron extraído pela ionização permanecia (orbital *j*), ou seja, tendo que

$$\psi = det_{\alpha}(\varphi_1 \dots \varphi_{j-1}\varphi_j\varphi_{j+1} \dots \varphi_{N_{e\alpha}})det_{\beta}(\varphi_{N_{e\alpha}+1} \dots \varphi_{N_{e\beta}})\psi_{corr}$$
(3.21)

represente a função de onda do sistema não ionizado, após a ionização tem-se:

$$\psi^{+} = det_{\alpha}(\varphi_{1}^{+} \dots \varphi_{j-1}^{+} \varphi_{j+1}^{+} \dots \varphi_{N_{e\alpha}}^{+}) det_{\beta}(\varphi_{N_{e\alpha}+1}^{+} \dots \varphi_{N_{e\beta}}^{+}) \psi_{corr}^{+}$$
(3.22)

Isto possibilita o cálculo de qualquer ionização e a construção de diagramas de correlação quantitativos do tipo original desenvolvido por Mulliken.

### 3.6. Referências

- Foulkes, W. M. C.; Mitas, L.; Needs, R. J.; Rajagopal, G., *Rev. Mod. Phys.*, 2001, 73, 33.
- 2. Politi, J. R. S.; Custodio, R.; J. Chem. Phys., 2003, 118, 4781.
- 3. Moskowitz, J. W.; Kalos, M. H., Int.J.Quantum Chem., 1981, 20, 1107.
- Bahnsen, R.; Eckstein, H.; Schattke, W.; Fitzer, N.; Redmer, R., *Phys. Rev. B*, 2001, 63, 235415.
- 5. Bianchi, R.; Cremaschi, P.; Morosi, G.; Puppi, C., Chem. Phys. Lett., 1988, 148, 86.
- 6. Umrigar, C. J.; Nightingale, M. P.; Runge, K. J., J. Chem. Phys, 1993, 99, 2865.
- 7. Lester, W. A.; M.Rothstein, S.; Tanaka, S., *Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods*, Singapore, 2002
- Reynolds, P. J.; Ceperley, D. M.; Alder, B. J.; Lester, W. A., *J. Chem. Phys.*, 1982, 77, 5593.
- 9. Umrigar, C. J.; Wilson, K. G.; Wilkins, J. W., Phys. Rev. Lett., 1988, 60, 1719.

- 10. Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E., *J. Chem. Phys.* 1953, 21, 1087.
- 11. Kalos, M. H.; Whitlock, P. A., *Monte Carlo Methods Volume I: Basics;* John Wiley and Sons, 1986.
- 12. Hammond, B. L.; Lester Jr., W. A., *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*; World Scientific, Singapore, 1994.
- 13. Lester, W. A., Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods, Singapore, 1997.
- 14. Glauser, W. A.; Brown, W. R.; Lester, W. A.; Bressanini, D.; Hammond, B. L.; Koszykowski, M. L., *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 9200.
- 15. Kosztin, F.; Faber, B.; Schulten, K., Am. J. Phys., 1996, 64, 633.
- 16. Jastrow, R., Phys. Rev., 1955, 98, 1479.
- 17. Boys, S. F.; Handy, N. C., Proc. R. Soc. London Series A, 1969, 310, 63.

# 4. Outer Valence Green's Function

O método OVGF (*Outer Valence Green's Function*) permite que energias de ionização sejam obtidas de forma direta, ou seja, sem o uso das energias eletrônicas totais dos sistemas  $S^{+z}$  e  $S^{+(z+1)}$ , como descrito na Eq.4.1.

$$EI = E^{+(z+1)} - E^{+z} \tag{4.1}$$

Este método realiza correções sobre o teorema de Koopmans através do cálculo de aproximações para os termos  $E_{relax}$  e  $\Delta E_{corr}$ . Estes cálculos são feitos levando-se em consideração funções de Green de uma partícula como aproximação para descrever sistemas de muitos corpos. As energias de ionização obtidas pelo método OVGF são descritas pela equação:

$$EI = -\varepsilon_i + E_{relax_{aprox}} + \Delta E_{corr_{aprox}}$$
(4.2)

em que  $E_{relax_{aprox}}$  e  $\Delta E_{corr_{aprox}}$  são as aproximações feitas em relação aos termos de relaxação e correlação e respectivamente.

Como o nome do método sugere, o OVGF é indicado para a obtenção de energias de ionização de valência externas. Este método tem sido utilizado na descrição de energias de ionização de valência de sistemas pequenos e médios<sup>1-7</sup>, apresentando desvios em relação aos valores experimentais ao redor de 0,25 eV<sup>6</sup>.

## 4.1. Função de Green

Dada uma equação diferencial ordinária linear não-homogênea genérica descrita por:

$$\hat{O}f(x) = b(x) \tag{4.3}$$

em que  $\hat{O}$  é um operador linear, x é a variável independente, b(x) é o termo não-homogêneo e f(x) é a função que satisfaz a equação diferencial.

A função de Green associada à Eq.4.3 é definida através da equação<sup>8</sup>:

$$\hat{O}G(x,x') = \delta(x-x') \tag{4.4}$$

em que  $\delta(x - x')$  é a função delta de Dirac que apresenta a seguinte propriedade<sup>9</sup>:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x') \delta(x - x') dx' = g(x)$$
(4.5)

Desta maneira, a equação diferencial pode ser escrita na seguinte forma:

$$\hat{O}f(x) = \int \hat{O}G(x, x')b(x')dx' = \int b(x')\delta(x - x')dx' = b(x')$$
(4.6)

Multiplicando a Eq.4.6 por  $\hat{O}^{-1}$  obtém-se a seguinte relação:

$$f(x) = \int G(x, x')b(x')dx'$$
(4.7)

Portanto, como a Eq.4.7 demonstra, a solução da Eq.4.3 pode ser obtida se a função de Green associada for conhecida.

# 4.2. Função de Green de um Sistema Hamiltoniano Quântico de Muitas Partículas

Um sistema hamiltoniano quântico de muitas partículas é descrito pela equação de autovalores 4.8.

$$\left(E_{\alpha} - \widehat{H}\right) \Psi_{\alpha}(\mathbf{q}) = 0 \tag{4.8}$$

em que  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano referente ao sistema de muitas partículas, sendo um operador hermitiano e  $E_{\alpha}$  é o auto-valor associado ao auto-vetor  $\Psi_{\alpha}(\mathbf{q})$ . Em princípio, existem infinitas soluções  $\Psi_{\alpha}(\mathbf{q})$  da Eq.4.8.

A Eq.4.8 é a equação homogênea associada à seguinte equação não-homogênea:

$$(E - \hat{H})a(\mathbf{q}) = b(\mathbf{q}) \tag{4.9}$$

Como { $\Psi_{\alpha}(\mathbf{q})$ } forma um conjunto completo, as funções  $a(\mathbf{q}) \in b(\mathbf{q})$  podem ser expandidas em termos de { $\Psi_{\alpha}(\mathbf{q})$ } como descrito pelas Eqs.4.10 e 4.11.

$$a(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \Psi_{\alpha}(\mathbf{q}) \tag{4.10}$$

$$b(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha} B_{\alpha} \Psi_{\alpha}(\mathbf{q}) \tag{4.11}$$

com  $B_{\alpha}$  dado por:

$$B_{\alpha} = \int \Psi_{\alpha}^{*}(\mathbf{q}') \, b(\mathbf{q}') d\mathbf{q}' \tag{4.12}$$

Usando as Eqs.4.10 e 4.11 na Eq.4.9, obtém-se a equação:

$$\sum_{\alpha} A_{\alpha} \left( E - \widehat{H} \right) \Psi_{\alpha}(\mathbf{q}) = A_{\alpha} \left( E - E_{\alpha} \right) \Psi_{\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha} B_{\alpha} \Psi_{\alpha}(\mathbf{q})$$
(4.13)

Desta forma, concluí-se que

$$A_{\alpha} = \frac{B_{\alpha}}{(E - E_{\alpha})} \tag{4.14}$$

e que

$$a(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha} \frac{B_{\alpha}}{(E-E_{\alpha})} \Psi_{\alpha}(\mathbf{q}) = \int \{\sum_{\alpha} \frac{\Psi_{\alpha}(\mathbf{q}) \Psi_{\alpha}^{*}(\mathbf{q}')}{(E-E_{\alpha})}\} b(\mathbf{q}') d\mathbf{q}'$$
(4.15)

Portanto, por analogia à Eq.4.7, a função de Green referente ao operador  $(E - \hat{H})$  é dada pela equação:

$$G(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E) = \sum_{\alpha} \frac{\Psi_{\alpha}(\mathbf{q}) \,\Psi_{\alpha}^{*}(\mathbf{q}')}{(E - E_{\alpha})} \tag{4.16}$$

É importante destacar que a Eq.4.16 possui pólos, ou singularidades, quando  $E = E_{\alpha}$ . Desta maneira, pode-se interpretar que  $G(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E = E_{\alpha})$  fornece uma solução da Eq.4.8 que é representada pelo estado  $\Psi_{\alpha}(\mathbf{q})$ .

A Eq.4.16 pode ser escrita na forma matricial (G(E)), sendo que os elementos  $G(E)_{ij}$  de **G** são descritos por:

$$G(E)_{ij} = \int \int \Psi_i^*(\mathbf{q}) G(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E) \Psi_j(\mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}' = \frac{\delta_{ij}}{(E - E_i)}$$
(4.17)

# 4.3. Função de Green Aplicada à Obtenção das Energias de Ionização de um Sistema Hamiltoniano Quântico de Muitas Partículas

O formalismo mostrado nas seções 4.1 e 4.2 pode ser completamente aplicado na obtenção de energias de ionização e afinidades eletrônicas de sistemas de muitas partículas. O problema da energia de ionização é descrito pela Eq.4.18.

$$\left(E_{k}^{+(z+1)} - E_{\alpha}^{+z} - \widehat{A}_{X\alpha}^{+}\widehat{H}^{+(z+1)}\widehat{A}_{Xk} + \widehat{H}^{+z}\right)\Psi_{\alpha}^{+z}(\mathbf{q}) = 0$$
(4.18)

Esta é uma equação de auto-valores para a energia de ionização de sistemas de muitas partículas, sendo que o operador  $\hat{H} = \hat{A}_{kX}^+ \hat{H}^{+(z+1)} \hat{A}_{Xk} - \hat{H}^{+z}$  é capaz de fornecer as energias dos sistemas com carga +z  $(E_0^{+z})$  e com carga +(z+1)  $(E_k^{+(z+1)})$  quando aplicado sobre a auto-função do sistema ionizado. Isto é possível devido ao operador de aniquilação exato  $(\hat{A}_{Xk})$  que é capaz de eliminar um elétron do sistema ionizado e transformar a função de onda  $\Psi_X^{+z}(\mathbf{q})$  na função de onda exata do sistema com carga +(z+1)  $\Psi_k^{+(z+1)}(\mathbf{q}-\mathbf{1})$  e ao operador de criação exato  $(\hat{A}_{X\alpha}^+)$  que é capaz de adicionar um elétron do sistema ionizado e transformar a função de ordar de criação exato  $(\hat{A}_{X\alpha}^+)$  que é capaz de adicionar um elétron do sistema ionizado e transformar a função de criação exato  $(\hat{A}_{X\alpha}^+)$  que é capaz de adicionar um elétron do sistema ionizado e transformar a função de transformar a função de criação exato  $(\hat{A}_{X\alpha}^+)$  que é capaz de adicionar um elétron do sistema ionizado e transformar a função de criação exato  $(\hat{A}_{X\alpha}^+)$  que é capaz de adicionar um elétron do sistema com carga +z  $\Psi_{\alpha}^{+z}(\mathbf{q})$ . Os operadores  $\hat{A}_{Xk}$  e  $\hat{A}_{X\alpha}^+$  apresentam as seguintes propriedades:

$$\widehat{A}_{Xk} \Psi_{\alpha}^{+z}(\mathbf{q}) = \sum_{x} a_{xk} \Psi_{\alpha}^{+z}(\mathbf{q}) = \delta_{x\alpha} \Psi_{k}^{+(z+1)}(\mathbf{q}-\mathbf{1})$$
(4.19a)

$$\Psi_{k}^{*(z+1)^{*}}(\mathbf{q}-\mathbf{1})\widehat{A}_{\alpha X} = \sum_{x} \Psi_{k}^{*(z+1)^{*}}(\mathbf{q}-\mathbf{1})a_{\alpha x} = \delta_{kx} \Psi_{\alpha}^{*z^{*}}(\mathbf{q})$$
(4.19b)

е

$$\widehat{A}_{X\alpha}^{\dagger} \Psi_k^{\dagger(z+1)}(\mathbf{q}-\mathbf{1}) = \sum_x a_{x\alpha}^{\dagger} \Psi_k^{\dagger(z+1)}(\mathbf{q}-\mathbf{1}) = \delta_{xk} \Psi_\alpha^{\dagger z}(\mathbf{q})$$
(4.20a)

$$\Psi_{\alpha}^{+z^{*}}(\mathbf{q})\widehat{A}_{kx}^{+} = \sum_{x} \Psi_{\alpha}^{+z^{*}}(\mathbf{q})a_{kx}^{+} = \delta_{\alpha x} \Psi_{k}^{+(z+1)^{*}}(\mathbf{q}-\mathbf{1})$$
(4.20b)

A equação não-homogênea à qual a Eq.4.18 está associada é dada pela equação:

$$(E - \hat{H})c_k(\mathbf{q}) = s_k(\mathbf{q}) \tag{4.21}$$

As funções  $c_k(\mathbf{q})$  e  $s_k(\mathbf{q})$  podem ser expandidas em termos do conjunto completo de funções { $\Psi_{\alpha}^{+z}(\mathbf{q})$ }.

$$c_k(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^k \, \mathcal{\Psi}_{\alpha}^{+z}(\mathbf{q}) \tag{4.22}$$

$$s_k(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha} S_{\alpha}^k \, \mathcal{\Psi}_{\alpha}^{+z}(\mathbf{q}) \tag{4.23}$$

com  $S^k_{\alpha}$  dado por:

$$S_{\alpha}^{k} = \int \Psi_{\alpha}^{+z^{*}}(\mathbf{q}') s_{k}(\mathbf{q}) d\mathbf{q}'$$
(4.24)

Usando as Eqs.4.22 e 4.23 na Eq.4.21, obtém-se:

$$\sum_{\alpha} C_{\alpha}^{k} \left( E - \widehat{H} \right) \Psi_{\alpha}^{\dagger z}(\mathbf{q}) = C_{\alpha}^{k} \left( E - E_{k}^{+(z+1)} + E_{\alpha}^{+z} \right) \Psi_{\alpha}^{\dagger z}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha} S_{\alpha}^{k} \Psi_{\alpha}^{\dagger z}(\mathbf{q})$$
(4.25)

Desta maneira, concluí-se que

$$c_k(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha} \frac{S_{\alpha}^k}{\left(E - E_k^{+(z+1)} + E_{\alpha}^{+z}\right)} \Psi_{\alpha}^{+z}(\mathbf{q})$$
(4.26)

$$c_k(\mathbf{q}) = \int \{ \sum_{\alpha} \frac{\Psi_{\alpha}^{+z}(\mathbf{q}) \Psi_{\alpha}^{+z^*}(\mathbf{q}')}{\left(E - E_k^{+(z+1)} + E_{\alpha}^{+z}\right)} \} s_k(\mathbf{q}') d\mathbf{q}'$$
(4.27)

e que

$$G(\mathbf{q},\mathbf{q}',E) = \sum_{\alpha} \frac{\Psi_{\alpha}^{+z}(\mathbf{q})\Psi_{\alpha}^{+z^*}(\mathbf{q}')}{\left(E - E_k^{+(z+1)} + E_{\alpha}^{+z}\right)}$$
(4.28)

Portanto, a função de Green associada ao operador  $\hat{H}$  apresenta pólos quando  $E = E_k^{+(z+1)} - E_{\alpha}^{+z}$ , ou seja, em energias de ionização dos sistemas  $S^{+z}$ .

A Eq.4.28 pode ser escrita na forma matricial (G(E)), sendo que os elementos  $G(E)_{EIii}$  de **G** são descritos por:

$$G(E)_{Elij} = \int \int \Psi_i^{+z}(\mathbf{q}) G(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E) \Psi_j^{+z^*}(\mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}'$$
(4.29)

$$G(E)_{Elij} = \sum_{\alpha} \frac{\langle \Psi_{\alpha}^{+z} | \Psi_{i}^{+z} \rangle \langle \Psi_{j}^{+z} | \Psi_{\alpha}^{+z} \rangle}{\left(E - E_{k}^{+(z+1)} + E_{\alpha}^{+z}\right)} = \sum_{\alpha} \frac{\langle \Psi_{\alpha}^{+z} | a_{ki}^{+} | \Psi_{k}^{+(z+1)} \rangle \langle \Psi_{k}^{+(z+1)} | a_{jk} | \Psi_{\alpha}^{+z} \rangle}{\left(E - E_{k}^{+(z+1)} + E_{\alpha}^{+z}\right)}$$
(4.30)

Um tratamento similar é feito para a obtenção da representação matricial da função de Green associada ao operador  $\hat{H} = \hat{H}^{+z} - \hat{A}_{\alpha X} \hat{H}^{+(z-1)} \hat{A}^{+}_{X\alpha}$  (*G*(*E*)<sub>*AEij*</sub>), descrita pela Eq.4.31 e que possui pólos quando  $E = E^{+z}_{\alpha} - E^{+(z-1)}_{k}$ , ou seja, nas afinidades eletrônicas dos sistemas  $S^{+z}$ .

$$G(E)_{AEij} = \sum_{\alpha} \frac{\langle \Psi_{\alpha}^{+z} | a_{ki} | \Psi_{k}^{+(z-1)} \rangle \langle \Psi_{k}^{+(z-1)} | a_{jk}^{+} | \Psi_{\alpha}^{+z} \rangle}{\left(E - E_{\alpha}^{+z} + E_{k}^{+(z-1)}\right)}$$
(4.31)

As Eqs.4.30 e 4.31 são, em geral, agrupadas através da soma das duas, gerando uma matriz de elementos generalizada para processos que envolvem ganho ou perda de um elétron ( $G(E)_{ij}$ ). Esta generalização é representada por:

$$G(E)_{ij} = G(E)_{EIij} + G(E)_{AEij}$$
(4.32)

# 4.4. Função de Green de um Operador Quântico de um Elétron – Aproximação Hartree-Fock e Introdução dos Termos $E_{relax_{aprox}}$ e $\Delta E_{corr_{aprox}}$ às Energias de Ionização

O conjunto de auto-funções { $\Psi_{\alpha}(\mathbf{q})$ } de um sistema quântico descrito pela Eq.4.8, em geral, não é conhecido. Porém, é possível, através da aproximação da partícula independente, construir funções de onda compostas por um conjunto de funções de um elétron { $\chi_i(\mathbf{1})$ }, chamadas spin-orbitais ( $\chi_i(\mathbf{1})$ ), que descrevam as funções  $\Psi_{\alpha}(\mathbf{q})$  de forma aproximada.

Uma das maneiras de realizar a descrição aproximada das auto-funções  $\Psi_{\alpha}(\mathbf{q})$  é utilizar funções de onda Hartree-Fock (HF), compostas por um determinante de Slater formado pelos spin-orbitais ( $\phi_0$ ). As funções que representam os spin-orbitais que constituem uma função de onda HF são auto-funções dos operadores de um elétron de Fock ( $\hat{f}_i(\mathbf{1})$ ), como descrito por:

$$\left[\varepsilon_{i} - \hat{f}_{i}(\mathbf{1})\right]\chi_{i}(\mathbf{1}) = 0 \tag{4.33}$$

em os auto-valores  $\varepsilon_i$  são energias orbitais e 1 representa as coordenadas espaciais do elétron.

O operador de um sistema de muitas partículas, dentro da aproximação HF ( $\hat{H}_0$ ), é descrito por:

$$\widehat{H}_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \widehat{f}_i(1)$$
(4.34)

Portanto:

$$\hat{H}_{0}\phi_{0} = \left[\sum_{i=1}^{N_{e}} \varepsilon_{i}\right]\phi_{0} = E_{0}\phi_{0}$$
(4.35)

Observa-se que a Eq.4.33 é análoga à Eq.4.8 e os spin-orbitais  $\chi_i(1)$  são ortogonais entre si<sup>10</sup>. Desta forma a solução da equação não-homogênea torna-se:

$$[E - \hat{f}_i(\mathbf{1})]p(\mathbf{1}) = r(\mathbf{1})$$
(4.36)

dado que:

$$p(\mathbf{1}) = \sum_{i} P_i \chi_i(\mathbf{1}) \tag{4.37}$$

$$r(\mathbf{1}) = \sum_{i} R_i \chi_i(\mathbf{1}) \tag{4.38}$$

е

$$R_{i} = \int \chi_{i}(\mathbf{1}') r(\mathbf{1}') d\mathbf{1}'$$
(4.39)

pode ser escrita, por analogia ao que foi feito na seção 4.2, ser escrita da seguinte forma:

$$r(\mathbf{1}) = \int \{ \sum_{i} \frac{\chi_{i}(\mathbf{1})\chi_{i}(\mathbf{1}')}{(E-\varepsilon_{i})} \} r(\mathbf{1}') d\mathbf{1}'$$
(4.40)

Assim, a função de Green referente ao operador de Fock  $G_0(1, 1', E)$  é descrita pela equação:

$$G_0(\mathbf{1}, \mathbf{1}', E) = \sum_i \frac{\chi_i(\mathbf{1})\chi_i(\mathbf{1}')}{(E - \varepsilon_i)}$$
(4.41)

Os pólos da Eq.4.41 ocorrem quando  $E = \varepsilon_i$ , ou seja, quando  $E = -EI_{Koopmans}$ , para spinorbitais  $\chi_i(1)$  ocupados, ou  $E = AE_{Koopmans} = \varepsilon_i$ , para spin-orbitais  $\chi_i(1)$  virtuais, sendo que  $AE_{Koopmans}$  é a afinidade eletrônica fornecida pelo teorema de Koopmans. Portanto, usar a função de Green de um elétron na aproximação HF para obter energias de ionização ou afinidades eletrônicas é equivalente a usar o teorema de Koopmans.

A função de Green dada pela Eq.4.41 pode ser escrita em notação matricial ( $G_0(E)$ ), sendo que obtém-se uma matriz diagonal com elementos ( $G_0(E)_{ij}$ ) dados por:

$$G_0(E)_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{(E - \varepsilon_i)} \tag{4.42}$$

Assim,  $G_0$  é descrita pela Eq.4.43.

$$\mathbf{G}_{\mathbf{0}}(E) = (E\mathbf{I} - \mathbf{\varepsilon})^{-1} \tag{4.43}$$

em que I é a matriz identidade e  $\varepsilon$  é a matriz de energia orbital.

Nesta notação, os pólos de  $G_0(E)$  são obtidos quando  $det(EI - \varepsilon) = 0$ , ou seja, quando  $G_0^{-1}$  não existe.

Os termos  $E_{relax_{aprox}}$  e  $\Delta E_{corr_{aprox}}$  podem ser incluídos às energias de ionização obtidas através de funções de Green de uma partícula através da introdução da matriz de autoenergia ( $\Sigma(E)$ ) na matriz  $\mathbf{G}_{\mathbf{0}}(E)^{-1}$ , como descrito por:

$$\mathbf{G}(E)^{-1} = \mathbf{G}_{\mathbf{0}}(E)^{-1} - \Sigma(E) = E\mathbf{I} - \varepsilon - \Sigma(E)$$
(4.44)

sendo que G(E) é a matriz que representa a função de Green corrigida.

A matriz G(E) é obtida através da multiplicação da Eq.4.44 por  $G_0(E)$  pela esquerda, por G(E) pela direita e do rearranjo da equação obtida. A Eq.4.45 é chamada de equação de Dyson<sup>10</sup>.

$$\mathbf{G}(E) = \mathbf{G}_{\mathbf{0}}(E) - \mathbf{G}_{\mathbf{0}}(E)\boldsymbol{\Sigma}(E)\mathbf{G}(E) = [E\mathbf{I} - \boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\Sigma}(E)]^{-1}$$
(4.45)

Os pólos da Eq.4.44 são obtidos quando  $det(EI - \varepsilon - \Sigma(E)) = 0$ . Quando esta condição é obedecida, as energias de ionização e afinidades eletrônicas são obtidas com as correções dadas pela matriz de auto-energia.

A matriz de auto-energia é construída através de uma expansão de ordem n, como descrito pela Eq.4.45. Uma expansão infinita de  $\Sigma(E)$  levaria aos pólos exatos da função de Green de muitas partículas dada pelas Eqs.4.30 e 4.31.

$$\Sigma(E) = \Sigma^{(2)}(E) + \Sigma^{(3)}(E) + \cdots$$
(4.45)

# 4.5. Obtenção da Matriz de Auto-Energia

A Eq.4.32, quando se utiliza a aproximação da partícula independente na construção das funções de onda  $\Psi_{\alpha}^{+z}$ ,  $\Psi_{k}^{+(z+1)} \in \Psi_{k}^{+(z-1)}$ , é escrita na seguinte forma:

$$G(E)_{ij} = \sum_{k} \frac{\langle \phi_{\alpha}^{+z} | a_{i}^{+} | \phi_{k}^{+(z+1)} \rangle \langle \phi_{k}^{+(z+1)} | a_{j} | \phi_{\alpha}^{+z} \rangle}{\left(E + E_{k}^{+(z+1)} - E_{\alpha}^{+z}\right)} + \sum_{k} \frac{\langle \phi_{\alpha}^{+z} | a_{i} | \phi_{k}^{+(z-1)} \rangle \langle \phi_{k}^{+(z-1)} | a_{j}^{+} | \phi_{\alpha}^{+z} \rangle}{\left(E + E_{\alpha}^{+z} - E_{k}^{+(z-1)}\right)}$$
(4.46)

sendo que  $\phi$  representa que a função de onda que foi construída levando-se em conta a aproximação da partícula independente e os operadores  $a_p^+$  e  $a_p^-$  representam os operadores de criação e aniquilação de uma partícula. A Eq.4.46 é equivalente à equação obtida pela teoria de propagadores para representar  $G(E)_{ij}^{1,11,12}$ .

Tomando como primeira aproximação de  $\phi_p^{+z}$  funções de onda HF ( $\phi_p^{+z}^{(0)}$ ), a matriz  $\Sigma(E)$  é obtida como uma expansão de ordem n a partir do uso de uma função de onda perturbada em relação à  $\phi_p^{+z}^{(0)}$  na Eq.4.46. A função perturbada utilizada é descrita por:

$$\phi_p^{+z} = \phi_p^{+z^{(0)}} (1 + \sum_a \sum_r \kappa_a^r a_r^+ a_a + \sum_a \sum_{b>a} \sum_r \sum_{r>s} \kappa_{ab}^{rs} a_r^+ a_s^+ a_a a_b + \cdots$$
(4.47)

em que os índices *a*, *b*, *c*, *d*,... são referentes aos spin-orbitais ocupados, também chamados de buracos (*h*), os índices *r*, *s*, *t*, *u*,... são referentes aos spin-orbitais virtuais, também chamados de partículas (*p*), os índices *i*, *j*, *k*, *l*,... são referentes aos spin-orbitais indefinidos e os coeficientes  $\kappa_{\{h\}}^{\{p\}}$  são obtidos da teoria de perturbação Rayleigh-Schrödinger<sup>13</sup>. Esta notação indicial será utilizada até o final deste capítulo.

A matriz  $\Sigma(E)$  pode ser construída de forma equivalente através da teoria de superoperadores<sup>1,2,6,7,11,14,15</sup> e de diagramas de Brandow<sup>16,17</sup>.

O acréscimo de termos perturbativos à Eq.4.47 não garante a melhora dos valores obtidos para os pólos da Eq.4.46 em relação os valores experimentais. Contudo, é bem estabelecido que é fundamental que  $\Sigma(E)$  contenha correções de segunda e terceira para que se obtenha bons resultados com esta metodologia<sup>6,7,10</sup>.

#### 4.6. Método OVGF

O método OVGF é classificado dentro da teoria de quasipartícula, ou seja, apenas os elementos diagonais da matriz  $\Sigma(E)$  são levados em conta na construção de G(E). Os outros elementos de  $\Sigma(E)$  são considerados nulos. Desta maneira, o problema resolvido por este método é representado pela Eq.4.48.

$$G(E)_{ii}^{-1} = E - \varepsilon_i - \Sigma_{ii}(E) \tag{4.48}$$

A energia de ionização ou afinidade eletrônica associada ao pólo de  $G(E)_{ii}$  é obtida iterativamente. Primeiro calcula-se

$$\Sigma_{ii}(E) = \Sigma_{ii}(\varepsilon_i) \tag{4.49}$$

е

$$E = \varepsilon_i + \Sigma_{ii}(\varepsilon_i) \tag{4.50}$$

em seguida o ciclo é repetido, utilizando *E* até obter convergência para *E*.

Os elementos diagonais da matriz  $\Sigma(E)$  são construídos com os seguintes elementos de segunda e terceira ordem:

$$\Sigma_{ii}(E) = \Sigma_{ii}^{(2)}(E) + \Sigma_{ii}^{(3,2h2p)} + T_i^{2hp} \Sigma_{ii}^{(3,2hp)}(E) + T_i^{2ph} \Sigma_{ii}^{(3,2ph)}(E)$$
(4.51)

em que  $\Sigma_{ii}^{(3,2h2p)}$  é composto pelos termos de terceira ordem que não dependem de *E*,  $\Sigma_{ii}^{(3,2hp)}(E)$  é composto por termos de terceira ordem que dependem das energias orbitais de dois buracos e uma partícula,  $\Sigma_{ii}^{(3,2ph)}(E)$  é composto pelos termos de terceira ordem que dependem da energia orbital de duas partículas e um buraco e  $T_i^{2hp}$  e  $T_i^{2ph}$  são fatores que são introduzidos à metodologia para aperfeiçoar os resultados obtidos e dão origem à três método OVGF diferentes<sup>6,7</sup>, cada um aplicado à situações específicas<sup>6,7</sup>. Os termos  $\Sigma_{ii}^{(2)}(E)$ ,  $\Sigma_{ii}^{(3,2h2p)}$ ,  $\Sigma_{ii}^{(3,2hp)}(E)$  e  $\Sigma_{ii}^{(3,2ph)}(E)$  são descritos pelas seguintes equações:

$$\Sigma_{ii}^{(2)}(E) = 0.5 \sum_{a} \sum_{p} \sum_{q} \frac{\langle ia||pq\rangle\langle pq||ia\rangle}{E + \varepsilon_{a} - \varepsilon_{p} - \varepsilon_{q}} + 0.5 \sum_{a} \sum_{b} \sum_{p} \frac{\langle ip||ab\rangle\langle ab||ip\rangle}{E + \varepsilon_{p} - \varepsilon_{a} - \varepsilon_{b}}$$
(A2)
(B2)

$$\Sigma_{ii}^{(3,2h2p)} = 0.5 \sum_{a} \sum_{b} \sum_{p} \sum_{q} \sum_{r} \frac{\langle ir||ip\rangle\langle ab||rq\rangle\langle pq||ab\rangle}{(\varepsilon_{a}+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})(\varepsilon_{a}+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{q}-\varepsilon_{r})}$$
(A3)

$$-0.5\sum_{a}\sum_{b}\sum_{c}\sum_{p}\sum_{q}\frac{\langle ia||ic\rangle\langle cb||pq\rangle\langle pq||ab\rangle}{(\varepsilon_{a}+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})(\varepsilon_{b}+\varepsilon_{c}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})}$$
(B3)

$$+0.5\sum_{a}\sum_{b}\sum_{p}\sum_{q}\sum_{r}\frac{\langle ip||ia\rangle\langle ab||qr\rangle\langle qr||pb\rangle}{(\varepsilon_{a}+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{q}-\varepsilon_{r})(\varepsilon_{a}-\varepsilon_{p})}$$
(C3)

$$-0.5 \sum_{a} \sum_{b} \sum_{c} \sum_{p} \sum_{q} \frac{\langle ip||ia\rangle\langle bc||pq\rangle\langle aq||bc\rangle}{(\varepsilon_{b} + \varepsilon_{c} - \varepsilon_{p} - \varepsilon_{q})(\varepsilon_{a} - \varepsilon_{p})}$$
(D3)

$$+0.5\sum_{a}\sum_{b}\sum_{p}\sum_{q}\sum_{r}\frac{\langle ia||ir\rangle\langle rb||pq\rangle\langle pq||ab\rangle}{(\varepsilon_{a}+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})(\varepsilon_{a}-\varepsilon_{r})}$$
(E3)

$$-0.5 \sum_{a} \sum_{b} \sum_{c} \sum_{p} \sum_{q} \frac{\langle ic||ip\rangle\langle pq||ab\rangle\langle ab||cq\rangle}{(\varepsilon_{a}+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})(\varepsilon_{c}-\varepsilon_{p})}$$
(F3) (4.53)

$$\Sigma_{ii}^{(3,2hp)}(E) = \sum_{a} \sum_{b} \sum_{c} \sum_{p} \sum_{q} \frac{\langle iq || cb \rangle \langle cp || aq \rangle \langle ab || ip \rangle}{(E + \varepsilon_p - \varepsilon_a - \varepsilon_b)(E + \varepsilon_q - \varepsilon_b - \varepsilon_c)}$$
(G3)

$$-0.25 \sum_{a} \sum_{b} \sum_{c} \sum_{d} \sum_{q} \frac{\langle ip||ab\rangle\langle ab||cd\rangle\langle cd||ip\rangle}{(E+\varepsilon_{p}-\varepsilon_{c}-\varepsilon_{d})(E+\varepsilon_{p}-\varepsilon_{a}-\varepsilon_{b})}$$
(H3)

$$+0.25\sum_{a}\sum_{b}\sum_{p}\sum_{q}\sum_{r}\frac{\langle ip||ab\rangle\langle ab||qr\rangle\langle qr||ip\rangle}{(E+\varepsilon_{p}-\varepsilon_{a}-\varepsilon_{b})(\varepsilon_{a}+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{q}-\varepsilon_{r})}$$
(13)

$$+0,25\sum_{a}\sum_{b}\sum_{p}\sum_{q}\sum_{r}\frac{\langle ip||qr\rangle\langle qr||ab\rangle\langle ab||ip\rangle}{(E+\varepsilon_{p}-\varepsilon_{a}-\varepsilon_{b})(\varepsilon_{a}+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{q}-\varepsilon_{r})}$$
(J3)

$$-\sum_{a}\sum_{b}\sum_{c}\sum_{p}\sum_{q}\frac{\langle iq||ac\rangle\langle ab||pq\rangle\langle pc||ib\rangle}{(E+\varepsilon_{q}-\varepsilon_{a}-\varepsilon_{c})(\varepsilon_{a}+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})}$$
(K3)

$$-\sum_{a}\sum_{b}\sum_{c}\sum_{p}\sum_{q}\frac{\langle ic||qb\rangle\langle qp||ac\rangle\langle ab||ip\rangle}{(E+\varepsilon_{p}-\varepsilon_{a}-\varepsilon_{b})(\varepsilon_{a}+\varepsilon_{c}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})}$$
(L3) (4.54)

$$\Sigma_{ii}^{(3,2ph)}(E) = 0,25 \sum_{a} \sum_{p} \sum_{q} \sum_{r} \sum_{s} \frac{\langle ia||pq\rangle\langle pq||rs\rangle\langle rs||ia\rangle}{(E+\varepsilon_{a}-\varepsilon_{r}-\varepsilon_{s})(E+\varepsilon_{a}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})}$$
(M3)

$$-\sum_{a}\sum_{b}\sum_{p}\sum_{q}\sum_{r}\frac{\langle ib||rq\rangle\langle ra||pb\rangle\langle pq||ia\rangle}{(E+\varepsilon_{a}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})(E+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{q}-\varepsilon_{r})}$$
(N3)

$$+0.25\sum_{a}\sum_{b}\sum_{c}\sum_{p}\sum_{q}\frac{\langle ic||ab\rangle\langle ab||pq\rangle\langle pq||ic\rangle}{(E+\varepsilon_{c}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})(\varepsilon_{a}+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})}$$
(O3)

$$+0,25\sum_{a}\sum_{b}\sum_{c}\sum_{p}\sum_{q}\frac{\langle ia||pq\rangle\langle pq||bc\rangle\langle bc||ia\rangle}{(E+\varepsilon_{a}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})(\varepsilon_{b}+\varepsilon_{c}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})}$$
(P3)

$$-\sum_{a}\sum_{b}\sum_{p}\sum_{q}\sum_{r}\frac{\langle ir||aq\rangle\langle ab||pr\rangle\langle pq||ib\rangle}{(E+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})(\varepsilon_{a}+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{r})}$$
(Q3)

$$-\sum_{a}\sum_{b}\sum_{p}\sum_{q}\sum_{r}\frac{\langle ib||pr\rangle\langle pq||ab\rangle\langle ar||iq\rangle}{(E+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{r})(\varepsilon_{a}+\varepsilon_{b}-\varepsilon_{p}-\varepsilon_{q})}$$
(R3) (4.55)

em que *k* representa o spin-orbital  $\chi_k(1)$  e  $\langle xy||zw \rangle = \langle xy|zw \rangle - \langle xy|wz \rangle$  representa as integrais de dois elétrons.

# 4.7. Interpretação dos Termos que Compõem $\Sigma_{ii}^{(2)}(E)$ e $\Sigma_{ii}^{(3)}(E)$

A introdução da matriz de auto-energia busca a obtenção de termos que aproximem as quantidades  $E_{relax}$  e  $\Delta E_{corr}$ .

Os termos de relaxação podem ser obtidos através da expressão:

$$E_{relax} = -\varepsilon_a - E_{HF}^{+(z+1)} + E_{HF}^{+z}$$
(4.56)

em que  $E_{HF}^{+z}$  é a energia HF obtida para o estado não-ionizado e  $E_{HF}^{+(z+1)}$  é a energia HF obtida para o estado ionizado.

Dado os operadores de Fock dos orbitais dos estados iniciais  $(\hat{f}_b^{+z}(\mathbf{1}))$  e finais  $(\hat{f}_{b\neq a}^{+(z+1)}(\mathbf{1}))$  representados pelas Eq.4.57 e 4.58, respectivamente:

$$\hat{f}_b^{+z}(\mathbf{1}) = \hat{h}_b^{+z}(\mathbf{1}) + \sum_c \langle c | | c \rangle$$
(4.57)

$$\hat{f}_{b\neq a}^{+(z+1)}(\mathbf{1}) = \hat{h}_{b\neq a}^{+z}(\mathbf{1}) + \sum_{c\neq a} \langle \tilde{c} || \tilde{c} \rangle$$
(4.58)

sendo que  $\hat{h}_{k}^{+z}(\mathbf{1})$  é formado pelos operadores de energia cinética e de atração elétron-núcleo de um elétron e  $\tilde{a}$  representa um orbital relaxado após a ionização, as diferença entre as energias  $E_{HF}^{+z}$  e  $E_{HF}^{+(z+1)}$  e o operador  $\hat{f}_{b\neq a}^{+(z+1)}(\mathbf{1})$  podem ser descritos pelas Eqs.4.59 e 4.60, respectivamente:

$$-E_{HF}^{+(z+1)} + E_{HF}^{+z} = \varepsilon_{a} + \sum_{b \neq a} \varepsilon_{b} - \varepsilon_{\tilde{b}} - \sum_{b \neq a} \langle ba || ba \rangle - 0.5 \sum_{b \neq a} \sum_{c \neq a} [\langle bc || bc \rangle - \langle \tilde{b}\tilde{c} || \tilde{b}\tilde{c} \rangle]$$

$$(4.59)$$

$$\hat{f}_{b\neq a}^{+(z+1)}(\mathbf{1}) = \hat{f}_{b\neq a}^{+z}(\mathbf{1}) - \langle a||a\rangle + \sum_{b\neq a} [\langle \tilde{b}||\tilde{b}\rangle - \langle b||b\rangle]$$
(4.60)

A teoria de perturbação Rayleigh-Schrödinger pode ser aplicada sobre a Eq.4.60 para estimar a quantidade  $E_{relax}$ , considerando-se que o operador de ordem zero  $(\hat{H}^{(0)})$  e o operador de perturbação  $(\hat{V})$  são dados por:

$$\widehat{H}^{(0)} = \widehat{f}_{b\neq a}^{+z}(\mathbf{1}) \tag{4.61}$$

$$\hat{V} = -\langle a || a \rangle + \sum_{b \neq a} [\langle \tilde{b} || \tilde{b} \rangle - \langle b || b \rangle]$$
(4.62)

Através da comparação feita entre os termos perturbativos de segunda e terceira ordem obtidos através da perturbação realizada nos orbitais do estado inicial<sup>16</sup> e a análise diagramática de Brandow<sup>17</sup> dos termos que compõe  $\Sigma_{ii}^{(2)}(E)$  e  $\Sigma_{ii}^{(3)}(E)$ , identifica-se que os termos A2, G3, H3, K3 e L3 das Eqs.4.52 e 4.54 contribuem para a aproximação de  $E_{relax}^{16}$ .

A quantidade  $\Delta E_{corr}$  é definida pela equação:

$$\Delta E_{corr} = \left[ E^{+(z+1)} - E^{+(z+1)}_{HF} \right] - \left[ E^{+z} - E^{+z}_{HF} \right]$$
(4.63)

Esta equação pode ser escrita, em termos de energia perturbativa obtida por partição Moller-Plesset<sup>18</sup> do Hamiltoniano exato (Eqs.4.64 e 4.65) como:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V} \tag{4.64}$$

sendo

$$\hat{V} = \sum_{I} \sum_{J>a} \frac{1}{r_{IJ}} - \sum_{a} \sum_{b} \langle b || b \rangle$$
(4.65)

em que  $r_{IJ}$  representa a distância entre os elétrons  $I \in J$ .

$$\Delta E_{corr} = [E^{(2)^{+(z+1)}} + E^{(3)^{+(z+1)}} + \cdots] - [E^{(2)^{+z}} + E^{(3)^{+z}} + \cdots]$$
(4.66)

sendo  $E^{(m)^{+w}}$  é a energia perturbativa de ordem *m* do estado com carga +*w*, com *w* = *z* ou w = z + 1.

Realizando-se a expansão perturbativa de  $E^{+z}$  e  $E^{+(z+1)}$  até a terceira ordem e comparando-se os termos perturbativos obtidos<sup>16</sup> e a análise diagramátrica de Brandow<sup>17</sup> dos termos que compõe  $\Sigma_{ii}^{(2)}(E)$  e  $\Sigma_{ii}^{(3)}(E)$ , identifica-se que os termos A3, B3, C3, D3, E3, F3, G3, K3, M3, N3, P3, O3, Q3 e R3, presentes nas Eqs.4.52, 4.53 e 4.55, como termos que contribuem para a aproximação de  $\Delta E_{corr}^{16}$ .

#### 4.8. Critério de Validade do Método OVGF

O critério utilizado para avaliar a validade do método OVGF é o valor apresentado pela propriedade força do pólo ( $P_{ij}$ ) que, dentro da teoria de quasipartícula, é definido pela Eq.4.67.

$$P_{ii} = \left\{ \left\{ \frac{d[G_{ii}(E)^{-1}]}{dE} \right\}_{[G_{ii}(E)^{-1}=0]} \right\}^{-1} = \left\{ 1 - \left\{ \frac{d[\Sigma_{ii}(E)]}{dE} \right\}_{[E=\varepsilon_i + \Sigma_{ii}(E)]} \right\}^{-1}$$
(4.67)

A força do pólo indica a probabilidade de que o pólo de  $G_{ii}(E)$  seja correto. Os resultados obtidos através do método OVGF são considerados válidos para  $P_{ii} > 0.8$  (Ref. 7).

## 4.9. Referências

- 1. Leszczynski, J.; Schukla, M., *Practical Aspects of Computational Chemistry- Methods, Concepts and Applications*, New York, 2009.
- 2. Ortiz, J. V., J Chem. Phys., 1988, 89, 6348.
- 3. Ortiz, J. V., J Chem. Phys., 1988, 89, 6353.
- Ohno, M,; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Von Niessen, W., *J Chem. Phys.*, 1997, **106**, 3258.
- 5. Dolgounitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V., *J Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 14630.
- 6. Ortiz, J. V., Int.J.Quantum Chem., 1997, 63, 291.
- 7. Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Nichols, J. A.; Heryadi, D.; Yeager, D. L.; Golab, J. T., *Int.J.Quantum Chem.*, 1996, **60**, 29.
- Arfken, G., Mathematical Methods for Physicists, 3ª edição, Orlando, Academic Press, 1985.
- 9. <u>http://dlmf.nist.gov/1.17, acessado em 16/02/2011 as 10:53</u> a.m..
- 10. Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*, Dover, Mineola, 1996.
- 11. Pickup, B. T.; Goscinski, O., *Mol. Phys.*, 1973, 4, 1013.
- 12. Cederbaum, L. S., Theor. Chim. Acta, 1973, 31, 239.
- 13. Löwdin, P.-O., J. Math. Phys., 1965, 6, 1341.
- 14. Goscinski, O.; Lukman, B., Chem. Phys. Letters, 1970, 7, 573.
- 15. Ortiz, J. V., Int. J. Quantum Chem., 1989, 23, 321.
- 16. Born, G.; Kurtz, H. A.; Öhrn, Y., J Chem. Phys., 1978, 68, 74.
- 17. Brandow, B., Rev. Mod. Phys., 1967, 39, 771.
- 18. Moller, P.; Plesset, C. R., Phys Rev., 1987, 69, 63.

# 5. Energias de Ionização Simples

## 5.1. Objetivo

Avaliar a exatidão com a qual métodos MCQ são capazes de descrever energias de ionizações simples de moléculas, testando a importância do uso de *funções de onda relaxadas* para o cálculo de energia dos íons.

### 5.2. Metodologia

Foram realizados cálculos de energia eletrônica para geometria de equilíbrio utilizando-se os métodos MCQV e MCQD para o estado fundamental neutro e os diferentes cátions monovalentes das moléculas F<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O.

Os métodos MCQV e MCQD utilizados foram implementados em um programa desenvolvido em linguagem FORTRAN e adaptado ao ambiente UNIX pelo grupo do professor Rogério Custodio, sendo que o algoritmo utilizado para o método MCQD é uma adaptação do algoritmo utilizado por Umrigar, Nightingale e Runge<sup>1</sup>. As energias de ionização verticais foram calculadas a partir da Eq.2.5.

As funções de onda utilizadas nas simulações foram de nível Hartree-Fock construídas com base dz-p-STO (base double-zeta com polarização composta por primitivas do tipo STO), sendo que as bases dz-p-STO foram construídas a partir de bases dz-p-STO-15G (STO-15G significa que uma função de Slater foi descrita por uma expansão de 15 funções Gaussianas) adaptadas ao ambiente molecular dos sistemas neutros através do pacote *gauopt* do programa Gaussian03 (Ref. 2). Nas simulações MCQ utilizou-se a fatoração da função de onda descrita pela Eq.3.21 com  $\psi_{corr} = 1$ .

As simulações dos íons foram feitas com o uso de funções de onda do sistema neutro e com funções de onda relaxadas para cada estado iônico. As funções de onda relaxadas foram obtidas através das opções .COREHOLE e .CORERELAX do pacote de cálculos de campo auto-consistente (*SCF*) do programa Dalton2.0 (Ref. 3).

As geometrias de equilíbrio utilizadas foram obtidas através de cálculos de otimização com nível de teoria CCSD/aug-cc-pVTZ (método CC com excitações simples e duplas associado à uma base de Dunning triple-zeta com funções de polarização e funções difusas). As otimizações foram feitas utilizando o programa Gaussian03 (Ref. 2).

As simulações que utilizaram o método MCQV foram feitas com 100 configurações, 1000000 de passos,  $\delta X$  inicial de 0,1 e taxa de aceitação próxima de 0,5.

As simulações que utilizaram o método MCQD foram feitas com 100 configurações iniciais, 2000000 de passos,  $\tau_{p+1} - \tau_p = 0,001u.a.$  e o uso da amostragem preferencial. A taxa de aceitação para essas simulações foi superior a 0,98.

As energias de ionização simples de até 20 eV também foram calculadas através de cálculos OVGF/aug-cc-pVTZ, onde foram utilizadas as mesmas geometrias de equilíbrio dos cálculos MCQ. Os cálculos OVGF foram realizados com o programa Gaussian03 (Ref. 2).

Também foi feita a estimativa das energias de ionização simples através do teorema de Koopmans com o uso de cálculos HF/aug-cc-pVTZ do estado neutro das moléculas estudadas.

### 5.3. Resultados e Discussão

Os estados estudados são representados através da seguinte convenção e dois exemplos são utilizados com ilustração, um em que o estado é identificado e outro onde o estado não é identificado:

[(*Orbital ionizado*)] [*Identificação do estado*]<sup>*multiplicidade*</sup>[*Representação do estado*] Estado identificado:  $(1b_1)X^2B_1$ Estado não identificado:  $(1a_1)^2A_1$ 

#### 5.3.1. Geometrias de equilíbrio

A Tabela 5.1 mostra as geometrias de equilíbrio das moléculas F<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O obtidas através de cálculos de otimização CCSD/aug-cc-pVTZ.

Molécula	Parâmetro	Valor
F <sub>2</sub>	$r_{F-F}$	1,3957
N <sub>2</sub>	$r_{N-N}$	1,0967
CO	$r_{C-O}$	1,1288
H <sub>2</sub> O	$r_{O-H}$	0,9588
	$\theta_{HOH}$	104,46

**Tabela 5.1:** Distâncias de ligação  $r_{X-Y}/\dot{A}$  e ângulos de ligação  $\theta_{XYX}/^{o}$  de equilíbrio obtidos por cálculos de otimização CCSD/aug-cc-pVTZ para as moléculas F<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O.

#### 5.3.2. Tratamento Estatístico

A precisão das energias de ionização calculadas  $(EI_i)$  foi avaliada através do desvio  $(\Delta_i)$  observado em relação aos valores experimentais  $(EI_{exp_i})$ , dado pela Eq.5.1. A precisão dos métodos utilizados foi avaliada através dos desvios RMS (*Root Mean Square – \sigma*) obtidos para os subconjuntos das ionizações de valência e de caroço estudadas, dado pela Eq.5.2.

$$\Delta_i = EI_i - EI_{exp_i} \tag{5.1}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (EI_i - EI_{exp_i})^2}{N-1}}$$
(5.2)

sendo N o número de medidas utilizadas na obtenção de  $\sigma$ .

### 5.3.3. Energias de Ionização das Moléculas F2 e N2

As energias de ionização obtidas através das metodologias MCQV, com uso de função de onda do sistema neutro ( $EI_V$ ) e funções de onda relaxadas ( $EI_{V_T}$ ), e teorema de Koopmans ( $EI_K$ ), os valores experimentais ( $EI_{exp}$ ) e os desvios relativos à  $EI_V$  ( $\Delta_V$ ),  $EI_{V_T}$  ( $\Delta_{V_T}$ ) e  $EI_K$  ( $\Delta_K$ ) associados às ionizações de valência das moléculas F<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> estão apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3, respectivamente. As Tabelas 5.4 e 5.5 trazem dados semelhantes aos apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3, porém para as ionizações de caroço das moléculas F<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, respectivamente.

Estado ionizado	EI <sub>exp</sub> <sup>4</sup>	EIV	$\Delta_V$	EI <sub>Vr</sub>	$\Delta_{V_r}$	EI <sub>K</sub>	$\Delta_{K}$
$(1\pi_q)X^2\Pi_q$	15,83	18,10	2,27	16,83	1,00	18,06	2,23
$(3\sigma_g)^2 \Sigma_g^+$	21,1	20,51	-0,6	19,55	-1,6	20,64	-0,5
$(1\pi_u)A^2\Pi_u$	18,80	22,24	3,44	21,24	2,44	22,17	3,37
$(2\sigma_u)^2 \Sigma_u^+$		40,63		39,58		40,67	
$(2\sigma_g)^2 \Sigma_g^+$		48,15		46,83		48,28	

**Tabela 5.2:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas metodologias MCQV e teorema de Koopmans para as ionizações de valência da molécula F<sub>2</sub>.

**Tabela 5.3:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios  $(\Delta/eV)$  obtidos pelas metodologias

MCQV e teorema de Koopmans para as ionizações de valência da molécula N<sub>2</sub>.

Estado ionizado	$EI_{exp}^{4}$	EI <sub>V</sub>	$\Delta_V$	EI <sub>Vr</sub>	$\Delta_{V_r}$	EI <sub>K</sub>	$\Delta_{K}$
$(1\pi_u)A^2\Pi_u$	16,98	17,03	0,05	15,80	-1,18	16,72	-0,26
$(3\sigma_q)X^2\Sigma_q^+$	15,60	17,35	1,75	16,45	0,85	17,26	1,66
$(2\sigma_u)B^2\Sigma_u^+$	18,78	21,34	2,56	20,62	1,84	21,20	2,42
$(2\sigma_g)C^2\Sigma_g^+$	38,0	40,48	2,5	38,27	0,3	40,07	2,1

**Tabela 5.4:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios  $(\Delta/eV)$  obtidos pelas metodologias

MCQV e teorema de Koopmans para as ionizações de caroço da molécula F<sub>2</sub>.

Estado ionizado	EI <sub>exp</sub> <sup>5</sup>	EI <sub>V</sub>	$\Delta_V$	EI <sub>Vr</sub>	$\Delta_{V_r}$	EI <sub>K</sub>	$\Delta_K$
$(1\sigma_u)^2 \Sigma_u^+$	696,69	718,95	22,26	709,76	13,07	719,14	22,45
$(1\sigma_g)^2 \Sigma_g^+$	696,69	718,92	22,23	709,96	13,27	719,15	22,46

**Tabela 5.5:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios  $(\Delta/eV)$  obtidos pelas metodologias

MCQV e teorema de Koopmans para as ionizações de caroço da molécula N<sub>2</sub>.

Estado ionizado	$EI_{exp}^{4}$	$EI_V$	$arDelta_V$	$EI_{V_r}$	$\Delta_{V_r}$	EI <sub>K</sub>	$\Delta_K$
$(1\sigma_u)^2 \Sigma_u^+$	409,9	427,04	17,1	420,08	10,2	426,68	16,8
$(1\sigma_g)^2 \Sigma_g^+$	409,9	427,31	17,4	420,12	10,2	426,78	16,9

Os dados contidos nas Tabelas 5.2 a 5.5 obtidos através do método MCQV, com o uso das funções de onda dos sistemas neutros, e do teorema de Koopmans apresentaram, em geral, desvios da ordem de 1 eV para ionizações de valência, chegando, em módulo, a mais de 3 eV para a ionização da molécula  $F_2$  que levou ao estado  $(1\pi_u)A^2\Pi_u$  de  $F_2^+$  (Tabela 5.2), e desvios da ordem de 10 eV para ionizações de caroço, chegando, em módulo, a mais de

20 eV para as ionizações da molécula  $F_2$  que levaram aos estados  $(1\sigma_u)^2 \Sigma_u^+$  e  $(1\sigma_g)^2 \Sigma_g^+$  de  $F_2^+$  (Tabela 5.4). Estes elevados desvios devem-se à completa ausência dos termos  $E_{relax}$  e  $\Delta E_{corr}$  na composição destes resultados.

A ionização da molécula  $F_2$  que levou ao estado  $(3\sigma_g)^2 \Sigma_g^+$  de  $F_2^+$  (Tabela 5.2) e a ionização da molécula  $N_2$  que levou ao estado  $(1\pi_u)A^2\Pi_u$  de  $N_2^+$  (Tabela 5.3) apresentaram desvios menores que o observado em geral devido a um cancelamento de erros provenientes da ausência dos termos  $E_{relax}$  e  $\Delta E_{corr}$  na descrição das ionizações, pois o termo  $E_{relax}$ , em geral, contribui negativamente para a energia de ionização e o termo  $\Delta E_{corr}$ , em geral, contribui positivamente para a energia de ionização, partindo da premissa de que quanto maior o número de elétrons de um sistema, maior será sua energia de correlação eletrônica. Esta premissa nem sempre é válida.

O uso das funções de onda relaxadas para cada íon associado ao método MCQV provocou uma queda generalizada dos valores de energia de ionização, em relação às outras duas metodologias. Isto ocorreu devido ao fato de que a relaxação da função de onda do sistema neutro incluiu às energias de ionização obtidas pelo método MCQV uma aproximação ao termo  $E_{relax}$  que, como já dito, contribuí negativamente para as energias de ionização.

O módulo da diferença  $EI_{V_r} - EI_V$  obtido para as ionizações das moléculas F<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> está na faixa de 1 a 2 eV para as ionizações de valência e de 7 a 9 eV para as ionizações de caroço. Isto indica que o termo  $E_{relax}$  é muito importante para a descrição das energias de ionização destas moléculas. Contudo, os desvios para as ionizações de valência ainda são, em módulo, maiores que 1 eV, com exceção das ionizações da molécula N<sub>2</sub> que levaram aos estados  $(3\sigma_g)X^2\Sigma_g^+$  e  $(2\sigma_g)C^2\Sigma_g^+$  de N<sub>2</sub><sup>+</sup> (Tabela 5.3), e são maiores que 10 eV para as ionizações de caroço.

Os desvios elevados para as ionizações de valência externas, que ocorrem em uma faixa de valores de energia de 8 a 25 eV, podem provocar alteração na ordem crescente de energia das ionizações que levam a cada estado ionizado, em relação à ordem verificada experimentalmente.

Observam-se alterações deste tipo nas ionizações que levam aos estados  $(1\pi_u)A^2\Pi_u$  e  $(3\sigma_g)^2 \Sigma_g^+$  de  $F_2^+$  (Tabela 5.2) e aos estados  $(3\sigma_g)X^2 \Sigma_g^+$  e  $(1\pi_u)A^2\Pi_u$  de  $N_2^+$  (Tabela 5.3) para as três metodologias apresentadas até o momento. Desta forma, outros fatores, como o

termo  $\Delta E_{corr}$  e as energias internas das espécies neutras e simplesmente ionizadas, podem ser cruciais para a correta descrição destas ionizações.

As energias de ionização obtidas através das metodologias MCQD, com uso de função de onda do sistema neutro ( $EI_D$ ) e funções de onda relaxadas ( $EI_{D_r}$ ), e OVGF ( $EI_{OVGF}$ ), os valores experimentais ( $EI_{exp}$ ) e os desvios relativos à  $EI_D$  ( $\Delta_D$ ),  $EI_{D_r}$  ( $\Delta_{D_r}$ ) e  $EI_{OVGF}$  ( $\Delta_{OVGF}$ ) associados às ionizações de valência das moléculas  $F_2$  e  $N_2$  estão apresentados nas Tabelas 5.6 e 5.7, respectivamente. As Tabelas 5.8 e 5.9 trazem dados semelhantes aos apresentados nas Tabelas 5.6 e 5.7 obtidos com o método MCQD, porém para as ionizações de caroço das moléculas  $F_2$  e  $N_2$ , respectivamente.

**Tabela 5.6:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas metodologiasMCQD e OVGF para as ionizações de valência da molécula F2.

Estado ionizado	EI <sub>exp</sub> <sup>4</sup>	EID	$\Delta_D$	EI <sub>Dr</sub>	$\Delta_{D_r}$	EI <sub>OVGF</sub>	$\Delta_{OVGF}$
$(1\pi_g)X^2\Pi_g$	15,83	16,10	0,27	16,17	0,34	15,71	-0,12
$(3\sigma_g)^2 \Sigma_g^+$	21,1	21,62	0,5	21,92	0,8	21,24	0,1
$(1\pi_u)A^2\Pi_u$	18,80	19,79	0,99	19,94	1,14		
$(2\sigma_u)^2 \Sigma_u^+$		37,09		37,27			
$(2\sigma_g)^2 \Sigma_g^+$		44,43		44,46			

**Tabela 5.7:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios  $(\Delta/eV)$  obtidos pelas metodologias

. . . . . .

MCQD e OVGF para as ionizações de valencia da molecul	a N <sub>2</sub> .	
---	--------------------	--

Estado	$EI_{exp}^{4}$	EID	$\Delta_D$	EIDr	$\Delta_{D_r}$	EIOVGF	$\Delta_{OVGF}$
ionizado	•			1			
$(1\pi_u)A^2\Pi_u$	16,98	17,04	0,06	17,30	0,32	16,86	-0,12
$(3\sigma_g)X^2\Sigma_g^+$	15,60	15,73	0,13	15,98	0,38	15,59	-0,01
$(2\sigma_u)B^2\Sigma_u^+$	18,78	19,25	0,47	19,34	0,56		
$(2\sigma_g)C^2\Sigma_g^+$	38,0	36,77	-1,2	36,44	-1,6		

**Tabela 5.8:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pela metodologia MCQD para as ionizações de caroço da molécula F<sub>2</sub>.

Estado ionizado	$EI_{exp}^{5}$	EID	$\Delta_D$	EI <sub>Dr</sub>	$\Delta_{D_r}$
$\frac{(1\sigma_u)^2 \Sigma_u^+}{(1\sigma_g)^2 \Sigma_g^+}$	696,69	697,58	0,89	697,53	0,84
	696,69	697,37	0,68	697,43	0,74

Estado ionizado	$EI_{exp}^{4}$	EID	$\Delta_D$	EI <sub>Dr</sub>	$\Delta_{D_r}$
$(1\sigma_u)^2 \Sigma_u^+ \ (1\sigma_g)^2 \Sigma_g^+$	409,9	409,03	-0,9	410,39	0,5
	409,9	409,66	-0,2	410,80	0,9

**Tabela 5.9:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pela metodologia MCQD para as ionizações de caroco da molécula N<sub>2</sub>.

Os dados contidos nas Tabelas 5.6 a 5.9 referentes ao método MCQD apresentam uma melhora generalizada da descrição das energias de ionização simples das moléculas  $F_2 e N_2$ , permitindo que a ordem crescente de energia das ionizações que levam a cada estado ionizado, em relação à ordem verificada experimentalmente, fosse descrita corretamente. O uso do método MCQD fez com que a maioria dos desvios ficassem, em módulo, abaixo de 1 eV, com exceção da ionização de valência interna que levou ao estado  $(2\sigma_g)C^2\Sigma_g^+$  de  $N_2^+$  (Tabela 5.7), e a ionização que levou ao estado  $(1\pi_u)A^2\Pi_u$  de  $F_2^+$  (Tabela 5.6).

Esta grande melhora é devida à inclusão de correlação eletrônica e relaxação da nuvem eletrônica que é feita pelo método MCQD, pois este método, como visto através das Eqs.3.8, 3.9 e 3.10, é capaz de fornecer, dentro da aproximação do nó-fixo, a melhor solução possível para o estado de interesse, dada a limitação imposta pelos nós da função de onda guia utilizada.

Os desvios maiores que 1 eV, em módulo, sugerem que os nós das funções de onda guia utilizadas nestes casos eram pobres, mesmo com o uso da função de onda relaxada, e/ou o método MCQD não foi capaz de recuperar toda a energia de correlação eletrônica das espécies envolvidas nestas ionizações. O uso de uma função de onda guia multideterminante e/ou o uso de uma função de correlação explícita são duas opções para que estes resultados sejam corrigidos.

O uso do método MCQD associado às funções de onda relaxadas piorou a descrição das ionizações das moléculas  $F_2 e N_2$ , com exceção das ionizações que levaram aos estados  $(1\sigma_g)^2 \Sigma_g^+$  de  $F_2^+$  (Tabela 5.8) e  $(1\sigma_u)^2 \Sigma_u^+$  de  $N_2^+$  (Tabela 5.9), porém não significa que o uso da relaxação seja prejudicial. A desconsideração das energias internas das espécies envolvidas nas ionizações e a limitação do método MCQD em recuperar a energia de correlação eletrônica, devido aos nós aproximados da função de onda guia, são outras duas fontes de erros presentes nos resultados obtidos. Isto sugere tenha ocorrido um

49

cancelamento de erros quando as funções de onda dos sistemas neutros foram utilizadas nas simulações dos íons.

O módulo das diferenças  $EI_{D_r} - EI_D$  obtido para as ionizações das moléculas F<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> não ultrapassou 0,3 eV, exceto para as ionizações que levaram aos estados  $(1\sigma_u)^2 \Sigma_u^+$  e  $(1\sigma_g)^2 \Sigma_g^+$  de N<sub>2</sub><sup>+</sup> (Tabela 5.9). Isto sugere que a relaxação da função de onda seja mais importante para a descrição das ionizações de caroço que para as ionizações de valência.

As ionizações de valência que levaram aos estados  $(3\sigma_g)^2 \Sigma_g^+$  de  $F_2^+$  e  $(1\pi_u)A^2 \Pi_u$  e  $(3\sigma_g)X^2 \Sigma_g^+$  de  $N_2^+$  tiveram elétrons de orbitais ligantes ionizados. Desta forma, a constante de força vibracional deve diminuir com a ionização e a separação entre os níveis vibracionais do estado ionizado deve ser menor que a separação dos níveis vibracionais do estado neutro. Portanto, a consideração da energia interna ao processo de ionização deve fazer com que as energias de ionização formadoras destes estados sejam menores que as observadas atualmente. Assim, o uso das energias internas pode melhorar os resultados obtidos para estes estados com o uso do método MCQD associado ao uso das funções de onda relaxadas para a simulação dos íons.

O uso de uma função de onda multideterminante e/ou uso de uma função de correlação explícita também devem ser usados para melhorar a descrição das ionizações de valência que levaram aos estados  $(1\pi_g)X^2\Pi_g$  e  $(3\sigma_g)^2\Sigma_g^+$  de  $F_2^+$ . O mesmo tipo de abordagem é necessária para melhorar a descrição das energias de ionização de caroço (Tabelas 5.8 e 5.9), já que orbitais de caroço são não-ligantes e as energias internas das espécies envolvidas na ionização contribuem pouco na composição das energias de ionização.

O método OVGF descreveu muito bem as ionizações de valência de até 20 eV, apresentando desvios, em módulo, menores que 0,15 eV.

#### 5.3.4. Energias de Ionização das Moléculas CO e H<sub>2</sub>O

As energias de ionização obtidas através das metodologias MCQV com uso de função de onda do sistema neutro ( $EI_V$ ) e funções de onda relaxadas ( $EI_{V_r}$ ) e teorema de Koopmans ( $EI_K$ ), os valores experimentais ( $EI_{exp}$ ) e os desvios relativos à  $EI_V$  ( $\Delta_V$ ),  $EI_{V_r}$  ( $\Delta_{V_r}$ ) e  $EI_K$  ( $\Delta_K$ ) associados às ionizações de valência das moléculas CO e H<sub>2</sub>O estão apresentados nas Tabelas 5.10 e 5.11, respectivamente. As Tabelas 5.12 e 5.13 trazem dados semelhantes aos apresentados nas Tabelas 5.10 e 5.11, porém para as ionizações de caroço das moléculas CO e H<sub>2</sub>O, respectivamente

**Tabela 5.10:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas metodologias MCQV e teorema de Koopmans para as ionizações de valência da molécula CO.

Estado ionizado	$EI_{exp}^{4}$	$EI_V$	$\Delta_V$	$EI_{V_r}$	$\Delta_{V_r}$	EI <sub>K</sub>	$\Delta_{K}$
$(5\sigma)X^2\Sigma^+$	14,01	15,12	1,11	13,67	-0,34	15,10	1,09
$(1\pi)A^2\Pi$	16,91	17,56	0,65	15,52	-1,39	17,42	0,51
$(4\sigma)B^2\Sigma^+$	19,72	21,83	2,11	19,83	0,11	21,90	2,18
$(3\sigma)^2 \Sigma^+$	38,3	41,63	3,3	39,01	0,7	41,42	2,1

**Tabela 5.11:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios  $(\Delta/eV)$  obtidos pelas metodologias

MCQV	e teorema	de Koopmans	para as ior	nizações de	e valência da	molécula $H_2O$ .

Estado ionizado	$EI_{exp}^{4}$	EIV	$\Delta_V$	EI <sub>Vr</sub>	$\Delta_{V_r}$	EI <sub>K</sub>	$\Delta_{K}$
$(1b_1)X^2B_1$	12,62	13,87	1,25	11,33	-1,29	13,88	1,26
$(3a_1)^2A_1$	14,74	15,75	1,01	13,61	-1,13	15,91	1,17
$(1b_2)^2 B_2$	18,51	19,54	1,03	17,89	-0,62	19,50	0,99
$(2a_1)^2 A_1$	32,61	36,81	4,20	34,49	1,88	36,80	4,19

**Tabela 5.12:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas metodologias MCQV e teorema de Koopmans para as ionizações de caroço da molécula CO.

Estado ionizado	$EI_{exp}^{5}$	$EI_V$	$\Delta_V$	$EI_{V_r}$	$\Delta_{V_r}$	EI <sub>K</sub>	$\Delta_{K}$
$(2\sigma)^2 \Sigma^+$	296,21	311,07	14,86	297,71	1,50	309,16	12,95
$(1\sigma)^2 \varSigma^+$	542,55	562,40	19,85	542,57	0,02	562,35	19,80

**Tabela 5.13:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios  $(\Delta/eV)$  obtidos pelas metodologias

MCQV	е	teorema	de	Koopmans	para	as	ionizações	s de	caroço	da	mol	ecula	аH	$_2C$	).
------	---	---------	----	----------	------	----	------------	------	--------	----	-----	-------	----	-------	----

Estado ionizado	$EI_{exp}^{4}$	EI <sub>V</sub>	$\Delta_V$	EI <sub>Vr</sub>	$\Delta_{V_r}$	EI <sub>K</sub>	$\Delta_{K}$
$(1a_1)^2A_1$	539,70	559,42	19,72	539,92	0,22	559,61	19,91

Os resultados referentes às energias de ionização obtidas através do método MCQV, com o uso das funções de onda das espécies neutras, e do teorema de Koopmans contidos nas Tabelas 5.10 a 5.13 apresentam um comportamento semelhante aos resultados contidos nas Tabelas de 5.2 e 5.3 para as moléculas F<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. As energias de ionização obtidas

através destas metodologias apresentaram, em geral, desvios da ordem de 1 eV para ionizações de valência, chegando, em módulo, a mais de 4 eV para a ionização da molécula  $H_2O$  que levou ao estado  $(2a_1)^2A_1$  de  $H_2O^+$  (Tabela 5.11), e desvios da ordem de 10 eV para ionizações de caroço, chegando, em módulo, a quase 20 eV (Tabelas 5.12 e 5.13). Novamente, estes elevados desvios e o cancelamento de erros observado para a ionização da molécula CO que levou ao estado  $(1\pi)A^2\Pi$  de CO<sup>+</sup> (Tabela 5.10) devem-se à completa ausência dos termos  $E_{relax}$  e  $\Delta E_{corr}$  na composição destes resultados.

O uso das funções de onda relaxadas para cada íon associado ao método MCQV provocou, novamente, uma queda generalizada dos valores de energia de ionização, em relação às outras duas metodologias, devido ao fato de que a relaxação da função de onda do sistema neutro contribuir negativamente para as energias de ionização.

O módulo da diferença  $EI_{V_r} - EI_V$  obtido para as ionizações de valência das moléculas CO e H<sub>2</sub>O está na faixa de 1 a 3 eV, de maneira semelhante ao observado para as moléculas F<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Porém, para as ionizações de caroço das moléculas CO e H<sub>2</sub>O, o módulo da diferença  $EI_{V_r} - EI_V$  se apresenta na faixa de 13 a 20 eV, uma faixa em que a magnitude de energia é maior que a verificada para as ionizações de caroço das moléculas F<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Isto indica que o termo  $E_{relax}$  também é muito importante para a descrição das energias de ionização das moléculas CO e H<sub>2</sub>O.

As ionizações de valência estudadas pelo método MCQV, com o uso as funções de onda relaxadas para cada íon, ainda apresentam desvios que são, em módulo, maiores que 1 eV (Tabelas 5.10 e 5.11), sendo necessárias melhorias adicionais a esta metodologia.

Contudo, os desvios observados para as ionizações de caroço estudadas pelo método MCQV, com o uso as funções de onda relaxadas para cada íon, são menores, em módulo, que 2 eV (Tabelas 5.12 e 5.13). Isto mostra que o fator preponderante de correção do teorema de Koopmans para estas ionizações é o termo  $E_{relax}$ .

As energias de ionização obtidas através das metodologias MCQD, com uso de função de onda do sistema neutro ( $EI_D$ ) e funções de onda relaxadas ( $EI_{D_r}$ ), e OVGF ( $EI_{OVGF}$ ), os valores experimentais ( $EI_{exp}$ ) e os desvios relativos à  $EI_D$  ( $\Delta_D$ ),  $EI_{D_r}$  ( $\Delta_{D_r}$ ) e  $EI_{OVGF}$  ( $\Delta_{OVGF}$ ) associados às ionizações de valência das moléculas CO e H<sub>2</sub>O estão apresentados nas Tabelas 5.14 e 5.15, respectivamente. As Tabelas 5.16 e 5.17 trazem dados semelhantes aos apresentados nas Tabelas 5.14 e 5.15 obtidos com o método MCQD, porém para as ionizações de caroço das moléculas CO e H<sub>2</sub>O, respectivamente.

		-					
Estado ionizado	EI <sub>exp</sub> <sup>4</sup>	EID	$\Delta_D$	EI <sub>Dr</sub>	$\Delta_{D_r}$	EI <sub>OVGF</sub>	$\Delta_{OVGF}$
$(5\sigma)X^2\Sigma^+$	14,01	14,02	0,01	14,14	0,13	13,92	-0,09
$(1\pi)A^2\Pi$	16,91	17,13	0,22	17,44	0,53	17,23	0,32
$(4\sigma)B^2\Sigma^+$	19,72	19,85	0,13	20,16	0,44		
$(3\sigma)^2 \Sigma^+$	38,3	37,93	-0,4	37,46	-0,8		

**Tabela 5.14:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas metodologias MCQD e OVGF para as ionizações de valência da molécula CO.

**Tabela 5.15:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas metodologias MCQD e OVGF para as ionizações de valência da molécula H<sub>2</sub>O.

Estado ionizado	EI <sub>exp</sub> <sup>4</sup>	EID	$\Delta_D$	EI <sub>Dr</sub>	$\Delta_{D_r}$	EI <sub>OVGF</sub>	$\Delta_{OVGF}$
$(1b_1)X^2B_1$	12,62	12,79	0,17	12,86	0,24	12,96	0,34
$(3a_1)^2A_1$	14,74	14,99	0,25	15,03	0,29	15,22	0,48
$(1b_2)^2 B_2$	18,51	19,19	0,65	19,27	0,76	18,92	0,41
$(2a_1)^2 A_1$	32,61	33,96	1,35	34,19	1,58		

**Tabela 5.16:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios  $(\Delta/eV)$  obtidos pelas metodologias

Estado ionizado	EI <sub>exp</sub> <sup>5</sup>	EID	$\Delta_D$	EI <sub>Dr</sub>	$\Delta_{D_r}$
$(2\sigma)^2 \Sigma^+$	296,21	286,03	-10,18	296,61	0,40
$(1\sigma)^2 \Sigma^+$	542,55	541,29	-1,26	542,56	0,01

**Tabela 5.17:** Energias de ionização (EI/eV) e desvios ( $\Delta/eV$ ) obtidos pelas metodologias MCQD e OVGF para as ionizações de caroço da molécula H<sub>2</sub>O.

Estado ionizado	EI <sub>exp</sub> <sup>5</sup>	EID	$\Delta_D$	EI <sub>Dr</sub>	$\Delta_{D_r}$
$(1a_1)^2A_1$	539,70	538,36	-1,34	539,59	-0,11

A inclusão de relaxação da nuvem eletrônica e correlação eletrônica ao estudo das energias de ionização das moléculas CO e  $H_2O$  feita através do uso do método MCQD fez com que a maioria dos desvios, como verificado para as moléculas  $F_2$  e  $N_2$ , ficassem, em módulo, abaixo de 1 eV, com exceção da ionização de valência interna da molécula  $H_2O$  (Tabela 5.15) e das ionizações de caroço das duas moléculas estudadas com as funções de onda das espécies neutras (Tabelas 5.15 e 5.17).

Os desvios referentes à ionização de valência interna das moléculas CO e H<sub>2</sub>O, assim como para as ionizações de valência interna das moléculas F<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, sugere que os nós das funções de onda guia utilizadas eram pobres, mesmo com o uso da função de onda relaxada, e/ou o método MCQD não foi capaz de recuperar toda a energia de correlação eletrônica das espécies envolvidas nestas ionizações. O uso de uma função de onda guia multideterminante e/ou o uso de uma função de correlação explícita são duas opções para que estes resultados sejam corrigidos.

O uso do método MCQD associado às funções de onda relaxadas piorou a descrição das ionizações de valência devido a um cancelamento de erros, assim como verificado no estudo feito para as moléculas F<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Porém, o uso desta esta metodologia foi determinante para a melhoria das descrições das energias de ionização de caroço das moléculas CO (Tabela 5.16) e H<sub>2</sub>O (Tabela 5.17). Isto indica a grande importância que a relaxação da função de onda tem na descrição dos nós da função de onda dos íons e na eficiência do método MCQD em recuperar energia de correlação eletrônica e corrigir o teorema de Koopmans em estudos de ionização de caroço.

As ionizações de valência que levaram aos estados  $(5\sigma)X^2\Sigma^+e(1\pi)A^2\Pi$  de CO<sup>+</sup> (Tabela 5.14) e  $(3a_1)^2A_1$  e  $(1b_2)^2B_2$  de H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> (Tabela 5.15) tiveram elétrons de orbitais ligantes ionizados. Assim, o uso das energias internas pode melhorar os resultados obtidos para estes estados com o uso do método MCQD associado ao uso das funções de onda relaxadas para a simulação dos íons.

O uso de uma função de onda multideterminante e/ou uso de uma função de correlação explícita também devem ser usados para melhorar a descrição das ionizações aos estados  $(4\sigma)B^2\Sigma^+$ ,  $(2\sigma)^2\Sigma^+$  de CO<sup>+</sup> (Tabelas 5.14 e 5.16) e  $(1b_2)^2B_2$  de H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> (Tabela 5.15).

O método OVGF foi menos eficiente na descrição das ionizações de valência de até 20 eV das moléculas CO e H<sub>2</sub>O do que para as moléculas F<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, apresentando desvios acima de 0,3 eV (Tabelas 5.14 e 5.15). Desta maneira, as ionizações que levaram aos estados  $(1\pi)A^2\Pi$  de CO<sup>+</sup> (Tabela 5.14) e  $(3a_1)^2A_1$  e  $(1b_2)^2B_2$  de H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> (Tabela 5.15). podem ser melhor descritas com o uso adicional das energias internas das espécies envolvidas nas ionizações.

# 5.3.5. Interpretação da Importância das Funções de Onda Relaxadas para o Estudo das Energias de Ionização de Caroço

Os elétrons ejetados nas ionizações de caroço estudadas foram retirados de orbitais que eram formados, quase exclusivamente, por um orbital 1s de um dos elementos presentes nas moléculas estudas. Desta forma, a ocupação destes orbitais gera uma grande concentração de carga em uma pequena região do espaço que blinda a atração que o núcleo ao qual o orbital pertence exerce sobre os elétrons presentes nos demais orbitais.

A ionização de um elétron presente nestes orbitais diminui fortemente o seu efeito de blindagem. A grande variação da blindagem que ocorre com a ionização faz com que a relaxação da nuvem eletrônica, como um todo, seja pronunciada e ocorra na forma de contração da densidade de carga, provocando um aumento, em módulo, da atração elétron-núcleo ( $V_{en}$ ) e da repulsão elétron-elétron ( $V_{ee}$ ) em relação aos termos  $V_{en}$  e  $V_{ee}$  obtidos sem que haja a relaxação da função de onda.

Estes efeitos estão presentes, mas em escala muito menor nas ionizações de valência devido ao fato de que os orbitais de valência são bastante difusos e, por isso, apresentam uma blindagem bem menos pronunciada à  $V_{en}$  que os orbitais de caroço.

Esta interpretação pode ser comprovada através da variação que  $V_{en}$  e  $V_{ee}$  apresentam quando se utiliza a função de onda relaxada na descrição dos íons associada aos métodos MCQV ( $\Delta V_{enV}$  e  $\Delta V_{eeV}$ ) e MCQD ( $\Delta V_{enD}$  e  $\Delta V_{eeD}$ ) em relação ao uso da função de onda relaxada para a descrição dos íons. A Tabela 5.18 mostra os valores de  $\Delta V_{enV}$ ,  $\Delta V_{eeV}$ ,  $\Delta V_{enD}$  e  $\Delta V_{eeD}$  obtidos para a molécula H<sub>2</sub>O.

Estado ionizado	$\Delta V_{enV}$	$\Delta V_{eeV}$	∠V <sub>enD</sub>	$\Delta V_{eeD}$
$(1b_1)X^2B_1$	-3,918	1,692	-3,402	1,660
$(3a_1)^2A_1$	-3,577	1,778	-3,044	1,486
$(1b_2)^2 B_2$	-3,150	1,565	-2,596	1,255
$(2a_1)^2 A_1$	-3,776	1,901	-3,258	1,542
$(1a_1)^2 A_1$	-13,727	4,626	-13,700	4,440

**Tabela 5.18:** Valores de  $\Delta V_{enV}$ ,  $\Delta V_{eeV}$ ,  $\Delta V_{enD}$  e  $\Delta V_{eeD}$ , em hartree, apresentados para a molécula H<sub>2</sub>O.

A pronunciada relaxação da nuvem eletrônica que ocorre devido à ionização de um elétron presente em um orbital de caroço provoca uma variação pronunciada da superfície

nodal da função de onda. Desta forma, o uso das funções relaxadas para a descrição dos íons formados por uma ionização de caroço na geometria de equilíbrio é importante para a construção tanto do termo  $E_{relax}$ , como verificado pelos resultados obtidos pelos cálculos com o método MCQV, quanto o termo  $\Delta E_{corr}$ , como verificado pelos resultados obtidos pelos cálculos com o método MCQD.

# 5.3.6. Avaliação da Precisão dos Métodos MCQ e OVGF na Descrição das Energias de Ionização Simples

A precisão experimental das técnicas são, em geral, da ordem de 10<sup>-2</sup> ou 10<sup>-3</sup> eV para a técnica UPS e 10<sup>-1</sup> ou 10<sup>-2</sup> eV para a técnica XPS. Os métodos estudados e outros métodos, como DFT<sup>5,6</sup> e CCGF<sup>7,8</sup>, apresentam desvios, em geral, na faixa de 0,01 – 2,0 eV. Portanto, os dados de energia de ionização obtidos teoricamente ainda apresentam erros maiores que a incerteza experimental e ainda é necessário o desenvolvimento de novas metodologias.

Desta maneira, esta subseção será dedicada à análise comparativa da precisão verificada entre os métodos utilizados na descrição das energias de ionização simples.

A análise será feita através dos desvios RMS obtidos para os subgrupos energias de ionização de valência externas, energias de ionização de valência internas e energias de ionização de caroço.

A Tabela 5.19 contém os desvios RMS obtidos através das metodologias MCQV e MCQD, com o uso das funções de onda das espécies neutras e relaxadas na descrição dos íons, e OVGF para as energias de ionização de valência externas ( $\sigma_V^{valex}$ ,  $\sigma_{V_r}^{valex}$ ,  $\sigma_D^{valex}$ ,  $\sigma_D^{valex}$ ,  $\sigma_{V_r}^{valex}$ ).

As Tabelas 5.20 e 5.21 contêm os desvios RMS obtidos através das metodologias MCQV e MCQD, com o uso das funções de onda das espécies neutras e relaxadas na descrição dos íons, para as energias de ionização de valência internas ( $\sigma_V^{valint}$ ,  $\sigma_{V_r}^{valint}$ ,  $\sigma_D^{valint}$  e  $\sigma_{D_r}^{valint}$ ) e energias de ionização de caroço ( $\sigma_V^{core}$ ,  $\sigma_{V_r}^{core}$ ,  $\sigma_D^{core}$  e  $\sigma_{D_r}^{core}$ ), respectivamente.

**Tabela 5.19:** Desvios RMS ( $\sigma/eV$ ) observados para as energias de ionização de valência externas estudadas pelas metodologias MCQ e OVGF.

$\sigma_V^{palex}$	$\sigma_{V_r}^{palex}$	$\sigma_D^{valex}$	$\sigma^{valex}_{D_r}$	$\sigma_{OVGF}^{valex}$
1,8	1,4	0,4	0,6	0,3

	·	5	
$\sigma_V^{valint}$	$\sigma_{V_n}^{valint}$	$\sigma_D^{valint}$	$\sigma_{D_n}^{valint}$
3,8	1,4	1,0	1,7

**Tabela 5.20:** Desvios RMS ( $\sigma/eV$ ) observados para as energias de ionização de valência internas estudadas pelas metodologias MCQ.

**Tabela 5.21:** Desvios RMS ( $\sigma/eV$ ) observados para as energias de ionização de valência internas estudadas pelas metodologias MCQ.

$\sigma_V^{core}$	$\sigma_{V_r}^{core}$	$\sigma_{D}^{core}$	$\sigma_{D_r}^{core}$
20,8	9,6	4,3 (1,0)*	0,6 (0,7)*

\*Os valores entre parênteses representam o desvio RMS obtido sem a consideração da ionização que levou ao estado  $(2\sigma)^2 \Sigma^+$  de CO<sup>+</sup>

Os resultados da Tabelas 5.19, 5.20 e 5.21 confirmam que o método MCQD faz uma descrição muito mais correta das energias de ionização simples que o método MCQV. Porém, para ionizações de valência externas, o método OVGF é o mais preciso dentre os métodos estudados.

Das Tabelas 5.19 e 5.20 fica claro que o uso das funções de onda relaxadas na descrição dos íons associado ao método MCQD levou a uma leve piora da descrição das energias de ionização em relação ao uso do método MCQD associado ao uso das funções de onda das espécies neutras na descrição dos íons. Esta piora, como visto anteriormente, pode ser explicada por um cancelamento de erros.

As ionizações de valência internas são as que apresentam a pior descrição feita pelos métodos MCQ. Isto sugere que melhorias sejam incorporadas, principalmente ao MCQD, para que estas ionizações sejam mais bem descritas. Duas possíveis melhorias são o uso de funções de onda multiconfiguracionais e função de correlação explícita. A primeira opção é impraticável atualmente devido ao alto custo computacional, portanto a busca de uma metodologia que diminua este custo precisa ser estudada.

Os resultados da Tabela 5.21 ratificam a importância do uso das funções de onda relaxadas na descrição dos íons.

#### 5.3.7. Justificativa do Uso das Geometrias de Equilíbrio Obtidas Teoricamente

O uso das geometrias de equilíbrio teóricas é mais prático de forma geral, pois é possível realizar a otimização para qualquer molécula com precisão considerável e não se encontram geometrias experimentais para muitas moléculas.

Além disso, as energias de ionização verticais calculadas com geometrias de equilíbrio obtidas teoricamente ( $EI_{ge}$ ) não diferem significativamente dos resultados obtidos com o uso de geometrias experimentais. Isto é ilustrado na Tabela 5.22 através de cálculos HF feitos com o pacote SCF do programa Dalton2.0 (Ref. 3) com a construção de funções de onda relaxadas para os íons, utilizando-se as opções .COREHOLE e .CORERELAX do mesmo pacote, para as ionizações simples da molécula H<sub>2</sub>O que apresentaram diferenças máximas de 0,01 eV.

	Hartree-Fock.		
Estado ionizado	EIgt	EIge	
$(1b_1)X^2B_1$	11,16	11,16	
$(3a_1)^2A_1$	13,44	13,44	
$(1b_2)^2 B_2$	17,72	17,71	
$(2a_1)^2A_1$	34,30	34,29	
$(1a_1)^2 A_1$	539,58	539,57	

**Tabela 5.22:** Valores de  $EI_{gt}/eV$  e  $EI_{ge}/eV$  obtidos para a molécula H<sub>2</sub>O através de cálculos

A geometria experimental<sup>9</sup> de equilíbrio da molécula H<sub>2</sub>O utlizada é descrita por  $r_{O-H} = 0.958 \dot{A} \ e \ \theta_{HOH} = 104.4776^{\circ}$ .

### 5.4. Conclusões

Os termos  $E_{relax}$  e  $\Delta E_{corr}$  são de fundamental importância na descrição das energias de ionização simples, como visto através dos resultados obtidos com métodos MCQD e OVGF comparativamente aos resultados obtidos com os métodos MCQV e teorema de Koopmans. Um fato marcante desta importância é a correção da ordem crescente das energias de ionização de valência externas feita pelos métodos MCQD e OVGF para as moléculas F<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em relação às outras metodologias.

O método OVGF, através do uso da expansão da matriz de auto-energia até a  $3^{a}$  ordem, apesar do uso da aproximação da quasipartícula, se mostrou capaz de recuperar grande parte de  $E_{relax}$  e  $\Delta E_{corr}$  para as ionizações de valência externa devido à grande diminuição dos desvios obtida em relação aos desvios fornecidos pelo teorema de Koopmans. O método MCQD também se mostrou capaz de recuperar grande parte de  $E_{relax}$  e  $\Delta E_{corr}$  para todas as classes de ionizações estudadas. Porém, para a obtenção de uma melhor descrição das ionizações é necessário o uso de alternativas como funções de onda multiconfiguracionais e função de correlação explícita, principalmente para as ionizações de valência internas. O uso das energias internas também pode ser útil na melhoria da descrição de algumas ionizações.

O uso das funções de onda relaxadas na descrição dos íons é de extrema importância na descrição das ionizações de caroço, como poder ser visto principalmente no estudo das moléculas CO e H<sub>2</sub>O.

## 5.5. Referências

- 1. Umrigar, C. J.; Nightingale, M. P.; Runge, K. J., J. Chem. Phys, 1993, 99, 2865.
- Gaussian03, Revision B.05; Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr, J.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Petersson, G.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao.; Nakai, H.; Klene, M.; I read, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev.; Austin. the J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A. C.; Strain, M.C.; Farkas.; Malick, D.K.; Rabuck, A. C.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul. the G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.; Peng, C.Y.; Nanayakkara.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; and Pople, J.; Gaussian, Incorporation, Wallingford CT, 2003.
- DALTON2.0, Release 2.0 rev. 0, Mar. 2005; Angeli, C.; Bak, K. L.; Bakken, V.; Christiansen, O.; Cimiraglia, R.; Coriani, S.; Dahle, P.; Dalskov, E. K.; Enevoldsen, T.; Fernandez, B.; Haettig, C.; Hald, K.; Halkier, A.; Heiberg, H.; Helgaker, T.; Hettema, H.; Jensen, H. J. A.; Jonsson, D.; Joergensen, P.; Kirpekar, S.; Klopper, W.; Kobayashi, R.; Koch, H.; Ligabue, A.; Lutnaes, O. B.; Mikkelsen, K. V.; Norman, P.;

Olsen, J.; Packer, M. J.; Pedersen, T. B.; Rinkevicius, Z.; Rudberg, E.; Ruden, T. A.; Ruud, K.; Salek, P.; de Meras, A. S.; Saue, T.; Sauer, S. P. A.; Schimmelpfennig, B.; Sylvester-Hvid, K. O.; Taylor, P. R.; Vahtras, O.; Wilson, D. J.; Agren, H..

- Kimura, K., Katsumata, S., Achiba, Y., Yamazaki, T., Iwata, S., Handbook of Hel Photoeletron Spectra of Fundamental Organic Molecules, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1981.
- 5. Cavigliasso G.; Chong, D. P., J. Chem. Phys., 1999, 111, 9485.
- 6. Chong, D. P.; Gritsenko, O. V.; Baerends, E. J., J. Chem. Phys., 2002, 116, 1760.
- 7. Nooijen, M.; Snijders, J. G., Int. J. Quantum Chem., 1993, 48, 15.
- 8. Nooijen, M.; Snijders, J. G., J. Chem. Phys., 1995, 102, 1681.
- 9. Hoy, A. R.; Bunker; P. R., *J. Mol. Struct.*, 1979, **74**, 1.

# 6. Energias de Ionização Sucessivas

## 6.1. Objetivo

Verificar a possibilidade de incluir correções além do teorema de Koopmans na descrição de energias de ionização sucessivas através do uso do método MCQV associado a funções de onda UHF dos sistemas não-ionizados.

Analisar a capacidade do método MCQD associado a funções de onda dos sistemas nãoionizados possui em descrever energias de ionização sucessivas para os elementos do segundo período da tabela periódica.

### 6.2. Metodologia

As energias de ionização sucessivas dos elementos do segundo período da tabela periódica foram obtidas através do teorema de Koopmans associado a cálculos UHF/dz-p-STO-15G feitos para os estados neutros fundamentais dos elementos estudados, supondo a validade deste teorema para sistemas de camada aberta e ionizações sucessivas<sup>1</sup>. A função de base utilizada para cada elemento foi ajustada através do pacote *gauopt* do programa Gaussian03 (Ref. 2).

Foram feitos cálculos de energia eletrônica total para os estados fundamentais das espécies neutras e das espécies sucessivamente ionizadas para os elementos do segundo período da tabela periódica através dos métodos MCQV e MCQD, com o programa desenvolvido pelo grupo do professor Rogério Custodio, associados às funções de onda UHF construídas com base dz-p-STO para os estados neutros. As bases utilizadas foram construídas a partir das bases dz-p-STO-15G utilizadas nos cálculos UHF. As energias de ionização sucessivas foram obtidas utilizando-se a Eq.2.5.

As simulações que utilizaram o método MCQV foram feitas com 100 configurações, 2000000 de passos e  $\delta X$  inicial de 0,1. As simulações que utilizaram o método MCQD foram feitas com 100 configurações iniciais, 2000000 de passos,  $\tau_{p+1} - \tau_p = 0,001u.a.$  e o uso da amostragem preferencial.

61

### 6.3. Resultados e Discussão

#### 6.3.1. Tratamento Estatístico

A exatidão das energias de ionização sucessivas calculadas  $(EIS_i)$  foi avaliada através do desvio  $(\Delta_{Si})$  observado em relação aos valores experimentais<sup>3</sup>  $(EIS_{exp_i})$ , apresentados na Tabela A.1 do apêndice A, dado pela Eq.6.1. A precisão dos métodos utilizados foi avaliada através dos desvios RMS ( $\sigma$ ) obtidos para as metodologias MCQV e MCQD, dado pela Eq.6.2.

$$\Delta_{Si} = EIS_i - EIS_{exp_i} \tag{6.1}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (EIS_i - EIS_{exp_i})^2}{N-1}}$$
(6.2)

sendo N o número de medidas utilizadas na obtenção de  $\sigma$ .

## 6.3.2. Energias de Ionização Sucessivas Obtidas Através do Teorema de Koopmans e do método MCQV

Os valores obtidos para as energias de ionização dos elementos do segundo período da tabela periódica através do teorema de Koopmans e do método MCQV são apresentados na Tabela A.1 do apêndice A.

Nas Fig.6.1 a 6.8 são apresentados os gráficos comparativos dos desvios obtidos para as energias de ionização sucessivas dos elementos estudados com estas duas metodologias citadas no parágrafo anterior.



**Figura 6.1:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{Si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento Li obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV.



**Figura 6.2:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{Si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento Be obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV.



**Figura 6.3:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{Si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento B obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV.



**Figura 6.4:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{Si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento C obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV.



**Figura 6.5:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{Si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento N obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV.



**Figura 6.6:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{Si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento O obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV.



**Figura 6.7:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{Si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento F obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV.



**Figura 6.8:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{Si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento Ne obtidas através do teorema de Koopmans e do método MCQV.

Os desvios calculados para as energias de ionização sucessivas obtidas com o teorema de Koopmans apresentam, com exceção das primeiras ionizações em que o teorema é válido, um erro sistemático. Os desvios aumentam exponencialmente, em módulo, chegando a mais de 400 eV (Fig.6.8) e se tornam cada vez mais negativos conforme as ionizações são feitas.

O comportamento dos desvios calculados para as energias de ionização sucessivas obtidas através do método MCQV não apresenta este erro sistemático, pois os desvios se distribuem acima e abaixo de 0 eV, porém deve ser possível explicar seus comportamentos para cada ionização através de um estudo feito com o método MCQV associado às funções de onda relaxadas para a descrição de cada íon formado. Além disso, a magnitude dos desvios das ionizações, com exceção da primeira em que os resultados são equivalentes, é muito menor que a magnitude verificada com o uso do teorema de Koopmans.

Desta maneira, fica claro que o uso do método MCQV associado às funções de onda do estado fundamental dos elementos neutros fornece alguma correção ao erro sistemático apresentado pelo uso apenas das energias orbitais. A correção feita é obtida a partir comparação das Eqs.6.3 e 6.4, que representam as energias de ionização sucessivas fornecidas pelo teorema de Koopmans ( $EIS_{Ki}$ ) e pelo método MCQV ( $EIS_{Vi}$ ), respectivamente.

$$EIS_{Ki} = 0.5\langle \varphi_i | \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle + \sum_{a=1}^{N_n} \langle \varphi_i | \frac{Z_a}{r_{ia}} | \varphi_i \rangle - \sum_{j=1}^{N_e} [\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_j \varphi_i \rangle]$$
(6.3)

que é equivalente ao negativo da Eq.2.9.

$$EIS_{Vi} = 0.5\langle \varphi_i | \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle + \sum_{a=1}^{N_n} \langle \varphi_i | \frac{Z_a}{r_{ia}} | \varphi_i \rangle - \sum_{j
(6.4)$$

A Eq.6.4 leva em conta no terceiro termo da direita apenas as interações de repulsão eletrônica entre o elétron ionizado e os elétrons dos orbitais que permanecem ocupados após a i-ésima ionização ter sido realizada. A Eq.6.3 leva em conta, além das interações computadas pela Eq.6.4, interações de repulsão eletrônica entre o elétron ionizado e pseudo-elétrons que ocupavam os orbitais j > i, que já tiveram seus elétrons ionizados.

É interessante comparar o comportamento da correção feita pela Eq.6.4 ( $\Delta EIS_{KVi}$ ) e da variação que a energia de repulsão eletrônica dos estados sucessivamente ionizados em

relação à energia de repulsão eletrônica do estado neutro obtida através do método MCQV ( $\Delta V_{eeVi}$ ), sendo que:

$$\Delta EIS_{KVi} = EIS_{Vi} - EIS_{Ki} \tag{6.5}$$

$$\Delta V_{eeVi} = V_{eeV}^0 - V_{eeV}^{+i}$$
(6.6)

em que  $V_{eeV}^{0}$  é a energia de repulsão eletrônica do estado neutro e  $V_{eeV}^{+i}$  é a energia de repulsão eletrônica do estado *i* vezes ionizado. Esta comparação é feita através das Figs.6.9 a 6.16 que foram construídas para os elementos estudados.



**Figura 6.9:** Gráfico comparativo entre as propriedades  $\Delta EIS_{KVi}$  e  $\Delta V_{eeVi}$  calculadas para as ionizações sucessivas do elemento Li.



**Figura 6.10:** Gráfico comparativo entre as propriedades  $\Delta EIS_{KVi}$  e  $\Delta V_{eeVi}$  calculadas para as ionizações sucessivas do elemento Be.



**Figura 6.11:** Gráfico comparativo entre as propriedades  $\Delta EIS_{KVi}$  e  $\Delta V_{eeVi}$  calculadas para as ionizações sucessivas do elemento B.



**Figura 6.12:** Gráfico comparativo entre as propriedades  $\Delta EIS_{KVi}$  e  $\Delta V_{eeVi}$  calculadas para as ionizações sucessivas do elemento C.



**Figura 6.13:** Gráfico comparativo entre as propriedades  $\Delta EIS_{KVi}$  e  $\Delta V_{eeVi}$  calculadas para as ionizações sucessivas do elemento N.



**Figura 6.14:** Gráfico comparativo entre as propriedades  $\Delta EIS_{KVi}$  e  $\Delta V_{eeVi}$  calculadas para as ionizações sucessivas do elemento O.



**Figura 6.15:** Gráfico comparativo entre as propriedades  $\Delta EIS_{KVi}$  e  $\Delta V_{eeVi}$  calculadas para as ionizações sucessivas do elemento F.



**Figura 6.16:** Gráfico comparativo entre as propriedades  $\Delta EIS_{KVi}$  e  $\Delta V_{eeVi}$  calculadas para as ionizações sucessivas do elemento Ne.

Observa-se que a propriedade  $\Delta V_{eeVi}$  cresce até que reste um elétron no sistema, quando a repulsão eletrônica é nula, e a propriedade  $\Delta EIS_{KVi}$  cresce exponencialmente até que se equipara à  $\Delta V_{eeVi}$  quando todos os elétrons do sistema foram ionizados.

Portanto, pode-se dizer que é possível obter valores de energias de ionização sucessivas a partir da Eq.3.4, corrigindo-se a repulsão eletrônica.

Contudo, observa-se que os desvios RMS obtidos para as energias de ionização sucessivas calculadas de cada elemento estudado (*X*) utilizando-se o método MCQV ( $\sigma_{V_X}$ ) e o desvio RMS geral obtido considerando todas as medidas feitas com esta metodologia ( $\sigma_{V_a} = 4,04 \ eV$ ) ainda são elevados, como é mostrado pela Tabela 6.1.

$\sigma_{V_{a}}$	4,04
$\sigma_{V_{Li}}$	1,38
$\sigma_{V_{Be}}$	1,14
$\sigma_{V_B}$	1,28
$\sigma_{V_C}$	1,80
$\sigma_{V_N}$	2,73
$\sigma_{V_O}$	3,69
$\sigma_{V_F}$	5,09
$\sigma_{V_{Ne}}$	7,12

<b>Tabela 6.1:</b> Valores de $\sigma_{V_X}$ e $\sigma_{V_g}$ , em e
--

Os desvios ( $\sigma_{V_X}$ ) apresentam um crescimento conforme o número atômico cresce devido à aproximação cada vez mais grosseira que a função de onda do elemento neutro faz para a descrição dos íons.

Estes elevados desvios podem, em princípio, serem corrigidos, em parte, através do uso do método MCQD. Porém, esta correção não é garantida, já que funções de onda UHF que não são auto-funções do operador de momento de spin ao quadrado ( $\hat{S}^2$ ) e são misturas de estados de diferentes multiplicidades.

#### 6.3.3. Energias de Ionização Sucessivas Obtidas Através do método MCQD

Os valores obtidos para as energias de ionização dos elementos do segundo período da tabela periódica através do método MCQD ( $EIS_{D_i}$ ) são apresentados na Tabela A.1 do apêndice A.

Nas Figs.6.17 a 6.24 são apresentados os gráficos comparativos dos desvios obtidos para as energias de ionização sucessivas dos elementos estudados com os métodos MCQV e MCQD.



**Figura 6.17:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento Li obtidas através dos métodos MCQV e MCQD.



**Figura 6.18:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{Si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento Be obtidas através dos métodos MCQV e MCQD.



Figura 6.19: Gráfico dos desvios ∠<sub>Si</sub> calculados para as ionizações sucessivas do elemento B obtidas através dos métodos MCQV e MCQD.



**Figura 6.20:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento C obtidas através dos métodos MCQV e MCQD.



**Figura 6.21:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento N obtidas através dos métodos MCQV e MCQD.



**Figura 6.22:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento O obtidas através dos métodos MCQV e MCQD.



**Figura 6.23:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{Si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento F obtidas através dos métodos MCQV e MCQD.



**Figura 6.24:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{Si}$  calculados para as ionizações sucessivas do elemento Ne obtidas através dos métodos MCQV e MCQD.
Observa-se uma grande melhora da descrição das energias de ionização sucessivas obtidas com o método MCQD, em relação aos resultados obtidos com o método MCQV, apesar do uso das funções de onda UHF. Os desvios obtidos com o método MCQD são, em geral, menores que 1 eV, exceto para a primeira ionização feita nos orbitais 2s e a segunda ionização feita nos orbitais 1s dos elementos estudados. Estas ionizações devem ser melhor descritas através do uso de uma função de onda relaxada para a descrição dos íons sucessivamente formados. Além disso, os desvios obtidos através do método MCQD não apresentam erros sistemáticos.

Os desvios RMS obtidos para as energias de ionização sucessivas calculadas de cada elemento estudado (*X*) utilizando-se o método MCQD ( $\sigma_{D_X}$ ) e o desvio RMS geral obtido considerando todas as medidas feitas com esta metodologia ( $\sigma_{D_g} = 4,04 \text{ eV}$ ) são mostrados na Tabela 6.2.

$\sigma_{D_g}$	0,64
$\sigma_{D_{Li}}$	0,27
$\sigma_{D_{Be}}$	0,12
$\sigma_{D_B}$	0,28
$\sigma_{D_C}$	0,36
$\sigma_{D_N}$	0,43
$\sigma_{D_O}$	0,63
$\sigma_{D_F}$	0,80
$\sigma_{D_{Ne}}$	1,09

**Tabela 6.2:** Valores de  $\sigma_{D_X}$  e  $\sigma_{D_q}$ , em eV.

A precisão do método MCQD é muito melhor em relação à precisão obtida pelo método MCQV, com desvios, com exceção das ionizações sucessivas do elemento Ne, menores que 1 eV. Isto significa que, mesmo com o uso da função de onda UHF, é possível obter-se uma aproximação aceitável, mas que pode ser melhorada.

Novamente observa-se um aumento do desvio RMS com o aumento do número atômico dos elementos devido ao uso das funções de onda do sistema neutro na descrição dos íons.

# 6.3.4. Correção do Uso de Funções de Onda UHF na Descrição de Ionizações de Sistemas de Camada Aberta

O erro introduzido aos resultados obtidos tanto com o método MCQV quanto com o método MCQD associados à uma função de onda UHF pode ser obtida a partir da comparação com cálculos MCQV e MCQD feitos com funções de onda UHF em que se aplique um operador de projeção<sup>1</sup> para que os estados de multiplicidade diferentes daquelas de interesse sejam eliminados ou através do uso de funções de onda do tipo ROHF.

## 6.4. Conclusões

Observou-se que o teorema de Koopmans superestima a energia de repulsão eletrônica relevante na descrição das energias de ionização sucessivas.

Uma alternativa para corrigir esta deficiência do teorema de Koopamans é o uso do método MCQV associado a funções de onda do estado fundamental de sistemas neutros, que aliado à Eq.2.5, leva em consideração apenas as interações de repulsão eletrônicas fisicamente existentes para cada ionização sucessiva. Além disso, a equação obtida para as energias de ionização sucessivas com esta metodologia é tão simples quanto a equação do teorema de Koopmans.

Contudo, a descrição das energias de ionização sucessivas obtidas através do método MCQV apresentam desvios elevados em relação aos dados experimentais, sendo necessário o uso de uma metodologia mais poderosa.

O uso do método MCQD associado à funções de onda UHF do estado fundamental de sistemas neutros descreve de forma mais precisa as energias de ionização que o método MCQV, apesar da mistura de estados de diferentes multiplicidades que compõe as funções de onda UHF. Os resultados obtidos por esta metodologia podem ser considerados aceitáveis, mas podem ser melhorados.

## 6.5. Referências

1. Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry – Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*, Dover, Mineola, 1996.

- Gaussian03, Revision B.05; Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr, J.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Petersson, G.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao.; Nakai, H.; Klene, M.; I read, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev.; Austin. the J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A. C.; Strain, M.C.; Farkas.; Malick, D.K.; Rabuck, A. C.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul. the G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.; Peng, C.Y.; Nanayakkara.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; and Pople, J.; Gaussian, Incorporation, Wallingford CT, 2003.
- 3. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 2004-2005.

# 7. Diagramas de Energia Eletrônica Total e de Correlação

# 7.1. Objetivo

Estudar o comportamento das energias totais de estados neutros e simplesmente ionizados e das energias de ionização verticais com a variação de ângulos de ligação a partir dos métodos MCQ, resgatando a idéia original de Mulliken, e outros métodos comparativos, como OVGF e Hartree-Fock, tomando o teorema de Koopmans como ferramenta.

# 7.2. Metodologia

Foram realizados cálculos de energia eletrônica utilizando-se os métodos MCQV e MCQD, com o programa desenvolvido por nosso grupo, para o estado fundamental neutro e os diferentes cátions monovalentes das moléculas H<sub>2</sub>O e Li<sub>2</sub>O em um intervalo de ângulos  $\theta_{BAB}$ , com 90<sup>°</sup>  $\leq \theta_{BAB} \leq 180^{\circ}$ , sendo que as distâncias de ligação ( $r_{A-B}$ ) foram mantidas fixas, sendo  $r_{H-O} = 0.9588$ Å e  $r_{Li-O} = 1.6054$ Å. A molécula H<sub>2</sub>O foi escolhida pelo fato que a aplicação dos diagramas de correlação é comumente feita à ela, já a molécula Li<sub>2</sub>O foi escolhida pelo fato de que a chance de que a inclusão de correlação eletrônica aos cálculos afetasse os resultados era maior.

As energias de ionização verticais para os sistemas estudados nos diferentes ângulos de ligação foram calculadas a partir da Eq.2.5.

As funções de onda utilizadas nas simulações foram de nível Hartree-Fock construídas com base dz-p-STO, sendo que as bases dz-p-STO foram construídas a partir de bases dz-p-STO-15G adaptadas ao ambiente molecular dos sistemas neutros na geometria de equilíbrio através do pacote *gauopt* do programa Gaussian03 (Ref. 1). Em todas as simulações MCQ utilizou-se a fatoração da função de onda descrita pela Eq.3.21 com  $\psi_{corr} = 1$ . Todas as funções de onda utilizadas foram otimizadas através de cálculos *SCF* para cada geometria em que o estudo foi realizado.

As simulações dos íons foram feitas com o uso de funções de onda do sistema neutro e com funções de onda relaxadas para cada estado iônico para a molécula H<sub>2</sub>O e com funções de onda relaxadas para cada estado iônico para a molécula Li<sub>2</sub>O. As funções de onda

relaxadas foram obtidas através das opções .COREHOLE e .CORERELAX do pacote de cálculos SCF do programa Dalton2.0 (Ref. 2).

As distâncias de ligação de equilíbrio utilizadas foram obtidas através de cálculos de otimização com nível de teoria CCSD/aug-cc-pVTZ com o programa Gaussian03 (Ref. 1).

Juntamente com os cálculos MCQ associados ao uso das funções de onda relaxadas para a descrição dos íons foram computadas cargas parciais de todos os estados de cada sistema estudado através da implementação de um algoritmo construído para obtenção de cargas parciais de Bader<sup>3</sup> ( $Q_{pB}$ ) de distribuições discretas de carga<sup>4</sup> ao programa de cálculos MCQ desenvolvido pelo grupo do professor Rogério Custodio. As distribuições discretas de carga analisadas foram construídas através do acúmulo das configurações geradas pelos cálculos MCQ para cada estado dos sistemas estudados. As malhas utilizadas na classificação das posições das configurações amostradas foram malhas cúbicas em intervalo de -1.925 a 1.925 À para o estudo feito para a molécula H<sub>2</sub>O e em intervalo de -2.775 a 2.775 À para o estudo feito para a molécula Li<sub>2</sub>O, sendo que os intervalos entre as fronteiras de cada componente das malhas eram de 0,05 Å.

As simulações que utilizaram o método MCQV foram feitas com 100 configurações,  $3,5X10^6$  de passos e  $\delta X$  inicial de 0,1.

As simulações que utilizaram o método MCQD foram feitas com 100 configurações iniciais,  $3,5\times10^6$  de passos,  $\tau_{p+1} - \tau_p = 0,001u.a.$  e o uso da amostragem preferencial.

Com os dados de energia eletrônica total ( $E^{+w}$ ) e energias de ionização verticais simples (*EI*) obtidos com os métodos MCQ foram construídos diagramas dos tipos  $E^{+w} X \theta_{BAB}$  e -*EI* X  $\theta_{BAB}$ , com w = 0 ou w = 1, para as moléculas estudadas.

Com os dados de  $Q_{pB}$  obtidos das distribuições de carga discretas construídas com os métodos MCQ foram construídos diagramas do tipo  $Q_{pB} X \theta_{BAB}$  para as moléculas estudadas.

As energias de ionização verticais simples de até 20 eV da molécula H<sub>2</sub>O em geometrias com ângulos  $\theta_{BAB}$  no intervalo  $90^{\circ} \le \theta_{BAB} \le 180^{\circ}$  e distância de ligação da geometria de equilíbrio também foram obtidas através de cálculos OVGF/aug-cc-pVTZ. Diagramas do tipo  $-EI X \theta_{BAB}$  foram construídos com estas energias de ionização. Os cálculos OVGF foram realizados com o programa Gaussian03 (Ref. 1).

Também foi feita a estimativa das energias de ionização verticais simples das moléculas H<sub>2</sub>O e Li<sub>2</sub>O em geometrias com ângulos  $\theta_{BAB}$  no intervalo  $90^{\circ} \le \theta_{BAB} \le 180^{\circ}$  e distâncias de

ligação da geometria de equilíbrio através do teorema de Koopmans com o uso de cálculos HF/aug-cc-pVTZ do estado neutro para as moléculas estudadas.

Para todos os diagramas construídos com as medidas obtidas, exceto os construídos com o método OVGF, foram feitas regressões polinomiais para ajustar curvas às medidas.

# 7.3. Resultados e Discussão

Os estados estudados são representados através da seguinte convenção e dois exemplos são utilizados com ilustração, um em que o estado é identificado e outro onde o estado não é identificado:

[(*Orbital ionizado*)] [*Identificação do estado*]<sup>*multiplicidade*</sup>[*Representação do estado*] Estado identificado:  $(1b_1)X^2B_1$ Estado não identificado:  $(1a_1)^2A_1$ 

# 7.3.1. Estudo Feito Para a Molécula H<sub>2</sub>O

7.3.1.1. Diagramas de Energia Eletrônica Total e Geometria Molecular

Os diagramas de energia eletrônica total construídos a partir dos cálculos feitos com o método MCQV, associado ao uso das funções de onda do sistema neutro (Fig.7.1) e ao uso das funções de onda relaxadas (Fig.7.2) na descrição dos íons e com o método MCQD, associado ao uso das funções de onda do sistema neutro (Fig.7.3) e ao uso das funções de onda relaxadas (Fig.7.4) na descrição dos íons, são apresentados a seguir:



**Figura 7.1:** Diagramas de energia eletrônica total da molécula H<sub>2</sub>O nos estados ionizado em orbital de caroço (A), ionizado em orbital de valência interno (B), neutro e ionizados em orbitais de valência externos (C) obtidos através do método MCQV associado ao uso de funções de onda do sistema neutro na descrição dos íons.



Figura 7.2: Diagramas de energia eletrônica total da molécula H<sub>2</sub>O nos estados ionizado em orbital de caroço (A), ionizado em orbital de valência interno (B), neutro e ionizados em orbitais de valência externos (C) obtidos através do método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.



Figura 7.3: Diagramas de energia eletrônica total da molécula H<sub>2</sub>O nos estados ionizado em orbital de caroço (A), ionizado em orbital de valência interno (B), neutro e ionizados em orbitais de valência externos (C) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda do sistema neutro na descrição dos íons.



Figura 7.4: Diagramas de energia eletrônica total da molécula H<sub>2</sub>O nos estados ionizado em orbital de caroço (A), ionizado em orbital de valência interno (B), neutro e ionizados em orbitais de valência externos (C) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.

Quantitativamente, observa-se uma diminuição da energia eletrônica total dos estados para as curvas obtidas através dos métodos MCQV associado ao uso das funções de onda relaxadas na descrição dos íons, devido à inclusão de relaxação eletrônica, e MCQD, devido à inclusão de relaxação e energia de correlação eletrônica, em relação às curvas obtidas com o método MCQV associado ao uso das funções de onda do estado neutro na descrição dos íons. A diminuição observada para as curvas obtidas com o método MCQD é maior devido à inclusão de correlação eletrônica.

Porém, o comportamento qualitativo é semelhante para as curvas de energia eletrônica total obtidas para cada um dos estados com as 4 metodologias. Desta forma, é possível afirmar que a energia de correlação eletrônica ( $E_{corr}$ ) dos estados estudados e a energia de relaxação da nuvem eletrônica ( $E_{relax}$ ) que contribui para a formação dos íons, a partir do estado neutro, não afetam o comportamento qualitativo das curvas de energia eletrônica total. Isto sugere que o comportamento qualitativo das energias eletrônicas totais com a variação de  $\theta_{HOH}$  possa ser explicado através das interações coulômbicas clássicas, ou seja, atração elétron-núcleo ( $V_{en}^{+w}$ ), repulsão elétron-elétron ( $V_{ee}^{+w}$ ) e repulsão núcleo-núcleo ( $V_{nn}$ ), além de propriedades orbitais.

A geometria da molécula no estado neutro pode ser estimada através do uso das curvas ajustadas às medidas de energia eletrônica total dos íons. A partir da definição da propriedade ( $\Delta E_{i\theta_{HOH}}^+$ ):

$$\Delta E_{i\theta_{HOH}}^{+} = E_{i\theta_{HOH}}^{+} - E_{imin}^{+} \tag{7.1}$$

em que  $E_{i\theta_{HOH}}^{+}$  é a energia eletrônica de um dado íon em um dado ângulo  $\theta_{HOH}$  dada pelas curva ajustada as medidas de  $E^{+}$  feitas para este íon e  $E_{imin}^{+}$  é a energia mínima obtida para este íon através desta curva, é possível calcular a seguinte soma ( $S\Delta E_{i\theta_{HOH}}^{+}$ ):

$$S\Delta E_{i\theta_{HOH}}^{+} = \sum_{i=1}^{NEI} \Delta E_{i\theta_{HOH}}^{+}$$
(7.2)

sendo NEI o número de ionizações simples possíveis para a molécula estudada.

A propriedade  $\Delta E_{i\theta_{HOH}}^+$ é uma forma de estimar o quanto os orbitais que permaneceram ocupados em cada íon formado pelas ionizações simples contribuem na estabilidade da

molécula neutra em função de  $\theta_{HOH}$  e a propriedade  $S\Delta E^+_{i\theta_{HOH}}$  é uma forma de estimar a estabilidade da molécula neutra em função de  $\theta_{HOH}$ .

Os ângulos de ligação que forneceram o valor mínimo de  $S\Delta E_{i\theta_{HOH}}^{+}$  para cada metodologia utilizada neste estudo ( $\theta_{eHOH_V}, \theta_{eHOH_Vr}, \theta_{eHOH_D}$  e  $\theta_{eHOH_Dr}$ , sendo que *V* indica o método MCQV, *D* indica o método MCQD e *r* indica o uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons) são mostrados na Tabela 7.1, juntamente com o ângulo de ligação de equilíbrio experimental ( $\theta_{eHOH_{exp}}$ ) e o ângulo de ligação de equilíbrio obtido através do calculo de otimização de geometria CCSD/aug-cc-pVTZ ( $\theta_{eHOH_{CCSD}}$ ). As curvas obtidas para  $S\Delta E_{i\theta_{HOH}}^{+}$ com as 4 metodologias utilizadas são apresentadas nas Figs.7.5 a 7.8.



**Figura 7.5:** Curvas representativas da propriedade  $S\Delta E_{i\theta_{HOH}}^+$  para a molécula H<sub>2</sub>O obtidas através de energias eletrônicas totais calculadas pelo método MCQV associado ao uso de funções de onda do sistema neutro e relaxadas na descrição dos íons.



**Figura 7.6:** Curvas representativas da propriedade  $S\Delta E_{i\theta_{HOH}}^+$  para a molécula H<sub>2</sub>O obtidas através de energias eletrônicas totais calculadas pelo método MCQD associado ao uso de funções de onda do sistema neutro e relaxadas na descrição dos íons.

** НОН		
$\theta_{eHOHexp}$ <sup>5</sup>	104,4776	
$\theta_{eHOH_V}$	110,7	
$\theta_{eHOH_{Vr}}$	114,2	
$\theta_{eHOH_D}$	112,9	
$\theta_{eHOHpr}$	111,5	
$\theta_{eHOH_{CCSD}}$	104,4608	

**Tabela 7.1:** Ângulos de ligação de equilíbrio experimental, teórico otimizado e obtidos partir de  $S\Delta E_{i\theta,uou}^+$  em <sup>o</sup>.

Os resultados apresentados nas Figs.7.5 e 7.6 e na Tabela 7.1 sugerem que a propriedade  $S\Delta E^+_{i\theta_{HOH}}$  pode ser usada para estimar o ângulo de ligação de equilíbrio de moléculas, já que as curvas e os ângulos obtidos por esta propriedade são qualitativamente corretos para todas as metodologias utilizadas.

# 7.3.1.2. Diagramas de Correlação e Geometria Molecular

Os diagramas de correlação construídos a partir dos cálculos feitos com o método MCQV, associado ao uso das funções de onda do sistema neutro (Fig.7.7) e ao uso das funções de onda relaxadas (Fig.7.8) na descrição dos íons, com o método MCQD, associado ao uso das funções de onda do sistema neutro (Fig.7.9) e ao uso das funções de onda relaxadas (Fig.7.10) na descrição dos íons, com o uso do teorema de Koopmans (Fig.7.11) e com o método OVGF (Fig.7.12), são apresentados a seguir:



Figura 7.7: Diagramas de correlação do tipo -EI X θ<sub>HOH</sub> da molécula H<sub>2</sub>O para as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado em orbital de caroço (A), ionizado em orbital de valência interno (B) e ionizados em orbitais de valência externos (C) obtidos através do método MCQV associado ao uso de funções de onda do sistema neutro na descrição dos



**Figura 7.8:** Diagramas de correlação do tipo  $-EI X \theta_{HOH}$  da molécula H<sub>2</sub>O para as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado em orbital de caroço (A), ionizado em orbital de valência interno (B) e ionizados em orbitais de valência externos (C) obtidos através do método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.



**Figura 7.9:** Diagramas de correlação do tipo  $-EI X \theta_{HOH}$  da molécula H<sub>2</sub>O para as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado em orbital de caroço (A), ionizado em orbital de valência interno (B) e ionizados em orbitais de valência externos (C) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda do sistema neutro na descrição dos



**Figura 7.10:** Diagramas de correlação do tipo  $-EI X \theta_{HOH}$  da molécula H<sub>2</sub>O para as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado em orbital de caroço (A), ionizado em orbital de valência interno (B) e ionizados em orbitais de valência externos (C) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.



**Figura 7.11:** Diagramas de correlação do tipo  $-EI X \theta_{HOH}$  da molécula H<sub>2</sub>O para as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado em orbital de caroço (A), ionizado em orbital de valência interno (B) e ionizados em orbitais de valência externos (C) obtidos através do teorema de Koopmans.



**Figura 7.12:** Diagramas de correlação do tipo  $-EI X \theta_{HOH}$  da molécula H<sub>2</sub>O para as ionizações simples que deram origem aos estados ionizados em orbitais de valência externos obtidos através do método OVGF.

Quantitativamente, observa-se um deslocamento positivo no eixo das ordenadas com a inclusão de relaxação eletrônica ao método MCQV em relação aos métodos MCQV associado às funções de onda da molécula neutra na descrição dos íons e o teorema de Koopmans, e um deslocamento negativo para as curvas obtidas através dos métodos MCQD e OVGF, devido à inclusão de energia de correlação eletrônica nos cálculos de energia eletrônica total e energia de relaxação eletrônica à formação dos íons, em relação às curvas obtidas com o método MCQV associado às funções de onda relaxadas na descrição dos íons, exceto para o estado  $(1a_1)^2A_1$  (Fig.7.8, 7.9 e 7.10).

Porém, novamente, o comportamento qualitativo é semelhante para as curvas obtidas para cada um dos estados com as 6 metodologias. Desta forma, é possível afirmar que a variação de energia de correlação eletrônica observada entre os estados neutro e simplesmente ionizados ( $\Delta E_{corr}$ ) e energia de relaxação da nuvem eletrônica ( $E_{relax}$ ) que contribui para a formação dos íons, a partir do estado neutro, não afetam o comportamento qualitativo das curvas de energia de ionização vertical simples. Isto sugere que o comportamento qualitativo de *EI* com a variação de  $\theta_{HOH}$  também possa ser explicado através das interações coulômbicas clássicas presentes nos estados estudados, ou seja, atração elétron-núcleo ( $V_{en}^{+w}$ ), repulsão elétron-elétron ( $V_{ee}^{+w}$ ) e repulsão núcleo-núcleo ( $V_{nn}$ ), além de propriedades orbitais. O comportamento da energia de ionização referente à ionização formadora do estado  $(1a_1)^2A_1$  é peculiar, pois, diferentemente do que a teoria qualitativa dos orbitais moleculares afirma<sup>6</sup>, observa-se uma diminuição significativa de *EI* com o aumento de  $\theta_{HOH}$ , sendo que a magnitude da variação de *EI* é maior que 1 eV (Figs.7.7 a 7.12) inclusive no estudo feito com o uso do teorema de Koopmans.

A geometria da molécula no estado neutro pode ser estimada através do uso das curvas ajustadas às medidas de *EI*. A partir da definição da propriedade ( $\Delta EI_{i\theta\mu\sigma\mu}$ ):

$$\Delta E I_{i\theta_{HOH}} = E I_{i\theta_{HOH}} - E I_{imin} \tag{7.3}$$

em que  $EI_{i\theta_{HOH}}$  é a energia de ionização eletrônica de formação de um dado íon em um dado ângulo  $\theta_{HOH}$  dada pelas curvas ajustadas as medidas de EI feitas para este íon e  $EI_{imin}$  é a energia de ionização mínima obtida para a formação deste íon desta curva, é possível calcular a seguinte soma ( $S\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$ ):

$$S\Delta E I_{i\theta_{HOH}} = \sum_{i=1}^{NEI} \Delta E I_{i\theta_{HOH}}$$
(7.4)

sendo NEI o número de ionizações simples possíveis para a molécula estudada.

A propriedade  $\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$ é uma forma de estimar o quanto os orbitais que permaneceram ocupados em cada íon formado pelas ionizações simples contribuem na estabilidade da molécula neutra em função de  $\theta_{HOH}$  e a propriedade  $S\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$  é uma forma de estimar a estabilidade da molécula neutra em função de  $\theta_{HOH}$ .

Os ângulos de ligação que forneceram o valor mínimo de  $S\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$  para cada metodologia utilizada neste estudo ( $\theta_{eHOH_V}$ ,  $\theta_{eHOH_Vr}$ ,  $\theta_{eHOH_D}$ ,  $\theta_{eHOH_Dr}$  e  $\theta_{eHOH_K}$ , sendo que *V* indica o método MCQV, *D* indica o método MCQD, *r* indica o uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons e *K* indica o teorema de Koopmans), exceto o método OVGF, são mostrados na Tabela 7.2, juntamente com o ângulo de ligação de equilíbrio experimental ( $\theta_{eHOH_{exp}}$ ) e o ângulo de ligação de equilíbrio obtido através do calculo de otimização de geometria CCSD/aug-cc-pVTZ ( $\theta_{eHOH_{CCSD}}$ ). As curvas obtidas para  $S\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$ com as 5 metodologias utilizadas são apresentadas nas Figs.7.13 a 7.15.



**Figura 7.13:** Curvas representativas da propriedade  $S\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$  para a molécula H<sub>2</sub>O obtidas através de energias de ionização calculadas pelo método MCQV associado ao uso de funções de onda do sistema neutro e relaxadas na descrição dos íons.



**Figura 7.14:** Curvas representativas da propriedade  $S\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$  para a molécula H<sub>2</sub>O obtidas através de energias de ionização calculadas pelo método MCQD associado ao uso de funções de onda do sistema neutro e relaxadas na descrição dos íons.



**Figura 7.15:** Curva representativa da propriedade  $S\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$  obtida através de energias de ionização calculadas pelo teorema de Koopmans.

**Tabela 7.2:** Ângulos de ligação de equilíbrio experimental, teórico otimizado e obtidos partir de  $S\Delta E I_{i\theta\mu\rho\mu}$  em <sup>o</sup>.

$\theta_{eHOHexp}^{5}$	104,4776	
$\theta_{eHOH_V}$	102,1	
$\theta_{eHOH_{Vr}}$	Menor que 90	
$\theta_{eHOH_D}$	Menor que 90	
$\theta_{eHOHpr}$	Menor que 90	
$\theta_{eHOH\kappa}$	Menor que 90	
$\theta_{eHOH_{CCSD}}$	104,4608	

Os resultados apresentados nas Figs.7.13 a 7.15 e na Tabela 7.2 sugerem que a propriedade  $S\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$  não pode ser usada para estimar o ângulo quantitativo de ligação de equilíbrio de moléculas, já que as curvas e os ângulos obtidos por esta propriedade para a molécula H<sub>2</sub>O, apesar de serem qualitativamente corretos para todas as metodologias utilizadas, ou seja, estimarem que a geometria seja angular, apenas o ângulo obtido através das energias de ionização calculadas pelo método MCQV associado ao uso das funções de onda do sistema neutro, ou seja, o método menos sofisticado e que descreve energias de ionização da maneira mais pobre dentre os métodos utilizados neste estudo (Capítulo 5), é

que forneceu um resultado semelhante aos valores experimental (104,4776°) e teórico otimizado (104,4608°).

### 7.3.1.3. Interpretação dos Diagramas de Energia Eletrônica Total e de Correlação

Uma maneira de tentar interpretar os diagramas de correlação foi através dos diagramas de cargas parciais de Bader construídos. Estes diagramas, construídos através das distribuições discretas de carga obtidas com os métodos MCQV e MCQD associados às funções de onda relaxadas na descrição dos íons (Figs.7.16 e 7.17, respectivamente), são apresentados a seguir:



**Figura 7.16:** Diagrama de carga parcial de Bader do átomo de oxigênio da molécula H<sub>2</sub>O obtidos através das distribuições de carga discretas geradas pelo método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.





Não são observadas diferenças qualitativas entre os diagramas das Figs.7.16 e 7.17, o que indica que a inclusão de correlação eletrônica introduzida pelo método MCQD não altera qualitativamente as distribuições de carga dos íons.

Esperava-se que os diagramas de carga parcial de Bader ajudassem na interpretação dos diagramas de correlação de forma simples e direta. Porém, observa-se uma tendência de aumento do módulo das cargas parciais do átomo de oxigênio como o aumento do ângulo de ligação para todos os estados estudados. Ou seja, há uma expansão da densidade eletrônica com a abertura do ângulo de ligação, o que mostra o domínio da repulsão eletrônica clássica sobre o comportamento da distribuição de carga e de  $Q_{pB}$  em relação à  $\theta_{HOH}$ . Esta tendência observada nos diagramas de cargas parciais construídos não pode ser diretamente associada ao comportamento observado nos diagramas de correlação.

Apesar de não se ter obtido o sucesso desejado com a construção dos diagramas de cargas parciais, o fato de se tê-los construído é muito importante, pois é um procedimento inédito para métodos MCQ.

Contudo, o comportamento dos diagramas de energia eletrônica total e de correlação pode ser interpretado, de maneira indireta, através de informações extraídas dos diagramas de cargas parciais e de diagramas das partições de energia dos tipos  $V_{ee}^{+w} X \theta_{HOH}$ ,  $V_{en}^{+w} X \theta_{HOH}$ ,  $V_{nn} X \theta_{HOH} V^{+w} X \theta_{HOH}$  e  $K^{+w} X \theta_{HOH}$ , sendo  $K^{+w}$  a energia cinética eletrônica total de um dado estado estudado, e propriedades orbitais. Esta análise será feita a seguir e levará em consideração que o plano formado pelos núcleos H – O – H é o plano yz.

Das Figs.7.20 e 7.21 obtém-se as magnitudes de variação de carga parcial de Bader  $(\Delta Q_{pB_{V_r}} e \Delta Q_{pB_{D_r}})$ , respectivamente, para cada estado estudado. Os valores de  $\Delta Q_{pB_{V_r}} e \Delta Q_{pB_{D_r}}$  são apresentados na Tabela 7.3.

Estado Estudado	$\Delta Q_{pB_{V_r}}$	$\Delta Q_{pB_{D_r}}$
$X^1A_1$	0,314	0,365
$(1b_1)X^2B_1$	0,231	0,212
$(3a_1)^2A_1$	0,146	0,148
$(1b_2)^2 B_2$	0,205	0,216
$(2a_1)^2A_1$	0,242	0,279
$(1a_1)^2 A_1$	0,117	0,110

**Tabela 7.3:** Valores de  $\Delta Q_{pB_{V_r}}$  e  $\Delta Q_{pB_{D_r}}$ , em u.a., obtidos no estudo da molécula H<sub>2</sub>O.

A partir dos diagramas das Figs.7.16 e 7.17 e dos dados da Tabela 7.3, é possível fazer as seguintes afirmações sobre o comportamento de  $Q_{pB}$  em relação à  $\theta_{HOH}$  para os estados ionizados estudados:

- *Estado*  $(1a_1)^2A_1$ : Possui a maior  $Q_{pB}$ , em módulo, no átomo de oxigênio e menor  $\Delta Q_{pB}$  dentre os estados ionizados devido ao fato da ionização ter sido feita em um orbital que é composto quase exclusivamente pelo orbital 1s do átomo de oxigênio. Este orbital possui um efeito de blindagem muito forte sobre a carga nuclear do oxigênio. Esta blindagem diminui significativamente com a perda de um elétron ocorrida através do processo de ionização. Isto faz com que a atração coulômbica exercida pelo núcleo do átomo de oxigênio, bastante eletronegativo, sobre a nuvem eletrônica cresça bastante fazendo com que a densidade

eletrônica ao redor deste núcleo, neste íon, seja a maior dentre todos os íons monovalentes e varie pouco em função de  $\theta_{HOH}$ .

- *Estado*  $(2a_1)^2A_1$ : Ao contrário do caso anterior, este estado possui a menor  $Q_{pB}$ , em módulo, no átomo de oxigênio e maior  $\Delta Q_{pB}$  dentre os estados ionizados. O orbital que perdeu um elétron, neste caso, é composto quase exclusivamente pelo orbital 2s do átomo de oxigênio. Este orbital, por ser muito mais difuso que o orbital 1s, não apresenta um efeito de blindagem da carga nuclear do átomo de oxigênio tão grande quanto o do orbital 1s e sofre com quase todo o efeito da blindagem do orbital 1s exerce sobre esse núcleo. Ou seja, a nuvem sofre uma contração pequena com a perda do elétron, se comportando de forma semelhante à distribuição e carga do estado neutro em relação à  $\theta_{HOH}$ , e a queda de  $Q_{pB}$  no átomo de oxigênio é máxima.

- *Estado*  $(1b_2)^2 B_2$ : A ionização que dá origem a este estado retira um elétron do orbital 1b<sub>2</sub>. Este orbital é composto, principalmente, por uma mistura ligante do orbital p<sub>y</sub> do átomo de oxigênio e dos orbitais 1s dos átomos de hidrogênio, sendo que o orbital do átomo de oxigênio possui a maior contribuição. A perda de elétron sofrida pelo orbital 1b<sub>2</sub> diminui a densidade de carga ao redor de ambos os tipos de átomos da molécula, porém afeta o átomo de oxigênio de forma mais intensa. Contudo, a contribuição do orbital 2p<sub>y</sub> do oxigênio é quase exclusiva para ângulos de ligação próximos de 90<sup>e</sup>, o que explica o elevado valor de  $\Delta Q_{pB}$ , pois a maior concentração de densidade eletrônica no átomo de oxigênio e a maior contribuição do orbital 2p<sub>y</sub> do oxigênio em ângulos próximo de 90<sup>o</sup> se contrapõem à menor concentração de densidade eletrônica no átomo de oxigênio e a maior contribuição do orbital 2p<sub>y</sub> do oxigênio em ângulos próximo de 180<sup>o</sup>, e a perda relativamente pequena de densidade eletrônica no átomo de oxigênio e 180<sup>o</sup>.

- *Estado*  $(3a_1)^2A_1$ : A ionização que dá origem a este estado retira um elétron do orbital 3a<sub>1</sub>. O orbital 3a<sub>1</sub> é composto, principalmente, por uma mistura ligante do orbital 2p<sub>z</sub> do átomo de oxigênio e dos orbitais 1s dos átomos de hidrogênio, sendo que o orbital do átomo de oxigênio possui a maior contribuição. A perda deste elétron sofrida pelo orbital 3a<sub>1</sub> diminui a densidade de carga ao redor de ambos os átomos da molécula, porém afeta o átomo de oxigênio de forma mais intensa que observado para o estado  $(1b_2)^2B_2$ , o que explica a maior

perda de densidade eletrônica no átomo de oxigênio em relação à perda sofrida pelo estado ionizado no orbital  $(1b_2)^2 B_2$ . Contudo, a contribuição do orbital  $2p_z$  do oxigênio é quase exclusiva para ângulos de ligação próximos de  $180^{\circ}$ , o que explica o valor intermediário de  $\Delta Q_{pB}$ , pois a maior concentração de densidade eletrônica no átomo de oxigênio e a menor contribuição do orbital  $2p_z$  do oxigênio em ângulos próximo de  $90^{\circ}$  são balanceadas. e a maior perda de densidade eletrônica no átomo de oxigênio em relação à perda sofrida pelo estado ionizado no orbital  $1b_2$ .

- *Estado*  $(1b_1)X^2B_1$ : A ionização que dá origem a este estado retira um elétron do orbital 1b<sub>1</sub>.O orbital ionizado para a formação deste estado é composto quase exclusivamente pelo orbital 2p<sub>x</sub> do átomo de oxigênio, portanto, a perda de densidade eletrônica afeta o átomo de oxigênio de forma muito acentuada, explicando, assim como no caso da ionização do orbital 2a<sub>1</sub>, o baixo valor relativo, em módulo, de  $Q_{pB}$  e o alto valor de  $\Delta Q_{pB}$ .

A geometria adotada por uma molécula depende do balanço entre atração elétron-núcleo, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo , que compõem a energia potencial total da molécula (*V*), e da energia cinética eletrônica total exatas, dentro da aproximação Born-Oppenheimer. Diagramas dos tipos  $V_{ee}^{+w} X \theta_{HOH}$ ,  $V_{en}^{+w} X \theta_{HOH}$ ,  $V^{+w} X \theta_{HOH}$ ,  $K^{+w} X \theta_{HOH}$  e  $V_{nn} X \theta_{HOH}$  foram construídos a partir de valores de  $V_{ee}^{+w}$ ,  $V_{en}^{+w}$ , *V*,  $K^{+w}$  e  $V_{nn}$  obtidos de cálculos feitos com o método MCQD associado ao uso das funções de onda relaxadas na descrição dos íons (Figs.7.18, 7.19, 7.20, 7.21 e 7.22, respectivamente) para ajudarem na interpretação dos diagramas de energia eletrônica total. Estes diagramas são apresentados a seguir:



**Figura 7.18:** Diagramas do tipo  $V_{ee}^{+w} X \theta_{HOH}$  construídos para os estados neutro (A) ionizado em orbital de caroço (B) e ionizados em orbital de valência (C) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons para a molécula H<sub>2</sub>O.



**Figura 7.19:** Diagramas do tipo  $V_{en}^{+w} X \theta_{HOH}$  construídos para os estados neutro (A) ionizado em orbital de caroço (B) e ionizados em orbital de valência (C) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons para a molécula H<sub>2</sub>O.



(C)

**Figura 7.20:** Diagramas do tipo  $V^{+w} X \theta_{HOH}$  construídos para os estados neutro (A) ionizado em orbital de caroço (B) e ionizados em orbital de valência (C) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons para a molécula H<sub>2</sub>O.



**Figura 7.21:** Diagramas do tipo  $K^{+w} X \theta_{HOH}$  construídos para os estados neutro (A) ionizado em orbital de caroço (B) e ionizados em orbital de valência (C) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons para a

molécula H<sub>2</sub>O.



**Figura 7.22:** Diagramas do tipo  $V_{nn} X \theta_{HOH}$  construídos para a molécula H<sub>2</sub>O.

Das Figs.7.22 a 7.26 obtém-se magnitudes de variação das propriedades  $V_{ee}^{+w}$  ( $\Delta V_{ee}^{+w}$ ),  $V_{en}^{+w}$  ( $\Delta V_{en}^{+w}$ ),  $V^{+w}$  ( $\Delta V^{+w}$ ),  $K^{+w}$  ( $\Delta K^{+w}$ ) e  $V_{nn}$  ( $\Delta V_{nn}$ ), respectivamente, para cada estado estudado que são apresentados na Tabela 7.4.

**Tabela 7.4:** Valores de  $\Delta V_{ee}^{+w}$ ,  $\Delta V_{en}^{+w}$ ,  $\Delta K^{+w}$  e  $\Delta V_{nn}$ , em Hartree, obtidos no estudo da molécula H<sub>2</sub>O.

Estado Estudado	$\Delta V_{ee}^{+w}$	$\Delta V_{en}^{+w}$	$\Delta V^{+w}$	$\Delta K^{+w}$
$X^1A_1$	0,1325	0,1594	0,2182	0,1725
$(1b_1)X^2B_1$	0,1577	0,0856	0,1269	0,1034
$(3a_1)^2A_1$	0,0896	0,0761	0,0937	0,0403
$(1b_2)^2 B_2$	0,1924	0,1081	0,1780	0,0575
$(2a_1)^2 A_1$	0,2196	0,0841	0,1335	0,1232
$(1a_1)^2 A_1$	0,1540	0,1327	0,0976	0,1053
	$\Delta V_{nn}$		0,1144	

A partir dos diagramas das Figs.7.18 a 7.22 e dos dados da Tabela 7.3, é possível fazer as seguintes afirmações sobre o comportamento de  $V_{ee}^{+w}$ ,  $V_{en}^{+w}$ ,  $V^{+w}$ ,  $K^{+w}$  e  $V_{nn}$  em relação à  $\theta_{HOH}$  para os estados estudados:

 $-V_{ee}^{+w}$ :

A repulsão eletrônica cresce com o aumento do ângulo de ligação para todos os estados como conseqüência da contração que a nuvem eletrônica sofre com o aumento do ângulo  $\theta_{HOH}$ , como visto na análise das Figs.7.16 e 7.17.

No caso do estado  $(3a_1)^2A_1$ , ionizado no orbital  $3a_1$ ,  $\Delta V_{ee}^{+w}$  apresentou um valor menor que para os demais estados por causa da diminuição da densidade de carga na região entre as ligações O – H devida à ionização. Esta diminuição da densidade de carga na região entre as ligações fez com que a variação da densidade de carga entre as ligações, com a variação do ângulo  $\theta_{HOH}$ , fosse menor para este estado do que para os demais, provocando uma menor expansão da nuvem eletrônica com a diminuição do ângulo  $\theta_{HOH}$  em relação aos demais estados.

 $-V_{en}^{+w}$ :

A atração elétron-núcleo não segue um padrão para todos os estados como a repulsão eletrônica, porém, para os estados  $X^1A_1$ ,  $(2a_1)^2A_1$ ,  $(1b_2)^2B_2$  e  $(1b_1)X^2B_1$  há uma diminuição de  $V_{en}^{+w}$  com a diminuição de  $\theta_{HOH}$  que pode ser explicada devido à contração do volume ocupado pelos núcleos devido à diminuição do ângulo de ligação. Nestes casos, a contração do volume ocupado pelos núcleos é preponderante frente à expansão que nuvem eletrônica sofre com a diminuição de  $\theta_{HOH}$ .

O aumento de  $V_{en}^{+w}$  com a diminuição de  $\theta_{HOH}$  observado para o estado  $(1a_1)^2 A_1$  pode ser explicado através da forte blindagem que o orbital  $1a_1$  duplamente ocupado, formado quase que exclusivamente pelo orbital 1s do átomo de oxigênio, exerce sobre o núcleo do átomo de oxigênio na molécula neutra. A perda de um elétron presente no orbital  $1a_1$  faz com que a blindagem eletrônica exercida sobre o núcleo do átomo de oxigênio enfraqueça muito. Desta forma, a atração que os elétrons sofrem em relação ao núcleo do átomo de oxigênio é mais pronunciada para este estado que para os demais, provocando uma contração da nuvem eletrônica, devido à ionização, mais pronunciada que para os demais estados ionizados, como visto na análise das Figs.7.16 e 7.17. Neste caso, como a atração elétron-núcleo é dominada pela atuação do núcleo do átomo de oxigênio, a expansão da nuvem eletrônica, ou diminuição da densidade de carga próximo ao núcleo de oxigênio, com a diminuição de  $\theta_{HOH}$ , como pode ser visto nas Figs.7.16 e 7.17, é suficiente para fazer com que  $V_{en}^{+w}$  seja menor em 180º do que em 90º. No caso do estado  $(3a_1)^2 A_1$ , ionizado no orbital  $3a_1$ , o aumento de  $V_{en}^{+w}$  com o aumento de  $\theta_{HOH}$  pode ser explicado pela perda de densidade eletrônica na região entre as ligações O – H devido à ionização e pela pequena expansão que a nuvem eletronica sofre em relação a outros estados com a diminuição de  $\theta_{HOH}$ , como visto na análise das Figs.7.16 e 7.17. Neste estado, a diminuição do volume ocupado pelos núcleos que ocorre com a diminuição de  $\theta_{HOH}$  não é determinante no comportamento de  $V_{en}^{+w}$  devido à deficiência de carga eletrônica nas regiões internucleares.

#### $-V^{+w}$ :

Para os estados  $X^1A_1$ ,  $(2a_1)^2A_1$ ,  $(1b_2)^2B_2$  e  $(1b_1)X^2B_1$ , o comportamento de  $V^{+w}$  é determinado pelas componentes  $V_{ee}^{+w}$  e  $V_{en}^{+w}$ , já que ambas apresentam um aumento com o aumento de  $\theta_{HOH}$ , contrariamente ao que acontece com a componente  $V_{nn}$ , porém com uma magnitude de variação resultante que supera  $\Delta V_{nn}$ , como pode ser visto pelas Figs.7.18, 7.19 e 7.22, e pela Tabela 7.4. Desta maneira se explica porque a energia potencial destes estados apresenta um crescimento com o aumento de  $\theta_{HOH}$ .

No caso dos estados  $(1a_1)^2 A_1$  e  $(3a_1)^2 A_1$  as componentes  $V_{en}^{+w}$  e  $V_{nn}$  são determinantes no comportamento de  $V^{+w}$ , já que ambas apresentam uma diminuição com o aumento de  $\theta_{HOH}$ , contrariamente ao que acontece com a componente  $V_{ee}^{+w}$ , porém uma magnitude de variação resultante que supera  $\Delta V_{ee}^{+w}$ , como pode ser visto nas Figs.7.18, 7.19 e 7.22, e pela Tabela 7.4. Desta maneira se explica porque a energia potencial destes estados apresenta um crescimento com o aumento de  $\theta_{HOH}$ .

### $-K^{+w}$ :

Os estados  $X^1A_1$ ,  $(1a_1)^2A_1$ ,  $(2a_1)^2A_1$  e  $(1b_1)X^2B_1$  apresentam um comportamento contrário ao observado para a componente  $V^{+w}$ , como é esperado.

Os estados  $(1b_2)^2 B_2$  e  $(3a_1)^2 A_1$  apresentaram valores pequenos de  $\Delta K^{+w}$  em relação aos demais estados e em relação às demais componentes de todos os estados. Verifica-se que o método MCQD não apresentou resolução suficiente para apontar uma tendência nestes casos. - V<sub>nn</sub>:

A diminuição de  $V_{nn}$  com o aumento de  $\theta_{HOH}$ , como esperado, ocorre devido ao maior afastamento dos núcleos, principalmente entre átomos de hidrogênio.

Após a compreensão dos diagramas de cargas parciais e dos diagramas das diversas partições de energia que compõem a energia eletrônica total, é possível fazer as seguintes interpretações para os estados estudados:

- Estados  $X^1A_1$ ,  $(2a_1)^2A_1$ ,  $(1b_2)^2B_2 \in (1b_1)X^2B_1$ :

Verificou-se através dos diagramas de energia eletrônica total que estes estados apresentam geometria de equilíbrio angular. Este fato só pode ser interpretado pela existência e ocupação plena do orbital  $3a_1$ . A densidade eletrônica dos elétrons presentes neste orbital permite que a expansão da nuvem eletrônica com a diminuição do ângulo  $\theta_{HOH}$  e a densidade de carga entre as ligações O – H sejam suficientes para que as componentes  $V_{ee}^{+w}$  e  $V_{en}^{+w}$  sejam as determinantes no comportamento de  $V^{+w}$  que é a componente que determina o comportamento da energia total para estes estados, pois, apesar de  $V^{+w}$  apresentar um comportamento contrário ao comportamento de  $K^{+w}$ , sua amplitude é maior que a amplitude de  $K^{+w}$ . Portanto, o orbital  $3a_1$  é responsável por balancear a repulsão entre os núcleos dos átomos de hidrogênio nestes estados.

- *Estado*  $(1a_1)^2 A_1$ :

Neste estado existem dois fatores atuando antagonicamente na adoção da geometria:

O primeiro é a diminuição da componente  $V^{+w}$  com o aumento de  $\theta_{HOH}$  que ocorre devido à forte alteração da blindagem sobre o núcleo do átomo de oxigênio devido à ionização. Este fator favorece a adoção da geometria linear.

O segundo fator é o crescimento da energia cinética com o aumento de  $\theta_{HOH}$ , decorrente da forte contração que a nuvem eletrônica sofre com a ionização e da contração que a mesma sofre com o aumento do ângulo  $\theta_{HOH}$ . Este fator favorece a adoção da geometria angular.

Comparando os valores de  $\Delta V^{+w}$  e  $\Delta K^{+w}$ , verifica-se que a componente  $K^{+w}$  possui a maior amplitude e é a componente dominante na adoção da geometria, que, no caso, é angular.
- *Estado*  $(3a_1)^2A_1$ : Diferentemente do que ocorre para os estados  $X^1A_1$ ,  $(2a_1)^2A_1$ ,  $(1b_2)^2B_2$  e  $(1b_1)X^2B_1$ , o orbital  $3a_1$  não está completamente preenchido. Este é o fator determinante no comportamento da componente  $V^{+w}$  que diminui de valor com ao aumento de  $\theta_{HOH}$  e favorece a adoção da geometria linear. Observa-se, através da Figs.7.20 e 7.21 e da Tabela 7.4 que o valor de  $\Delta V^{+w}$  é maior que o valor de  $\Delta K^{+w}$ , portanto a componente  $V^{+w}$  determina a geometria angular.

O comportamento que a energia de ionização formadora de um estado ionizado apresenta com relação à  $\theta_{HOH}$ , da forma que *EI* foi definida pela Eq.2.5, depende do comportamento que as energias eletrônicas totais dos estados neutro e ionizados apresentam com a variação de  $\theta_{HOH}$ . A Tabela 7.5 apresenta os valores das magnitudes das curvas de energia eletrônica total ( $\Delta E^{+w}$ ) apresentadas na Fig.7.4.

**Tabela 7.5:** Valores de  $\Delta E^{+w}$  obtidos das curvas de energia eletrônica total calculadas com o método MCQD associado ao uso das funções de onda relaxadas na descrição dos íons, em Hartree, para a molécula H<sub>2</sub>O.

Estado Estudado	$\Delta E^{+w}$
$X^1A_1$	0,0501
$(1b_1)X^2B_1$	0,0337
$(3a_1)^2A_1$	0,0845
$(1b_2)^2 B_2$	0,1385
$(2a_1)^2A_1$	0,0290
$(1a_1)^2 A_1$	0,0157

A partir dos valores de  $\Delta E^{+w}$  que os dois estados envolvidos no processo de ionização possuem e a posição dos mínimos de energia eletrônica total destes estados é possível explicar o comportamento que as energias de ionização associadas apresentaram com a variação de  $\theta_{HOH}$ . A seguir, vamos analisar as ionizações que geraram cada estado ionizado estudado:

- *Estado*  $(1b_1)X^2B_1$ : Verifica-se que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $X^1A_1$  é maior que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $(1b_1)X^2B_1$ , porém, ambos os estados apresentam mínimos de energia eletrônica total em ângulos  $\theta_{HOH}$  próximos de 90º. Portanto, com embasamento na Eq.2.5,

espera-se que a energia de ionização formadora deste estado diminua com o aumento de  $\theta_{HOH}$ .

- *Estado*  $(3a_1)^2A_1$ : Neste caso, observa-se que o maior valor de  $\Delta E^{+w}$  ocorre no estado  $(3a_1)^2A_1$  e que o mínimo de energia eletrônica total deste estado ocorre em  $\theta_{HOH}$  próximo a 180°, ao contrário do que acontece com o estado  $X^1A_1$ . Desta forma, com base na Eq.2.5, espera-se que a energia de ionização formadora deste estado diminua com o aumento de  $\theta_{HOH}$ .

- *Estado*  $(1b_2)^2 B_2$ : O estado  $(1b_2)^2 B_2$  é o que apresenta maior  $\Delta E^{+w}$  e o mínimo de energia eletrônica total deste estado ocorre em  $\theta_{HOH}$  próximo de 90°, assim como o estado  $X^1A_1$ . Portanto, espera-se que a energia de ionização formadora deste estado aumente com o aumento de  $\theta_{HOH}$ .

- *Estado*  $(2a_1)^2 A_1$ : Verifica-se que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $X^1 A_1$  é maior que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $(2a_1)^2 A_1$ , porém, ambos os estados apresentam mínimos de energia eletrônica total em ângulos  $\theta_{HOH}$  próximos de 90°. Portanto, com embasamento na Eq.2.5, espera-se que a energia de ionização formadora deste estado diminua com o aumento de  $\theta_{HOH}$ .

- *Estado*  $(1a_1)^2 A_1$ : Verifica-se que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $X^1 A_1$  é maior que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $(1a_1)^2 A_1$ , porém, ambos os estados apresentam mínimos de energia eletrônica total em ângulos  $\theta_{HOH}$  próximos de 90º. Portanto, com embasamento na Eq.2.5, espera-se que a energia de ionização formadora deste estado diminua com o aumento de  $\theta_{HOH}$ .

Esta interpretação realizada está de acordo com o que se observa em todos os diagramas construídos com os métodos MCQ. Portanto, foi possível interpretar, de maneira qualitativa, o comportamento de todas as energias de ionização simples da molécula H<sub>2</sub>O.

115

## 7.3.2. Estudo Feito Para a Molécula Li<sub>2</sub>O

A nomenclatura dos estados estudados nesta subseção foi atribuída considerando a geometria de equilíbrio linear da molécula Li<sub>2</sub>O.

7.3.2.1. Diagramas de Energia Eletrônica Total e Geometria Molecular

Os diagramas de energia eletrônica total construídos a partir dos cálculos feitos com os métodos MCQV e MCQD, associados ao uso das funções de onda relaxadas na descrição dos íons (Fig.7.23 e 7.24, respectivamente), são apresentados a seguir:



**Figura 7.23:** Diagramas de energia eletrônica total para a molécula Li<sub>2</sub>O dos estados ionizado em orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência interno (C), neutro e ionizados em orbitais de valência externos (D) obtidos através do método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.



**Figura 7.24:** Diagramas de energia eletrônica total para a molécula Li<sub>2</sub>O dos estados ionizado em orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência interno (C), neutro e ionizados em orbitais de valência externos (D) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.

Quantitativamente, observa-se uma diminuição da energia eletrônica total dos estados para as curvas obtidas através do método MCQD associado ao uso das funções de onda relaxadas na descrição dos íons, devido à inclusão de energia de correlação eletrônica, em relação às curvas obtidas com o método MCQV associado ao uso das funções de onda relaxadas na descrição dos íons.

O comportamento qualitativo das energias eletrônicas totais dos estados  $X^1 \Sigma_g^+$ ,  $(2\pi_u)X^2 \Pi_u$ ,  $(1\pi_u)^2 \Pi_u$ ,  $(2\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$ ,  $(3\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  e  $(1\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  é semelhante para as curvas de energia eletrônica total obtidas com as 2 metodologias. Desta forma, é possível afirmar que a energia de correlação eletrônica ( $E_{corr}$ ) dos estados estudados e a energia de relaxação da nuvem eletrônica ( $E_{relax}$ ) que contribui para a formação dos íons representados por estes estados, a partir do estado neutro, não afetam o comportamento qualitativo das curvas de energia eletrônica total. Isto sugere que o comportamento qualitativo das energias eletrônicas totais destes estados com a variação de  $\theta_{LiOLi}$  possa ser explicado através das interações coulômbicas clássicas, ou seja, atração elétron-núcleo ( $V_{en}^{+w}$ ), repulsão elétron-elétron ( $V_{ee}^{+w}$ ) e repulsão núcleo-núcleo ( $V_{nn}$ ), além de propriedades orbitais.

Porém, observa-se que o comportamento das energias eletrônicas totais dos estados  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  e  $(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$  com o uso do método MCQD associado às funções de onda relaxadas na descrição dos íons, ou seja, com a inclusão da energia de correlação eletrônica ao cálculo, é bastante diferente do observado com o uso do método MCQV associado às funções de onda relaxadas na descrição dos íons. Duas mudanças são evidentes. A primeira é o aumento da magnitude da variação das energias eletrônicas totais ( $\Delta E^{+w}$ ) em função do ângulo de ligação ( $\theta_{LiOLi}$ ) destes estados de menos de 0,07 hartree (Fig.7.23) para mais de 1,2 hartree para o estado ( $2\sigma_g^+$ )^2  $\Sigma_g^+$  e mais de 2 hartree para o estado ( $1\sigma_u^+$ )^2  $\Sigma_u^+$  (Fig.7.24). A segunda é o comportamento oposto apresentado para o estado ( $2\sigma_g^+$ )^2  $\Sigma_g^+$ , ou seja, a energia eletrônica total que diminuía com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$  quando foi utilizado o método MCQV passou a crescer com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$ quando o método MCQD foi utilizado. Isto mostra que  $E_{corr}$  é importante na descrição qualitativa destes estados e que o comportamento das curvas de energia eletrônica total em função do ângulo de ligação não podem ser interpretados apenas através de interações coulombicas clássicas para estes estados.

A geometria da molécula no estado neutro, como no caso do estudo da molécula H<sub>2</sub>O, pode ser estimada através do uso das curvas ajustadas às medidas de energia eletrônica total dos íons pela propriedade  $\Delta E_{i\theta_{LiOLi}}^+$ , sendo que:

$$\Delta E_{i\theta_{LiOLi}}^{+} = E_{i\theta_{LiOLi}}^{+} - E_{imin}^{+}$$
(7.5)

em que  $E_{i\theta_{LiOLi}}^{+}$  é a energia eletrônica de um dado íon em um dado ângulo  $\theta_{LiOLi}$  dada pela curva ajustada as medidas de  $E^{+}$  feitas para este íon e  $E_{imin}^{+}$  é a energia mínima obtida para este íon através desta curva. Desta maneira, é possível calcular a seguinte soma  $(S\Delta E_{i\theta_{LiOLi}}^{+})$ :

$$S\Delta E_{i\theta_{LiOLi}}^{+} = \sum_{i=1}^{NEI} \Delta E_{i\theta_{LiOLi}}^{+}$$
(7.6)

As propriedades  $\Delta E_{i\theta_{LioLi}}^{+}$  e  $S\Delta E_{i\theta_{LioLi}}^{+}$  possuem interpretações e utilidades análogas às propriedades  $\Delta E_{i\theta_{HOH}}^{+}$  e  $S\Delta E_{i\theta_{HOH}}^{+}$ .

Os ângulos de ligação que forneceram o valor mínimo de  $S\Delta E_{i\theta_{LiOLi}}^{+}$  para cada metodologia utilizada neste estudo ( $\theta_{eLiOLi_{Vr}}$  e  $\theta_{eLiOLi_{Dr}}$ , sendo que V indica o método MCQV, D indica o método MCQD e r indica o uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons) são mostrados na Tabela 7.6, juntamente com o ângulo de ligação de equilíbrio experimental ( $\theta_{eHOH_{exp}}$ ) e o ângulo de ligação de equilíbrio obtido através do calculo de otimização de geometria CCSD/aug-cc-pVTZ ( $\theta_{eHOH_{CCSD}}$ ). As curvas obtidas para  $S\Delta E_{i\theta_{LiOLi}}^{+}$  com as 2 metodologias utilizadas são apresentadas nas Figs.7.25 e 7.26.



**Figura 7.25:** Curva representativa da propriedade  $S\Delta E^+_{i\theta_{LiOLi}}$  obtida através de energias eletrônicas totais para a molécula Li<sub>2</sub>O calculadas pelo método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.



**Figura 7.26:** Curva representativa da propriedade  $S\Delta E^+_{i\theta_{LiOLi}}$  obtida através de energias eletrônicas totais para a molécula Li<sub>2</sub>O calculadas pelo método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.

$\theta_{eLiOLiexp}^{7}$	180,0000
$\theta_{eLiOLivr}$	180,0
$\theta_{eLiOLi_{Dr}}$	175,0
$\theta_{eLiOLi_{CCSD}}$	180,0000

Tabela 7.6: Ângulos de ligação de equilíbrio experimental, teórico otimizado e obtidos partir

de  $S\Delta E^+_{i\theta_{IIOI}}$  em °.

Os resultados apresentados nas Figs.7.25 e 7.26 e na Tabela 7.6 sugerem que a propriedade  $S\Delta E_{i\theta_{LiOLi}}^{+}$  pode ser usada para estimar o ângulo de ligação de equilíbrio da molécula Li<sub>2</sub>O, já que as curvas e os ângulos obtidos por esta propriedade são qualitativamente corretos, ou seja, estimam a tendência de adoção da geometria linear para a molécula Li<sub>2</sub>O para as 2 metodologias utilizadas e quantitativamente são semelhantes aos valores experimental (180,0000°) e teórico otimizado (180,0000°).

## 7.3.2.2. Diagramas de Energia Eletrônica Total e Geometria Molecular

Os diagramas de correlação construídos a partir dos cálculos feitos com os métodos MCQV e MCQD, associados ao uso das funções de onda relaxadas na descrição dos íons (Fig.7.27 e 7.28, respectivamente) e com o Teorema de Koopmans (Fig.7.29) são apresentados a seguir:



**Figura 7.27:** Diagramas de correlação para a molécula Li<sub>2</sub>O do tipo  $-EI X \theta_{LiOLi}$  para as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado dos estados ionizado em orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência interno (C) e ionizados em orbitais de valência externos (D) obtidos através do método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.



**Figura 7.28:** Diagramas de correlação para a molécula Li<sub>2</sub>O do tipo  $-EI X \theta_{LiOLi}$  para as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado dos estados ionizado em orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência interno (C) e ionizados em orbitais de valência externos (D) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.



**Figura 7.29:** Diagramas de correlação para a molécula Li<sub>2</sub>O do tipo  $-EI X \theta_{LiOLi}$  para as ionizações simples que deram origem aos estados ionizado dos estados ionizado em orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência interno (C) e ionizados em orbitais de valência externos (D) obtidos através do teorema de Koopmans.

Quantitativamente, observa-se um deslocamento no eixo das ordenadas positivo com a inclusão de relaxação eletrônica ao método MCQV em relação ao teorema de Koopmans, exceto para o estado  $(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$  (Figs.7.27 e 7.29), e um deslocamento negativo para as curvas obtidas através dos métodos MCQD associado às funções de onda relaxadas na descrição dos íons, devido à inclusão de energia de correlação eletrônica nos cálculos de energia eletrônica total e energia de relaxação eletrônica à formação dos íons, em relação às curvas obtidas com o método MCQV associado às funções de onda relaxadas na descrição dos íons, exceto para os estados  $(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$  e  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  que apresentaram deslocamentos positivos dentro da faixa 2,4 a 7,5 eV, ou seja os deslocamentos são muito grandes demonstrando que o termo  $\Delta E_{corr}$  possuí uma grande importância na descrição das ionizações formadoras destes estados.

A tendência do comportamento das energias das ionizações formadoras dos estados  $(2\pi_u)X^2\Pi_u$ ,  $(1\pi_u)^2\Pi_u$ ,  $(2\sigma_u^+)^2\Sigma_u^+$ ,  $(3\sigma_g^+)^2\Sigma_g^+$ ,  $(1\sigma_u^+)^2\Sigma_u^+$  e  $(2\sigma_g^+)^2\Sigma_g^+$  é semelhante para os diagramas construídos a partir de dados calculados com o teorema de Koopmans e com o método MCQV associado ao uso das funções de onda relaxadas na descrição dos íons, sendo observados apenas deslocamentos relativos menores que 0,8 eV para as curvas referentes ao pares de estados  $(2\pi_u)X^2\Pi_u$  e  $(1\pi_u)^2\Pi_u$ , e  $(1\sigma_u^+)^2\Sigma_u^+$  e  $(2\sigma_g^+)^2\Sigma_g^+$  devido a inclusão de relaxação da nuvem eletrônica associada às energias de ionização obtidas com o método MCQV (Fig.7.27 e 7.29). Isto sugere que o comportamento qualitativo das energias das ionizações formadoras destes estados com a variação de  $\theta_{LiOLI}$  possa ser explicado através das interações coulombicas clássicas presentes nos estados envolvidos no processo de ionização e propriedades orbitais.

O ligeiro aumento da energia da ionização formadora do estado  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  com o aumento de  $\theta_{LioLi}$  observado na curva obtida através de dados calculados com o método MCQV associado às funções de onda relaxadas na descrição dos íons e não observado na curva obtida através do teorema de Koopmans pode indicar que existe uma contribuição da energia de relaxação eletrônica que pode afetar a descrição qualitativa do comportamento desta ionização em função de  $\theta_{LioLi}$  ou pode ser apenas devido a alguma imprecisão do método MCQV (Fig.7.27 e 7.29).

O uso do método MCQD associado às funções de onda relaxadas na descrição dos íons provocou pequenas alterações no comportamento qualitativo das curvas de energia das ionizações formadoras dos estados  $(2\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$ ,  $(1\sigma_q^+)^2 \Sigma_q^+$  e  $(3\sigma_q^+)^2 \Sigma_q^+$  em relação às curvas

obtidas com dados calculados pelo método MCQV associado ao uso das funções de onda relaxadas na descrição dos íons, como a aparição de mínimos locais nas curvas em ângulos de ligação entre 120 e 140° (Figs.7.27 e 7.28). É difícil dizer se estas alterações são devidas à inclusão de correlação eletrônica na descrição dos estados envolvidos no processo de ionização ou se são devidas à imprecisões do método MCQD, já que a magnitude da variação das energias de ionização relacionadas à formação destes estados é menor que 0,5 eV e a altura das cavidades destes mínimos são menores que 0,2 eV.

Porém, observa-se que o comportamento das energias das ionizações formadoras dos estados  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  e  $(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$  em função de  $\theta_{LiOLi}$  obtidas de dados calculados com o método MCQD associado às funções de onda relaxadas na descrição dos íons, ou seja, com a inclusão da energia de correlação eletrônica ao cálculo, é bastante diferente do observado com o uso do método MCQV associado às funções de onda relaxadas na descrição dos íons. Duas mudanças são evidentes. A primeira é o aumento da magnitude da variação da das energias de ionização ( $\Delta EI$ ) em função de  $\theta_{LiOLi}$  de menos de 0,5 eV (Fig.7.27) para mais de 4 eV (Fig.7.28). A segunda é o comportamento oposto apresentado para o estado  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$ , ou seja, a energia de ionização que diminuía com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$  quando foi utilizado o método MCQV passou a crescer com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$  quando o método MCQD foi utilizado. Isto mostra que  $\Delta E_{corr}$  é importante na descrição qualitativa das ionizações formadoras destes estados e que o comportamento das curvas de energia de ionização em função do ângulo de ligação não podem ser interpretadas apenas através de interações coulômbicas clássicas para as ionizações formadoras destes estados.

A geometria da molécula no estado neutro, como no caso do estudo da molécula H<sub>2</sub>O, pode ser estimada através do uso das curvas ajustadas às medidas de *EI* pela propriedade  $\Delta EI_{i\theta_{LiOLi}}$ , sendo que:

$$\Delta E I_{i\theta_{LiOLi}} = E I_{i\theta_{LiOLi}} - E I_{imin} \tag{7.7}$$

em que  $EI_{i\theta_{LioLi}}$  é a energia de ionização eletrônica de formação de um dado íon em um dado ângulo  $\theta_{HOH}$  dada pelas curva ajustada as medidas de EI feitas para este íon e  $EI_{imin}$  é a energia de ionização mínima obtida para a formação deste íon desta curva, é possível calcular a seguinte soma ( $S\Delta EI_{i\theta_{LiOLi}}$ ):

$$S\Delta E I_{i\theta_{LiOLi}} = \sum_{i=1}^{NEI} \Delta E I_{i\theta_{LiOLi}}$$
(7.8)

As propriedades  $\Delta EI_{i\theta_{LiOLi}}$  e  $S\Delta EI_{i\theta_{LiOLi}}$  possuem interpretações e utilidades análogas às propriedades  $\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$  e  $S\Delta EI_{i\theta_{HOH}}$ .

Os ângulos de ligação que forneceram o valor mínimo de  $S\Delta EI_{i\theta_{LiOLi}}$  para cada metodologia utilizada neste estudo ( $\theta_{eLiOLi_{Vr}}$ ,  $\theta_{eLiOLi_{Dr}}$  e  $\theta_{eLiOLi_K}$ , sendo que *V* indica o método MCQV, *D* indica o método MCQD, *r* indica o uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons e *K* indica o teorema de Koopmans) são mostrados na Tabela 7.7, juntamente com o ângulo de ligação de equilíbrio experimental ( $\theta_{eHOH_{exp}}$ ) e o ângulo de ligação de equilíbrio obtido através do cálculo de otimização de geometria CCSD/aug-cc-pVTZ ( $\theta_{eHOH_{CCSD}}$ ). As curvas obtidas para  $S\Delta EI_{i\theta_{LiOLi}}$  com as 3 metodologias utilizadas são apresentadas nas Figs.7.30 a 7.32.



**Figura 7.30:** Curva representativa da propriedade  $S\Delta EI_{i\theta_{LioLi}}$  para a molécula Li<sub>2</sub>O obtida através de energias de ionização calculadas pelo método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.



**Figura 7.31:** Curva representativa da propriedade  $S\Delta EI_{i\theta_{LioLi}}$  para a molécula Li<sub>2</sub>O obtida através de energias de ionização calculadas pelo método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.



**Figura 7.32:** Curva representativa da propriedade  $S\Delta EI_{i\theta_{LiOLi}}$  para a molécula Li<sub>2</sub>O obtida através de energias de ionização calculadas pelo teorema de Koopmans.

$\theta_{eLiOLiexp}$ <sup>7</sup>	180,0000	
$\theta_{eLiOLivr}$	Menor que 90	
$\theta_{eLiOLi_{Dr}}$	117,3	
$\theta_{eLiOLi_K}$	Menor que 90	
$\theta_{eLiOLi_{CCSD}}$	180,0000	

Tabela 7.7: Ângulos de ligação de equilíbrio experimental, teórico otimizado e obtidos partir

de  $S\Delta EI_{i\theta_{LiOLi}}$  em °.

Os resultados apresentados nas Figs.7.34 a 7.36 e na Tabela 7.7 sugerem que a propriedade  $S\Delta EI_{i\theta_{LiOLi}}$  não pode ser usada para estimar o ângulo de ligação de equilíbrio de moléculas, já que as curvas e os ângulos obtidos por esta propriedade para a molécula Li<sub>2</sub>O são qualitativamente incorretos, ou seja, prevêem uma geometria angular sendo que a geometria experimental é linear.

## 7.3.2.3. Interpretação dos Diagramas de Energia Eletrônica Total e de Correlação

Para tentar interpretar os diagramas de correlação construídos para a molécula Li<sub>2</sub>O também foram utilizados diagramas de cargas parciais de Bader, como feito no estudo da molécula H<sub>2</sub>O. Estes diagramas, construídos através das distribuições discretas de carga obtidas com os métodos MCQV e MCQD associados às funções de onda relaxadas na descrição dos íons (Figs.7.37 e 7.38, respectivamente), são apresentados a seguir:



**Figura 7.33:** Diagramas de carga parcial de Bader no átomo de oxigênio da molécula Li<sub>2</sub>O referentes aos estados neutro e ionizados em orbitais no caroço do átomo de lítio (A) e ionizados em orbitais de valência e de caroço do átomo de oxigênio (B) obtidos através das distribuições de carga discretas geradas pelo método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.



**Figura 7.34:** Diagramas de carga parcial de Bader no átomo de oxigênio da molécula Li<sub>2</sub>O referentes aos estados neutro e ionizados em orbitais no caroço do átomo de lítio (A) e ionizados em orbitais de valência e de caroço do átomo de oxigênio (B) obtidos através das distribuições de carga discretas geradas pelo método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.

Os diagramas de cargas parciais de Bader construídos para a molécula Li<sub>2</sub>O através das distribuições de carga geradas pelo método MCQV associado ao uso das funções de onda relaxadas nas descrições dos íons demonstram um comportamento similar aos diagramas de cargas parciais construídos para a molécula H<sub>2</sub>O. Observa-se, na Fig.7.33, uma tendência de aumento do módulo das cargas parciais do átomo de oxigênio como o aumento do ângulo de ligação para todos os estados estudados. Novamente este comportamento pode ser explicado por uma expansão da densidade eletrônica com a abertura do ângulo de ligação, o que mostra o domínio da repulsão eletrônica sobre o comportamento da distribuição de carga e de  $Q_{pB}$  em relação à  $\theta_{HOH}$ .

Curiosamente, a tendência apresentada pelos diagramas de energia eletrônica total construídos através do método MCQV associado ao uso das funções de onda relaxadas nas descrições dos íons (Fig.7.23) é a mesma observada nos diagramas de cargas parciais da Fig.7.33. Esta similaridade nos comportamentos observados nas Figs.7.23 e 7.33 sugere que a energia de repulsão eletrônica clássica determina a tendência das curvas de energia eletrônica total construídas com o método MCQV associado ao uso das funções de onda relaxadas nas relaxadas nas descrições dos íons.

Os diagramas de cargas parciais de Bader construídos para a molécula Li<sub>2</sub>O através das distribuições de carga geradas pelo método MCQD associado ao uso das funções de onda relaxadas nas descrições dos íons (Fig.7.34) apresentam comportamento similar aos diagramas da Fig.7.33 para os estados  $X^1 \Sigma_g^+$ ,  $(2\pi_u) X^2 \Pi_u$ ,  $(1\pi_u)^2 \Pi_u$ ,  $(3\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$ ,  $(2\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$  e  $(1\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$ , demonstrando que o comportamento qualitativo da densidade eletrônica destes estados não se altera com a inclusão de correlação eletrônica aos cálculos, de acordo como o que foi observado através das Figs.7.23 e 7.24.

As curvas de cargas parciais de Bader construídas através das distribuições de carga geradas pelo método MCQD associado ao uso das funções de onda relaxadas nas descrições dos íons para os estados  $(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$  e  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  (Fig.7.34(A)) apresentam comportamento distinto do observado na Fig.7.33(A) para as curvas de cargas parciais relativas aos mesmos estados. Para o estado  $(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$  a magnitude da variação carga parcial de Bader no átomo de oxigênio  $(\Delta Q_{pB})$  da molécula Li<sub>2</sub>O aumentou de algo próximo a 0,05 u.a. para um valor próximo a 0,4 u.a. e para o estado  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  houve uma inversão na tendência, sendo que, na Fig.7.34,  $Q_{pB}$  diminui, em módulo, com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$  e  $\Delta Q_{pB}$ 

também aumentou de algo próximo a 0,05 u.a. (Fig.7.33) para um valor próximo a 0,4 u.a (Fig.7.34). Isto demonstra que o comportamento qualitativo da densidade eletrônica destes estados é fortemente dependente energia da correlação eletrônica incluída aos cálculos pelo método MCQD, de acordo como o que foi observado através das Figs.7.23 e 7.24.

Novamente de maneira curiosa, a tendência apresentada pelos diagramas de energia eletrônica total construídos através do método MCQD associado ao uso das funções de onda relaxadas nas descrições dos íons (Fig.7.24) é a mesma observada nos diagramas de cargas parciais da Fig.7.34. Esta similaridade nos comportamentos observados nas Figs.7.24 e 7.34 sugere que a tendência das curvas de energia eletrônica total construídas com o método MCQD associado ao uso das funções de onda relaxadas nas descrições dos íons seja determinada pela repulsão eletrônica clássica para os estados  $X^1 \Sigma_g^+$ ,  $(2\pi_u) X^2 \Pi_u$ ,  $(1\pi_u)^2 \Pi_u$ ,  $(3\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$ ,  $(2\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$  e  $(1\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  e pela correlação eletrônica para os estados  $(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$  e  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$ .

Os diagramas de carga parcial de Bader não ajudaram na interpretação dos diagramas de correlação, construídos para a molécula Li<sub>2</sub>O, de forma simples e direta, porém mostraram que podem existir correlações diretas entre os comportamentos dos diagramas de cargas parciais e dos diagramas de energia eletrônica total.

Dada estas semelhanças entre as tendências dos diagramas de energia eletrônica e de cargas parciais de Bader construídos para a molécula Li<sub>2</sub>O e a definição de energia de ionização dada pela Eq.2.5, é de se supor que diagramas do negativo cargas parciais dos íons relativas à curva de carga parcial obtida para a molécula neutra  $(-\delta Q_{pB})$  possam apresentar tendências semelhantes às tendências dos diagramas de correlação construídos para a molécula Li<sub>2</sub>O.

Dado que:

$$\delta Q_{pB} = Q_{pB}^{+} - Q_{pB}^{0} \tag{7.9}$$

sendo que  $Q_{pB}^+$  é a carga parcial de um íons e  $Q_{pB}^0$  é a carga parcial da molécula neutra, ambos em um dado ângulo  $\theta_{LiOLi}$ , os diagramas do tipo  $-\delta Q_{pB} X \theta_{LiOLi}$  obtidos a partir das curvas apresentadas nas Figs.7.37 e 7.38 são apresentados a seguir:



**Figura 7.35:** Diagramas do tipo  $-\delta Q_{pB} X \theta_{LioLi}$  para o átomo de oxigênio da molécula Li<sub>2</sub>O referentes aos estados ionizados em orbitais no caroço do átomo de lítio (A) e ionizados em orbitais de valência e de caroço do átomo de oxigênio (B) obtidos através das distribuições de carga discretas geradas pelo método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.



**Figura 7.36:** Diagramas do tipo  $-\delta Q_{pB} X \theta_{LioLi}$  para o átomo de oxigênio da molécula Li<sub>2</sub>O referentes aos estados ionizados em orbitais no caroço do átomo de lítio (A) e ionizados em orbitais de valência e de caroço do átomo de oxigênio (B) obtidos através das distribuições de carga discretas geradas pelo método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons.

As tendências observadas para as curvas construídas com  $-\partial Q_{pB}$  em função de  $\theta_{LiOLi}$ através das distribuições de carga discretas geradas pelo método MCQV associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons (Fig.7.35) são opostas às tendências das curvas construídas com -EI em função de  $\theta_{LiOLi}$  através da mesma metodologia (Fig.7.27), exceto para o estado  $(2\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$ . O mesmo é observado para as curvas construídas com  $-\partial Q_{pB}$  em função de  $\theta_{LiOLi}$  através das distribuições de cargas discretas geradas pelo método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons (Fig.7.36) comparativamente às curvas construídas com -EI em função de  $\theta_{LiOLi}$  através da mesma metodologia (Fig.7.28) para os estados  $(2\pi_u)X^2\Pi_u$ ,  $(1\pi_u)^2\Pi_u$ ,  $(3\sigma_g^+)^2\Sigma_g^+$  e  $(1\sigma_g^+)^2\Sigma_g^+$ . Este comportamento oposto ao suposto anteriormente não é tão significativo, já que se observa que as magnitudes de  $\Delta EI$  referentes as curvas associadas a estes estados apresentadas nas Fig.7.27 e 7.28 são menores que 0,7 eV, ou seja, apesar dos diagramas  $Q_{pB} X \theta_{LiOLi}$  construídos com esta metodologia serem qualitativamente semelhantes aos diagramas de energia eletrônica total apresentados nas Fig.7.23 e 7.24, isto não significa que quantitativamente o comportamento destes diagramas sejam matematicamente relacionados.

Contudo, as tendências observadas para as curvas construídas com  $-\delta Q_{pB}$  em função de  $\theta_{LioLi}$  através das distribuições de carga discretas geradas pelo método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons (Fig.7.36) são semelhantes às tendências das curvas construídas com -EI em função de  $\theta_{LioLi}$  através da mesma metodologia para os estados  $(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+ e (2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$ . Vale ressaltar que para estes estados os valores de  $\Delta EI$  observados com o uso dessa metodologia foram maiores que 4 eV.

Porém, novamente, o comportamento dos diagramas de energia eletrônica total e de correlação pode ser interpretado, de maneira indireta, através de informações extraídas dos diagramas de carga parciais e de diagramas das partições de energia dos tipos  $V_{ee}^{+w} X \theta_{HOH}$ ,  $V_{en}^{+w} X \theta_{HOH}$ ,  $V_{nn} X \theta_{HOH} V^{+w} X \theta_{HOH}$  e  $K^{+w} X \theta_{HOH}$ , e propriedades orbitais para os estados cuja inclusão de correlação eletrônica ao estudo não demonstrou ser importante na descrição qualitativa das propriedades estudadas. Esta análise será feita a seguir e levará em consideração que o plano formado pelos núcleos Li – O – Li é o plano yz.

Das Figs.7.33 e 7.34 obtém-se as magnitudes de variação de carga parcial de Bader  $(\Delta Q_{pB_{V_r}} e \Delta Q_{pB_{D_r}})$ , respectivamente, para cada estado estudado. Os valores de  $\Delta Q_{pB_{V_r}} e \Delta Q_{pB_{D_r}}$  são apresentados na Tabela 7.8.

Estado Estudado	$\Delta Q_{pB_{V_r}}$	$\Delta Q_{pB_{D_r}}$
$X^1 \Sigma_q^+$	0,045	0,045
$(2\pi_u)X^2\Pi_u$	0,024	0,021
$(1\pi_u)^2\Pi_u$	0,013	0,019
$(2\sigma_u^+)^2\Sigma_u^+$	0,026	0,030
$(3\sigma_q^+)^2\Sigma_q^+$	0,026	0,029
$(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$	0,040	0,410
$(2\sigma_q^+)^2\Sigma_q^+$	0,046	0,403
$(1\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$	0,020	0,018

**Tabela 7.8:** Valores de  $\Delta Q_{pB_{V_r}}$  e  $\Delta Q_{pB_{D_r}}$ , em u.a., obtidas no estudo da molécula Li<sub>2</sub>O.

A partir dos diagramas das Figs.7.33 e 7.34 e dos dados da Tabela 7.8, é possível fazer as seguintes afirmações sobre o comportamento de  $Q_{pB}$  em relação à  $\theta_{LiOLi}$  para os estados ionizados estudados:

Em geral percebe-se que tanto a molécula neutra quanto os íons estudados apresentam um elevado caráter iônico devido às elevadas cargas parciais calculadas, em módulo, e dos valores de  $\Delta Q_{pB}$  pequenos (Tabela 7.8), em geral, quando comparados com os valores de  $\Delta Q_{pB}$  obtidos para a molécula H<sub>2</sub>O (Tabela 7.3).

- *Estado*  $(1\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$ : Possui a maior  $Q_{pB}$ , em módulo, no átomo de oxigênio, exceto para aqueles ionizados em orbitais de caroço dos átomos de lítio, e uma das menores  $\Delta Q_{pB}$  dentre os estados ionizados. Isto se deve ao fato da ionização ter sido feita em um orbital que é composto quase exclusivamente pelo orbital 1s do átomo de oxigênio. Como no estudo feito para a molécula H<sub>2</sub>O, este comportamento pode ser explicado através do forte efeito de blindagem que este orbital, quando duplamente, ocupado exerce sobre a carga nuclear do oxigênio e da enorme diminuição que essa blindagem sofre com a perda de um elétron, por esse orbital, ocorrida através do processo de ionização. Isto faz com que a atração coulômbica exercida pelo núcleo do átomo de oxigênio, bastante eletronegativo, sobre a nuvem eletrônica cresça bastante fazendo com que a densidade eletrônica ao redor deste núcleo, neste íon, seja a maior dentre todos os íons monovalentes e varie pouco em função de  $\theta_{LiOLi}$ .

- *Estado*  $(3\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$ : Ao contrário do caso anterior, este estado possui a menor  $Q_{pB}$ , em módulo, no átomo de oxigênio e uma das maiores  $\Delta Q_{pB}$  dentre os estados ionizados, exceto para aqueles ionizados em orbitais de caroço dos átomos de lítio. O orbital que perdeu um elétron, neste caso, é composto quase exclusivamente pelo orbital 2s do átomo de oxigênio. Este orbital, por ser muito mais difuso que o orbital 1s, como no caso do estudo da molécula H<sub>2</sub>O, não apresenta um efeito de blindagem da carga nuclear do átomo de oxigênio tão grande quanto o do orbital 1s e sofre com quase todo o efeito da blindagem do orbital 1s exerce sobre esse núcleo, ou seja, a densidade eletrônica sofre uma contração pequena com a perda do elétron, se comportando de forma semelhante à distribuição e carga do estado neutro em relação à  $\theta_{LiOLI}$ , e a queda de  $Q_{pB}$  no átomo de oxigênio é máxima.

- *Estado*  $(2\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$ : A ionização que dá origem a este estado retira um elétron do orbital  $2\sigma_u^+$ . Este orbital é composto, principalmente, por uma mistura ligante do orbital  $2p_y$  do átomo de oxigênio e dos orbitais 2s dos átomos de lítio, sendo que o orbital do átomo de oxigênio possui a maior contribuição. A perda de elétron sofrida pelo orbital  $2\sigma_u^+$  diminui a densidade de carga ao redor de ambos os átomos da molécula, porém afeta o átomo de oxigênio de forma mais intensa. Contudo, a contribuição do orbital  $2p_y$  do oxigênio é quase exclusiva para ângulos de ligação próximos de 90°, o que explica um dos valores mais elevados de  $\Delta Q_{pB}$  observados, tomando como exceção aqueles ionizados em orbitais de caroço dos átomos de lítio, pois a maior concentração de densidade eletrônica no átomo de oxigênio e a menor concentração de densidade eletrônica no átomo de oxigênio e a menor contribuição do orbital  $2p_y$  do oxigênio e a menor contribuição de densidade eletrônica no átomo de oxigênio e a menor contribuição de densidade eletrônica no átomo de oxigênio e a menor contribuição de densidade eletrônica no átomo de oxigênio e a menor contribuição de densidade eletrônica no átomo de oxigênio e a menor contribuição de densidade eletrônica no átomo de oxigênio e a menor contribuição de densidade eletrônica no átomo de oxigênio e a menor contribuição de oxigênio em ângulos próximo de 180°, e a perda relativamente pequena de densidade eletrônica no átomo de oxigênio quando o ângulo de ligação é próximo de 180°.

- *Estado*  $(1\pi_u)^2 \Pi_u$ : A ionização que dá origem a este estado retira um elétron do orbital  $1\pi_u$ . O orbital  $1\pi_u$  é composto, principalmente, por uma mistura ligante do orbital  $2p_z$  do átomo de oxigênio e dos orbitais 2s dos átomos de lítio, sendo que o orbital do átomo de oxigênio possui a maior contribuição. A perda de elétron sofrida pelo orbital  $1\pi_u$  diminui a densidade de carga ao redor de ambos os átomos da molécula, porém afeta o átomo de oxigênio de forma mais intensa que observado para o estado  $(2\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$ , o que explica a maior perda de densidade eletrônica no átomo de oxigênio em relação à perda sofrida pelo

estado ionizado no orbital  $(2\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$ . Contudo, a contribuição do orbital  $2p_z$  do oxigênio é quase exclusiva para ângulos de ligação próximos de  $180^\circ$ , o que explica o baixo valor de  $\Delta Q_{pB}$ , pois a maior concentração de densidade eletrônica no átomo de oxigênio e a menor contribuição do orbital  $2p_z$  do oxigênio em ângulos próximo de  $90^\circ$  são balanceadas e a maior perda de densidade eletrônica no átomo de oxigênio em relação à perda sofrida pelo estado ionizado no orbital  $1\pi_u$ .

- *Estado*  $(2\pi_u)X^2\Pi_u$ : A ionização que dá origem a este estado retira um elétron do orbital  $2\pi_u$ .O orbital ionizado para a formação deste estado é composto quase exclusivamente pelo orbital 2p<sub>x</sub> do átomo de oxigênio, sendo que o orbitais 2p<sub>x</sub> dos átomos de lítio contribuem pouco e contribuem de forma mais acentuada para ângulos próximos de 180°, portanto, a perda de densidade eletrônica afeta o átomo de oxigênio de forma muito forte, explicando, assim como no caso da ionização do orbital  $3\sigma_g^+$ , o baixo valor relativo, em módulo, de  $Q_{pB}$ . A pequena  $\Delta Q_{pB}$  é explicada pela maior contribuição dos orbitais 2p<sub>x</sub> dos átomos de lítio em ângulos próximos de 180°.

- Estados  $(2\sigma_{g}^{+})^{2}\Sigma_{g}^{+} e (1\sigma_{u}^{+})^{2}\Sigma_{u}^{+}$ :

Apesar de serem considerados como estados em que o elétron ionizado para que sejam formados é retirado de orbitais de caroço do átomo de lítio, os orbitais em questão são formados principalmente por combinações ligante e antiligante dos orbitais 1s dos átomos de lítio, respectivamente. Na prática há pouca diferença na densidade eletrônica gerada por ambos.

Porém verificou-se que estes estados são fortemente correlacionados e o comportamento de  $Q_{pB}$  em função de  $\theta_{LiOLi}$  não pode ser explicado simplesmente por propriedades orbitais.

Contanto, os elevados valores  $Q_{pB}$ , em módulo, observados para o átomo de oxigênio podem ser explicados pelo fato de que a carga elétrica perdida pela molécula neutra pela ionização foi retirada praticamente toda dos átomos de lítio, porém os elevado valores de  $\Delta Q_{pB}$  e a diminuição de  $Q_{pB}$ , em módulo, em função de  $\theta_{LiOLi}$  para o estado  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  não são fáceis de serem explicados.

Diagramas dos tipos  $V_{ee}^{+w} X \theta_{LiOLi}$ ,  $V_{en}^{+w} X \theta_{LiOLi}$ ,  $V^{+w} X \theta_{LiOLi}$ ,  $K^{+w} X \theta_{LiOLi}$  e  $V_{nn} X \theta_{LiOLi}$ foram construídos a partir de valores de  $V_{ee}^{+w}$ ,  $V_{en}^{+w}$ , V,  $K^{+w}$  e  $V_{nn}$  obtidos de cálculos feitos com o método MCQD associado ao uso das funções de onda relaxadas na descrição dos íons (Figs.7.37, 7.38, 7.39, 7.40 e 7.41, respectivamente) para ajudarem na interpretação dos diagramas de energia eletrônica total de forma mais detalhada. Estes diagramas são apresentados a seguir:



Figura 7.37: Diagramas do tipo V<sub>ee</sub><sup>+w</sup> X θ<sub>LiOLi</sub> construídos para os estados em orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência (C) e neutro (D) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons para a molécula Li<sub>2</sub>O.



Figura 7.38: Diagramas do tipo V<sup>+w</sup><sub>en</sub> X θ<sub>LiOLi</sub> construídos para os estados em orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência (C) e neutro (D) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons para a molécula Li<sub>2</sub>O.



Figura 7.39: Diagramas do tipo V<sup>+w</sup> X θ<sub>LiOLi</sub> construídos para os estados em orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência (C) e neutro (D) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons para a molécula Li<sub>2</sub>O.



Figura 7.40: Diagramas do tipo K<sup>+w</sup> X θ<sub>LiOLi</sub> construídos para os estados em orbital de caroço (A) e (B), ionizado em orbital de valência (C) e neutro (D) obtidos através do método MCQD associado ao uso de funções de onda relaxadas na descrição dos íons para a molécula Li<sub>2</sub>O.



**Figura 7.41:** Diagramas do tipo  $V_{nn} X \theta_{LiOLi}$  construídos para a molécula Li<sub>2</sub>O.

Das Figs.7.37 a 7.41 obtém-se magnitudes de variação das propriedades  $V_{ee}^{+w}$  ( $\Delta V_{ee}^{+w}$ ),  $V_{en}^{+w}$  ( $\Delta V_{en}^{+w}$ ),  $V^{+w}$  ( $\Delta V^{+w}$ ),  $K^{+w}$  ( $\Delta K^{+w}$ ) e  $V_{nn}$  ( $\Delta V_{nn}$ ), respectivamente, para cada estado estudado que são apresentadas na Tabela 7.9.

**Tabela 7.9:** Valores de  $\Delta V_{ee}^{+w}$ ,  $\Delta V_{en}^{+w}$ ,  $\Delta K^{+w}$  e  $\Delta V_{nn}$ , em Hartree, obtidos no estudo da molécula Li<sub>2</sub>O.

Estado Estudado	$\Delta V_{ee}^{+w}$	$\Delta V_{en}^{+w}$	$\Delta V^{+w}$	$\Delta K^{+w}$
$X^1 \Sigma_q^+$	0,3459	1,0128	0,0722	0,1022
$(2\pi_u)X^2\Pi_u$	0,3406	0,9175	0,0999	0,0915
$(1\pi_{u})^{2}\Pi_{u}$	0,2289	0,6926	0,1493	0,0968
$(2\sigma_u^+)^2\Sigma_u^+$	0,4489	1,1332	0,0831	0,1085
$(3\sigma_q^+)^2\Sigma_q^+$	0,3062	0,8782	0,0504	0,0202
$(1\sigma_{u}^{+})^{2}\Sigma_{u}^{+}$	0,6236	1,4124	2,4021	2,1948
$(2\sigma_q^+)^2 \Sigma_q^+$	0,1387	2,6625	2,1796	2,0545
$(1\sigma_g^+)^2\Sigma_g^+$	0,2872	0,8616	0,1017	0,0824
2 0	$\Delta V_{nn}$	0,6144		

A partir dos diagramas das Figs.7.37 a 7.41 e dos dados da Tabela 7.9, é possível fazer as seguintes afirmações sobre o comportamento de  $V_{ee}^{+w}$ ,  $V_{en}^{+w}$ ,  $V^{+w}$ ,  $K^{+w}$  e  $V_{nn}$  em relação à  $\theta_{LiOLi}$  para os estados estudados:

 $-V_{ee}^{+w}$ :

A repulsão eletrônica diminui com o aumento do ângulo de ligação para os estados  $X^{1}\Sigma_{g}^{+}$ ,  $(2\pi_{u})X^{2}\Pi_{u}$ ,  $(1\pi_{u})^{2}\Pi_{u}$ ,  $(2\sigma_{u}^{+})^{2}\Sigma_{u}^{+}$ ,  $(3\sigma_{g}^{+})^{2}\Sigma_{g}^{+}$  e  $(1\sigma_{g}^{+})^{2}\Sigma_{g}^{+}$  (Fig.7.37), apesar da contração que a nuvem eletrônica sofre com o aumento do ângulo  $\theta_{LiOLi}$ , como visto na análise das Figs.7.33 e 7.34. Isto deve ocorrer devido ao elevado caráter iônico, tanto da molécula neutra, quanto dos íons formados. A contração da nuvem eletrônica observada com o aumento do ângulo  $\theta_{LiOLi}$  apenas aumenta o caráter iônico dos íons ou da molécula neutra, já que ocorre uma transferência de densidade eletrônica dos átomos de lítio para o átomo de oxigênio, aumentando o dipolo elétrico observado entre os pares Li-O. Um alto caráter iônico faz com que o recobrimento das nuvens eletrônicas dos átomos formadores das moléculas seja baixo e que ele aumente com a diminuição do ângulo de ligação, pois as nuvens eletrônicas dos átomos das extremidades tendem a se aproximarem, aumentando também a repulsão eletrônica com a diminuição do ângulo de ligação. Desta forma explica-se a diminuição da componente  $V_{ee}^{+w}$  com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$  observado para estes estados.

O mesmo vale para o estado  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  (Fig.7.37), porém a energia de correlação eletrônica é outro fator que contribuiu para o comportamento de  $V_{ee}^{+w}$  em função de  $\theta_{LiOLi}$  para este estado.

O crescimento da repulsão eletrônica com aumento do ângulo de ligação observado para o estado  $(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$  (Fig.7.37), oposto ao observado para os demais estados, deve-se à forte contribuição da energia de correlação eletrônica que sobrepõe o efeito do alto caráter iônico do sistema.

 $-V_{en}^{+w}$ :

O comportamento de  $V_{en}^{+w}$  em função de  $\theta_{LioLi}$  para os estados  $X^1 \Sigma_g^+$ ,  $(2\pi_u) X^2 \Pi_u$ ,  $(1\pi_u)^2 \Pi_u$ ,  $(2\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$ ,  $(3\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  e  $(1\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  é oposto ao verificado para a propriedade  $V_{ee}^{+w}$  (Fig.7.37 e 7.38). Isto pode ser explicado de maneira análoga à explicação do comportamento da propriedade  $V_{ee}^{+w}$ . A nuvem eletrônica se contrai sobre o átomo central com o aumento do ângulo  $\theta_{LioLi}$ , como visto na análise das Figs.7.33 e 7.34, aumentando o caráter iônico das espécies e concentrando a densidade eletrônica ao redor de cada núcleo individualmente. Desta maneira, a atração que a densidade eletrônica localizada sobre um dado núcleo sofre em relação aos outros núcleos diminui com o aumento de  $\theta_{LioLi}$ . Quando o ângulo de ligação diminui, os núcleos se aproximam e as densidades eletrônicas localizadas

sobre cada um dos núcleos passam a interagir de maneira mais acentuada com os demais núcleos.

Para os estados  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+ e (1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$ , o comportamento de  $V_{en}^{+w}$  em função de  $\theta_{LiOLi}$  é o mesmo verificado para a propriedade  $V_{ee}^{+w}$  (Fig.7.37 e 7.38).

Para o estado  $(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$ , além dos fatores que contribuem para o comportamento de  $V_{en}^{+w}$ (Fig. 7.38) dos estados já discutidos que é similar ao comportamento observado para este estado, existe a forte contribuição da correlação eletrônica que contribui para a tendência de aumento da componente  $V_{en}^{+w}$  com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$ .

Para o estado  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$ , a correlação eletrônica fez com que o comportamento de  $V_{en}^{+w}$  (Fig. 7.38) em função de  $\theta_{LiOLi}$  fosse oposto ao comportamento observado para os demais estados.

 $-V^{+w}$ :

Para os estados  $(2\pi_u)X^2\Pi_u$ ,  $(1\pi_u)^2\Pi_u$ ,  $(3\sigma_g^+)^2\Sigma_g^+$  e  $(1\sigma_g^+)^2\Sigma_g^+$ , o comportamento de  $V^{+w}$  é determinado pela componente  $V_{ee}^{+w}$  e  $V_{nn}$ , já que estas componentes apresentam uma diminuição com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$ , contrariamente ao que acontece com a componente  $V_{en}^{+w}$ , porém com uma magnitude de variação resultante destas componentes supera  $\Delta V_{en}$ , como pode ser visto pelas Figs.7.37, 7.38 e 7.41, e pela Tabela 7.9. Desta maneira se explica porque a energia potencial destes estados apresenta uma diminuição com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$ .

No caso dos estados  $X^{1}\Sigma_{g}^{+}$ ,  $(2\sigma_{u}^{+})^{2}\Sigma_{u}^{+}$  e  $(1\sigma_{u}^{+})^{2}\Sigma_{u}^{+}$  a componente  $V_{en}^{+w}$  é determinante no comportamento de  $V^{+w}$ , já que apresenta um aumento com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$ , contrariamente ao que acontece com as componentes  $V_{ee}^{+w}$  e  $V_{nn}$ , porém  $\Delta V_{en}^{+w}$  supera a magnitude de variação resultante das componentes  $V_{ee}^{+w}$  e  $V_{nn}$  somadas, como pode ser visto pelas Figs.7.37, 7.38 e 7.41, e pela Tabela 7.9. Desta maneira, se explica porque a energia potencial destes estados apresenta um crescimento com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$ .

Para o estado  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  ambas as componentes  $V_{ee}^{+w}$ ,  $V_{en}^{+w}$  e  $V_{nn}$  apresentam uma diminuição com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$  e as três são determinantes para que a energia potencial deste estado apresente uma diminuição com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$ .

148

 $-K^{+w}$ :

Para todos os estados, exceto para o  $(3\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$ , a componente  $K^{+w}$  apresenta um comportamento contrário ao observado para a componente  $V^{+w}$ , como é esperado.

O estado  $(3\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  apresentou a mesma tendência para  $K^{+w}$  obsevada para  $V^{+w}$ , provavelmente porque os valores  $\Delta K^{+w}$  e  $\Delta V^{+w}$  são pequenos e o método MCQD não apresentou resolução suficiente para apontar a tendência correta.

- V<sub>nn</sub>:

A diminuição de  $V_{nn}$  com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$ , como esperado, ocorre devido ao maior afastamento dos núcleos, principalmente entre átomos de lítio.

Após a compreensão dos diagramas de cargas parciais e dos diagramas das diversas partições de energia que compõem a energia eletrônica total, é possível fazer as seguintes interpretações para os estados estudados através do método MCQD associado ao uso das funções de onda relaxadas no estudo dos íons:

- Estados  $X^{1}\Sigma_{g}^{+}$ ,  $(2\pi_{u})X^{2}\Pi_{u}$ ,  $(1\pi_{u})^{2}\Pi_{u}$ ,  $(2\sigma_{u}^{+})^{2}\Sigma_{u}^{+}$ ,  $(3\sigma_{g}^{+})^{2}\Sigma_{g}^{+} \in (1\sigma_{g}^{+})^{2}\Sigma_{g}^{+}$ :

Verificou-se através dos diagramas de energia eletrônica total que estes estados apresentam geometria de equilíbrio linear. Este fato tem como principal fator de contribuição o elevado caráter iônico destes estados, como verificado nas análises dos diagramas de cargas parciais e dos diagramas das partições de energia componentes da energia eletrônica total, que contribuiu decisivamente no comportamento das componentes  $V_{ee}^{+w}$  e  $V_{en}^{+w}$ .

Analisando as contribuições das componentes  $V^{+w}$  e  $K^{+w}$  (Figs.7.39 e 7.40) e das magnitudes de variação das  $\Delta V^{+w}$  e  $\Delta K^{+w}$  (Tabela 7.9), verifica-se que a componente dominante para a adoção da geometria linear dos estados  $(2\pi_u)X^2\Pi_u$ ,  $(1\pi_u)^2\Pi_u$ ,  $(3\sigma_g^+)^2\Sigma_g^+$  e  $(1\sigma_g^+)^2\Sigma_g^+$  foi  $V^{+w}$ , já que, para estes estados, esta componente apresentou diminuição do seu valor com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$  e os valores de  $\Delta V^{+w}$  são maiores que os valores de  $\Delta K^{+w}$ . Análogamente, verifica-se que a componente dominante para a adoção da geometria linear dos estados  $X^1\Sigma_g^+$  e  $(2\sigma_u^+)^2\Sigma_u^+$  foi  $K^{+w}$ , já que, para estes estados, esta componente apresentou diminuição do seu valor com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$  e os valores de  $\Delta K^{+w}$  são maiores que os valores de  $\Delta V^{+w}$
- *Estados*  $(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$ : Verificou-se através dos diagramas de energia eletrônica total que este estado apresenta geometria de equilíbrio linear. Este fato tem como principal fator de contribuição o forte efeito de correlação eletrônica presente neste estado, além do elevado caráter iônico deste estado, como verificado nas análises dos diagramas de cargas parciais e dos diagramas das partições de energia componentes da energia eletrônica total. Analisando as contribuições das componentes  $V^{+w}$  e  $K^{+w}$  (Figs.7.39 e 7.40) verifica-se que a componente dominante para a adoção da geometria linear deste estado é  $K^{+w}$ . Esta análise precisa ser feita através da soma direta das curvas das componentes  $V^{+w}$  e  $K^{+w}$ , já que os valores de  $\Delta V^{+w}$  e  $\Delta K^{+w}$  não permitem chegar a esta conclusão por causa da presença de mínimos nas curvas de  $V^{+w}$  e  $K^{+w}$  (Figs.7.39 e 7.40) que não se localizam nas extremidades das abscissas.

- *Estados*  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$ : Verificou-se através dos diagramas de energia eletrônica total que este estado apresenta geometria de equilíbrio angular. Este fato só pode ser interpretado por se tratar de um estado fortemente correlacionado, como verificado nas análises dos diagramas de cargas parciais e dos diagramas das partições de energia componentes da energia eletrônica total. Analisando as contribuições das componentes  $V^{+w}$  e  $K^{+w}$  (Figs.7.39 e 7.40) verifica-se que a componente dominante para a adoção da geometria linear deste estado é  $K^{+w}$ . Esta análise precisa ser feita através da soma direta das curvas das componentes  $V^{+w}$  e  $K^{+w}$ , já que os valores de  $\Delta V^{+w}$  e  $\Delta K^{+w}$  não permitem chegar a esta conclusão por causa da presença de mínimos nas curvas de  $V^{+w}$  e  $K^{+w}$  (Figs.7.39 e 7.40) que não se localizam nas extremidades das abscissas.

O comportamento que a energia de ionização formadora de um estado ionizado apresenta com relação à  $\theta_{HOH}$ , da forma que *EI* foi definida pela Eq.2.5, depende do comportamento que as energias eletrônicas totais dos estados neutro e ionizados apresentam com a variação de  $\theta_{HOH}$ . A Tabela 7.10 apresenta os valores das magnitudes das curvas de energia eletrônica total ( $\Delta E^{+w}$ ) apresentadas na Fig.7.24.

**Tabela 7.10:** Valores de  $\Delta E^{+w}$  obtidos das curvas de energia eletrônica total calculadas com o método MCQD associado ao uso das funções de onda relaxadas na descrição dos íons, em Hartree, para a molécula Li<sub>2</sub>O.

Estado Estudado	$\Delta E^{+w}$
$X^1 \Sigma_g^+$	0,0324
$(2\pi_u)X^2\Pi_u$	0,0493
$(1\pi_u)^2\Pi_u$	0,0577
$(2\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$	0,0242
$(3\sigma_q^+)^2\Sigma_q^+$	0,0439
$(1\sigma_{\mu}^{+})^{2}\Sigma_{\mu}^{+}$	0,2198
$(2\sigma_q^+)^2\Sigma_q^+$	0,1320
$(1\sigma_g^+)^2 \widetilde{\Sigma_g^+}$	0,0437

A partir dos valores de  $\Delta E^{+w}$  que os dois estados envolvidos no processo de ionização possuem e a posição dos mínimos de energia eletrônica total destes estados é possível explicar o comportamento que as energias de ionização associadas apresentaram com a variação de  $\theta_{HOH}$ . A seguir, vamos analisar as ionizações que geraram cada estado ionizado estudado:

- *Estado*  $(2\pi_u)^2 \Pi_u$ : Verifica-se que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $X^1 \Sigma_g^+$  é menor que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $(2\pi_u)^2 \Pi_u$  (Tabela 7.10) e ambos os estados apresentam mínimos de energia eletrônica total em ângulos  $\theta_{LioLi}$  próximos de 180º (Fig.7.24). Portanto, com embasamento na Eq.2.5, espera-se que a energia de ionização formadora deste estado diminua com o aumento de  $\theta_{LioLi}$ .

- *Estado*  $(1\pi_u)X^2\Pi_u$ : Verifica-se que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $X^1\Sigma_g^+$  é menor que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $(1\pi_u)X^2\Pi_u$  (Tabela 7.10) e ambos os estados apresentam mínimos de energia eletrônica total em ângulos  $\theta_{LiOLi}$  próximos de 180º (Fig.7.24). Portanto, com embasamento na Eq.2.5, espera-se que a energia de ionização formadora deste estado diminua com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$ .

- *Estado*  $(2\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$ : Verifica-se que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $X^1 \Sigma_g^+$  é maior que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $(1\pi_u)X^2 \Pi_u$  (Tabela 7.10) e ambos os estados apresentam mínimos de energia eletrônica total em ângulos  $\theta_{LiOLi}$  próximos de 180º (Fig.7.24). Portanto, com

embasamento na Eq.2.5, espera-se que a energia de ionização formadora deste estado aumente com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$ .

- *Estado*  $(3\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$ : Verifica-se que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $X^1 \Sigma_g^+$  é menor que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $(3\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  (Tabela 7.10) e ambos os estados apresentam mínimos de energia eletrônica total em ângulos  $\theta_{LioLi}$  próximos de 180º (Fig.7.24). Portanto, com embasamento na Eq.2.5, espera-se que a energia de ionização formadora deste estado diminua com o aumento de  $\theta_{LioLi}$ .

- *Estado*  $(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$ : Verifica-se que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $X^1 \Sigma_g^+$  é menor que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$  (Tabela 7.10) e ambos os estados apresentam mínimos de energia eletrônica total em ângulos  $\theta_{LiOLi}$  próximos de 180° (Fig.7.24). Portanto, com embasamento na Eq.2.5, espera-se que a energia de ionização formadora deste estado diminua com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$ .

- *Estado*  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$ : Verifica-se que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $X^1 \Sigma_g^+$  é menor que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $(1\pi_g)X^2\Pi_g$  (Tabela 7.10), porém o estado  $X^1 \Sigma_g^+$  apresenta mínimo de energia eletrônica total em ângulos  $\theta_{LiOLi}$  próximos de 180º e o estado  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  apresenta mínimo de energia eletrônica total em ângulos  $\theta_{LiOLi}$  próximos de 90º (Fig.7.24). Portanto, com embasamento na Eq.2.5, espera-se que a energia de ionização formadora deste estado aumente com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$ .

- *Estado*  $(1\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$ : Verifica-se que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $X^1 \Sigma_g^+$  é menor que o valor de  $\Delta E^{+w}$  do estado  $(1\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+$  (Tabela 7.10) e ambos os estados apresentam mínimos de energia eletrônica total em ângulos  $\theta_{LiOLi}$  próximos de 180º (Fig.7.24). Portanto, com embasamento na Eq.2.5, espera-se que a energia de ionização formadora deste estado diminua com o aumento de  $\theta_{LiOLi}$ .

Esta interpretação realizada está de acordo com o que se observa em todos os diagramas construídos com o método MCQD associado ao uso das funções de onda

relaxadas na descrição dos íons. Portanto, foi possível interpretar, de maneira qualitativa, o comportamento de todas as energias de ionização simples da molécula Li<sub>2</sub>O.

### 7.4. Conclusões

Foi possível resgatar a idéia original de Mulliken através da construção de diagramas de correlação do tipo  $-EI X \theta_{BAB}$  teóricos com as energias de ionização sendo calculadas formalmente através da Eq. 2.5 a partir de energias eletrônicas totais obtidas de cálculos MCQ.

Verificou-se que é possível, através da análise das distribuições discretas de carga geradas pelos métodos MCQ, obter cargas parciais para os átomos constituintes de uma molécula, algo inédito para estes métodos.

Para a molécula H<sub>2</sub>O verificou-se que as grandezas  $E_{relax}$ ,  $E_{corr}$  e  $\Delta E_{corr}$  não afetaram as tendências verificadas nos diagramas construídos e que, por isto, estes diagramas podem ser interpretados através de interações coulômbicas e propriedades orbitais. A tentativa de utilizar os diagramas de carga de Bader na interpretação direta dos diagramas de correlação construídos para esta molécula não foi compatível com expectativas históricas associadas com as populações de Mulliken, porém foram tiradas informações dos diagramas de cargas parciais que foram importantes na interpretação indireta dos diagramas de correlação. Observou-se uma diminuição significativa de *E1* com o aumento de  $\theta_{HOH}$  para a ionização formadora do estado ionizado  $(1a_1)^2A_1$  da molécula H<sub>2</sub>O, diferentemente do que a teoria qualitativa dos orbitais moleculares afirma<sup>6</sup>.

Para a molécula Li<sub>2</sub>O verificou-se que a inclusão das grandezas  $E_{corr}$  e  $\Delta E_{corr}$  são importantes para a descrição dos diagramas construídos para os estados  $(2\sigma_g^+)^2 \Sigma_g^+ e$  $(1\sigma_u^+)^2 \Sigma_u^+$ , sendo que a interpretação das curvas obtidas para estes estados não puderam ser interpretadas apenas através de interações coulombicas e propriedades orbitais. A tentativa de utilizar os diagramas de carga de Bader na interpretação direta dos diagramas de correlação construídos para esta molécula não foi bem sucedido, porém verificou-se uma semelhança nas tendências dos diagramas de energia eletrônica total e dos diagramas de cargas parciais. Esta semelhança pode ser devida ao elevado caráter iônico dos estados estudados da molécula Li<sub>2</sub>O. Além disso, foram tiradas informações dos diagramas de cargas parciais que foram importantes na interpretação indireta dos diagramas de correlação. Observou-se que a propriedade  $S\Delta E^+_{i\theta_{BAB}}$  foi capaz de fazer a estimativa dos ângulos de ligação de equilíbrio das moléculas estudadas.

A interpretação dos diagramas de correlação ainda precisa ser estudada de maneira mais profunda. Um modelo de cargas eletrônicas de ligação está sendo desenvolvido para este fim.

## 7.5. Referências

- Gaussian03, Revision B.05; Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr, J.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Petersson, G.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao.; Nakai, H.; Klene, M.; I read, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev.; Austin. the J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A. C.; Strain, M.C.; Farkas.; Malick, D.K.; Rabuck, A. C.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul. the G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.; Peng, C.Y.; Nanayakkara.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; and Pople, J.; Gaussian, Incorporation, Wallingford CT, 2003.
- DALTON2.0, Release 2.0 rev. 0, Mar. 2005; Angeli, C.; Bak, K. L.; Bakken, V.; Christiansen, O.; Cimiraglia, R.; Coriani, S.; Dahle, P.; Dalskov, E. K.; Enevoldsen, T.; Fernandez, B.; Haettig, C.; Hald, K.; Halkier, A.; Heiberg, H.; Helgaker, T.; Hettema, H.; Jensen, H. J. A.; Jonsson, D.; Joergensen, P.; Kirpekar, S.; Klopper, W.; Kobayashi, R.; Koch, H.; Ligabue, A.; Lutnaes, O. B.; Mikkelsen, K. V.; Norman, P.; Olsen, J.; Packer, M. J.; Pedersen, T. B.; Rinkevicius, Z.; Rudberg, E.; Ruden, T. A.; Ruud, K.; Salek, P.; de Meras, A. S.; Saue, T.; Sauer, S. P. A.; Schimmelpfennig, B.; Sylvester-Hvid, K. O.; Taylor, P. R.; Vahtras, O.; Wilson, D. J.; Agren, H..
- 3. Bader, R. F. W., Atoms in Molecules A Quantum Theory, Clarendon Press, 1994.
- 4. Tang, W.; Sanville, E.,; Henkelman, G, J. Phys. Condens. Matter, 2009, 21, 084204.

- 5. Hoy, A. R.; Bunker; P. R., *J. Mol. Struct.*, 1979, **74**, 1.
- 6. Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D., Chem. Rev., 1974, 74, 127.
- 7. Bellert, D.; Breckenridge, W.H., J. Chem. Phys., 2001, 114, 2871.

## 8. Energias de Dupla Ionização

## 8.1. Objetivo

Avaliar a qualidade da descrição de energias de dupla ionização externas feita através do uso do método OVGF, comparativamente a resultados obtidos com o método DFT para sistemas atômicos e moleculares.

#### 8.2. Metodologia

Foram feitos cálculos com o método OVGF para a 1ª e para a 2ª ionização de várias moléculas e dos elementos do grupo principal do 2º ao 4º período da tabela periódica, exceto Li e K, já que para o Li o método OVGF apresentou problemas para o cálculo da 2ª ionização e para o K por problemas com uma das bases utilizadas no estudo. Estes cálculos foram feitos com duas bases distintas, uma de Dunning, aug-cc-pVTZ (esta base não foi encontrada para o elemento K), e a outra de Pople, 6-311G(2df,2pd), para efeito comparativo. Os cálculos OVGF foram feitos utilizando-se o programa Gaussian03 (Ref. 1).

Os resultados obtidos com o método OVGF foram comparados com os melhores resultados obtidos através do método DFT aliado ao uso da técnica Média Estatística de Potenciais Orbitais (Statistical Averaging of Orbital Potentials - SAOP)<sup>2</sup> e da obtenção das energias de dupla ionização através da Eq.2.5, desenvolvido e aplicado por D. P. Chong, em que foram utilizadas bases et-pVQZ (base even-tempered polarizada quadruple-zeta), e dados experimentais.

Nesse estudo foram utilizadas geometrias de equilíbrio obtidas experimentalmente para reproduzir ao máximo as condições utilizadas no estudo de referência.

## 8.3. Resultado e Discussão

A escolha de se usar o método OVGF no estudo das energias de dupla ionização foi feita devido à precisão que o uso deste método vem apresentando na descrição de energias de

ionização simples de valência externas<sup>3-9</sup> e porque não há trabalhos na literatura que utilize o método OVGF na descrição de energias de dupla ionização.

Os resultados serão classificados em grupos para facilitar a análise. Os grupos serão: Elementos do 2º período, Elementos do 3º período, Elementos do 4º período, Moléculas com ligações triplas, Moléculas com ligações duplas, Moléculas com halogênios, e Outras moléculas.

#### 8.3.1. Tratamento Estatístico

A exatidão das energias de dupla ionização  $(EID_i)$  foi avaliada através do desvio  $(\Delta_{Di})$  observado em relação aos valores experimentais<sup>10-14</sup>  $(EID_{exp_i})$ , dado pela Eq.8.1. A precisão dos métodos utilizados foi avaliada através dos desvios RMS ( $\sigma$ ) obtidos para cada grupo de sistemas estudados e para o conjunto de todos os sistemas estudados, dado pela Eq.8.2.

$$\Delta_{Di} = EID_i - EID_{exp_i} \tag{8.1}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (EID_i - EID_{exp_i})^2}{N-1}}$$
(8.2)

sendo N o número de medidas utilizadas na obtenção de  $\sigma$ .

#### 8.3.2. Energias de Dupla Ionização de Átomos

Os valores para as energias de dupla ionização experimentais<sup>10</sup>, obtidos com o método OVGF ( $EID_{oVGFi}$ ) e teóricos da literatura obtidos com o método DFT, aliado à técnica SAOP, ( $EID_{RPBEi}$  e  $EID_{KCISmodi}$ ) dos sistemas atômicos estudados são apresentados na Tabela A.2 do apêndice A.

Nas Figs.8.1 a 8.3 são apresentados os gráficos comparativos dos desvios obtidos para as energias de dupla ionização calculadas com o método OVGF ( $\Delta_{Di_{OVGF}}$ ) com as funções de base de Dunning e de Pople e os desvios  $\Delta_{Di_{RPBE}}$  e  $\Delta_{Di_{KCISmod}}$ , obtidos por Chong através do uso dos funcionais não-híbridos Perdew-Burke-Ernzerhof modificado por Hammer e

colaberadores (RPBE)<sup>15</sup> e Krieger-Chen-Iafrate-Sarvin modificado por Krieger e colaboradores (KCISmod – não publicado), respectivamente, em relação aos valores experimentais para os grupos Elementos do 2º período, Elementos do 3º período e Elementos do 4º período, respectivamente.



Figura 8.1: Gráfico dos desvios ∠<sub>Di</sub> obtidos para as duplas ionizações dos elementos do 2º período da tabela periódica através de cálculos OVGF/aug-cc-pVTZ, OVGF/6-311G(2df,2pd) e de dados obtidos da literatura calculados com RPBE/et-pVQZ e KCISmod/et-pVQZ.



**Figura 8.2:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{Di}$  obtidos para as duplas ionizações dos elementos do 3º período da tabela periódica através de cálculos OVGF/aug-cc-pVTZ, OVGF/6-311G(2df,2pd) e de dados obtidos da literatura calculados com RPBE/et-pVQZ e KCISmod/et-pVQZ.



**Figura 8.3:** Gráfico dos desvios  $\Delta_{Di}$  obtidos para as duplas ionizações dos elementos do 4º período da tabela periódica através de cálculos OVGF/aug-cc-pVTZ OVGF/6-311G(2df,2pd)

e de dados obtidos da literatura calculados com RPBE/et-pVQZ e KCISmod/et-pVQZ.

Para auxiliar a análise dos resultados apresentados nas Figs.8.1 a 8.3, as Tabelas 8.1 a 8.8 trazem os elementos que apresentaram menores e maiores valores de  $\Delta_{Di}$ , em módulo, para cada período estudado e os valores de  $\Delta_{Di}$  entre parênteses para cada metodologia utilizada no estudo.

**Tabela 8.1:** Elementos que apresentaram menores valores de  $\Delta_{Di}$ , em módulo, em cada período estudado, com para a metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ e os respectivos valores do módulo de  $\Delta_{Di}$  em eV.

		N(0.080)	O(0.092)	Ne(0.036)
S	i(0,172)	P(0,069)	S(0,216)	- (-))
G	ie(0,009)		Se(0,075)	Kr(0,061)

**Tabela 8.2:** Elementos que apresentaram maiores valores de  $\Delta_{Di}$ , em módulo, em cada período estudado, com para a metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ e os respectivos valores do

módulo de  $\Delta_{Di}$  em eV.

		B(0,265)	C(0,581)	F(0,411)
Na(0,395)	Mg(0,316)			Cl(0,456)
	Ca(0,360)	Ga(0,500)		Br(0,477)

**Tabela 8.3:** Elementos que apresentaram menores valores de  $\Delta_{Di}$ , em módulo, em cada período estudado, com para a metodologia OVGF/6-311G(2df,2pd) e os respectivos valores

do módulo de  $\Delta_{Di}$  em eV.

	Be(0,150)	C(0,072)	N(0,018)		
Na(0,257)		Si(0,215)	P(0,155)		
			As(0,091)	Se(0,257)	Kr(0,328)

**Tabela 8.4:** Elementos que apresentaram maiores valores de  $\Delta_{Di}$ , em módulo, em cada período estudado, com para a metodologia OVGF/6-311G(2df,2pd) e os respectivos valores

do módulo de  $\Delta_{Di}$  em eV.

	B(0,267)		F(0,646)	Ne(0,385)
Mg(0,335)			CI(0,561)	Ar(0,396)
	Ga(0,683)	Ge(0,466)	Br(0,760)	

**Tabela 8.5:** Elementos que apresentaram menores valores de  $\Delta_{Di}$ , em módulo, em cada período estudado, com para o funcional RPBE associado à base et-pVQZ e os respectivos valores do módulo de  $\Delta_{Di}$  em eV.

Be(0.005)	B(0.311)				F(0.223)	
DC(0,000)	<b>D</b> (0,011)	O(0,000)		0(0.044)	1 (0,220)	
Mg(0,022)		SI(0,033)		S(0,04T)		
Ca(0,009)			As(0,108)			Kr(0,085)

**Tabela 8.6:** Elementos que apresentaram maiores valores de  $\Delta_{Di}$ , em módulo, em cada período estudado, com para o funcional RPBE associado à base et-pVQZ e os respectivos valores do módulo de  $\Delta_{Di}$  em eV.

		C(0,590)	N(0,810)		Ne(0,633)
Na(0,380)	Al(0,219)		P(0,228)		
	Ga(0,505)	Ge(0,302)		Br(0,409)	

**Tabela 8.7:** Elementos que apresentaram menores valores de  $\Delta_{Di}$ , em módulo, em cada período estudado, com para o funcional KCISmod associado à base et-pVQZ e os respectivos valores do módulo de  $\Delta_{Di}$  em eV.

	Be(0,110)	C(0,073)	Ne(0,097)
Na(0,010)		P(0,043)	Ar(0,004)
	Ca(0,310)	As(0,121)	Kr(0,031)

**Tabela 8.8:** Elementos que apresentaram maiores valores de  $\Delta_{Di}$ , em módulo, em cada período estudado, com para o funcional KCISmod associado à base et-pVQZ e os respectivos valores do módulo de  $\Delta_{Di}$  em eV.

B(0,501)	N(0,247)	F(0,433)	
Mg(0,219) Al(0,405)		S(0,212)	
Ga(0,804)	Ge(0,529)	Br(0,540)	

As Figs.8.1 a 8.3 e as Tabelas 8.1 a 8.8 mostram poucas tendências generalizadas para as descrições das energias de dupla ionização obtidas com cada metodologia. Uma delas é que as energias de dupla ionização obtidas através da metodologia OVGF/6-311G(2df,2pd) apresentaram, em geral, valores de  $\Delta_{Di}$  mais negativos que os valores de  $\Delta_{Di}$  obtidos com a metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ, com exceção das duplas ionizações dos elementos Be, B e C (Fig.8.1). A outra tendência observada é que as metodologias OVGF/6-311G(2df,2pd), OVGF/aug-cc-pVTZ e KCISmod/et-pVQZ apresentaram um número maior de  $\Delta_{Di}$  negativos que positivos, sendo que, para cada metodologia observaram-se, respectivamente, 4, 2 e 3 valores de  $\Delta_{Di}$  positivos e 18, 20 e 19 valores de  $\Delta_{Di}$  negativos, indicando a existência de um erro sistemático na descrição feita por estas metodologias.

Com relação ao uso da metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ, verifica-se que as duplas ionizações de todos os elementos estudados do Grupo 16 e dois dos elementos estudados dos Grupos 14, 15 e 18 da tabela periódica estão entre os mais bem descritos pela metodologia (Tabela 8.1). Já os elementos estudados do Grupo 17 (halogênios) foram os que apresentaram, em geral, a pior descrição das suas duplas ionizações pela metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ (Tabela 8.2).

Com o uso da base 6-311G(2df,2pd) no lugar da base aug-cc-pVTZ, verificou-se um deslocamento dos desvios obtidos através dos cálculos OVGF (Tabelas 8.1 a 8.8). Com isto, as duplas ionizações dos elementos estudados do Grupos 16 e 18 deixaram de ser tão bem descritas como foram com o uso da metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ (Tabelas 8.1 e 8.3), porém os elementos estudados do Grupo 15 e dois dos elementos estudados do Grupo 14 se apresentaram dentre os elementos que tiveram suas duplas ionizações mais bem descritas pela metodologia OVGF/6-311G(2df,2pd) (Tabela 8.3). Os elementos estudados do Grupo 17 continuaram sendo os que apresentaram, em geral, a pior descrição das suas duplas ionizações pela metodologia OVGF/6-311G(2df,2pd) (Tabela 8.4).

Estes resultados mostram que o método OVGF tem uma tendência em representar melhor as duplas ionizações de elementos dos Grupos 14, 15, 16 e 18, porém com dependência da base utilizada, porém é deficiente na descrição dos elementos do Grupo 17.

Os cálculos DFT associado à técnica SAOP e à base et-pVQZ não apresentaram tendências tão claras para os funcionais RPBE e KCISmod. Um exemplo claro falta de tendência apresentada por esta metodologia é dado pelas energias de dupla ionização obtidas dos cálculos RPBE/et-pVQZ para os elementos Si (Grupo 14) e As (Grupo 15), que apresentaram valores de  $\Delta_{Di}$  menores que 0,11 eV (Tabela 8.5), e para os elementos C (Grupo 14) e As (Grupo 15), que apresentaram valores de  $\Delta_{Di}$  maiores que 0,5 eV (Tabela 8.6).

Contudo, verificou-se que para os cálculos RPBE/et-pVQZ as energias de dupla ionização dos elementos estudados do Grupo 2 foram as mais bem descritas (Tabela 8.5) e para os cálculos KCISmod/et-pVQZ as energias de dupla ionização dos elementos estudados do Grupo 18 estão entre as mais bem descritas (Tabela 8.7). Além disso, para os cálculos KCISmod/et-pVQZ as energias de dupla ionização dos elementos estudados do Grupo 13 estão entre as que apresentaram maiores valores de  $\Delta_{Di}$  (Tabela 8.8).

163

Os desvios RMS obtidos para as energias de dupla ionização dos elementos de cada um dos períodos estudados ( $\sigma_{2^{\circ}período}$ ,  $\sigma_{3^{\circ}período}$  e  $\sigma_{4^{\circ}período}$ ) e para todos os elementos estudados ( $\sigma_{elementos}$ ), para cada metodologia avaliada, são apresentados na Tabela 8.9.

Desvios	OVGF∕ aug-cc-pVTZ	OVGF/ 6-311G(2df,2pd)	RPBE/et-pVQZ	KClSmod∕ et-pVQZ
$\sigma_{2^{\circ}período}$	0,32	0,35	0,53	0,31
$\sigma_{3^{\circ}período}$	0,31	0,36	0,20	0,22
$\sigma_{4^{\circ}periodo}$	0,35	0,51	0,31	0,50
$\sigma_{elementos}$	0,31	0,39	0,34	0,34

**Tabela 8.9:** Desvios RMS ( $\sigma/eV$ ) observados para o estudo das duplas ionizações dos elementos do 2° ao 4° períodos da tabela periódica.

Os dados da Tabela 8.9 mostram que há um comportamento particular para cada metodologia na qualidade de descrição das energias de dupla ionização de cada período. A metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ mostrou regularidade na precisão da descrição das duplas ionizações nos períodos estudados. A metodologia OVGF/6-311G(2df,2pd) apresentou uma queda na qualidade da descrição das duplas ionizações para o 4° período, isto deveu-se ao fato de que o uso da base 6-311G(2df,2pd) fez com que os desvios apresentados por esta metodologia fossem mais negativos que os apresentados para a metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ. As metodologias RPBE/et-pVQZ e KCISmod/et-pVQZ apresentaram melhor desempenho da descrição das duplas ionizações do 3° período, porém apresentaram maiores falhas nas descrições das ionizações dos períodos 2 e 4, respectivamente.

Em geral, observa-se uma qualidade da descrição das energias de dupla ionização similar para as metodologias avaliadas.

# 8.3.3. Comparação com as Energias de Dupla Ionização dos Átomos do 2° Período Obtidas com o Método MCQD

Os valores para as energias de dupla ionização dos elementos do 2° período ( $EID_{Di}$ ) obtidos através das ionizações sucessivas estudadas no Capítulo 6 com método MCQD ( $EID_{Di}$ ) associado ao uso das funções de onda UHF dos átomos neutros no estado fundamental na descrição dos sistemas neutro e ionizados (UHF-MCQD/dz-p-STO) são apresentados na Tabela A.2 do apêndice A.

Na Fig.8.4 é apresentado o gráfico comparativo dos desvios  $\Delta_{Di_{OVGF}}$  obtidos com as funções de base de Dunning e de Pople, os desvios  $\Delta_{Di_{RPBE}}$  e  $\Delta_{Di_{KCISmod}}$  e os desvios  $\Delta_{Di_D}$  observados em relação aos valores experimentais, referentes às energias de dupla ionização calculadas com o método UHF-MCQD/dz-p-STO, para o grupo Elementos do 2º período.



Figura 8.4: Gráfico dos desvios ⊿<sub>Di</sub> obtidos para as duplas ionizações dos elementos do 2º período da tabela periódica através de cálculos OVGF/aug-cc-pVTZ, OVGF/6-311G(2df,2pd) e UHF-MCQD/dz-p-STO e de dados obtidos da literatura calculados com RPBE/et-pVQZ e KCISmod/et-pVQZ.

Os resultados obtidos com a metodologia UHF-MCQD/dz-p-STO apresentaram uma tendência similar à apresentada pela metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ para este período, apresentando as melhores descrições das energias de dupla ionização para os elementos O e Ne e uma das piores descrições para o elemento F.

O desvio RMS obtido para as energias de dupla ionização dos elementos do 2° período calculas através do método UHF-MCQD/dz-p-STO foi de 0,26 eV. Este desvio RMS é similar aos desvios RMS apresentados na Tabela 8.9 para as energias de dupla ionização dos elementos do 2º período. Isto mostra que, apesar do uso da função de onda do tipo UHF nos cálculos MCQD, as energias de ionização obtidas através desta metodologia podem ser

descritas com qualidade comparável à qualidade de métodos já descritos e utilizados em trabalhos encontrados na literatura.

#### 8.3.4. Energias de Dupla Ionização de Moléculas

Os valores para as energias de dupla ionização experimentais<sup>11-14</sup>, obtidos com o método OVGF e teóricos da literatura obtidos com o método DFT, aliado à técnica SAOP, ( $EID_{B97-2i}$ ) dos sistemas moleculares estudados são apresentados na Tabela A.3 do apêndice A.

Nas Figs.8.5 a 8.8 são apresentados os gráficos comparativos dos desvios obtidos para as energias de dupla ionização calculadas com o método OVGF ( $\Delta_{Di_{OVGF}}$ ) com as funções de base de Dunning e de Pople e o desvios  $\Delta_{Di_{B97-2}}$ , obtidos por Chong através do uso do funcional híbrido Becke 1997 modificado por Wilson<sup>16</sup> (B97-2), em relação aos valores experimentais para os grupos Moléculas com ligações triplas, Moléculas com ligações duplas, Moléculas com halogênios, e Outras moléculas, respectivamente. Estas figuras apresentam as fórmulas moleculares dos íons duplamente ionizados das moléculas estudadas seguidas da multiplicidade dos estados finais, entre parênteses, sendo que S representa um estado singleto, D representa um estado dubleto e T representa um estado tripleto. As fórmulas moleculares C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N e t-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> representam as moléculas benzeno, furano, pirrol, piridina e trans-1,3-butadieno, respectivamente.







**Figura 8.6:** Gráfico dos desvios ⊿<sub>Di</sub> obtidos para as duplas ionizações das moléculas estudadas que contêm duplas ligações através de cálculos OVGF/aug-cc-pVTZ, OVGF/6-311G(2df,2pd) e de dados obtidos da literatura calculados com B97-2/et-pVQZ.





#### Moleculas com halogenios



Figura 8.8: Gráfico dos desvios ∆<sub>Di</sub> obtidos para as duplas ionizações para outras moléculas estudadas através de cálculos OVGF/aug-cc-pVTZ, OVGF/6-311G(2df,2pd) e de dados obtidos da literatura calculados com B97-2/et-pVQZ.

Para o estudo das duplas ionizações das moléculas, pelas Figs.8.5 a 8.8, novamente verifica-se a tendência do método OVGF/6-311G(2df,2pd) apresentar desvios  $\Delta_{Di}$  mais negativos que os obtidos através do método OVGF/aug-cc-pVTZ, com exceção das moléculas CO, CF<sub>4</sub> e CCl<sub>4</sub>.

O erro sistemático, verificado no estudo das duplas ionizações dos sistemas atômicos para a metodologia OVGF/6-311G(2df,2pd), de apresentar valores negativos de  $\Delta_{Di}$  permanece no estudo das moléculas, sendo verificados 8 valores positivos e 18 valores negativos de  $\Delta_{Di}$  com esta metodologia. Entretanto este erro deixou de ser verificado para a metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ no estudo das duplas ionizações das moléculas, já que foram verificados 15 valores positivos e 11 valores negativos de  $\Delta_{Di}$  com esta metodologia.

Considera-se atualmente que energias de dupla ionização calculadas teoricamente que apresentam desvios de até 0,5 eV estão de acordo com os valores experimentais<sup>17,18</sup>, considerando-se a maior complexidade e incerteza experimental envolvidas no processo de ionização<sup>2</sup>.

Para a metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ verificou-se valores de  $\Delta_{Di}$  maiores que 0,5 eV para as duplas ionizações das moléculas CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, CF<sub>4</sub> e SF<sub>6</sub> (Figs.8.5 a 8.8).

A troca da base aug-cc-pVTZ pela base 6-311G(2df,2pd) para os cálculos de dupla ionização feitos com o método OVGF, apesar da tendência que os desvios obtidos com a metodologia OVGF/6-311G(2df,2pd) apresentaram de serem mais negativos, em geral, que os desvios obtidos com a metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ, não fez com que um número muito maior de desvios fossem maiores que 0,5 eV (Figs.8.5 a 8.8). As moléculas estudadas que tiveram desvios maiores que 0,5 eV para as energias de dupla ionização estudadas com a metodologia OVGF/6-311G(2df,2pd) foram CO, N<sub>2</sub>, NO, CS<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, sendo que as energias de dupla ionização das moléculas CO, N<sub>2</sub>, NO, CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub> e C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N também apresentaram desvios maiores que 0,5 eV com ouso da metodologia OVGF/aug-cc-pVTZ.

Observa-se que todas as moléculas para as quais foram obtidos desvios maiores que 0,5 eV com o uso dos método OVGF possuem sistemas de orbitais  $\pi$  ou possuem o elemento F na constituição. Isto indica que as espécies iniciais, intermediárias e finais que participam do processo de dupla ionização destes sistemas são altamente correlacionadas e a metodologia OVGF não é sempre capaz de descrever as componentes  $\Delta E_{corr}$  envolvidas nas duplas ionizações de forma eficiente.

Para a molécula  $C_5H_5N$  pode ter havido influência da desconsideração das energias internas da molécula neutra e dos íons envolvidos no processo de dupla ionização, pois os elétrons ionizados foram retidos dos orbitais  $\pi$  da piridina que possuem caráter ligante, porém este não deve ter sido o único fator para a contribuição da descrição pobre da dupla ionização desta molécula.

A metodologia B97-2/et-pVQZ forneceu valores de  $\Delta_{Di}$  maiores que 0,5 eV para as moléculas CO, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Figs.8.5 a 8.8). Portanto, esta metodologia demonstrou descrever de forma mais pobre as duplas ionizações das moléculas que continham tripla ligação e que possuem orbitais pi preenchidos, de forma similar ao verificado no estudo feito com o método OVGF.

Os desvios RMS obtidos para as energias de dupla ionização das moléculas constituintes dos grupos Moléculas com ligações triplas, Moléculas com ligações duplas, Moléculas com halogênios e das moléculas que continha halogênios X com X=Cl, Br ( $\sigma_{triplas}$ ,  $\sigma_{duplas}$ ,

171

 $\sigma_{halog\hat{e}nios}$  e  $\sigma_{Cl,Br}$ , respectivamente) e para todas as moléculas estudadas ( $\sigma_{mol\hat{e}culas}$ ), para cada metodologia avaliada, são apresentados na Tabela 8.10.

Desvios	OVGF/ aug-cc-pVTZ	OVGF/ 6-311G(2df,2pd)	B97-2/et-pVQZ
$\sigma_{triplas}$	1,3	1,2	1,8
$\sigma_{duplas}$	0,5	0,5	0,5
$\sigma_{halog\hat{e}nios}$	0,9	1,0	0,1
$\sigma_{cl.Br}$	0,1	0,3	0,2
$\sigma_{mol\acuteeculas}$	0,7	0,7	0,7

**Tabela 8.10:** Desvios RMS ( $\sigma/eV$ ) observados para o estudo das duplas ionizações das moléculas estudadas.

Os dados da Tabela 8.10 mostram os métodos estudados descreveram as duplas ionizações das moléculas com triplas ligações de maneira mais pobre que as demais, sendo que a metodologia B97-2/et-pVQZ foi a que apresentou o pior desempenho e o método OVGF apresentou desvios RMS semelhantes com as duas bases utilizadas no estudo.

As duplas ionizações das moléculas com dupla ligação apresentam desvios RMS similares e dentro do limite considerado com ideal, 0,5 eV, (Tabela 8.10).

Para as moléculas que continham halogênios, verifica-se que a metodologia B97-2/etpVQZ descreveu muito bem as duplas ionizações, porém o método OVGF, com as duas bases utilizadas, forneceu desvios RMS elevados. Os elevados desvios RMS obtidos com o método OVGF para as duplas ionizações das moléculas halogenadas se deram devido aos valores de  $\sigma$  maiores que 1 ou 2 eV observados para o estudo das moléculas CF<sub>4</sub> e SF<sub>6</sub>. Desconsiderando-se os desvios ruins obtidos para estas duas moléculas, verifica-se que o método OVGF foi capaz de descrever bem as duplas das demais moléculas halogenadas, apresentado desvios RMS de 0,1 eV com o uso da base aug-cc-pVTZ e 0,3 eV com o uso da base 6-311G(2df,2pd) (Tabela 8.10).

No geral, observa-se que as três metodologias descreveram as energias de dupla ionização das moléculas estudadas de maneira similar, porém com desvios RMS que excedem o valor que é aceito como estando de acordo com os valores experimentais (0,5 eV).

172

#### 8.4. Conclusões

Verificou-se que o método OVGF, tanto no estudo das duplas ionizações de átomos, quanto de moléculas, apresentou uma precisão similar aos resultados obtidos com os funcionais, aliados à técnica SAOP, mesmo utilizando bases mais simples (triple-zeta) que a base utilizada no trabalho de Chong (quadruple-zeta).

Uma das vantagens de se trabalhar com o método OVGF é o fato de que com apenas dois cálculos é possível obter a energia de ionização para um sistema, sem ter que avaliar uma grande quantidade de variações da metodologia, como foi necessário no estudo feito por Chong<sup>2</sup> com o método DFT em que vários funcionais foram testados para obter o que fornecia melhor resultado. Além disso, o tempo computacional gasto com o método OVGF nestes cálculos foi da ordem de minutos, em computadores Core 2 Quad de 2,4GHz, assim como para os cálculos realizados por Chong<sup>2</sup>, em computadores Pentium 4 de 3,2GHz.

No entanto, de modo geral, ainda são necessárias melhorias em ambas as metodologias. Em especial, são necessárias melhorias no método OVGF para a descrição de duplas ionizações de halogênios, moléculas com sistemas de orbitais  $\pi$  e halogenadas, e na metodologia DFT para a descrição de duplas ionizações de moléculas com triplas ligações.

Verificou-se também que o uso do método MCQD associado às funções de onde do tipo UHF na descrição de duplas ionizações dos elementos do 2º período da tabela periódica fornece resultados com precisão similar à dos métodos OVGF e DFT.

#### 8.5. Referências

 Gaussian03, Revision B.05; Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr, J.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Petersson, G.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao.; Nakai, H.; Klene, M.; I read, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev.; Austin. the J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A. C.; Strain, M.C.; Farkas.; Malick, D.K.; Rabuck, A. C.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul. the G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.; Peng, C.Y.; Nanayakkara.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; and Pople, J.; Gaussian, Incorporation, Wallingford CT, 2003.

- 2. Chong, D. P., J. Chem. Phys., 2008, 128, 084112.
- 3. Leszczynski, J.; Schukla, M., *Practical Aspects of Computational Chemistry- Methods, Concepts and Applications*, New York, 2009.
- 4. Ortiz, J. V., J Chem. Phys., 1988, 89, 6348.
- 5. Ortiz, J. V., *J Chem. Phys.*, 1988, **89**, 6353.
- Ohno, M.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Von Niessen, W., J Chem. Phys., 1997, 106(8), 3258.
- 7. Dolgounitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V., *J Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 14630.
- 8. Ortiz, J. V., Int.J.Quantum Chem., 1997, 63, 291.
- Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Nichols, J. A.; Heryadi, D.; Yeager, D. L.; Golab, J. T., Int.J.Quantum Chem., 1996, 60, 29.
- 10.Lide, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85<sup>a</sup> edição, Boca Raton, 2004-2005.
- 11. Molloy, R. D., Danielsson, A., Karlsson, L., and J. H. D. Eland, *Chem. Phys.*, 2007, **335**, 49.
- 12. Eland, J. H. D., Chem. Phys., 2003, 294, 171.
- 13. McConkey, A. G., Dawber, G., Avaldi, L., MacDonald, M. A., King, G. C., Hall, R. I., *J. Phys. B*, 1994, **27**, 271.
- 14. Severs, J. C., Harris, F. M., Andrews, S. R.; Parry, D. E., *Chem. Phys.*, 1993, **175**, 467.
- 15. Hammer, B.; Hansen, L.B.; Norskov, J.K., Phys. Rev. B, 1999, 59, 6413.
- 16. Wilson, P. J.; Bradley, T. J.; Tozer, D. J., J. Chem. Phys., 2001, 115, 9233.
- 17. Noguchi, Y.; Kudo, Y.; Ishii, S..; Ohno, K., J. Chem. Phys., 2005, 123, 144112.
- Noguchi, Y.; Ishii, S.; Ohno, K., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2007, **156–158**, 155.

# 9. Conclusões Gerais

Os métodos MCQD e OVGF mostraram-se eficientes na descrição das energias de ionização simples, apresentando, na maioria das vezes, desvios em relação às energias de ionização verticais simples experimentais dentro do limite aceitável, menores que 0,5 eV. O uso das funções de onda relaxadas, associadas aos métodos MCQ, foi essencial para a descrição das energias de ionização de caroço dentro do limite de precisão aceitável.

É possível corrigir a deficiência que o teorema de Koopamans apresenta na descrição de energias de ionização sucessivas com o uso do método MCQV associado a funções de onda do estado fundamental de sistemas neutros. Além disso, a equação obtida para as energias de ionização sucessivas com esta metodologia é tão simples quanto a equação do teorema de Koopmans.

Foi possível resgatar a idéia original de Mulliken através da construção de diagramas de correlação do tipo  $-EI X \theta_{BAB}$  teóricos e quantitativos, com as energias de ionização sendo calculadas formalmente, através da Eq. 2.5, a partir de energias eletrônicas totais obtidas de cálculos MCQ. As grandezas  $E_{relax}$ ,  $E_{corr}$  e  $\Delta E_{corr}$  não demonstraram ser importantes para a definição do comportamento qualitativo dos diagramas construídos.

É possível, através da análise das distribuições discretas de carga geradas pelos métodos MCQ, obter cargas parciais para os átomos constituintes de uma molécula, algo inédito para estes métodos.

Verificou-se que o método OVGF, tanto no estudo das duplas ionizações de átomos, quanto de moléculas, apresentou uma precisão similar aos resultados obtidos com os funcionais, aliados à técnica SAOP, mesmo utilizando bases mais simples (triple-zeta) que a base utilizada no trabalho de Chong (quadruple-zeta). Com ambas metodologias, grande parte dos desvios para as energias de dupla ionizações, relativos aos valores experimentais, se encontram dentro dos valores aceitáveis, tanto para átomos (0,1 eV), quanto para moléculas (0,5 eV).

175

# 10. Perspectivas

1) Os resultados obtidos para as energias de ionização verticais simples com os métodos MCQ podem ser melhorados através do uso de funções de correlação eletrônica explícita  $(\psi_{corr})$  na construção da função de onda ou através do uso de funções de onda multiconfiguracionais, porém este última alternativa deve elevar muito o tempo dos cálculos de energia eletrônica total. Problemas relacionados à ortogonalidade do sistema também devem ser estudadas.

2) É possível realizar-se o cálculo analítico das energias de ionização sucessivas através da Eq. 6.4, devendo-se obter um resultado similar ao obtido através do método MCQV.

 Deve-se buscar alguma propriedade molecular que permita a interpretação direta dos diagramas de correlação construídos através dos métodos MCQ, provavelmente relacionada com a densidade eletrônica nas ligações.

4) A possibilidade de obtenção de cargas parciais de Bader com os métodos MCQ pode viabilizar o estudo de propriedades moleculares através da análise das distribuições discretas de carga construídas.

5) Energias de dupla ionização de valência podem ser obtidas através dos métodos MCQ, para átomos e moléculas diversas, para que se possa avaliar quantitativamente a capacidade do método na descrição desta propriedade.

6) O método OVGF foi aplicado no cálculo das duplas ionizações mais externas. Seria desejável avaliar a aplicabilidade do método para duplas ionizações constituídas por ionizações externas.

177

# A. Tabelas – Energias de Ionização Sucessivas e Energias de Dupla Ionização

# A.1. Tabelas

**Tabela A.1.** Valores de  $EIS_{exp_i}$ ,  $EIS_{V_i}$ ,  $EIS_{D_i}$  e  $EIS_{K_i}$ , em eV, para os elementos do 2º período.

Espécie	EIS <sub>exn</sub> <sup>1</sup>	$EIS_{V_{i}}$	EISD	$EIS_{K_i}$
Formada	onpi	• 1		··· (
Li <sup>+ 1</sup> S	5,39172	5,347	5,349	5,343
$Li^{+2}  {}^{2}S$	75,64018	75,948	75,608	67,176
Li <sup>+3</sup>	122,87661	120,956	122,502	67,662
$Be^{+2}S$	9,3227	8,418	9,112	8,417
$Be^{+2}$ <sup>1</sup> S	18,21116	17,743	18,250	8,417
$Be^{+3} {}^2S$	153,89661	154,297	153,867	128,774
$Be^{+4}$	217,71865	216,081	217,717	128,774
B <sup>+ 1</sup> S	8,29803	8,664	8,456	8,671
$B^{+2} {}^{2}S$	25,15484	23,922	24,628	12,130
B <sup>+3</sup> <sup>1</sup> S	37,93064	36,690	38,006	14,823
$B^{+4} {}^{2}S$	259,37521	259,818	259,371	209,117
$B^{+5}$	340,22580	338,443	340,121	209,529
$C^{+2}P$	11,26030	11,939	11,398	11,929
C <sup>+2</sup> <sup>1</sup> S	24,38332	25,365	24,551	11,930
C <sup>+3</sup> <sup>2</sup> S	47,8878	45,571	47,152	15,854
C <sup>+4</sup> <sup>1</sup> S	64,4939	62,265	64,648	22,537
$C^{+5}{}^{2}S$	392,087	392,585	391,983	307,450
C <sup>+6</sup>	489,99334	487,940	489,805	308,678
N <sup>+ 3</sup> P	14,53414	15,412	14,654	15,500
$N^{+2} {}^{2}P$	29,6013	31,899	29,704	15,500
N <sup>+3 1</sup> S	47,44924	48,306	47,678	15,501
N <sup>+4</sup> <sup>2</sup> S	77,4735	73,232	76,585	19,712
N <sup>+5</sup> <sup>1</sup> S	97,8902	94,184	98,074	31,604
N <sup>+6</sup> <sup>2</sup> S	552,0718	552,659	551,942	423,914
$N^{+7}$	667,016	664,596	666,584	426,361
0+ 4S	13,61806	14,398	13,566	14,345
0 <sup>+2</sup> <sup>3</sup> P	35,11730	38,290	35,175	16,424
0 <sup>+3</sup> <sup>2</sup> P	54,9355	57,701	55,162	18,988
0 <sup>+4</sup> <sup>1</sup> S	77,41353	76,594	77,809	18,990
$O^{+5}{}^{2}S$	113,8990	108,383	112,673	29,305
0 <sup>+6</sup> <sup>1</sup> S	138,1197	131,977	138,477	38,314
$O^{+7} {}^{2}S$	739,29	739,816	739,185	561,214
O <sup>+8</sup>	871,4101	868,573	870,436	563,266
$F^{+3}P$	17,42282	18,429	17,501	18,452

Espécie Formada	$EIS_{exp_i}^{1}$	$EIS_{V_i}$	$EIS_{D_i}$	$EIS_{K_i}$
$F^{+2} {}^{4}S$	34,97082	39,721	34,571	18,452
$F^{+3}{}^{3}P$	62,7084	67,338	62,851	19,657
$F^{+4} ^{2}P$	87,1398	88,721	87,544	19,657
F <sup>+5</sup> <sup>1</sup> S	114,2428	111,004	114,745	22,535
F <sup>+6</sup> <sup>2</sup> S	157,1651	149,923	155,789	40,145
$F^{+7} {}^{1}S$	185,186	175,941	185,563	45,226
F <sup>+8</sup> <sup>2</sup> S	953,942	954,094	953,615	717,037
$F^{+9}$	1103,1176	1099,783	1101,552	718,279
Ne <sup>+ 2</sup> P	21,5646	22,822	21,787	22,900
Ne <sup>+2 3</sup> P	40,96328	47,016	40,712	22,900
Ne <sup>+3 4</sup> S	63,45	71,159	63,011	22,900
Ne <sup>+4 3</sup> P	97,12	102,196	97,388	22,900
Ne <sup>+5 2</sup> P	126,21	126,171	126,830	22,900
Ne <sup>+6</sup> <sup>1</sup> S	157,94	150,498	158,578	22,900
Ne <sup>+7 2</sup> S	207,2759	198,044	205,497	52,312
Ne <sup>+8</sup> <sup>1</sup> S	239,0989	225,852	239,613	52,312
Ne <sup>+9</sup> <sup>2</sup> S	1195,8286	1195,633	1195,322	891,444
<i>Ne</i> <sup>+10</sup>	1362,1992	1358,173	1359,775	891,444

Espécie	$EID_{expi}^{1*}$	<b>EID</b> <sub>OVGFi</sub>		<b>EID</b> <sub>RPBEi</sub>	<b>EID</b> <sub>KCISmodi</sub>	EID <sub>Di</sub>
Formada		aug-cc-	6-311G			
$D_{a} + 2.1C$	27 5220	<u> </u>	(201,2pu)	07 5000	27 4240	07 262
$Be^{+2} - 5$	27,5339	27,370	27,304	27,5200	27,4240	27,303
$B^{+2}$ 2S	33,4529	33,188	33,720	33,1415	32,9522	33,083
$C^{+2}  {}^{1}S$	35,6436	36,225	35,716	36,2332	35,5705	35,949
$N^{+2} {}^{2}P$	44,1372	44,217	44,155	44,9474	44,3837	44,358
$O^{+2} {}^{3}P$	48,7354	48,643	48,491	49,1207	48,5277	48,740
$F^{+2} {}^{4}S$	52,3936	51,983	51,748	52,6162	51,9608	52,071
Ne <sup>+2 3</sup> P	62,5279	62,492	62,143	63,1609	62,6247	62,500
Na <sup>+2</sup> <sup>2</sup> P	52,4255	52,820	52,168	52,8053	52,4160	
$Mg^{+2}  {}^{1}S$	22,6815	22,366	22,347	22,7038	22,4628	
$A\tilde{l}^{+2}  {}^{2}S$	24,8143	24,557	24,543	24,5949	24,4090	
Si <sup>+2</sup> <sup>1</sup> S	24,4975	24,326	24,283	24,5308	24,3107	
$P^{+2}{}^{2}P$	30,2561	30,187	30,101	30,4840	30,2127	
$S^{+2}{}^{3}P$	33,6979	33,482	33,386	33,6574	33,4856	
$Cl^{+2}$ ${}^{4}S$	36,7816	36,326	36,221	36,7053	36,6025	
$Ar^{+2} {}^{3}P$	43,3893	43,101	42,993	43,5455	43,3935	
Ca <sup>+2</sup> <sup>1</sup> S	17,9849	17,625	17,603	17,9763	17,6754	
Ga <sup>+2</sup> <sup>2</sup> S	26,5144	26,014	25,831	26,0096	25,7100	
Ge <sup>+2</sup> <sup>1</sup> S	23,8340	23,825	23,368	23,5325	23,3055	
$As^{+2} {}^{2}P$	28,3778	28,690	28,287	28,4858	28,2571	
Se <sup>+2 3</sup> P	30,9424	31,017	30,685	30,7598	30,5669	
Br <sup>+2</sup> <sup>4</sup> S	33,4048	32,928	32,645	32,9958	32,8647	
$Kr^{+2} {}^{3}P$	38,3595	38,298	38,032	38,4449	38,3290	

**Tabela A.2** Valores de  $EID_{expi}$ ,  $EID_{OVGFi}$ ,  $EID_{RPBEi}$ ,  $EID_{KCISmodi}$  e  $EID_{Di}$ , em eV, para os

elementos do 2º ao 4º períodos.

\*Obtidas através da soma da 1ª e da 2ª ionizações do elemento

estudadas.								
Espécie	EID <sub>expi</sub>	EID <sub>01</sub>	$EID_{B97-2i}$					
Formada (Multiplicidade)		aug-cc-pVTZ	6-311G (2df,2pd)					
$CO^{+2}(S)$	41,5 <sup>2</sup>	40,529	40,555	42,13				
$O_2^{+2}(S)$	37,1 <sup>3</sup>	37,771	37,059	38,72				
$NO^{+2}(D)$	38,7 <sup>3</sup>	39,995	39,910	38,71				
$HCl^{+2}(T)$	35,80 <sup>4</sup>	35,668	35,545	35,99				
$HBr^{+2}(T)$	$32,75^3$	32,656	32,391	32,83				
$Br_{2}^{+2}(T)$	28,4 <sup>2</sup>	28,406	28,198	28,32				
$Cl_{2}^{+2}(T)$	31,30 <sup>4</sup>	31,084	31,017	31,14				
$N_2^{+2}(S)$	43,0 <sup>2</sup>	44,901	44,847	45,04				
$OCS^{+2}(T)$	30,5 <sup>2</sup>	30,308	30,130	30,74				
$N_2 O^{+2} (T)$	35,8 <sup>2</sup>	35,459	35,316	35,82				
$H_2 O^{+2} (T)$	40,0 <sup>5</sup>	40,458	40,015	40,57				
$H_2 S^{+2}(S)$	31,82 <sup>3</sup>	31,848	31,783	31,94				
$SO_{2}^{+2}(T)$	34,3 <sup>2</sup>	34,267	33,996	34,26				
$CS_{2}^{+2}(T)$	27,01 <sup>3</sup>	26,653	26,506	27,08				
$CO_{2}^{+2}(T)$	37,60 <sup>3</sup>	37,405	37,240	37,65				
$C_2 H_2^{+2} (T)$	32,2 <sup>2</sup>	32,209	32,101	30,00				
$C_2 N_2^{+2} (T)$	35,2 <sup>2</sup>	34,818	34,746	34,54				
$CH_{2}Br_{2}^{+2}(T)$	27,0 <sup>2</sup>	27,006	26,618	27,11				
$CF_4^{+2}(T)$	40 <sup>2</sup>	41,341	42,007	40,06				
$CCl_{\star}^{+2}(T)$	28,5 <sup>2</sup>	28,372	28,592	28,25				
$SF_{6}^{+2}(T)$	37,5 <sup>2</sup>	39,077	38,897	37,45				
$C_6 H_6^{+2}(T)$	25 <sup>2</sup>	24,558	24,435	24,51				
$C_4 H_4 O^{+2}(S)$	25,5 <sup>2</sup>	25,538	25,396	25,70				
$C_4 H_5 N^{+2} (T)$	24 <sup>2</sup>	24,041	23,856	23,94				
$C_5 H_5 N^{+2} (T)$	25,5 <sup>2</sup>	26,285	26,151	25,49				
$t - C_4 H_6^{+2}(S)$	25,0 <sup>2</sup>	25,105	24,980	25,05				

**Tabela A.3** Valores de  $EID_{expi}$ ,  $EID_{OVGFi}$ ,  $EID_{B97-2i}$  e  $EID_{Di}$ , em eV, das moléculas

## A.2. Referências

- 1. Lide, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85<sup>a</sup> edição, Boca Raton, 2004-2005.
- Molloy, R. D., Danielsson, A., Karlsson, L., and J. H. D. Eland, *Chem. Phys.*, 2007, 335, 49.
- 3. Eland, J. H. D., Chem. Phys., 2003, 294, 171.

- 4. McConkey, A. G., Dawber, G., Avaldi, L., MacDonald, M. A., King, G. C., Hall, R. I., *J. Phys. B*, 1994, **27**, 271.
- 5. Severs, J. C., Harris, F. M., Andrews, S. R.; Parry, D. E., *Chem. Phys.*, 1993, **175**, 467.