



**UNICAMP**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

LÍVIA STREIT

ESTUDO DE ENERGIAS DE DUPLA IONIZAÇÃO E DE LIGAÇÃO  
DE ELÉTRON POR MONTE CARLO QUÂNTICO E MÉTODOS  
PÓS-HARTREE-FOCK

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM  
CIÊNCIAS.

ORIENTADOR: PROF. DR. ROGÉRIO CUSTODIO

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR LÍVIA  
STREIT E ORIENTADA PELO PROF. DR. ROGÉRIO CUSTODIO.

---

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2012.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| St83e | <p>Streit, Livia (1986-).</p> <p>Estudo de energias de dupla ionização e de ligação de elétron por Monte Carlo Quântico e métodos pós-hartree-fock / Livia Streit. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.</p> <p>Orientador: Rogério Custodio.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Monte Carlo Quântico. 2. Energias de dupla ionização. 3. MRCI. 4. Método G3. 5. Dyson, orbitais de. I. Custodio, Rogério. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p> |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Double ionization energies and electron binding energies: a study by Quantum Monte Carlo and post-hartree-fock methods

**Palavras-chave em inglês:**

Quantum Monte Carlo  
Double ionization energies  
MRCI  
G3 method  
Dyson orbitals

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Doutora em Ciências

**Banca examinadora:**

Rogério Custodio [Orientador]  
Kaline Rabelo Coutinho  
Ricardo Luiz Longo  
Nelson Henrique Morgon  
Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi

**Data de defesa:** 15/06/2012

**Programa de pós-graduação:** Química



*“Ela precisa de alma, a bruxinha.  
E alma, é tudo o que há pouco alinharei:  
Alma é memória  
uma inscrição na pedra  
uns olhos grandes, uns bigodes no retrato,  
e o tempo nas feridas da moldura.”*  
*Apparicio Silva Rillo*



# Agradecimentos

- Agradeço sinceramente ao professor Rogério Custodio, por todos os ensinamentos, sempre acompanhados de muita dedicação e paciência, e especialmente pelas oportunidades oferecidas.
- Agradeço o professor J. Vince Ortiz, pela acolhida em seu grupo de pesquisa e também por tudo que me foi ensinado.
- Ao professor Vyacheslav Zakjevskii pela paciência e orientação fundamentais para o entendimento da lógica de programação no Gaussian;
- à professora Olga Dolgounitcheva, pela dedicação tanto profissional como pessoal.
- Agradeço também aos colegas de grupo e de corredor, pela amizade e acolhida;
- aos membros da comissão avaliadora, professores Nelson H. Morgon, Adalberto B. M. S. Bassi, Ricardo L. Longo e Kaline R. Coutinho;
- ao corpo docente do IQ, em especial aos professores Pedro A. M. Vazquez, Yoshiyuki Hase e Roy E. Bruns;
- aos funcionários do IQ, em especial aos funcionários da CPG;
- à comunidade mundial de software livre;
- à FAPESP pela bolsa de estudos, processo 2009/50785-9;
- aos meus amigos queridos Cris e Luti;
- a minha família.



# Curriculum Vitae

Plataforma Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9855115711326150>

## Formação Acadêmica

Doutorado em Química, UNICAMP (ago/2009 – jun/2012)

Mestrado em Química, UNICAMP (ago/2007 – jul/2009)

Bacharelado em Química, UFRGS (mar/2004 – ago/2007)

## Experiência em Pesquisa

**Iniciação Científica** (jan/2005 – jul/2006)

Prof. Dr. Paolo Roberto Livotto, IQ – UFRGS.

Estudo Teórico-Computacional da Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado em Moléculas do Tipo 2-(2-hidroxifenil)benzazóis. (Pibic/CNPq)

**Iniciação Científica** (jan/2007 – jul/2007)

Prof. Dr. Hubert Karl Stassen, IQ – UFRGS.

Físico-Química Teórica de Perfluorocarbonos visando Aplicações Médicas. (FAPERGS)

**Mestrado em Química** (ago/2007 – jul/2009)

Prof. Dr. Rogério Custodio, IQ – UNICAMP.

Aplicação do Método Monte Carlo Quântico de Difusão no Cálculo de Energias de Ionização de Camadas Interna e Valência em Moléculas Simples. (CAPES)

**Doutorado em Ciências** (ago/2009 – jun/2012)

Prof. Dr. Rogério Custodio, IQ – UNICAMP.

Estudo de Energias de Dupla Ionização e Energias de Ligação de Elétron por Monte Carlo Quântico e Métodos Pós-Hartree-Fock. (Fapesp)

**Pesquisa em colaboração** (ago/2009 – jun/2012)

Prof. Dr. Francisco B. C. Machado, Instituto Tecnológico da Aeronáutica – ITA.

---

Estudo de energias de dupla ionização por MRCI.

**Estágio de Estudos no Exterior** (jan/2011 – jul/2012)

Prof. Dr. J. V. Ortiz, Auburn University.

Métodos de propagadores de elétrons. (Fapesp, National Science Foundation – NSF)

## Artigos Publicados

- Koopmans' approximation applied in atoms and diatomic molecules using the diffusion quantum Monte Carlo method. W. F. D. Angelotti, L. Streit, A. L. Da Fonseca e R. Custodio *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley InterScience. 108 (2008) 2466. DOI: 10.1002/qua.21632
- The Auger spectra and the calculation of double ionization potentials for  $H_2O$  and  $NH_3$  using the diffusion quantum Monte Carlo method. L. Streit e R. Custodio *Chemical Physics Letters*, Elsevier. 482 (2009) 148. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.09.084
- Double ionization energies of HCl, HBr,  $Cl_2$  and  $Br_2$  molecules: An MRCI study. L. Streit, F. B. C. Machado e R. Custodio *Chemical Physics Letters*, Elsevier. 506 (2011) 22. DOI: 10.1016/j.cplett.2011.02.047

## Prêmios

- Prêmio UFRGS Jovem Pesquisador. Porto Alegre, outubro de 2006.
- Prêmio Destaque na Sessão Química e Física Teóricas pelo trabalho apresentado no XVIII Salão de Iniciação Científica. Porto Alegre, outubro de 2006.

# Resumo

ESTUDO DE ENERGIAS DE DUPLA IONIZAÇÃO E DE LIGAÇÃO DE ELÉTRON POR MONTE CARLO QUÂNTICO E MÉTODOS PÓS-HARTREE-FOCK O estudo de processos fotoeletrônicos, como energias de dupla ionização é de grande interesse teórico e experimental na área da física molecular. Cálculos e medidas experimentais de energias de dupla ionização e de energias de ligação de elétron envolvem o entendimento de correlação e relaxação eletrônica. A consideração de tais efeitos é indispensável para a obtenção de resultados precisos. No presente trabalho, tais processos fotoeletrônicos são estudados com métodos Pós-Hartree-Fock e Monte Carlo Quântico (MCQ). No último caso, o método foi adaptado de maneira a utilizar um tipo diferente de função de onda. A primeira parte desta tese envolve o estudo de energias de dupla ionização. O objetivo principal é a análise do tipo de função de onda tentativa no método MCQ. Três diferentes formas foram estudadas: Uma função Hartree-Fock monodeterminante com uma função de correlação eletrônica explícita de Boys-Handy otimizada para a molécula; uma função CI multideterminante; e ainda, uma função de onda multideterminante construída a partir de orbitais de Dyson. Para obter a função de onda de Dyson, um extenso trabalho envolvendo estudo e programação do programa de cálculo de estrutura eletrônica Gaussian 09 foi necessário. A primeira parte da tese ainda envolve o estudo de energias de dupla ionização por métodos Interação de Configurações Multireferência MRCI e Gaussian-3 G3. Os resultados obtidos são comparados aos resultados obtidos por MCQ. A segunda parte da tese compreende o estudo de energias de ligação de elétron de complexos de gases nobres com o ânion Uracila. A coexistência de ânions em que o orbital singularmente ocupado apresenta características de um orbital de valência e de um orbital muito difuso é investigada através de análise de geometria e do cálculo de energias de afinidade eletrônica e de ligação de elétron dos complexos neutros e aniônicos.



# Abstract

## STUDY OF DOUBLE IONIZATION ENERGIES AND ELECTRON BINDING ENERGIES WITH QUANTUM MONTE CARLO AND POST-HARTREE-FOCK METHODS

The study of photoelectron processes such as double ionization energies has become a very interesting field in experimental and theoretical molecular physics. Calculation and experimental measure of double ionization energies and electron binding energies involve understanding of electron correlation and relaxation energies. Consideration of those effects are a requisite in order to predict precise values. In this work, those photoelectron processes are studied with post-Hartree-Fock and Quantum Monte Carlo (QMC) methods. In the latter case, the method was also modified to take in account a different type of wavefunction. The first part of this thesis is concerned with the study of double ionization energies. The main objective of this work is the analysis of the type of trial wavefunction in QMC method. Three different forms were studied: A single determinant Hartree-Fock function, with the Boys-Handy explicit electron correlation function optimized for the molecule; a multi-determinant CI wavefunction; and finally, a multi-determinant wavefunction built from Dyson orbitals. In order to obtain the Dyson wavefunction, an extensive work on studying and programming the electron structure package Gaussian 09 was necessary. The first part still comprises the study of double ionization energies with MRCI and G3 methods. The results thus obtained were compared to the QMC results. The second part of this thesis embraces the study of electron binding energies of uracil–noble-gas complexes. The coexistence of valence and diffuse-bound anions of U(Xe), suggested by experimental studies is investigated with geometry analysis and calculation of adiabatic electron affinities and vertical electron detachment energies of the neutral and anionic complexes.



# Índice

|                                                                                                         |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Lista de Tabelas                                                                                        | xix       |
| Lista de Figuras                                                                                        | xxiii     |
| <b>I Energias de Dupla Ionização</b>                                                                    | <b>1</b>  |
| <b>1 Introdução</b>                                                                                     | <b>3</b>  |
| 1.1 Abordagem Experimental . . . . .                                                                    | 4         |
| 1.2 Abordagem Teórica e Computacional . . . . .                                                         | 6         |
| <b>2 O Método Monte Carlo</b>                                                                           | <b>11</b> |
| 2.1 O Algoritmo de Metropolis . . . . .                                                                 | 13        |
| 2.2 O Monte Carlo Quântico . . . . .                                                                    | 14        |
| 2.2.1 Monte Carlo Quântico Variacional . . . . .                                                        | 14        |
| 2.2.2 Monte Carlo Quântico de Difusão . . . . .                                                         | 15        |
| 2.3 A Função de Onda . . . . .                                                                          | 17        |
| 2.4 A função de Boys-Handy . . . . .                                                                    | 19        |
| 2.4.1 Aspectos Teóricos . . . . .                                                                       | 19        |
| Gradiente e Laplaciano de um determinante de Slater com função<br>de correlação de Boys-Handy . . . . . | 20        |
| Otimização dos Parâmetros de Correlação Eletrônica Explícita . . . . .                                  | 24        |
| 2.4.2 Resultados e Discussão . . . . .                                                                  | 26        |
| 2.4.3 Conclusões . . . . .                                                                              | 38        |
| 2.5 A Função CI . . . . .                                                                               | 39        |
| 2.5.1 Aspectos Teóricos . . . . .                                                                       | 39        |
| 2.5.2 Resultados e Discussão . . . . .                                                                  | 40        |
| 2.5.3 Conclusões . . . . .                                                                              | 46        |
| 2.6 Orbitais de Dyson . . . . .                                                                         | 46        |
| 2.6.1 Teoria de Propagadores de Elétrons e Monte Carlo Quântico . . . . .                               | 46        |
| 2.6.2 Segunda Quantização . . . . .                                                                     | 48        |

|           |                                                                                                                                                                        |           |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.6.3     | O Propagador de Elétrons . . . . .                                                                                                                                     | 50        |
| 2.6.4     | A obtenção dos Orbitais de Dyson . . . . .                                                                                                                             | 53        |
| 2.6.5     | O Algoritmo . . . . .                                                                                                                                                  | 55        |
| 2.6.6     | Resultados e Discussão . . . . .                                                                                                                                       | 57        |
| 2.6.7     | Conclusões e Perspectivas . . . . .                                                                                                                                    | 60        |
| <b>3</b>  | <b>O Método MRCI</b>                                                                                                                                                   | <b>61</b> |
| 3.1       | Introdução . . . . .                                                                                                                                                   | 61        |
| 3.2       | Métodos . . . . .                                                                                                                                                      | 67        |
| 3.3       | Resultados e Discussão . . . . .                                                                                                                                       | 68        |
| 3.3.1     | Estudo das Energias de Dupla Ionização das moléculas HCl,<br>Cl <sub>2</sub> , HBr e Br <sub>2</sub> . . . . .                                                         | 68        |
| 3.3.2     | Estudo das Energias de Dupla Ionização das moléculas CO, NO,<br>N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CS <sub>2</sub> , OCS e H <sub>2</sub> S . . . . . | 74        |
| 3.4       | Conclusões . . . . .                                                                                                                                                   | 80        |
| <b>4</b>  | <b>O Método Gaussian-3</b>                                                                                                                                             | <b>81</b> |
| 4.0.1     | O método G3 . . . . .                                                                                                                                                  | 81        |
| 4.0.2     | Metodologia . . . . .                                                                                                                                                  | 83        |
| 4.1       | Resultados e discussão . . . . .                                                                                                                                       | 83        |
| 4.2       | Conclusões . . . . .                                                                                                                                                   | 89        |
| <b>II</b> | <b>Energias de Ligação de Elétron</b>                                                                                                                                  | <b>91</b> |
| <b>5</b>  | <b>Ânions de Complexos de Gases Nobres com Uracila</b>                                                                                                                 | <b>93</b> |
| 5.1       | Introdução . . . . .                                                                                                                                                   | 93        |
| 5.2       | Métodos . . . . .                                                                                                                                                      | 96        |
| 5.2.1     | Métodos OVGF e P3 . . . . .                                                                                                                                            | 98        |
| 5.3       | Resultados e discussão . . . . .                                                                                                                                       | 99        |
| 5.3.1     | Estruturas . . . . .                                                                                                                                                   | 100       |
| 5.3.2     | Energias e orbitais moleculares . . . . .                                                                                                                              | 103       |
|           | Ânions DB . . . . .                                                                                                                                                    | 103       |
|           | Ânions VB . . . . .                                                                                                                                                    | 105       |
| 5.3.3     | AEAs e VEDEs . . . . .                                                                                                                                                 | 109       |
|           | Ânions DB . . . . .                                                                                                                                                    | 109       |
|           | Ânions VB . . . . .                                                                                                                                                    | 111       |
| 5.3.4     | Tautômeros . . . . .                                                                                                                                                   | 112       |
| 5.4       | Conclusões . . . . .                                                                                                                                                   | 115       |

Referências

116



# Lista de Tabelas

|      |                                                                                                                                                                           |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1  | Energias de transição Auger para $H_2O$ obtidas com MCV e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .                      | 29 |
| 2.2  | Energias de transição Auger para $H_2O$ obtidas com MCD e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .                      | 30 |
| 2.3  | Energias de dupla ionização para $H_2O$ obtidas com MCV e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .                      | 31 |
| 2.4  | Energias de dupla ionização para $H_2O$ obtidas com MCD e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .                      | 32 |
| 2.5  | Energias de transição Auger para $NH_3$ obtidas com MCD e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV. . . . .                     | 33 |
| 2.6  | Energias de dupla ionização para $NH_3$ obtidas com MCD e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV. . . . .                     | 34 |
| 2.7  | Energias de dupla ionização de valência átomos calculados com MCV e MCD, comparadas a dados DFT e dados experimentais. . . . .                                            | 35 |
| 2.8  | Energias de dupla ionização para CO obtidas com MCV e MCD, dados de SD2 e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .      | 37 |
| 2.9  | Energias de dupla ionização para $H_2CO$ obtidas com MCV e MCD, dados de SD2 e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . . | 38 |
| 2.10 | Energias de dupla ionização para NO obtidas com MCV e MCD e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .                    | 38 |

|      |                                                                                                                                                                                               |    |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.11 | Energias de transição Auger para $H_2O$ obtidas com CI-MCV, Boys-MCV, CI e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .                         | 41 |
| 2.12 | Energias de transição Auger para $H_2O$ obtidas com CI-MCD, Boys-MCD, CI e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .                         | 42 |
| 2.13 | Energias de dupla ionização para $H_2O$ obtidas com CI-MCV, Boys-MCV, CI e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .                         | 44 |
| 2.14 | Energias de dupla ionização para $H_2O$ obtidas com CI-MCD, Boys-MCD, CI e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .                         | 45 |
| 2.15 | Elementos de primeira ordem dos operadores Hamiltonianos $2h, 2p$ . . . . .                                                                                                                   | 54 |
| 2.16 | Elementos de primeira ordem dos operadores Hamiltonianos $2h, 2p$ com base adaptada ao spin. . . . .                                                                                          | 55 |
| 2.17 | Organização das integrais de dois elétrons nos buckets. . . . .                                                                                                                               | 57 |
| 2.18 | Energias de dupla ionização para $H_2O$ obtidas com CI-MCV e Dyson-MCV para os estados tripletes e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . . | 60 |
| 3.1  | EDIs (em eV) para a molécula HCl calculadas por CASSCF/MRCI e DFT comparadas aos valores experimentais. Desvios absolutos médios em parênteses. . . . .                                       | 70 |
| 3.2  | EDIs (em eV) para a molécula HBr calculadas por CASSCF/MRCI e DFT comparadas aos valores experimentais. Desvios absolutos médios em parênteses. . . . .                                       | 72 |
| 3.3  | EDIs (em eV) para a molécula $Cl_2$ calculadas por CASSCF/MRCI e DFT comparadas aos valores experimentais. Desvios absolutos médios em parênteses. . . . .                                    | 74 |
| 3.4  | EDIs (em eV) para a molécula $Br_2$ calculadas por CASSCF/MRCI e DFT comparadas aos valores experimentais. Desvios absolutos médios em parênteses. . . . .                                    | 75 |
| 3.5  | Energias de dupla ionização para $N_2$ obtidas com MRCI, Q+MRCI/cc-pVQZ e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .                          | 76 |
| 3.6  | Energias de dupla ionização para CO obtidas com MRCI, Q+MRCI e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .                                     | 77 |

|      |                                                                                                                                                                                             |     |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.7  | Energias de dupla ionização para NO obtidas com MRCI, Q+MRCI e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .                                   | 77  |
| 3.8  | Energias de dupla ionização para O <sub>2</sub> obtidas com MRCI, Q+MRCI/cc-pVQZ e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .               | 78  |
| 3.9  | Energias de dupla ionização para H <sub>2</sub> S obtidas com MRCI, Q+MRCI/cc-pVQZ e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .             | 78  |
| 3.10 | Energias de dupla ionização para CO <sub>2</sub> obtidas com MRCI, Q+MRCI/cc-pVQZ e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .              | 78  |
| 3.11 | Energias de dupla ionização para CS <sub>2</sub> obtidas com MRCI, Q+MRCI/cc-pVQZ e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .              | 79  |
| 3.12 | Energias de dupla ionização para OCS obtidas com MRCI, Q+MRCI/cc-pVQZ e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV. . . . .                          | 80  |
| 4.1  | Valores de EDIs obtidos por G3 e valores experimentais e desvios em relação aos dados experimentais obtidos com DFT (eV). . . . .                                                           | 85  |
| 4.2  | Valores de EDIs obtidos por G3 e valores experimentais e desvios em relação aos dados experimentais obtidos com DFT (eV). . . . .                                                           | 88  |
| 5.1  | Energias eletrônicas totais (u.a.) dos neutros B e G e ânions DB aB e aG em nível MP2 e PUMP2/6-311++G** de teoria. . . . .                                                                 | 100 |
| 5.2  | Energias eletrônicas totais (u.a.) dos complexos U(NG) e U <sup>-</sup> (NG) em nível MP2 e PUMP2/B2. . . . .                                                                               | 104 |
| 5.3  | AEAs (corrigidas com ZPE) (eV) dos ânions U(NG) VB aG em nível UMP2 e CCSD(T) com bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVQZ. . . . .                                                                  | 108 |
| 5.4  | AEAs (eV) para U(NG) em níveis UMP2/B2, PUMP2/B2 e CCSD(T)/B2. . . . .                                                                                                                      | 110 |
| 5.5  | VEDEs (eV) dos complexos U <sup>-</sup> (NG) em níveis UMP2, PUMP2, CCSD(T), OVGf e P3 com base B2. . . . .                                                                                 | 111 |
| 5.6  | Energias eletrônicas totais (u.a.) dos complexos U <sup>can</sup> (NG) and U <sub>C<sub>5</sub>N<sub>1</sub></sub> <sup>-</sup> (NG) em nível MP2 e UMP2/6-311++G**/aug-cc-pVDZ-PP. . . . . | 113 |
| 5.7  | AEAs (eV) dos complexos U <sub>C<sub>5</sub>N<sub>1</sub></sub> (NG) em níveis UMP2 e PUMP2 com base 6-311++G**/aug-cc-pVDZ-PP <sup>†</sup> . . . . .                                       | 114 |
| 5.8  | VEDEs (eV) dos complexos U <sub>C<sub>5</sub>N<sub>1</sub></sub> <sup>-</sup> (NG) em níveis UMP2, PUMP2, OVGf e P3 com base 6-311++G**/aug-cc-pVDZ-PP. . . . .                             | 114 |



# Lista de Figuras

|      |                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1  | Processo básico de fotoionização. Figura retirada da referência [1]. . . .                                                                                                                                           | 4  |
| 2.1  | Seqüência em que os links são chamados em um típico cálculo EPT realizado com o programa Gaussian09. . . . .                                                                                                         | 56 |
| 2.2  | Estrutura do algoritmo da subrotina WF2QMC. . . . .                                                                                                                                                                  | 58 |
| 2.3  | Exemplo de arquivo de input para o cálculo dos autovetores do propagador de dois elétrons de primeira ordem. . . . .                                                                                                 | 59 |
| 3.1  | Espectro TOF-PEPECO da molécula de N <sub>2</sub> . Adaptado da referência <sup>1</sup> .                                                                                                                            | 63 |
| 3.2  | Espectro TOF-PEPECO da molécula de CO. Adaptado da referência <sup>1</sup> .                                                                                                                                         | 63 |
| 3.3  | Espectro TOF-PEPECO da molécula de NO. Adaptado da referência <sup>1</sup> .                                                                                                                                         | 64 |
| 3.4  | Espectro TOF-PEPECO da molécula de O <sub>2</sub> . Adaptado da referência <sup>1</sup> .                                                                                                                            | 64 |
| 3.5  | Espectro TOF-PEPECO da molécula de H <sub>2</sub> S. Adaptado da referência <sup>1</sup> .                                                                                                                           | 65 |
| 3.6  | Espectro TOF-PEPECO da molécula de CO <sub>2</sub> . Adaptado da referência <sup>1</sup> .                                                                                                                           | 65 |
| 3.7  | Espectro TOF-PEPECO da molécula de OCS. Adaptado da referência <sup>1</sup> .                                                                                                                                        | 66 |
| 3.8  | Espectro TOF-PEPECO da molécula de CS <sub>2</sub> . Adaptado da referência <sup>1</sup><br>De acordo com o texto a primeira linha corresponde ao estado $^3\Sigma_g^-$ , não $^3\Sigma_g^+$ como na figura. . . . . | 66 |
| 3.9  | Espectro TPEScO da molécula HCl. Adaptado da referência <sup>2</sup> . . . . .                                                                                                                                       | 70 |
| 3.10 | Espectro TPEScO da molécula HBr. O gráfico à direita é uma amplificação da banda correspondente ao estado final $^1\Delta$ . Adaptado da referência <sup>3</sup> . . . . .                                           | 71 |
| 3.11 | Espectro TOF-PEPECO da molécula HBr. Adaptado da referência <sup>1</sup> . .                                                                                                                                         | 71 |
| 3.12 | Espectro TPEScO da molécula Cl <sub>2</sub> . Adaptado da referência <sup>2</sup> . . . . .                                                                                                                          | 73 |
| 3.13 | Espectro TOF-PEPECO da molécula Br <sub>2</sub> . Adaptado da referência <sup>4</sup> . .                                                                                                                            | 75 |
| 4.1  | Desvios absolutos individuais em relação aos dados experimentais dos valores de EDIs para os sistemas estudados. . . . .                                                                                             | 87 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1  | Espectro fotoeletrônico registrado utilizando fótons de 2,540 eV: (a) espectro do ânion Uracila, $U^-$ , (b) espectro do ânion Uracila complexado por um átomo Ar, $U^-(Ar)$ ; (c) espectro do ânion Uracila complexado por um átomo Kr, $U^-(Kr)$ ; (d) espectro do ânion Uracila complexado por um átomo Xe, $U^-(Xe)$ ; (e) espectro do ânion Uracila complexado por uma molécula água, $U^-(H_2O)$ . Adaptado da referência <sup>5</sup> . . . . . | 95  |
| 5.2  | Esquema de numeração e rotulagem da estrutura da uracila. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 96  |
| 5.3  | Geometrias otimizadas dos ânions $U(Ar)$ aB e aG canônicos, e aG C5N1 e C5N3. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 101 |
| 5.4  | Geometrias otimizadas dos ânions $U(Ar)$ aB e aG canônicos, e aG C5N1 e C5N3. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 102 |
| 5.5  | Geometrias otimizadas dos ânions $U(Ar)$ aB e aG canônicos, e aG C5N1 e C5N3. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 103 |
| 5.6  | Representação gráfica dos orbitais moleculares monocupados dos ânions aB e aG canônicos e aG C5N1 e C5N3 do complexo $U(Ar)$ . Valores VEDE em nível UMP2/B2 de teoria. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                        | 105 |
| 5.7  | Representação gráfica dos orbitais moleculares monocupados dos ânions aB e aG canônicos e aG C5N1 e C5N3 do complexo $U(Xe)$ . Valores VEDE em nível UMP2/B2 de teoria. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                        | 106 |
| 5.8  | Representação gráfica dos orbitais moleculares monocupados dos ânions aB e aG canônicos e aG C5N1 e C5N3 do complexo $U(Kr)$ . Valores VEDE em nível UMP2/B2 de teoria. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                        | 107 |
| 5.9  | Energias relativas (corrigidas com ZPE) para os ânions VB dos complexos $U(NG)$ com respeito aos canônicos neutros (eV) em nível CCSD(T) de teoria. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 109 |
| 5.10 | Esquema de numeração e rotulagem da estrutura do tautômero C5N1 da uracila. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 112 |

# Parte I

## Energias de Dupla Ionização



# Capítulo 1

## Introdução

Desde os seus primórdios, a espectroscopia eletrônica tem sido uma ferramenta de análise de grande importância em vários campos da ciência. Até meados da década de 1960, as principais técnicas utilizadas para estudar a estrutura de átomos e moléculas empregavam fundamentalmente espectroscopia óptica, métodos de difração, ressonância magnética e espectrometria de massas.<sup>6</sup> Diversas informações a respeito do ambiente eletrônico ao qual o elétron está sujeito, quando ligado à amostra, podem ser obtidas, inclusive de determinação elementar da amostra. Enquanto as ionizações de valência nos fornecem principalmente informações de análise elementar qualitativas, e sobre a natureza das ligações químicas e propriedades de superfície, as ionizações de camada interna e de caroço podem fornecer uma análise elementar quantitativa, além de propriedades ópticas, oxidação, capacidade de difusão, corrosão, estrutura de filmes finos e aparecimento de coloração.<sup>6,7</sup>

Com o advento da espectroscopia de fotoelétrons no estudo de sistemas moleculares, um problema relativo à interpretação dos espectros surge. Aliada ao aumento do tamanho do sistema eletrônico, a interação entre a radiação ionizante e os níveis eletrônicos da amostra pode gerar, além dos processos de ionizações simples, uma variedade de processos não-radiativos durante o processo de ionização, o que torna o espectro de difícil interpretação.

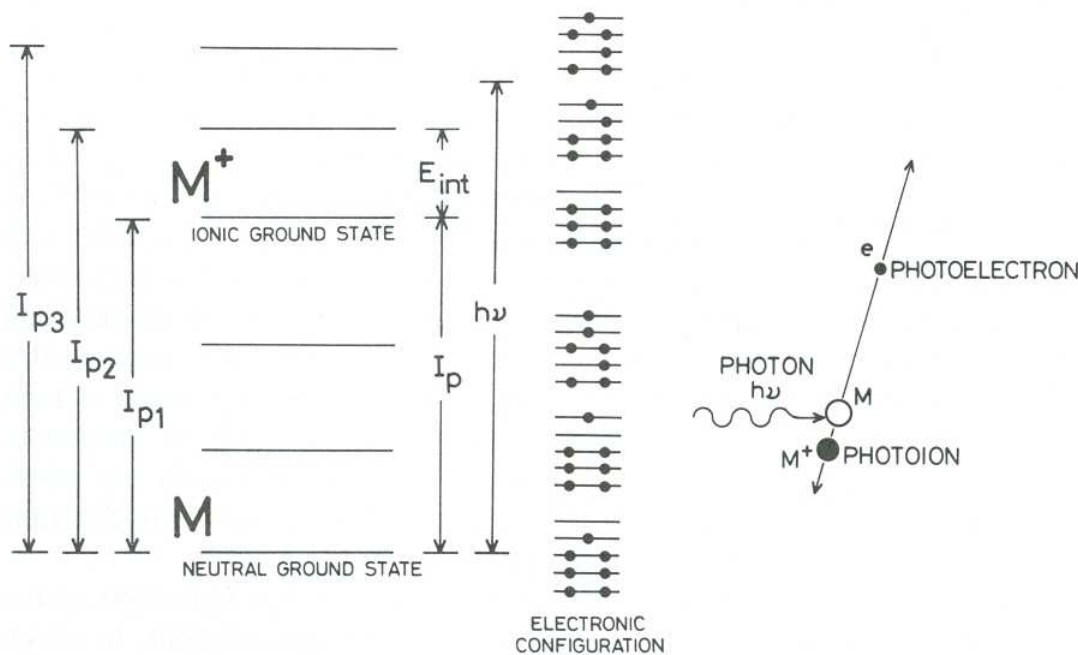
Atualmente, o foco da espectroscopia fotoeletrônica passou a ser não a identificação química, mas sim, o estudo dos processos que são desencadeados durante a ionização.<sup>4,8-15</sup> Sendo assim, o principal objetivo das técnicas modernas torna-se o estudo dos mecanismos envolvidos durante o processo. Com isso, é inevitável que não seja lançada mão de um poderoso auxiliar na difícil tarefa de interpretação dos espectros: os cálculos quânticos.

## 1.1 Abordagem Experimental

A espectroscopia de fotoelétrons ou PES (do inglês *Photoelectron Spectroscopy*) envolve essencialmente a ionização de uma amostra (molecular, atômica ou sólida)  $M$  por um feixe de fótons monoenergéticos, sendo que, nesse processo, a amostra perde um elétron. Tal processo pode ser representado pela equação 1.1:



em que  $M^+$  é o íon gerado com energia interna  $E_{int}$  e  $e$  o fotoelétron produzido. Sendo a energia interna correspondente à soma das energias eletrônica, vibracional e rotacional, pode-se considerar que se o íon é formado em seu estado fundamental, a energia interna é nula. Assim, sendo conhecida a energia  $h\nu$  dos fótons incidentes, pode-se determinar facilmente a energia de ionização  $I_p$ , tendo sido medida a energia cinética  $E_k$  do fotoelétron ejetado:  $h\nu = E_k + I_p$ . A figura 1.1 ilustra o processo de fotoionização descrito pela equação 1.1.



**Figura 1.1:** Processo básico de fotoionização. Figura retirada da referência [1].

Primordialmente, as técnicas de *Photoelectron Spectroscopy* desenvolvidas foram UPS, do inglês *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, e XPS, do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Enquanto na primeira são afetados os elétrons de valência ou os elétrons de superfície, da segunda podem ser obtidas informações sobre os elétrons de camadas internas, mas com menor precisão que a UPS. Apesar da imprecisão imposta

pela largura natural das linhas dos raios-X, a técnica fornece dados que permitem determinar a composição atômica dos orbitais moleculares. Além de fornecer dados qualitativos a respeito da composição elementar da amostra, um espectro de XPS pode fornecer dados quantitativos através da análise dos deslocamentos nas energias de ligação dos elétrons de caroço.

Em geral, o processo de ionização não ocorre isoladamente, outros processos envolvendo a reorganização interna dos elétrons após a ionização do elétron de caroço acontecem. Entre eles, estão o processo Auger e a fluorescência de raios-X.<sup>6,16</sup> Ambos os processos, fluorescência de raios-X e Auger, podem fornecer dados importantes a respeito dos níveis eletrônicos de um sistema molecular. No entanto, a probabilidade de que o processo Auger ocorra ao invés da fluorescência de raios-X é muito maior. Isso confere um uso mais extensivo da espectroscopia de elétrons Auger (AES *Auger Electron Spectroscopy*) desde o descobrimento do processo por Pierre Auger, em 1925.<sup>17</sup>

O processo Auger envolve a ionização de elétrons de níveis eletrônicos distintos de valência interna, o que acarreta a quebra da simetria molecular pelo rearranjo eletrônico. Isso torna os espectros Auger moleculares muito mais complexos que aqueles obtidos por XPS ou UPS. Normalmente, a AES apresenta uma incerteza experimental de 1 a 2 eV, sendo as energias medidas da ordem de centenas de eV.

Técnicas contemporâneas a AES permitem a investigação das energias de dupla ionização de sistemas moleculares diretamente, sem a medida da energia cinética do elétron Auger. Por exemplo, a Dupla Transferência de Carga, DCT, do inglês *Double Charge Transfer*. A DCT foi desenvolvida por Fournier e Appell em 1973<sup>18</sup>, cujo princípio é uma reação de dupla captura de elétrons. Projéteis  $P^+$  são gerados por impacto de elétrons e acelerados a energias de keV, colidindo com a amostra M e gerando íons duplamente carregados  $M^{2+}$  pela transferência de dois elétrons da amostra para o projétil. Os projéteis usualmente incididos na amostra são  $H^+$ ,  $OH^+$  e  $F^+$ . A imprecisão da técnica de DCT é da ordem de 0,5 eV, correspondendo a 1% das energias de ionização medidas, que são da ordem de dezenas de eV.<sup>19-22</sup>

O advento da radiação síncrotron tornou possível o estudo de duplas ionizações de sistemas moleculares com uma maior precisão, visto que a energia ionizante pode ser controlada com maior rigor.<sup>21,23</sup> Dentre as técnicas modernas que utilizam radiação síncrotron como fonte ionizante, as mais utilizadas são as chamadas técnicas de coincidência, que são capazes de detectar íons e/ou fotoelétrons resultantes do processo de ionização coincidentemente.

Como um único fóton incidente pode interagir com apenas um elétron-alvo, o processo da dupla ionização direta por um único fóton é devido à correlação eletrônica, ou seja, às interações coulômbicas entre os elétrons-alvo. Assim, a dupla ionização

envolve uma série de processos, que devem ser conhecidos e isolados para que informações úteis a respeito dos dications possam ser obtidas. Sendo assim, deve-se dispensar bastante atenção ao fato de ocorrerem processos de dissociação do dication gerado, no caso de sistemas moleculares.

As técnicas conhecidas como *TPEsCO* - do inglês *Threshold Photoelectron Spectroscopy Coincidence*<sup>23-25</sup>, *PEPECO* - do inglês *Photoelectron Photoelectron Coincidence*<sup>15,26</sup>, *PIPICO* - do inglês *Photoion Photoion Coincidence*<sup>27</sup> e *PEPIPICO* - do inglês *Photoelectron Photoion Photoion Coincidence*<sup>28</sup> são todas baseadas no uso de dois analisadores simultaneamente (com exceção da última que usa três analisadores), capazes de detectar concomitantemente os elétrons e/ou íons decorrentes do processo de ionização de camadas de valência e de dissociação. Usualmente, os dois fotoelétrons detectados (*TPEsCO* e *PEPECO*) apresentam energia cinética nula, ou seja, a energia ionizante da fonte é variada sendo determinada a energia de dupla ionização como a energia incidente capaz de ionizar a amostra.

Publicações recentes (2008-2010)<sup>11,14,29</sup> empregando técnicas de TPEs relatam a tripla ionização de moléculas e o chamado efeito Auger duplo. O efeito Auger duplo envolve uma segunda reorganização eletrônica que resulta na ejeção de um terceiro elétron da amostra. Um grande número de possibilidades envolve essa segunda reorganização eletrônica, o que aumenta a dificuldade de elucidação dos mecanismos e também o interesse nesse tipo de processo.

## 1.2 Abordagem Teórica e Computacional

A maneira mais simples de obter energias de ionização teoricamente é utilizando o teorema de Koopmans.<sup>30</sup> O teorema de Koopmans associa a energia de ionização ao negativo da energia orbital canônico Hartree-Fock para camada fechada e permite a determinação aproximada de energias de ionização de átomos ou moléculas, de maneira simples e imediata. As estimativas são qualitativamente satisfatórias para elétrons de valência, mas tendem a piorar à medida que os elétrons são removidos de camadas mais internas, principalmente devido à ausência de efeitos de relaxação eletrônica na estrutura ionizada e de correlação eletrônica no método Hartree-Fock tanto para o sistema neutro quanto para o ionizado.

Estudos de energias de ionização por métodos de cálculo quântico *ab initio* começaram a ser realizados nos anos 1970<sup>7,31-35</sup> baseados na diferença das energias eletrônicas entre os sistemas neutro e ionizado (no caso de ionizações simples) ou entre os estados inicial e final do processo Auger (no caso das energias Auger). Métodos como Hartree-Fock ou Interação de Configurações (CI - *Configuration Interaction*), utilizando conjunto de bases gaussianas, eram geralmente empregados.

Com o desenvolvimento de novos e melhores métodos quânticos, bem como sua praticabilidade computacional, cálculos mais refinados de energias de ionização puderam ser postos em prática, inclusive para sistemas mais complexos. Os chamados métodos pós-Hartree-Fock passaram a ser utilizados, também baseados no cálculo indireto da energia de ionização. Recentemente, métodos *ab initio* altamente correlacionados e multireferência como MRCI (*Multireference Configuration Interaction*)<sup>13,15,36</sup>, CCSD(T) (*Coupled Cluster singles and doubles*)<sup>12,15,36,37</sup>, MRPT2 (*Multireference Perturbation Theory*)<sup>38,39</sup>, MRCC (*Multireference Coupled Cluster*)<sup>4</sup> e MC-SCF (*Multi-Configurational Self-Consistent Field*)<sup>9,12</sup> são largamente empregados no cálculo de energias de ionização simples, duplas e até mesmo triplas, em busca da elucidação de mecanismos de ionização e decorrentes desta, como fotodissociação. Resultados muito precisos vêm sendo obtidos através dos métodos citados, da ordem de ou menores que 0,5 eV para energias de ionização simples de camadas internas e de caroço, bem como de duplas e triplas ionizações. Para energias de ionização simples de valência, os desvios alcançados por tais métodos são ainda menores, da ordem de 0,05 eV, assim como a incerteza experimental.

Métodos que calculam diretamente as energias de ionização simples e duplas de sistemas moleculares vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos e empregados com significativo sucesso. Um dos métodos que apresentam excelentes resultados para as chamadas CEBEs (*Core Electron Binding Energies*, energias de ligação de elétron de caroço) foi desenvolvido por Chong<sup>40,41</sup> a partir da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), baseado no modelo de estado de transição de Slater<sup>42</sup>. O método apresenta resultados excelentes, que diferem dos valores experimentais por menos de 0,2 eV.<sup>43–48</sup> Além das energias de ionização de caroço, recentemente o método de Chong têm sido utilizado para determinar energias de dupla ionização de valência de uma série de átomos e moléculas<sup>49</sup>, mostrando boa precisão. Entretanto, os métodos baseados na Teoria do Funcional de Densidade formalmente não são capazes de tratar estados excitados, o que pode nos direcionar a descartar de imediato o seu uso no cálculo de energias de ionização. No entanto, os esforços dispensados em contornar essa característica do método, que em princípio é essencial, vêm tornando os métodos DFT extremamente atrativos para o cálculo de energias de ionização. O maior exemplo disso é o fato de que a maioria absoluta dos artigos científicos divulgados cujo assunto é a busca de energias de ionização de caroço de sistemas atômicos e moleculares envolve a Teoria do Funcional de Densidade. O grupo de pesquisa do Prof. D. P. Chong vem obtendo energias de ionização de caroço e também energias de dupla ionização pelo método descrito nesse trabalho como DFT-SAOP (do inglês *State Average Orbital Potentials*) com precisão experimental. Além de resultar em valores precisos, a grande vantagem dos métodos DFT é a sua disponibilidade em pacotes de programas

largamente difundidos e aceitos pela comunidade científica, como o ADF. A menção da simplicidade com que o problema é tratado pelo método em sua própria divulgação comercial conquista cada vez mais adeptos e usuários do método. Dos métodos DFT apresentados neste trabalho, o que parece fornecer os melhores resultados é o SAOP. Na verdade, é o único que apresenta resultados aceitáveis. Os métodos que se baseiam na correção de auto-interação de Perdew-Zunger falham e sua aplicação é limitada, apenas energias de ionização simples são reportadas na literatura.

De encontro aos métodos DFT, os métodos baseados no formalismo Coupled Cluster, tratam formalmente os estados excitados. Valores muito precisos são obtidos com os métodos MRCC, EOM-CC (*Equation of Motion Coupled Cluster*) e CCGF (*Coupled Cluster Green's Function*).<sup>50–52</sup> Tais métodos permitem a obtenção de energias de ionização de caroço com um desvio em relação ao experimental entre 1 e 1,5 eV, e para energias de ionização de valência e valência interna da ordem de 0,5 eV. A alta precisão do método só é alcançada a partir de um grande esforço computacional. São necessárias correções de excitações duplas e triplas, o que aumenta o fator de escalamento de  $N^6$  para  $N^7$ . Sendo  $N$  o que define o tamanho do sistema. Cabe citar que métodos como Hartree-Fock (HF) e DFT apresentam um escalamento computacional de  $N^3$ , enquanto o Monte Carlo Quântico, estudado no presente trabalho,  $N^{5,5}$  a  $N^{6,5}$ . No entanto, o questionamento de seu uso recai na dificuldade de manejo computacional (o que na verdade não deveria ser considerado uma dificuldade) o que limita a difusão do seu uso. O método MR-CC, em especial, devido ao fato de ser muito sensível à escolha do espaço ativo, torna-se menos difundido ainda. Os métodos CC também são mais custosos computacionalmente que os métodos DFT, o que limita o seu uso para sistemas grandes. A diferença entre os métodos EOM-CC e CCGF é muito tênue, sendo assim, tanto em termos de custo computacional quanto de resultados precisos alcançados, não existe uma escolha óbvia entre os dois métodos. No entanto, enquanto alguns poucos artigos foram publicados com enfoque no método CCGF, dezenas vêm sendo publicados em EOM-CC. Várias propostas vêm sendo formuladas com o intuito de aumentar a precisão do método, basicamente direcionadas na avaliação das excitações a serem incluídas explicitamente ou perturbativamente no operador de cluster, bem como avaliação de função de base. Outros métodos baseados na teoria de propagadores de elétrons vêm sendo desenvolvidos com o intuito de obter energias de ionização simples e duplas, como por exemplo os métodos ADC(2) e SD2. O método chamado de ADC(2), do inglês *Algebraic Diagrammatic Construction*, descrito por Tarantelli e colaboradores, é baseado em funções de Green, sendo um dos mais utilizados na determinação teórica de energias de dupla ionização em moléculas.<sup>53–59</sup> As energias de dupla ionização são calculadas diretamente com base na perturbação de segunda ordem do propagador. Os resultados apresentados por esse

método na literatura apresentam ótima concordância com os dados experimentais, diferindo deles por menos de 0,5 eV.

Um método descrito por Ida e Ortiz<sup>60</sup> em 2008, é aplicado ao cálculo de energias de dupla ionização das moléculas de água e amônia. O método chamado abreviadamente de SD2 (do inglês *Second-order, two-electron Dyson propagator with Shifted-denominator approximation*) é baseado em teoria de superoperadores e apresenta semelhanças com os métodos EOM-CC e com o método ADC(2). Ótimos resultados para as energias de dupla ionização da água e amônia são obtidos, com um desvio em relação aos dados experimentais, de 0,89 eV. No entanto, somente energias de dupla ionização envolvendo elétrons de valência e valência interna são obtidas com o método.

Uma alternativa recente e promissora para o cálculo de propriedades eletrônicas que vem gerando resultados encorajadores é o Monte Carlo Quântico. Os métodos de Monte Carlo Quântico<sup>61</sup> são métodos estocásticos de resolução da equação de Schrödinger, e possuem como características principais a simplicidade do algoritmo, a alta precisão alcançada e a capacidade de tratar de forma simples o problema da correlação eletrônica.<sup>62</sup>

O método Monte Carlo Quântico é fundamentalmente desenvolvido para cálculo de sistemas em sua estrutura de equilíbrio e estado fundamental. Por outro lado, baseados em resultados que vêm sendo obtidos pelo nosso grupo de pesquisa<sup>63,64</sup>, temos tido evidências de que o método apresenta grande potencial para o cálculo de propriedades eletrônicas de sistemas moleculares ionizados e excitados.

Nos últimos anos, grande atenção tem sido dispensada na abordagem de estados eletrônicos excitados por Monte Carlo Quântico. Funções de onda<sup>65-69</sup> e algoritmos<sup>70-73</sup> têm sido propostos e aplicados no cálculo de energias de sistemas atômicos e moleculares, bem como energias de transições eletrônicas e até de energias de ionização.



## Capítulo 2

# O Método Monte Carlo

O método Monte Carlo é uma forma numérica de estimar valores de integrais. Por sua simplicidade numérica, é bastante utilizado para sistemas multidimensionais, como sistemas físicos, visto que o erro relacionado ao método independe do tamanho do sistema. Sua denominação é advinda do seu caráter aleatório, em alusão à roleta do Cassino de Monte Carlo, no principado de Mônaco.<sup>61</sup> Além de aplicações na física e na química, o método Monte Carlo também é aplicado em áreas como economia e medicina.

Numericamente, integrais são calculadas como um somatório, sendo que, para um sistema unidimensional, pode-se escrever uma integral definida como na equação 2.1:

$$I = \int_a^b f(x)dx \cong \sum_{i=1}^N f(x_i)\Delta x \quad (2.1)$$

O intervalo  $\Delta x$  na equação 2.1 é determinado considerando-se os limites de integração  $a$  e  $b$ , e o número de divisões  $N$  consideradas, sendo  $\Delta x = \frac{(b-a)}{N}$ . Assim, a equação 2.1 torna-se:

$$\begin{aligned} \langle I_N \rangle &= \frac{(b-a)}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \\ &= (b-a) \frac{\sum_{i=1}^N f(x_i)}{N} = (b-a) \bar{f} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Segundo a equação 2.2, a solução da integral é feita pela determinação de uma média aritmética, sendo  $\bar{f}$  o valor médio de  $f(x_i)$  dos pontos amostrados. Pelo método Monte Carlo, a equação 2.2 é determinada pela amostragem aleatória sobre a distribuição uniforme de pontos  $x_i$  no intervalo  $[a, b]$ . A estimativa da integral segundo a equação 2.2 está associada a uma variância dada por  $\sigma^2(I_N) = \langle I_N^2 \rangle - \langle I_N \rangle^2$ . Assim, quando o número de pontos é muito grande, ou seja,  $N \rightarrow \infty$ , o erro da média tende a zero e

---

a estimativa ao seu valor exato.

Quando a amostragem é feita com números aleatórios baseados em uma distribuição uniforme como descrito acima, todos os valores da variável  $x$  apresentam a mesma probabilidade, independentemente da função  $f(x)$ . Para contornar essa deficiência, uma técnica denominada de *Amostragem Preferencial*<sup>74,75</sup> é incorporada ao método Monte Carlo. Essa técnica possibilita acelerar a convergência do método, alcançando valores mais precisos, e com um esforço computacional significativamente menor. A técnica de amostragem preferencial considera que a amostragem dos pontos  $x_i$  seja feita de forma que a escolha recaia mais significativamente para o valor esperado da integral. Assim, considerando-se que esses pontos apresentem uma densidade de probabilidade  $g(x)$ , pode-se escrever a equação 2.1 como:

$$I = \int_a^b \left( \frac{f(x)}{g(x)} \right) g(x) dx \quad (2.3)$$

Basicamente, a função  $g(x)$  direciona a escolha dos pontos que devam contribuir de maneira mais significativa para o valor esperado da integral de  $f(x)$ . Com isso, a média então, pode ser determinada segundo a equação 2.4:

$$\langle I_N \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{f(x_i)}{g(x_i)} \right)_{g(x)} \quad (2.4)$$

Comparando a equação 2.4 e a equação 2.2, percebemos que o resultado final é o mesmo. Entretanto, a determinação dos valores de  $x_i$  é feita de forma diferente: enquanto na equação 2.2 os pontos amostrados apresentam a mesma probabilidade, na equação 2.4 essa probabilidade será definida segundo a função de distribuição  $g(x)$ . Ainda comparando-se as equações 2.2 e 2.4, podemos notar que a primeira nada mais é que um caso particular da segunda, quando  $g(x) = \frac{1}{(b-a)}$ .

Para que o procedimento de amostragem preferencial incorporado seja válido, é necessário que a densidade de probabilidade  $g(x)$  seja normalizada, de forma que seja garantido que essa função proporcione uma probabilidade finita em todo o intervalo de interesse. Ainda, é desejável que a função  $g(x)$  seja tão próxima de  $f(x)$  quanto for possível, mas que seja facilmente calculada. Dessa forma, o erro da média desse novo estimador é minimizada em relação à mesma determinação obtida por distribuição uniforme, e a estimativa da integral original é mais precisa e eficiente.<sup>74</sup>

## 2.1 O Algoritmo de Metropolis

O algoritmo de Metropolis<sup>75</sup> é uma das maneiras mais populares e simples de mapear as regiões mais importantes de uma dada distribuição, independentemente da função de distribuição. Isso significa dizer que esse algoritmo permite gerar uma sequência de configurações que amostram uma determinada distribuição de probabilidade. Por isso, o algoritmo de Metropolis é empregado no método Monte Carlo para gerar as diferentes configurações utilizadas na amostragem do espaço de coordenadas durante as simulações. Essas configurações, também chamadas *walkers*, são definidas por um conjunto de pontos  $\mathbf{R}$  com uma função de distribuição de probabilidade  $g(\mathbf{R})$ .

Para ilustrar a maneira como o algoritmo de Metropolis é incorporado ao método Monte Carlo, consideremos que por algum mecanismo, um conjunto de configurações de posição  $\mathbf{R}_i$  é movimentado para uma posição  $\mathbf{R}_j$ . O algoritmo de Metropolis avalia a probabilidade de aceitação desse movimento através das funções de distribuição de probabilidade das configurações em cada posição envolvida, segundo a equação 2.5:

$$P(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j) = \min \left( 1, \frac{g(\mathbf{R}_j)}{g(\mathbf{R}_i)} \right) \quad (2.5)$$

A equação 2.5 significa que, se a razão entre as densidades for maior que 1, ou seja  $g(\mathbf{R}_j) > g(\mathbf{R}_i)$ , o movimento será aceito, a nova configuração será mantida e a antiga, abandonada. Caso  $P(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j)$  seja menor que 1, o movimento não é imediatamente rejeitado: o valor de  $P(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j)$  é comparado a um número aleatório entre 0 e 1. Se  $P(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j)$  for maior que esse número aleatório, o movimento  $\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j$  é aceito e  $\mathbf{R}_j$  passa a ser a nova posição. Caso contrário, se  $P(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j)$  for menor que o número aleatório, o movimento  $\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j$  é rejeitado, e a posição  $\mathbf{R}_i$  é mantida como posição da configuração.

Esse procedimento é justificado pelo fato de que alguns eventos podem ocorrer mesmo sendo estatisticamente desfavoráveis. Assim, quando comparamos a probabilidade de aceitação do movimento com um número aleatório entre 0 e 1, estamos favorecendo os eventos que apresentam  $P(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j)$  próximas de 1, em detrimento daqueles que apresentam próxima de 0.

Assim são selecionadas as configurações mais prováveis durante as simulações de Monte Carlo. O procedimento pode ser repetido indefinidamente, sendo que quanto maior sua repetição, mais as configurações serão encontradas em regiões de maior probabilidade. As alterações nas posições das configurações podem ser feitas tanto individualmente, quanto coletivamente, movendo-se um conjunto de configurações ao mesmo tempo.

## 2.2 O Monte Carlo Quântico

Quando o método Monte Carlo é aplicado na resolução de equações da Mecânica Quântica, como a equação de Schrödinger, recebe o nome particular de Monte Carlo Quântico (MCQ). O MCQ aparece como uma alternativa para resolução de sistemas de muitas partículas, pela favorável relação entre o custo computacional com o tamanho do sistema e a elevada precisão alcançada.<sup>62</sup> Dentre as alternativas existentes para a realização de cálculos por Monte Carlo Quântico, as mais utilizadas são o Monte Carlo Quântico Variacional (MCV)<sup>27,76–79</sup> e o Monte Carlo Quântico de Difusão (MCD)<sup>80–83</sup>.

### 2.2.1 Monte Carlo Quântico Variacional

O método Monte Carlo Quântico Variacional é o mais simples dos métodos MCQ e se baseia no método variacional<sup>84</sup>, em que os parâmetros de uma função de onda tentativa são otimizados com o intuito de obter-se um mínimo para energia do sistema estudado. Para a determinação do valor esperado da energia de um sistema representado por uma função de onda de  $N$  partículas, a integral do valor médio deve ser minimizada:

$$E = \frac{\int \Psi^*(\mathbf{q}) \hat{H} \Psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q}}{\int \Psi^*(\mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q}} \quad (2.6)$$

Sendo  $\mathbf{q}$  o vetor das  $3N$  coordenadas eletrônicas e de  $N$  coordenadas de spin, ou seja,  $\mathbf{q} = \mathbf{r}_1\xi_1, \dots, \mathbf{r}_n\xi_n$ . Aproximando-se uma função de onda verdadeira por uma função de onda teste, obtém-se uma quota superior para a energia  $E_0$  do estado fundamental do sistema:

$$E_0 \leq \frac{\int \Psi_T^*(\mathbf{q}) \hat{H} \Psi_T(\mathbf{q}) d\mathbf{q}}{\int \Psi_T^*(\mathbf{q}) \Psi_T(\mathbf{q}) d\mathbf{q}} \quad (2.7)$$

Dividindo e multiplicando o lado esquerdo do operador  $\hat{H}$  da equação 2.7 por  $\Psi_T(\mathbf{q})$ , obtém-se:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_{MCV} &= \frac{\int \Psi_T^*(\mathbf{q}) \Psi_T(\mathbf{q}) \frac{\hat{H} \Psi_T(\mathbf{q})}{\Psi_T(\mathbf{q})} d\mathbf{q}}{\int \Psi_T^*(\mathbf{q}) \Psi_T(\mathbf{q}) d\mathbf{q}} \\ &= \frac{\int \Psi_T^*(\mathbf{q}) \Psi_T(\mathbf{q}) E_L(\mathbf{q}) d\mathbf{q}}{\int \Psi_T^*(\mathbf{q}) \Psi_T(\mathbf{q}) d\mathbf{q}} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Sendo  $E_L = \frac{\hat{H} \Psi_T(\mathbf{q})}{\Psi_T(\mathbf{q})}$  definida como a *energia local* do sistema. A amostragem do espaço de configurações representado pela função de distribuição  $|\Psi(\mathbf{q})|^2$  é feita pelo algoritmo de Metropolis<sup>75</sup>, considerando-se que a função de onda é normalizada. Assim, modifica-se as coordenadas  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q}'$  movendo-se um ou mais elétrons. A probabilidade

de aceitação do movimento é determinada pela eq. 2.9.

$$P(\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q}') = \min \left( 1, \frac{|\Psi_T(\mathbf{q}')|^2}{|\Psi_T(\mathbf{q})|^2} \right) \quad (2.9)$$

A energia média então é calculada segundo a média da energia pelo número de pontos  $M$  utilizados, obtida através da amostragem da função de distribuição de probabilidade eletrônica:<sup>85</sup>

$$\langle E \rangle_{MCV} = \langle E_L \rangle_{|\Psi_T(\mathbf{q})|^2} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(q_i) \right)_{|\Psi_T(\mathbf{q})|^2} \quad (2.10)$$

O método Monte Carlo Quântico Variacional apresenta a vantagem de que, para calcular qualquer propriedade baseada no teorema do valor médio, basta aplicar o algoritmo de Metropolis e calcular o valor da propriedade local para um grande número de configurações. Entretanto, a desvantagem reside no fato de que o método é fortemente dependente da função de onda escolhida.

### 2.2.2 Monte Carlo Quântico de Difusão

O Método Monte Carlo Quântico de Difusão baseia-se na semelhança entre a equação de Schrödinger dependente do tempo com a equação de um processo difusivo. O método não depende da função de onda teste escolhida, como no caso do MCV, e com isso, é bastante atrativo no caso em que a função de onda do sistema não é bem conhecida. Assim, é o método de MCQ mais utilizado em cálculos de estrutura eletrônica.<sup>61</sup> A equação de Schrödinger dependente do tempo para um conjunto de  $N$  partículas com coordenadas  $\mathbf{q}$  é dada por:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = -D \nabla^2 \Psi(\mathbf{q}, t) + V \Psi(\mathbf{q}, t) \quad (2.11)$$

em que  $D = \frac{\hbar^2}{2m_e}$  e  $V$  é o operador de energia potencial. Comparando-se a equação 2.11 com a equação de um processo difusivo, como em 2.12,

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = B \nabla^2 C + kC \quad (2.12)$$

em que  $C$  é a concentração de um material que sofre um processo de difusão, pode-se notar uma grande semelhança, o que nos leva a inferir que a equação de Schrödinger dependente do tempo 2.11 pode ser resolvida seguindo os mesmos procedimentos que a equação de difusão 2.12.

Para obter as soluções da eq. 2.11, faz-se uma mudança de coordenadas usando

um tempo imaginário dado por  $\tau = it$ . Usando unidades atômicas, mudança de coordenadas e inserindo-se um termo ajustável  $E_T$  que definirá um referencial para o potencial, a equação de Schrödinger dependente do tempo torna-se:

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{q}, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \nabla^2 \Psi(\mathbf{q}, \tau) - (V - E_T) \Psi(\mathbf{q}, \tau) \quad (2.13)$$

Pela relação que se fez da equação de Schrödinger com a equação de um processo difusivo, a parte que descreve uma reação cinética de primeira ordem na equação de difusão está associada ao termo de energia potencial na equação de Schrödinger.<sup>61,86</sup>

Inserindo o conceito de Amostragem Preferencial, em que a função de onda é substituída por uma função de distribuição  $f(\mathbf{q}, t) = \Psi(\mathbf{q}, t) \Phi(\mathbf{q})$  sendo a função  $\Phi(\mathbf{q})$  uma função de onda guia aproximada, a eq. 2.13 torna-se:

$$\frac{\partial f(\mathbf{q}, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \nabla^2 f(\mathbf{q}, \tau) - \frac{1}{2} \nabla(f(\mathbf{q}, \tau) F_Q(\mathbf{q})) - (E_L - E_T) f(\mathbf{q}, \tau) \quad (2.14)$$

Na equação 2.14  $E_L$ , é a energia local do sistema, e  $F_Q = 2 \frac{\nabla \Phi(\mathbf{q})}{\Phi(\mathbf{q})}$  é um vetor velocidade que direciona o movimento das partículas.

Para que a equação de Schrödinger dependente do tempo possa ser resolvida pelo método de Monte Carlo, primeiramente deve apresentar uma forma integral. Desenvolvendo-se o operador Hamiltoniano  $\hat{H}^{-1}$  e aplicando-se do lado direito da equação de Schrödinger independente do tempo, tem-se que:

$$\hat{H}^{-1} \hat{H} \Psi(\mathbf{q}) = \hat{H}^{-1} E_0 \Psi(\mathbf{q}), \quad (2.15)$$

$$\Psi(\mathbf{q}) = \hat{H}^{-1} E_0 \Psi(\mathbf{q}). \quad (2.16)$$

Sendo o operador  $\hat{H}$  um operador diferencial, o operador  $\hat{H}^{-1}$  deve ser um operador integral. Formalmente, a equação 2.16 é escrita como:

$$\Psi(\mathbf{q}') = E_0 \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad (2.17)$$

em que o operador integral corresponde ao operador  $\hat{H}^{-1}$ .<sup>87-89</sup> Para processos dependentes do tempo, a equação 2.17 é escrita como:

$$\Psi(\mathbf{q}', \tau) = E_0 \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{q}', \mathbf{q}, \tau) \Psi(\mathbf{q}, \tau) d\mathbf{q} \quad (2.18)$$

A equação 2.18 determina que, em um tempo  $\tau$ , a chance de alterar-se um conjunto de configurações de uma posição  $\mathbf{q}$  para  $\mathbf{q}'$  é dada pelas características da função de Green  $G(\mathbf{q}', \mathbf{q}, \tau)$ .<sup>61</sup> Para resolver a equação 2.18, a função de Green deve ser fatorada

em dois termos, um de difusão e um de potencial. Entretanto, essa aproximação só é válida no limite em que  $\tau \rightarrow 0$ , segundo a equação 2.19:

$$G(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) = G_{dif}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) G_B(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) \quad (2.19)$$

Sendo que  $G_{dif}$  e  $G_B$  são dadas por:

$$G_{dif}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) = 2\pi\tau^{-\frac{3N}{2}} e^{-\frac{(\mathbf{q}' - \mathbf{q} - \frac{1}{2}\mathbf{F}\mathbf{Q}(\mathbf{q})\tau)^2}{2\tau}} \quad (2.20)$$

$$G_B(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) = e^{-\{\frac{1}{2}[E_L(\mathbf{q}) + E_L(\mathbf{q}')] - E_T\}\tau} \quad (2.21)$$

Para avaliar-se a aceitação dos movimentos, deve-se fazer um balanceamento detalhado, uma vez que o operador de Green para a energia cinética ( $G_{dif}$ ) não é hermitiano. Em outras palavras, deve-se assegurar que a "passagem" de ida e volta de uma configuração sejam equivalentes. Assim, o algoritmo de Metropolis é modificado no caso do MCD, de acordo com a equação 2.22.

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) &= \min(1, P(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau)) \\ P(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) &= \frac{G_{dif}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; \tau) \Phi^2(\mathbf{q}')}{G_{dif}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) \Phi^2(\mathbf{q})} \end{aligned} \quad (2.22)$$

A energia média do sistema é então determinada através de uma média da energia local  $E_L$ :

$$\langle E \rangle = \frac{\int f(\mathbf{q}, \tau) E_L d\mathbf{q}}{\int f(\mathbf{q}, \tau) d\mathbf{q}} = \langle E_L \rangle_f \quad (2.23)$$

Por meio do algoritmo de Metropolis, são obtidas configurações  $N$  que correspondem à distribuição  $f$ , logo, a energia é calculada como uma média ponderada da energia local:

$$\langle E_L \rangle_f = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{k=1}^N w(\mathbf{q}_k) E_L(\mathbf{q}_k)}{\sum_{k=1}^N w(\mathbf{q}_k)} \quad (2.24)$$

sendo  $w(\mathbf{q}_k)$  o número de configurações ao longo da simulação.

## 2.3 A Função de Onda

No Monte Carlo Quântico Variacional, a função de onda desempenha papel importantíssimo na precisão dos resultados obtidos, visto que o método depende fortemente da função escolhida. Embora no Monte Carlo Quântico de Difusão a função de onda participa apenas como guia para as simulações, uma boa escolha deve ser feita para que a função de onda empregada aproxime-se da função de onda exata do sistema. Alguns aspectos relativos à função de onda devem ser considerados, a exemplo:

- A função deve fornecer valores reais para as observáveis calculadas;
- ser quadrado integrável;
- a densidade eletrônica deve apresentar comportamento assintótico, tendendo a zero, com o aumento da distância nuclear;
- ser antissimétrica com a permutação de qualquer par de elétrons;
- satisfazer as condições de cúspide eletrônico e nuclear;
- fornecer um valor finito para a energia local para qualquer conjunto de posições espaciais dos elétrons.

A função de onda tentativa mais simples usada para representar férmions<sup>90</sup> no MCQ é um produto de determinantes de Slater de spins  $\alpha$  e  $\beta$ :<sup>91–93</sup>

$$\Phi(\mathbf{q}) = \Phi_{\alpha}(\mathbf{q}_{\alpha}) \cdot \Phi_{\beta}(\mathbf{q}_{\beta}) \quad (2.25)$$

A equação 2.25 traz a simplificação de haver separação de termos de spins, pois no cálculo da energia local esses termos podem ser cancelados. Entretanto, mesmo viabilizando o uso do método, essa função de onda fatorada não satisfaz o princípio de antissimetria de Pauli. Sendo construída a partir de um único determinante de Slater, a função de onda representada em 2.25, negligencia efeitos de correlação eletrônica. Usualmente, uma função de correlação eletrônica explícita é incorporada à função de onda dada pela equação 2.25, apenas multiplicando-se essa função aos determinantes de Slater para spins  $\alpha$  e  $\beta$ . Essas funções podem ser do tipo Jastrow<sup>94</sup>, segundo a equação 2.26:

$$\Phi_{corr} = e^U \quad (2.26)$$

O parâmetro  $U$  da equação 2.26, contém toda a dependência  $r_{ij}$ . Quando apenas termos de correlação elétron-elétron são incluídos em  $U$ , temos, por exemplo a função de Padé-Jastrow:

$$U_{ij} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{a_1 r_{ij} + a_2 r_{ij}^2 + \dots}{1 + b_1 r_{ij} + b_2 r_{ij}^2 + \dots} \quad (2.27)$$

Outra função de correlação frequentemente utilizada é do tipo Boys e Handy de 9 parâmetros<sup>95</sup>, que inclui além de funções que correlacionam as coordenadas eletrônicas, parâmetros que correlacionam os núcleos e os elétrons e núcleos.

$$U_{I,ij} = \sum_{k=1}^{N(I)} \Delta_{ij} C_{kI} (\mathbf{r}_{iI}^{m_{kI}} \mathbf{r}_{jI}^{n_{kI}} + \mathbf{r}_{jI}^{m_{kI}} \mathbf{r}_{iI}^{n_{kI}}) \mathbf{r}_{ij}^{o_{kI}} \quad (2.28)$$

Os parâmetros  $a_1, a_2, b_1, b_2, \dots$ , da equação 2.27 e  $C_{kI}$  da equação 2.28 são ajustados para satisfazer as condições de cúspide eletrônico e nuclear e minimizar a energia do sistema variacionalmente. A notação  $\mathbf{r}$  é definida pelas seguintes expressões:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{iI} &= \frac{b_I r_{iI}}{a + b_I r_{iI}} \\ \mathbf{r}_{ij} &= \frac{dr_{ij}}{a + dr_{ij}} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Sendo que  $r_{ij}$  e  $r_{iI}$  em 2.29 são definidos como na equação 2.30:

$$\begin{aligned} r_{iI} &= \sqrt{(x_i - x_I)^2 + (y_i - y_I)^2 + (z_i - z_I)^2} \\ r_{ij} &= \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \end{aligned} \quad (2.30)$$

## 2.4 A função de Boys-Handy

Nesta seção serão detalhados os desenvolvimentos teóricos necessários à implementação da função de correlação eletrônica explícita de Boys-Handy no algoritmo MCV e MCD, bem como os resultados alcançados da sua aplicação no cálculo de energias de dupla ionização e de transição Auger para sistemas atômicos e moleculares. Finalmente, serão expostas as conclusões preliminares e perspectivas desta etapa da pesquisa.

### 2.4.1 Aspectos Teóricos

Um dos grandes trunfos dos métodos Monte Carlo Quântico é justamente a possibilidade de incorporar nos cálculos, de forma muito simples, o problema da correlação eletrônica. Usualmente, uma função que envolve coordenadas eletrônicas e nucleares é simplesmente multiplicada à função de onda. A função mais amplamente utilizada nos métodos MCQ, como descrito anteriormente, é a função do tipo Jastrow, em que os parâmetros a serem ajustados podem ser os chamados parâmetros de Boys-Handy, que correlacionam coordenadas eletrônicas e coordenadas elétron-núcleo, construindo a então denominada função de correlação de Boys-Handy, introduzida em 1969 por Handy e Boys.<sup>27,95</sup>

Consideremos a função de onda tentativa fatorada no MCQ  $\psi_T$  como o produto entre determinantes de Slater  $\alpha$  e  $\beta$ , dada pela equação 2.25 multiplicada por uma

função de correlação explícita  $\psi_c$  dada pela equação 2.26:

$$\begin{aligned}\psi_T &= \psi_\alpha \cdot \psi_\beta \cdot \psi_c \\ \psi_c &= \exp \left[ \sum_{I,i>j} U_{I,ij} \right]\end{aligned}\tag{2.31}$$

Nestas expressões a função exponencial  $\psi_c$  é a função de correlação de Boys-Handy, como dada pela equação 2.28.<sup>27,95</sup> Galek e colaboradores<sup>96</sup> e Schmidt e Moskowitz<sup>27</sup> mostraram que para termos  $a = b_I = d = 1$  a função apresenta um comportamento condizente com as imposições necessárias à função de onda, desde que tome-se o cuidado em incluir um número suficiente de termos  $k$  à soma de  $U_{I,ij}$ . Segundo os autores supracitados, algumas considerações podem ser feitas em relação ao termo  $\Delta_{ij}$ , visto que tal termo deve satisfazer a condição de cúspide eletrônico para elétrons de spins opostos. Sendo o único parâmetro descrito por  $o_{kI} = 1$  o que possui  $m_{KI} = n_{kI} = 0$ , este deve ser igual a  $1/2$ .<sup>27</sup> No caso de spins opostos, o termo  $\Delta_{ij}$  é igual a 1, e para spins iguais,  $1/2$ . Entretanto, para este último caso, o determinante de Slater é anulado na medida em que os elétrons coalescem, ao passo que o termo  $\Delta_{ij}$  pode ser simplesmente ignorado.<sup>96</sup>

Para tornar possível o desenvolvimento do presente trabalho, foi necessária a implementação da função de correlação de Boys-Handy nos programas QMC escritos pelo grupo, bem como para a implementação do seu processo de otimização de acordo com a função de onda. Para tanto, muitos desenvolvimentos teóricos da função são necessários. Aqui, iremos relatar os passos para a obtenção das equações para o gradiente e laplaciano da função de Boys-Handy.

### Gradiente e Laplaciano de um determinante de Slater com função de correlação de Boys-Handy

Consideremos a função de onda composta por um produto determinantes de Slater  $\alpha$  e  $\beta$  multiplicada por uma função de correlação explícita  $\psi_c$  como dado na equação 2.31. Para esta função, o gradiente de um elétron com spin  $\alpha$  será dado por:

$$\nabla_\alpha(\psi_\alpha\psi_\beta\psi_c) = \psi_\beta\psi_c(\nabla_\alpha\psi_\alpha) + \psi_\beta\psi_\alpha(\nabla_\alpha\psi_c)\tag{2.32}$$

Dividindo-se a equação 2.32 pela própria função de onda (eq. 2.31), temos:

$$\begin{aligned}\frac{\nabla_\alpha\psi}{\psi} &= \frac{\nabla_\alpha\psi_\alpha}{\psi_\alpha} + \frac{\nabla_\alpha\psi_c}{\psi_c} \\ &= \frac{\nabla_\alpha\psi_\alpha}{\psi_\alpha} + \nabla_\alpha \ln \psi_c\end{aligned}\tag{2.33}$$

O Laplaciano da equação 2.31 é definido como a segunda derivada em relação ao elétron de spin  $\alpha$ :

$$\begin{aligned}\nabla_\alpha^2(\psi_\alpha\psi_\beta\psi_c) &= \nabla_\alpha(\psi_\beta\psi_c(\nabla_\alpha\psi_\alpha) + \psi_\beta\psi_\alpha(\nabla_\alpha\psi_c)) \\ &= \psi_\beta[(\nabla_\alpha\psi_c)(\nabla_\alpha\psi_\alpha) + \psi_c(\nabla_\alpha^2\psi_\alpha) + (\nabla_\alpha\psi_\alpha)(\nabla_\alpha\psi_c) + \psi_\alpha(\nabla_\alpha^2\psi_c)] \\ &= \psi_\beta[\psi_c(\nabla_\alpha^2\psi_\alpha) + \psi_\alpha(\nabla_\alpha^2\psi_c) + 2(\nabla_\alpha\psi_\alpha)(\nabla_\alpha\psi_c)]\end{aligned}\quad (2.34)$$

Da mesma forma, dividindo-se a equação 2.34 pela própria função de onda, temos:

$$\frac{\nabla_\alpha^2\psi}{\psi} = \frac{\nabla_\alpha^2\psi_\alpha}{\psi_\alpha} + \frac{\nabla_\alpha^2\psi_c}{\psi_c} + 2\left(\frac{\nabla_\alpha\psi_\alpha}{\psi_\alpha}\right)\left(\frac{\nabla_\alpha\psi_c}{\psi_c}\right)\quad (2.35)$$

Estendendo o resultado obtido na equação 2.35 para o caso de  $N$  elétrons, temos que o Laplaciano total será a soma dos laplacianos de cada elétron. Assim, temos que:

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2\psi}{\psi} &= \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\nabla_i^2\psi_\alpha}{\psi_\alpha} + \sum_{i=1}^{N_\beta} \frac{\nabla_i^2\psi_\beta}{\psi_\beta} + \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[ \frac{\nabla_i^2\psi_c}{\psi_c} + 2\left(\frac{\nabla_i\psi_\alpha}{\psi_\alpha}\right)\left(\frac{\nabla_i\psi_c}{\psi_c}\right) \right] + \\ &+ \sum_{i=1}^{N_\beta} \left[ \frac{\nabla_i^2\psi_c}{\psi_c} + 2\left(\frac{\nabla_i\psi_\beta}{\psi_\beta}\right)\left(\frac{\nabla_i\psi_c}{\psi_c}\right) \right]\end{aligned}\quad (2.36)$$

Podemos representar a parte envolvendo  $\psi_c$  na equação 2.36 como uma função logarítmica, o que irá facilitar o cálculo computacional, já que  $\psi_c$  envolve um termo exponencial:

$$\frac{\nabla_i^2\psi_c}{\psi_c} = \nabla_i^2 \ln \psi_c + (\nabla_i \ln \psi_c)^2\quad (2.37)$$

Substituindo a equação 2.37 na equação 2.36, obtemos uma expressão para o Laplaciano de uma função de onda composta por determinantes de Slater fatorada em termos de spins  $\alpha$  e  $\beta$  e por uma função de correlação explícita exponencial. Com isso, podemos construir a seguinte expressão para a energia cinética de um sistema de  $N = N_\alpha + N_\beta$  elétrons:

$$\begin{aligned}T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2\psi}{\psi} &= -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\nabla_i^2\psi_\alpha}{\psi_\alpha} + \sum_{i=1}^{N_\beta} \frac{\nabla_i^2\psi_\beta}{\psi_\beta} + \sum_{i=1}^{N_\alpha+N_\beta} \nabla_i^2 \ln \psi_c + \right. \\ &+ \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[ 2\left(\frac{\nabla_i\psi_\alpha}{\psi_\alpha}\right) + (\nabla_i \ln \psi_c) \right] (\nabla_i \ln \psi_c) + \\ &+ \sum_{i=1}^{N_\beta} \left[ 2\left(\frac{\nabla_i\psi_\beta}{\psi_\beta}\right) + (\nabla_i \ln \psi_c) \right] (\nabla_i \ln \psi_c) \left. \right\}.\end{aligned}\quad (2.38)$$

Devemos desenvolver as equações 2.32 a 2.38 considerando os determinantes en-

volvidos para sua implementação computacional. Um determinante de Slater é definido como na expressão dada pela equação 2.39.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(i) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(i) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \phi_N(i) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.39)$$

O gradiente do i-ésimo elétron do determinante de Slater será dado por 2.40

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \nabla_i \phi_1(i) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \nabla_i \phi_2(i) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \nabla_i \phi_N(i) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.40)$$

O gradiente da função 2.40 em relação ao elétron i dividido pela própria função de onda é expressado pela seguinte equação (2.41):

$$\frac{\nabla_i \psi}{\psi} = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(i) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(i) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \phi_N(i) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}^{-1} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \nabla_i \phi_1(i) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \nabla_i \phi_2(i) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \nabla_i \phi_N(i) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.41)$$

Realizando a operação da equação 2.41, os únicos termos que permanecem diferentes de zero são os termos da diagonal principal (que são iguais a 1) e exatamente os termos da coluna que envolve o gradiente da função spin-orbital de spin i:

$$\frac{\nabla_i \psi}{\psi} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \cdots & \phi_1^{-1}(1)\nabla_i \phi_1(i) + \phi_2^{-1}(1)\nabla_i \phi_2(i) + \cdots + \phi_N^{-1}(1)\nabla_i \phi_N(i) + & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & \phi_1^{-1}(2)\nabla_i \phi_1(i) + \phi_2^{-1}(2)\nabla_i \phi_2(i) + \cdots + \phi_N^{-1}(2)\nabla_i \phi_N(i) + & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \phi_1^{-1}(i)\nabla_i \phi_1(i) + \phi_2^{-1}(i)\nabla_i \phi_2(i) + \cdots + \phi_N^{-1}(i)\nabla_i \phi_N(i) + & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \phi_1^{-1}(N)\nabla_i \phi_1(i) + \phi_2^{-1}(N)\nabla_i \phi_2(i) + \cdots + \phi_N^{-1}(N)\nabla_i \phi_N(i) + & \cdots & 1 \end{vmatrix} \quad (2.42)$$

Sendo que a equação 2.42 equivale à equação 2.43 a seguir:

$$\frac{\nabla_i \psi}{\psi} = \sum_{j=1}^N \frac{\nabla_i \phi_j(i)}{\phi_j(i)} \quad (2.43)$$

Seguindo o mesmo raciocínio, o laplaciano será expresso pela equação 2.44:

$$\frac{\nabla_i^2 \psi}{\psi} = \sum_{j=a}^N \frac{\nabla_i^2 \phi_j(i)}{\phi_j(i)} \quad (2.44)$$

Tendo desenvolvido as equações para o gradiente e o laplaciano da função de onda fatorada em termos gerais (equações de 2.32 a 2.38) e para o determinante de Slater em si (equações 2.39 a 2.44), desenvolveremos as equações do gradiente e laplaciano da função de correlação explícita de Boys-Handy.

Consideremos o gradiente da função de correlação com relação à componente  $x_i$  dividido pela própria função, dado pela equação 2.45 a seguir:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\psi_c} \frac{\partial \psi_c}{\partial x_i} &= \frac{\partial \ln \psi_c}{\partial x_i} = \\ &= \left\{ \sum_I \left[ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{\partial U_{I,ij}}{\partial x_i} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.45)$$

E ainda expressão para o fator de Boys-Handy de 9 parâmetros  $U_{I,ij}$  dada pela equação 2.46 a seguir,

$$\begin{aligned} U_{I,ij} &= c_{1I} \mathbf{r}_{ij} + c_{2I} \mathbf{r}_{ij}^2 + c_{3I} \mathbf{r}_{ij}^3 + c_{4I} \mathbf{r}_{ij}^4 + \\ &+ c_{5I} (\mathbf{r}_{iI}^2 + \mathbf{r}_{jI}^2) + c_{6I} (\mathbf{r}_{iI}^3 + \mathbf{r}_{jI}^3) \\ &+ c_{7I} (\mathbf{r}_{iI}^4 + \mathbf{r}_{jI}^4) + c_{8I} (\mathbf{r}_{iI}^2 \mathbf{r}_{jI}^2) + c_{9I} (\mathbf{r}_{iI}^2 \mathbf{r}_{jI}^2) \mathbf{r}_{ij}^2 \end{aligned} \quad (2.46)$$

a equação 2.45 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \psi_c}{\partial x_i} &= \frac{1}{2} \sum_I \sum_{j \neq i} \left\{ c_{1I} \frac{\partial \mathbf{r}_{ij}}{\partial x_i} + c_{2I} \frac{\partial \mathbf{r}_{ij}^2}{\partial x_i} + c_{3I} \frac{\partial \mathbf{r}_{ij}^3}{\partial x_i} + c_{4I} \frac{\partial \mathbf{r}_{ij}^4}{\partial x_i} \right\} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_I \sum_{j \neq i} \left\{ c_{5I} \frac{\partial \mathbf{r}_{iI}^2}{\partial x_i} + c_{6I} \frac{\partial \mathbf{r}_{iI}^3}{\partial x_i} + c_{7I} \frac{\partial \mathbf{r}_{iI}^4}{\partial x_i} \right\} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_I \sum_{j \neq i} \left\{ c_{8I} \mathbf{r}_{jI}^2 \frac{\partial \mathbf{r}_{iI}^2}{\partial x_i} + c_{9I} \left[ \mathbf{r}_{ij}^2 \frac{\partial \mathbf{r}_{iI}^2}{\partial x_i} + (\mathbf{r}_{iI}^2 + \mathbf{r}_{jI}^2) \frac{\partial \mathbf{r}_{ij}^2}{\partial x_i} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Já o laplaciano da função de correlação explícita, dividido pela função, que corresponde à energia cinética do termo de correlação, será dado por uma equação similar à equação 2.34, sendo  $\psi$  substituída por  $\psi_c$  nessa equação.

$$\frac{\nabla_i^2 \psi_c}{\psi_c} = \nabla_i^2 \ln \psi_c + (\nabla_i \ln \psi_c)^2 \quad (2.48)$$

Como a função de correlação é do tipo exponencial, torna-se simples determinar o laplaciano do seu logaritmo, é necessário apenas calcular o gradiente da expressão 2.47. Assim, a componente em  $x$  da energia cinética do termo de correlação explícita será dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ln \psi_c}{\partial x_i^2} = & \frac{1}{2} \sum_I \sum_{j \neq i} \left\{ c_{1I} \frac{\partial^2 \mathbf{r}_{ij}}{\partial x_i^2} + c_{2I} \frac{\partial^2 \mathbf{r}_{ij}^2}{\partial x_i^2} + c_{3I} \frac{\partial^2 \mathbf{r}_{ij}^3}{\partial x_i^2} + c_{4I} \frac{\partial^2 \mathbf{r}_{ij}^4}{\partial x_i^2} \right\} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{j \neq i} \left\{ c_{5I} \frac{\partial^2 \mathbf{r}_{iI}}{\partial x_i^2} + c_{6I} \frac{\partial^2 \mathbf{r}_{iI}^3}{\partial x_i^2} + c_{7I} \frac{\partial^2 \mathbf{r}_{iI}^4}{\partial x_i^2} \right\} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{j \neq i} \left\{ c_{8I} \mathbf{r}_{jI}^2 \frac{\partial^2 \mathbf{r}_{iI}}{\partial x_i^2} + c_{9I} \left[ \mathbf{r}_{ij}^2 \frac{\partial^2 \mathbf{r}_{iI}}{\partial x_i^2} + 2 \frac{\partial^2 \mathbf{r}_{iI}}{\partial x_i} \frac{\partial \mathbf{r}_{ij}^2}{\partial x_i} + (\mathbf{r}_{iI}^2 + \mathbf{r}_{jI}^2) \frac{\partial^2 \mathbf{r}_{ij}^2}{\partial x_i^2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.49)$$

### Otimização dos Parâmetros de Correlação Eletrônica Explícita

O algoritmo implementado para proceder a otimização dos parâmetros de correlação eletrônica explícita no MCQ foi desenvolvido por Lin, Zhang e Rappe<sup>97</sup> em 2000, e modificado por Umrigar e Filippi<sup>98</sup> em 2005. Um algoritmo similar havia sido implementado com base no método Simplex. No entanto, testes realizados nos indicaram da necessidade de um método mais eficiente e preciso para a otimização das funções de correlação. Sendo assim, decidiu-se por empregar o algoritmo supracitado, baseado no método de Newton-Raphson. Considerando o valor esperado para a energia como:

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (2.50)$$

E considerando também a derivada desse valor esperado para a energia com relação ao parâmetro variacional  $c_m$  do qual a função de onda  $\psi$  é dependente, o que no presente caso podem ser os parâmetros da função de correlação explícita, seja igual a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_m} = & \frac{1}{\int \psi^* \psi d\tau} \left( \int \frac{\partial \psi^*}{\partial c_m} \hat{H} \psi d\tau + \int \psi^* \hat{H} \frac{\partial \psi}{\partial c_m} d\tau \right) - \\ & - \frac{2}{(\int \psi^* \psi d\tau)^2} \left( \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial c_m} d\tau \right) \end{aligned} \quad (2.51)$$

Como o operador  $\hat{H}$  é hermitiano, para funções reais podemos considerar que:

$$\int \frac{\partial \psi^*}{\partial c_m} \hat{H} \psi d\tau = \int \psi^* \hat{H} \frac{\partial \psi}{\partial c_m} d\tau, \quad (2.52)$$

e a equação 2.51 é simplificada para obter-se a expressão 2.53:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_m} &= \frac{2}{\int \psi^* \psi d\tau} \left[ \int \psi^* \psi \left( \frac{\hat{H}\psi}{\psi} \right) \left( \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial c_m} \right) d\tau \right] - \\ &- \frac{2}{(\int \psi^* \psi d\tau)^2} \left[ \int \psi^* \psi \left( \frac{\hat{H}\psi}{\psi} \right) d\tau \int \psi^* \psi \left( \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial c_m} \right) d\tau \right] \end{aligned} \quad (2.53)$$

A equação 2.53 pode ser reescrita considerando-se a amostragem do espaço de configurações por Monte Carlo, resultando na expressão dada pela equação 2.54:

$$\frac{\partial E}{\partial c_m} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N} \sum_{\alpha=1}^N \{ (E_L \times \psi'_{\ln,m})_{\alpha} - E \times (\psi'_{\ln,m})_{\alpha} \} \quad (2.54)$$

Em que

$$\psi'_{\ln,m} = \frac{1}{\psi} \left( \frac{\partial \psi}{\partial c_m} \right) = \frac{\partial \ln \psi}{\partial c_m} \quad (2.55)$$

Segundo Umrigar e Filippi<sup>98</sup>, a equação 2.54 também pode ser escrita como a expressão dada por 2.56, com a vantagem de que não apresente flutuações no limite em que  $\psi$  é exata, diferentemente de 2.54.

$$\frac{\partial E}{\partial c_m} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N} \sum_{\alpha=1}^N \left[ \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi^*}{\partial c_m} \times (E_L - E) \right] \quad (2.56)$$

Os elementos da matriz Hessiana podem ser obtidos de maneira semelhante. A expressão dada pela equação 2.57, a seguir, mostra as segundas derivadas da energia com relação aos parâmetros variacionais.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial c_m \partial c_n} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N} \sum_{\alpha=1}^N \{ (E_L \times \psi''_{\ln,m,n})_{\alpha} - E \times (\psi''_{\ln,m,n})_{\alpha} + \\ &+ 2 \left[ (E_L \times \psi'_{\ln,m} \times \psi'_{\ln,n})_{\alpha} - E \times (\psi'_{\ln,m} \times \psi'_{\ln,n})_{\alpha} \right] - \\ &- (\psi'_{\ln,m})_{\alpha} \times \frac{\partial E}{\partial c_n} - (\psi'_{\ln,n})_{\alpha} \times \frac{\partial E}{\partial c_m} + (E'_{L,n} \times \psi'_{\ln,m})_{\alpha} \} \end{aligned} \quad (2.57)$$

Sendo,

$$\psi''_{\ln,m,n} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial c_m \partial c_n}, \quad (2.58)$$

e

$$E'_{L,n} = \frac{\partial E_L}{\partial c_n} = \frac{\hat{H}\psi'_n}{\psi_n} - E_L \psi'_{\ln,n} \quad (2.59)$$

Segundo Umrigar e Filippi<sup>98</sup>, o método de otimização alcança uma maior eficiência atentando-se para o fato de que o último termo da equação 2.57 torna a hessiana

não-simétrica para  $n$  e  $m$  desde que aproximamos a função por uma amostra finita de configurações, enquanto a verdadeira hessiana é simétrica. Sendo assim, deve-se simetrizar tal expressão. Os mesmos autores reescrevem a expressão 2.57 como:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 E}{\partial c_m \partial c_n} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \{ 2(E_L \times \psi''_{\ln,m,n})_{\alpha} - E \times (\psi''_{\ln,m,n})_{\alpha} + \\
 &+ 2 \left[ (E_L \times \psi'_{\ln,m} \times \psi'_{\ln,n})_{\alpha} - E \times (\psi'_{\ln,m} \times \psi'_{\ln,n})_{\alpha} \right] - \\
 &- (\psi'_{\ln,m})_{\alpha} \times \frac{\partial E}{\partial c_n} - (\psi'_{\ln,n})_{\alpha} \times \frac{\partial E}{\partial c_m} + (E'_{L,n} \times \psi'_{\ln,m})_{\alpha} - \\
 &- (E'_{L,n}) \times (\psi'_{\ln,m}) + (E'_{L,m} \times \psi'_{\ln,n})_{\alpha} - (E'_{L,m}) \times (\psi'_{\ln,n}) \} \quad (2.60)
 \end{aligned}$$

A otimização dos parâmetros variacionais da função de onda, como vimos, torna necessário o conhecimento da expressão para a derivada da energia local com relação aos parâmetros. Apenas a parcela da energia cinética local dependerá parametricamente da função de correlação de Boys. Sendo a energia cinética dada pela expressão 2.38, a sua primeira derivada com relação ao parâmetro variacional  $c_m$  será dada pela seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial c_m} \left( \frac{\nabla_i^2 \psi}{\psi} \right) &= \sum_{i=1}^{N_{\alpha}+N_{\beta}} \frac{\partial (\nabla_i^2 \ln \psi_c)}{\partial c_m} + 2 \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \left[ \left( \frac{\nabla_i \psi_{\alpha}}{\psi_{\alpha}} \right) + (\nabla_i \ln \psi_c) \right] \frac{\partial (\nabla_i \ln \psi_c)}{\partial c_m} + \\
 &+ 2 \sum_{i=1}^{N_{\beta}} \left[ \left( \frac{\nabla_i \psi_{\beta}}{\psi_{\beta}} \right) + (\nabla_i \ln \psi_c) \right] \frac{\partial (\nabla_i \ln \psi_c)}{\partial c_m}. \quad (2.61)
 \end{aligned}$$

## 2.4.2 Resultados e Discussão

As energias de ionização simples e duplas foram calculadas simplesmente fazendo-se a diferença entre as energias eletrônicas do sistema neutro e do sistema ionizado, enquanto as energias de transição Auger foram calculadas como a diferença entre as energias eletrônicas do cátion de referência de caroço e do dicátion formado ao final do processo Auger, segundo as equações 2.62 e 2.63.

$$EI = E^{n+} - E^0 \quad (2.62)$$

$$ETA = E^{core} - E^{2+} \quad (2.63)$$

em que  $n = 1$  ou  $n = 2$ , dependendo se estiverem sendo calculadas de ionização simples ou dupla. As geometrias moleculares dos sistemas estudados foram obtidas em nível de teoria  $MP2/cc - pVQZ$ .

Em princípio, este trabalho parte da premissa de que a função de onda guia que

representa o sistema neutro pode também representar razoavelmente a função de onda guia para os sistemas ionizados em estudo. Assim, a descrição do cátion em questão é feita através dos mesmos parâmetros da função de onda do sistema neutro, sendo apenas desconsiderados aqueles relativos ao elétron cuja ionização é pretendida. Essa é uma aproximação bastante drástica, visto que a energia de relaxação eletrônica se torna muito importante na descrição da distribuição eletrônica à medida que a distribuição eletrônica é elevada.

No Monte Carlo Quântico é viável que se utilizem funções cartesianas de Slater, sendo que o programa implementado as utiliza. As funções de base utilizadas neste trabalho foram construídas a partir de funções cartesianas do tipo Slater (*STO*). Um conjunto de bases do tipo *STO-nG* é obtido a partir do ajuste de mínimo desvio entre as  $n$  funções primitivas gaussianas e função de Slater por um polinômio de 3<sup>o</sup> grau. A partir de testes realizados pelo grupo, concluiu-se que as funções de Slater são bem representadas por um conjunto de  $n = 15$  primitivas gaussianas quando usadas no MCD.

Obtidos os coeficientes para representar o conjunto de bases *STO-15G*, os expoentes da função de base são otimizados no ambiente molecular através do pacote *gauopt*, incluso como acessório no programa de cálculo quântico *Gaussian03 D.02*.<sup>99</sup> Para tanto, são necessários valores iniciais dos expoentes para a otimização. Esses valores foram otimizados a partir de orbitais atômicos por Roetti e Clementi<sup>100</sup>.

Nos cálculos MCD, 100 configurações foram levadas por  $5 \cdot 10^5$  passos, sendo o tamanho do passo definido no tempo  $\tau = 0,001$ . As simulações foram realizadas para apenas um único valor de  $\tau$ , como parte das aproximações sugeridas para a realização deste trabalho. No método MCD, seria necessário que o tamanho do espaço no tempo tendesse a zero, como explicado no Capítulo 3, sendo assim, várias simulações para um mesmo sistema deveriam ser feitas para valores de  $\tau$  diferentes e extrapolado para zero. Entretanto, de acordo com a literatura e testes que vêm sendo desenvolvidos pelo grupo, há a indicação ao uso de um único valor para  $\tau$ , sendo próximo a zero, sem que haja uma perda significativa na precisão dos resultados em relação ao custo e esforço dispensado nas simulações.

No MCD, a taxa de aceitação se encontrou entre 0,980 e 0,990; para todas as simulações, visto que a maioria dos movimentos são aceitos no método em decorrência de que  $\tau$  é muito pequeno. Foi incluída a técnica de amostragem preferencial em todas as simulações MCD.

As simulações MCV foram realizadas também com 100 configurações iniciais, com o mesmo número de passos que o MCD, sendo o tamanho do passo no tempo ajustável durante a simulação. A taxa de aceitação foi ajustada para 0,5 em todos os casos, caso ideal para um processo estocástico sem amostragem preferencial. Em todos os

cálculos utilizou-se a metodologia descrita nessa seção, exceto quando especificado.

Como já descrito anteriormente, esta seção tratará da avaliação dos resultados obtidos para as energias de dupla ionização e de transição Auger de átomos e moléculas quando da utilização de função de correlação explícita do tipo Boys-Handy na descrição da função de onda monodeterminantal. Os parâmetros de correlação de Boys-Handy foram otimizados para cada função utilizada, de acordo com o algoritmo já descrito aqui, implementado em *Fortran77*, sendo também os cálculos MCQ possíveis em decorrência da implementação computacional das funções de correlação de Boys-Handy.

Os resultados obtidos anteriormente ao início deste projeto são contrastados com os alcançados até o presente momento: energias de dupla ionização e de transição Auger provenientes do emprego de função de onda monodeterminantal com função de correlação eletrônica de Jastrow com dois parâmetros de correlação elétron-elétron de Jastrow.<sup>63,64</sup> Seguindo tais resultados, o primeiro caso a ser abordado foi o estudo das moléculas de água e amônia, que apresentaram excelentes resultados ao se incluir simplesmente dois parâmetros de correlação elétron-elétron de Jastrow.

Apresentamos os valores calculados por MCV usando 9 parâmetros de correlação de Boys-Handy (4 parâmetros de correlação elétron-elétron e 5 de correlação núcleo-elétron) otimizados para a função de onda do sistema neutro na tabela 2.1 a seguir. Nesta tabela e nas seguintes, o que chamamos de configuração do dicátion representa os orbitais dos quais um elétron foi abstraído, ou seja, não é apresentada a configuração eletrônica total, mas apenas o que diferencia o dicátion da configuração eletrônica do sistema neutro. Os desvios absolutos médios (DAM) em relação aos dados experimentais também são apresentados.

Os valores apresentados nos mostram que, considerando uma função de onda bastante simples (desde que composta por apenas um determinante de Slater), a função de correlação explícita com parâmetros de Boys-Handy melhora significativamente os resultados obtidos para as transições Auger da molécula de água. Salientamos aqui que, como descrito na seção sobre o método, o Monte Carlo Variacional nos fornece um valor esperado para a energia eletrônica que traduz a qualidade da função de onda empregada. Sendo assim, a avaliação a ser feita aqui é a da qualidade da função de onda com correlação de Boys-Handy em relação à anteriormente utilizada, de Jastrow. Mesmo que os valores alcançados por MCV estejam bastante distantes dos dados experimentais, conseguimos observar uma diminuição muito acentuada dos desvios absolutos médios em relação aos dados experimentais. Enquanto que a função de correlação de Jastrow nos fornece desvios de 8,69 e 8,00 eV em relação aos dados experimentais de Siegbahn<sup>7</sup> e de Moddeman<sup>102</sup>, respectivamente, a função de correlação de Boys-Handy diminui esses desvios por 48% e 41% aos mesmos valores

**Tabela 2.1:** Energias de transição Auger para  $H_2O$  obtidas com MCV e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração        | Jastrow-MCV            | Boys-MCV             | Exp. <sup>101</sup> | Exp. <sup>102</sup> |
|---------------------|------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| $(2a_1 2a_1)^1 A_1$ | 459, 87(2, 87 2, 47)   | 458, 10(1, 10 0, 70) | 457                 | 457, 4              |
| $(2a_1 1b_2)^1 B_2$ | 479, 33(10, 33 10, 13) | 475, 16(6, 16 5, 96) | 469                 | 469, 2              |
| $(2a_1 1b_2)^3 B_2$ | 483, 34(- 8, 74)       | 478, 27(- 3, 67)     | —                   | 474, 6              |
| $(2a_1 3a_1)^1 A_1$ | 482, 69(9, 69 8, 09)   | 478, 89(5, 89 4, 29) | 473                 | 474, 6              |
| $(2a_1 3a_1)^3 A_1$ | 485, 93(6, 93 3, 73)   | 481, 48(2, 48 0, 72) | 479                 | 482, 2              |
| $(2a_1 1b_1)^1 B_1$ | 483, 72(7, 72 9, 12)   | 480, 08(4, 08 5, 48) | 476                 | 474, 6              |
| $(2a_1 1b_1)^3 B_1$ | 487, 13(7, 13 4, 93)   | 482, 98(2, 98 0, 78) | 480                 | 482, 2              |
| $(1b_2 1b_2)^1 A_1$ | 497, 56(11, 56 10, 76) | 491, 63(5, 63 4, 83) | 486                 | 486, 8              |
| $(1b_2 3a_1)^1 B_2$ | 502, 33(9, 33 8, 53)   | 496, 56(3, 56 2, 76) | 493                 | 493, 8              |
| $(1b_2 3a_1)^3 B_2$ | 503, 48(- 9, 68)       | 497, 37(- 3, 57)     | —                   | 493, 8              |
| $(1b_2 1b_1)^1 A_2$ | 503, 87(10, 87 10, 07) | 498, 22(5, 22 4, 42) | 493                 | 493, 8              |
| $(1b_2 1b_1)^3 A_2$ | 504, 74(- 10, 94)      | 498, 90(- 5, 10)     | —                   | 493, 8              |
| $(3a_1 3a_1)^1 A_1$ | 502, 66(9, 66 8, 86)   | 497, 76(4, 76 3, 96) | 493                 | 493, 8              |
| $(3a_1 1b_1)^1 B_1$ | 506, 29(9, 29 7, 69)   | 501, 15(4, 15 2, 55) | 497                 | 498, 6              |
| $(3a_1 1b_1)^3 B_1$ | 507, 41(- 6, 91)       | 502, 08(- 1, 58)     | —                   | 500, 5              |
| $(1b_1 1b_1)^1 A_1$ | 505, 95(8, 95 7, 35)   | 501, 08(4, 08 2, 48) | 497                 | 498, 6              |
| DAM                 | (8, 69 8, 00)          | (4, 17 3, 30)        |                     |                     |

experimentais.

O método MCD é bastante aclamado pelos seus usuários pelo fato de que, quase sempre, converge para a função de onda exata do sistema na medida em que o tempo de simulação tenda ao infinito. Sendo assim, é de se esperar (e resultados corroboram tal hipótese), que os resultados sejam drasticamente melhorados em relação ao MCV, a partir da mesma função de onda tentativa. Os valores obtidos para as energias de transição Auger para a molécula de água por MCD e função de correlação de Boys-Handy são contrastados aos obtidos com função de correlação de Jastrow na tabela 2.2.

Analisando os dados expostos na tabela 2.2, é possível perceber que não houve uma melhora significativa nas energias de transição Auger MCD com o aprimoramento da descrição da correlação dinâmica na função de onda. Isso nos leva à concluir, em um primeiro momento, que a recuperação desse tipo de correlação pelo próprio método encontra um limite, que não é ultrapassado com o uso da forma funcional de Boys-Handy ao invés da de Jastrow. As energias de transição Auger são apenas dependentes dos sistemas ionizados, ou seja, do cátion de caroço inicial e dos dicátions formados ao final do processo Auger, sistemas que, por sua vez, dependem fortemente

**Tabela 2.2:** Energias de transição Auger para  $H_2O$  obtidas com MCD e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração        | Jastrow-MCD          | Boys-MCD             | Exp. <sup>101</sup> | Exp. <sup>102</sup> |
|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| $(2a_1 2a_1)^1 A_1$ | 455, 52(1, 48 1, 88) | 456, 20(0, 80 1, 20) | 457                 | 457, 4              |
| $(2a_1 1b_2)^1 B_2$ | 470, 32(1, 32 1, 12) | 470, 39(1, 39 1, 19) | 469                 | 469, 2              |
| $(2a_1 1b_2)^3 B_2$ | 474, 10(− 0, 50)     | 474, 24(− 0, 36)     | —                   | 474, 6              |
| $(2a_1 3a_1)^1 A_1$ | 475, 25(2, 25 0, 65) | 475, 07(2, 07 0, 47) | 473                 | 474, 6              |
| $(2a_1 3a_1)^3 A_1$ | 478, 05(0, 95 4, 15) | 477, 91(1, 09 4, 29) | 479                 | 482, 2              |
| $(2a_1 1b_1)^1 B_1$ | 476, 56(0, 56 1, 96) | 476, 65(0, 65 2, 05) | 476                 | 474, 6              |
| $(2a_1 1b_1)^3 B_1$ | 479, 96(0, 04 2, 24) | 480, 02(0, 02 2, 18) | 480                 | 482, 2              |
| $(1b_2 1b_2)^1 A_1$ | 485, 53(0, 47 1, 27) | 485, 53(0, 47 1, 27) | 486                 | 486, 8              |
| $(1b_2 3a_1)^1 B_2$ | 491, 46(1, 54 2, 34) | 491, 38(1, 62 2, 42) | 493                 | 493, 8              |
| $(1b_2 3a_1)^3 B_2$ | 492, 33(− 1, 47)     | 492, 67(− 1, 13)     | —                   | 493, 8              |
| $(1b_2 1b_1)^1 A_2$ | 492, 98(0, 02 0, 82) | 493, 51(0, 51 0, 29) | 493                 | 493, 8              |
| $(1b_2 1b_1)^3 A_2$ | 494, 37(− 0, 57)     | 494, 48(− 0, 68)     | —                   | 493, 8              |
| $(3a_1 3a_1)^1 A_1$ | 492, 91(0, 09 0, 89) | 492, 78(0, 22 1, 02) | 493                 | 493, 8              |
| $(3a_1 1b_1)^1 B_1$ | 497, 10(0, 10 1, 50) | 497, 12(0, 12 1, 48) | 497                 | 498, 6              |
| $(3a_1 1b_1)^3 B_1$ | 498, 64(− 1, 86)     | 498, 57(− 1, 93)     | —                   | 500, 5              |
| $(1b_1 1b_1)^1 A_1$ | 497, 14(0, 14 1, 46) | 497, 04(0, 04 1, 56) | 497                 | 498, 6              |
| DAM                 | (0, 75 1, 54)        | (0, 75 1, 47)        |                     |                     |

da correlação eletrônica na sua descrição. O que queremos dizer com isso, é que nos parece que realmente alcançou-se um limite na melhora relativa à descrição da correlação dinâmica intrínseca ao método MCD quando tratam-se os estados excitados representados pela função de onda do sistema neutro, ou seja, a melhora gradativa da função de correlação explícita não irá melhorar de maneira proporcional os resultados obtidos para as energias de transição Auger, desde que a função de onda tentativa não seja melhorada em sua raiz, empregando-se funções multiconfiguracionais ou mesmo a monodeterminantal obtida especificamente para os estados excitados.

Uma maneira de verificar tal ponto de vista é analisando-se os valores obtidos para as energias de dupla ionização. Como já explanado sobre o assunto, essa propriedade é obtida a partir das energias eletrônicas dos dications e do sistema neutro. As energias de dupla ionização obtidas por MCV para a molécula de água são expostas na tabela 2.3.

Em contraste às energias de transição Auger obtidas por MCV, as energias de dupla ionização não mostram uma diminuição dos desvios absolutos médios aos dados experimentais quando da melhora na função de correlação explícita. Observando os dados da tabela 2.3, vemos que todos os valores superestimam os dados experimen-

**Tabela 2.3:** Energias de dupla ionização para  $H_2O$  obtidas com MCV e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração        | Jastrow-MCV           | Boys-MCV              | Exp. <sup>101</sup> | Exp. <sup>102</sup> |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| $(2a_1 2a_1)^1 A_1$ | 99, 52(17, 22 −)      | 95, 55(13, 25 −)      | 82, 30              | —                   |
| $(2a_1 1b_2)^1 B_2$ | 80, 06(9, 56 −)       | 78, 49(7, 99 −)       | 70, 50              | —                   |
| $(2a_1 1b_2)^3 B_2$ | 76, 04(10, 94 −)      | 75, 38(10, 28 −)      | 65, 10              | —                   |
| $(2a_1 3a_1)^1 A_1$ | 76, 70(11, 60 −)      | 74, 76(9, 66 −)       | 65, 10              | —                   |
| $(2a_1 3a_1)^3 A_1$ | 73, 46(− −)           | 72, 17(− −)           | —                   | —                   |
| $(2a_1 1b_1)^1 B_1$ | 75, 66(− −)           | 73, 57(− −)           | —                   | —                   |
| $(2a_1 1b_1)^3 B_1$ | 72, 25(14, 75 −)      | 70, 68(13, 18 −)      | 57, 50              | —                   |
| $(1b_2 1b_2)^1 A_1$ | 61, 83(8, 93 8, 63)   | 62, 03(9, 13 8, 83)   | 52, 90              | 53, 20              |
| $(1b_2 3a_1)^1 B_2$ | 57, 05(− −)           | 57, 10(− −)           | —                   | —                   |
| $(1b_2 3a_1)^3 B_2$ | 55, 91(10, 01 −)      | 56, 29(10, 39 −)      | 45, 90              | —                   |
| $(1b_2 1b_1)^1 A_2$ | 55, 52(9, 62 −)       | 55, 43(9, 53 −)       | 45, 90              | —                   |
| $(1b_2 1b_1)^3 A_2$ | 54, 64(8, 74 −)       | 54, 75(8, 85 −)       | 45, 90              | —                   |
| $(3a_1 3a_1)^1 A_1$ | 56, 72(10, 82 10, 42) | 55, 90(10, 00 9, 60)  | 45, 90              | 46, 30              |
| $(3a_1 1b_1)^1 B_1$ | 53, 10(12, 00 −)      | 52, 50(11, 40 −)      | 41, 10              | —                   |
| $(3a_1 1b_1)^3 B_1$ | 51, 97(12, 77 12, 87) | 51, 57(12, 37 12, 47) | 39, 20              | 39, 10              |
| $(1b_1 1b_1)^1 A_1$ | 53, 43(12, 33 12, 13) | 52, 58(11, 48 11, 28) | 41, 10              | 41, 30              |
| DAM                 | (11, 48 11, 01)       | (10, 58 10, 54)       |                     |                     |

tais. Isso é decorrente de um abaixamento excessivo da energia eletrônica do sistema neutro em comparação aos estados duplamente ionizados. Então, podemos concluir que as funções dos estados ionizados não descrevem adequadamente os estados que se propõem a descrever, mesmo quando utilizamos uma função de correlação explícita superior, o que nos leva a inferir que é necessário tratar os estados ionizados com funções apropriadas otimizadas no ambiente ionizado.

Seguindo o mesmo raciocínio, analisemos as energias de dupla ionização obtidas por MCD. A tabela 2.4 expõe os resultados obtidos com função de Boys-Handy e com função de Jastrow.

Para as energias de dupla ionização MCD, observamos a mesma tendência que aquela obtida para as energias de transição Auger. Há uma diminuição dos desvios absolutos médios em relação aos valores experimentais quando usamos função de Boys-Handy em lugar da função de Jastrow. No entanto, se atentarmos aos dados experimentais de Siegbahn<sup>101</sup>, que nos fornece 13 valores, a melhora dos desvios é apenas satisfatória, mantendo-se da mesma ordem que a já obtida com função de Jastrow. Não existe uma tendência clara de superestima ou subestima dos valores experimentais. Entretanto, não se vislumbra outra maneira de controle dessa característica

**Tabela 2.4:** Energias de dupla ionização para  $H_2O$  obtidas com MCD e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração        | Jastrow-MCD         | Boys-MCD            | Exp. <sup>101</sup> | Exp. <sup>102</sup> |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $(2a_1 2a_1)^1 A_1$ | 83, 60(1, 30 —)     | 82, 37(0, 07 —)     | 82, 30              | —                   |
| $(2a_1 1b_2)^1 B_2$ | 68, 80(1, 70 —)     | 68, 18(2, 32 —)     | 70, 50              | —                   |
| $(2a_1 1b_2)^3 B_2$ | 65, 02(0, 08 —)     | 64, 78(0, 32 —)     | 65, 10              | —                   |
| $(2a_1 3a_1)^1 A_1$ | 63, 87(1, 23 —)     | 63, 30(1, 80 —)     | 65, 10              | —                   |
| $(2a_1 3a_1)^3 A_1$ | 61, 07(— —)         | 60, 39(— —)         | —                   | —                   |
| $(2a_1 1b_1)^1 B_1$ | 62, 57(— —)         | 62, 06(— —)         | —                   | —                   |
| $(2a_1 1b_1)^3 B_1$ | 59, 16(1, 66 —)     | 58, 52(1, 02 —)     | 57, 50              | —                   |
| $(1b_2 1b_2)^1 A_1$ | 53, 59(0, 69 0, 39) | 53, 21(0, 31 0, 01) | 52, 90              | 53, 20              |
| $(1b_2 3a_1)^1 B_2$ | 47, 66(— —)         | 47, 28(— —)         | —                   | —                   |
| $(1b_2 3a_1)^3 B_2$ | 46, 79(0, 89 —)     | 46, 16(0, 26 —)     | 45, 90              | —                   |
| $(1b_2 1b_1)^1 A_2$ | 46, 14(0, 24 —)     | 44, 92(0, 98 —)     | 45, 90              | —                   |
| $(1b_2 1b_1)^3 A_2$ | 44, 75(1, 15 —)     | 44, 30(1, 60 —)     | 45, 90              | —                   |
| $(3a_1 3a_1)^1 A_1$ | 46, 22(0, 32 0, 08) | 45, 99(0, 09 0, 31) | 45, 90              | 46, 30              |
| $(3a_1 1b_1)^1 B_1$ | 42, 02(0, 92 —)     | 40, 98(0, 12 —)     | 41, 10              | —                   |
| $(3a_1 1b_1)^3 B_1$ | 40, 48(1, 28 1, 38) | 40, 23(1, 03 1, 13) | 39, 20              | 39, 10              |
| $(1b_1 1b_1)^1 A_1$ | 41, 98(0, 88 0, 68) | 41, 34(0, 24 0, 04) | 41, 10              | 41, 30              |
| DAM                 | (0, 95 0, 63)       | (0, 78 0, 37)       |                     |                     |

do método se não garantir que a função de onda tentativa seja adequada. Algumas configurações demonstram isso, por terem se mostrado um tanto problemáticas, como as de estado ionizado final  $(2a_1 1b_2)^1 B_2$ ,  $(2a_1 3a_1)^1 A_1$  e  $(1b_2 1b_1)^3 A_2$ , que tiveram seus desvios absolutos médios em relação ao experimental aumentados quando se empregou a função de Boys. As duas primeiras envolvem orbital interno  $2a_1$ , indicando que a relaxação orbital é de extrema importância, e aqui negligenciada formalmente. A última envolve orbitais de valência de energias próximas, nos orientando a considerar que a correlação estática assume papel fundamental.

A molécula de amônia foi avaliada nos mesmos moldes da molécula de água, e ambas apresentaram resultados semelhantes. Para não tornar essa discussão repetitiva, nos ateremos a discutir as energias de transição Auger e de dupla ionização da amônia obtidos com o método MCD. No entanto, aqui avaliaremos um ponto não discutido para a molécula de água, mas que foi igualmente abordado no decorrer do trabalho. Nos referimos ao uso de parâmetros de correlação elétron-elétron e elétron-núcleo de Boys-Handy reportados na literatura e reotimizados na função de onda do sistema neutro como guia para todos os demais íons.

Na tabela 2.5 apresentamos as energias de transição Auger obtidas para a molécula

de amônia a partir de cálculos MCD, com funções de correlação de Jastrow e Boys-Handy, no último caso com 9 parâmetros de correlação otimizados para o sistema neutro com funções de base no limite Hartree-Fock por Galek e colaboradores<sup>96</sup> e com funções de base *double-zeta* com polarização otimizadas nesse trabalho.

**Tabela 2.5:** Energias de transição Auger para  $NH_3$  obtidas com MCD e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV.

| Configuração        | Jastrow-MCD    | Boys*-MCD      | Boys-MCD       | Exp. <sup>32</sup> |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| $(2a_1 2a_1)^1 A_1$ | 335, 05(1, 00) | 334, 94(0, 89) | 334, 85(0, 80) | 334, 05            |
| $(2a_1 1e)^1 E$     | 346, 36(2, 71) | 346, 02(2, 37) | 345, 95(2, 30) | 343, 65            |
| $(2a_1 1e)^3 E$     | 349, 11(1, 82) | 348, 82(2, 11) | 348, 80(2, 13) | 350, 93            |
| $(2a_1 3a_1)^1 A_1$ | 352, 13(—)     | 352, 23(—)     | 352, 09(—)     | —                  |
| $(2a_1 3a_1)^3 A_1$ | 354, 65(—)     | 354, 39(—)     | 354, 28(—)     | —                  |
| $(1e 1e)^1 A_1$     | 358, 15(1, 41) | 357, 90(1, 16) | 357, 84(1, 10) | 356, 74            |
| $(1e 1e)^1 E$       | 360, 02(0, 55) | 359, 74(0, 27) | 359, 59(0, 12) | 359, 47            |
| $(1e 1e)^3 A_2$     | 361, 00(—)     | 360, 51(—)     | 360, 35(—)     | —                  |
| $(1e 3a_1)^1 E$     | 365, 46(0, 00) | 365, 43(0, 03) | 365, 19(0, 27) | 365, 46            |
| $(1e 3a_1)^3 E$     | 366, 30(—)     | 365, 91(—)     | 366, 16(—)     | —                  |
| $(3a_1 3a_1)^1 A_1$ | 368, 91(1, 28) | 368, 61(1, 58) | 368, 56(1, 63) | 370, 19            |
| DAM                 | (1, 25)        | (1, 20)        | (1, 19)        |                    |

\* Parâmetros da literatura<sup>96</sup>

Os resultados para as transições Auger da amônia mostram que, como observado para a molécula de água, não há uma diminuição significativa dos desvios absolutos médios em relação aos dados experimentais com a melhora da função de correlação explícita. Além disso, comparando as energias obtidas com parâmetros de Boys da literatura<sup>96</sup> e os otimizados para a função de base empregada, percebemos que não existe diferença no desvio absoluto médio, o que também é observado se analisarmos cada transição individualmente. Outro ponto interessante a ser analisado é o fato de que os desvios obtidos aqui são maiores que os obtidos para a molécula de água nas mesmas condições. Enquanto que obtivemos um desvio em relação aos dados experimentais de ordem de 0,7 eV para a água, aqui o desvio absoluto médio é de aproximadamente 1,2 eV. Se olharmos atentamente a tabela 2.5, percebemos que esse alto desvio é muito em parte devido aos desvios individuais das transições de estado final  $(2a_1 1e)^1 E$  e  $(2a_1 1e)^3 E$ , de 2, 37 e 2, 11 eV, respectivamente. Essas configurações envolvem orbitais degenerados em energia, condição na qual a correlação estática não deve ser negligenciada. Concluimos assim, que é estritamente necessário levar-se em consideração tais efeitos.

Analisamos também os valores obtidos para as energias de dupla ionização da amô-

nia, nas mesmas condições supracitadas. Na tabela 2.6 são apresentados os resultados alcançados.

**Tabela 2.6:** Energias de dupla ionização para  $NH_3$  obtidas com MCD e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV.

| Configuração        | Jastrow-MCD         | Boys*-MCD           | Boys-MCD            | Exp. <sup>32</sup> | Exp. <sup>103</sup> |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| $(2a_1 2a_1)^1 A_1$ | 69, 81(1, 11 —)     | 69, 41(1, 51 —)     | 69, 40(1, 52 —)     | 70, 92             | —                   |
| $(2a_1 1e)^1 E$     | 58, 50(3, 40 —)     | 58, 33(3, 57 —)     | 58, 30(3, 60 —)     | 61, 90             | —                   |
| $(2a_1 1e)^3 E$     | 55, 75(1, 13 —)     | 55, 53(0, 91 —)     | 55, 46(0, 84 —)     | 54, 62             | —                   |
| $(2a_1 3a_1)^1 A_1$ | 52, 73(— —)         | 52, 11(— —)         | 52, 16(— —)         | —                  | —                   |
| $(2a_1 3a_1)^3 A_1$ | 50, 21(— —)         | 49, 95(— —)         | 49, 97(— —)         | —                  | —                   |
| $(1e 1e)^1 A_1$     | 46, 71(2, 10 2, 11) | 46, 45(2, 36 1, 85) | 46, 41(2, 40 1, 81) | 48, 81             | 44, 6               |
| $(1e 1e)^1 E$       | 44, 84(1, 24 0, 24) | 44, 60(1, 48 0, 00) | 44, 67(1, 41 0, 07) | 46, 08             | 44, 6               |
| $(1e 1e)^3 A_2$     | 43, 86(— —)         | 43, 84(— —)         | 43, 90(— —)         | —                  | —                   |
| $(1e 3a_1)^1 E$     | 39, 40(0, 69 0, 50) | 38, 92(1, 17 0, 02) | 39, 06(1, 03 0, 16) | 40, 09             | 38, 9               |
| $(1e 3a_1)^3 E$     | 38, 56(— —)         | 38, 44(— —)         | 38, 09(— —)         | —                  | —                   |
| $(3a_1 3a_1)^1 A_1$ | 35, 95(0, 59 0, 65) | 35, 73(0, 37 0, 43) | 35, 69(0, 33 0, 39) | 35, 36             | 35, 3               |
| DAM                 | (1, 47 1, 87)       | (1, 63 0, 58)       | (1, 59 0, 61)       |                    |                     |

\* Parâmetros da literatura<sup>96</sup>

Para o caso da amônia, quando comparamos os valores obtidos para as transições Auger e duplas ionizações por MCD aos valores experimentais de Shaw<sup>32</sup>, percebemos que não há uma diminuição do DAM para as EDIs em relação às ETAs. Com isso, podemos concluir que para a amônia, os desvios em relação aos dados experimentais são especialmente devidos a erros nas energias eletrônicas dos sistemas dicatiônicos, não na energia eletrônica do cátion de caroço para as ETAs.

Como descrito nos capítulos introdutórios deste texto, a próxima parte do trabalho consiste no estudo das energias de dupla ionização de valência de átomos. Foram estudados os átomos da série do lítio ao argônio. Os resultados obtidos para as moléculas nos encorajaram a avaliar se os se repetiriam no caso das duplas ionizações de valência dos átomos, visto que espera-se que tais erros não se mostrem tão influentes quanto no estudo das ionizações mais internas dos sistemas moleculares.

As energias de dupla ionização dos átomos do Li-Ar são apresentadas na tabela 2.7. Resultados obtidos por MCV e MCD, com e sem inclusão de função de correlação de Boys-Handy otimizadas para os sistemas neutro e catiônico são contrastadas às obtidas por DFT por Chong e colaboradores,<sup>49</sup> que fornecem desvios em relação aos dados experimentais inferiores a 0,5 eV.

**Tabela 2.7:** Energias de dupla ionização de valência átomos calculados com MCV e MCD, comparadas a dados DFT e dados experimentais.

| Átomo | MCV         |             | MCD         |             | DFT         |             | <sup>49</sup> Exp. <sup>104</sup> |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------------------|
|       | MCV         | Boys-MCV    | MCD         | Boys-MCD    | RPBE        | KCIS mod.   |                                   |
| Li    | 81,35(0,32) | 82,47(1,44) | 80,94(0,09) | 80,98(0,05) | 81,28(0,25) | 81,30(0,27) | 81,03                             |
| Be    | 26,51(1,02) | 21,03(0,50) | 27,47(0,06) | 27,28(0,25) | 27,53(0,00) | 27,42(0,11) | 27,53                             |
| B     | 33,30(0,15) | 32,96(0,49) | 33,10(0,35) | 33,10(0,35) | 33,14(0,31) | 32,95(0,50) | 33,45                             |
| C     | 3701,(1,37) | 36,10(0,46) | 36,04(0,39) | 36,01(0,37) | 36,23(0,59) | 35,57(0,07) | 35,64                             |
| N     | 47,01(2,88) | 44,22(0,09) | 44,31(0,17) | 44,71(0,58) | 44,95(0,81) | 44,38(0,25) | 44,14                             |
| O     | 52,93(4,19) | 48,90(0,16) | 48,81(0,07) | 49,11(0,37) | 49,12(0,38) | 48,53(0,21) | 48,74                             |
| F     | 58,27(5,88) | 52,22(0,17) | 52,06(0,33) | 52,58(0,19) | 52,62(0,22) | 51,96(0,43) | 52,39                             |
| Ne    | 70,01(7,48) | 62,33(0,20) | 62,34(0,19) | 63,12(0,59) | 63,16(0,63) | 62,62(0,10) | 62,53                             |
| Na    | 53,73(1,30) | 51,73(0,70) | 52,76(0,33) | 52,88(0,45) | 52,81(0,38) | 52,42(0,01) | 52,43                             |
| Mg    | 21,28(1,40) | 21,20(1,48) | 22,39(0,29) | 22,07(0,62) | 22,70(0,02) | 22,46(0,22) | 22,68                             |
| Al    | 23,66(1,16) | 23,92(0,89) | 24,29(0,52) | 24,77(0,04) | 24,59(0,22) | 24,41(0,41) | 24,81                             |
| Si    | 24,59(0,10) | 18,69(5,81) | 24,46(0,04) | 30,50(6,00) | 24,53(0,03) | 24,31(0,19) | 24,50                             |
| P     | 30,84(0,58) | 27,54(2,72) | 30,72(0,46) | 32,07(1,81) | 30,48(0,23) | 30,22(0,04) | 30,26                             |
| S     | 34,28(0,58) | 33,40(0,30) | 33,78(0,08) | 35,42(1,72) | 33,66(0,04) | 33,29(0,21) | 33,70                             |
| Cl    | 38,72(1,94) | 36,69(0,09) | 37,37(0,59) | 39,18(2,40) | 36,71(0,08) | 36,60(0,18) | 36,78                             |
| Ar    | 45,55(2,16) | 42,89(0,50) | 45,00(1,61) | 45,59(2,20) | 43,55(0,16) | 43,39(0,00) | 43,39                             |
| DAM   | 2,03        | 1,01        | 0,35        | 1,11        | 0,27        | 0,20        | -                                 |

Os valores obtidos para as duplas ionizações de valência da série de átomos estudada nos mostram que a inclusão da função de correlação de Boys-Handy melhora em mais de 1 eV o desvio absoluto médio das energias MCV em relação aos valores experimentais. No entanto, tal desvio ainda está muito distante do desvio obtido por DFT, pelos dois funcionais utilizados por Chong, e também, muito distante da incerteza experimental que se encontra na faixa de décimos de elétron-Volts. Isso nos permite concluir que, mesmo para sistemas atômicos, a função de onda ainda não descreve adequadamente o ambiente a que se propõe. Muito provavelmente a falta de correlação estática seja responsável pelos desvios obtidos, o que seria corrigido com o uso de uma função de onda multiconfiguracional.

Quando observamos os valores MCD, percebemos que individualmente, os desvios em relação aos dados experimentais são da ordem de 0,5 eV, com algumas exceções, que são valores para desvios almejados para sistemas moleculares, mas para sistemas atômicos, esses desvios são bastante altos. Os átomos mais pesados da série, do Si-Ar apresentam desvios mais altos, maiores que 1 eV, sendo que com exceção do Si, todas as energias calculadas por MCD superestimam a experimental, evidenciando um abaixamento desproporcional das energias eletrônicas das espécies envolvidas se comparadas às energias obtidas sem correlação eletrônica. O caso do silício é bastante interessante, visto que a energia de ionização é subestimada em comparação à experimental. Nesse caso, a energia eletrônica MCD do sistema neutro aumentou quando incluiu-se a função de Boys-Handy em cerca de 0,13 unidades atômicas e a energia variacional em 0,53 unidades atômicas. Muito provavelmente os parâmetros de Boys-Handy não estão ótimos, e esse caso será revisto.

Seguiu-se o estudo das funções de correlação de Boys-Handy escolhendo-se as moléculas, CO, NO e H<sub>2</sub>CO. Esse estudo é natural na medida que já foram avaliadas energias de dupla ionização de valência de átomos e internas e de valência de moléculas com 10 elétrons, e desvios da mesma ordem foram obtidos. Aqui, tentamos verificar se a grandeza dos desvios se mantêm, mesmo para sistemas com mais elétrons.

As moléculas de CO, NO e H<sub>2</sub>CO foram tratadas da mesma forma que os sistemas anteriores. Empregou-se 9 parâmetros de Boys-Handy e função de onda composta por um determinante de Slater. Os parâmetros de Boys-Handy foram otimizados para a função do sistema neutro. As tabelas 2.8, 2.9 e 2.10 sumarizam os resultados alcançados.

Os resultados obtidos para as moléculas CO, H<sub>2</sub>CO e NO são um tanto surpreendentes. Esperávamos um aumento em relação aos sistemas já estudados nos desvios absolutos médios em relação aos dados experimentais. Quando analisamos os valores apresentados na tabelas 2.8 e 2.10, referentes às molécula de CO e NO, percebemos

**Tabela 2.8:** Energias de dupla ionização para CO obtidas com MCV e MCD, dados de SD2 e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração                | Boys-MCV              | Boys-MCD            | SD2 <sup>60</sup>   | Exp. <sup>22</sup> | Exp. <sup>25</sup> |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| $1\pi 5\sigma^3\Pi$         | 31, 62(− 9, 67)       | 42, 87(− 1, 58)     | 41, 34(− 0, 05)     | —                  | 41, 29             |
| $5\sigma 5\sigma^1\Sigma^+$ | 33, 84(− 7, 86)       | 43, 55(− 1, 85)     | 41, 58(− 0, 12)     | —                  | 41, 7              |
| $1\pi 5\sigma^1\Pi$         | 31, 92(10, 28 9, 89)  | 43, 13(0, 93 1, 32) | 42, 16(0, 04 0, 35) | 42, 2              | 41, 81             |
| $4\sigma 5\sigma^3\Sigma^+$ | 33, 91(9, 79 9, 66)   | 45, 12(1, 42 1, 55) | 43, 27(0, 43 0, 30) | 43, 7              | 43, 57             |
| $4\sigma 5\sigma^1\Sigma^+$ | 35, 05(10, 75 10, 43) | 45, 58(0, 22 0, 10) | 45, 78(0, 02 0, 30) | 45, 8              | 45, 48             |
| $1\pi 1\pi^3\Sigma^-$       | 36, 53(− −)           | 47, 74(− −)         | 46, 33(− −)         | —                  | —                  |
| $1\pi 1\pi^1\Delta$         | 37, 40(10, 70 −)      | 48, 52(0, 42 −)     | 48, 24(0, 14 −)     | 48, 1              | —                  |
| $4\sigma 1\pi^3\Pi$         | 39, 41(− −)           | 50, 33(− −)         | 48, 32(− −)         | —                  | —                  |
| DAM                         | (10, 38 9, 50)        | (0, 75 1, 28)       | (0, 16 0, 22)       |                    |                    |

que os desvios alcançados são muito próximos dos obtidos para a água e a amônia. Enquanto que para CO e NO os desvios nas energias MCD com relação aos valores experimentais são de 0,75 e 1,28 eV para a primeira e 1,14 eV para a segunda, para água e amônia temos, nas mesmas condições, desvios de 0,78 e 1,63 eV, respectivamente. Para o formaldeído, cujos valores são expostos na tabela 2.9, o desvio absoluto médio alcançado por MCD com função de Boys-Handy é ainda menor, igual a 0,45 eV. Tal desvio é experimentalmente aceitável, visto que a incerteza do experimento transita na faixa de 0,5 eV, dependendo da medida.

Praticamente, as mesmas conclusões já tomadas anteriormente podem ser consideradas aqui. Os resultados obtidos para essas moléculas nos apontam que a inclusão da função de correlação explícita de Boys-Handy com 9 parâmetros proporciona desvios em relação aos dados experimentais situados em torno de 1 eV, em alguns casos menor, em outros, ligeiramente menor. Nos parece, realmente, que foi alcançado um limite de aprimoramento das energias eletrônicas alcançadas por MCD com o uso de uma função de onda monodeterminante com a função de correlação eletrônica explícita com parâmetros otimizados para a molécula neutra.

Um método citado no capítulo introdutório que tenta se firmar é o método SD2. Resultados excelentes para suplas ionizações de valência e valência interna vêm sendo obtidos por Ida, Ortiz e colaboradores<sup>60,106</sup> para moléculas como as que estudamos aqui, com desvios menores que 0,3 eV. Comparando os valores obtidos por MCD com os valores SD2, nos certificamos de que os resultados obtidos neste trabalho são bastante promissores.

**Tabela 2.9:** Energias de dupla ionização para  $\text{H}_2\text{CO}$  obtidas com MCV e MCD, dados de SD2 e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração    | Boys-MCV       | Boys-MCD      | SD2 <sup>60</sup> | Exp. <sup>15</sup> |
|-----------------|----------------|---------------|-------------------|--------------------|
| $2b_22b_2^1A_1$ | 46, 45(13, 45) | 33, 34(0, 34) | 32, 67(0, 33)     | 33, 0              |
| $1b_12b_2^3A_2$ | 48, 85(13, 35) | 35, 48(0, 02) | 35, 26(0, 24)     | 35, 5              |
| $1b_22b_2^3A_1$ | 48, 07(11, 11) | 37, 69(0, 73) | 36, 55(0, 41)     | 36, 96             |
| $1b_12b_2^1A_2$ | 49, 23(—)      | 36, 23(—)     | 36, 46(—)         | —                  |
| $5a_12b_2^3B_2$ | 51, 14(—)      | 37, 39(—)     | 36, 23(—)         | —                  |
| $5a_12b_2^1B_2$ | 52, 29(13, 79) | 37, 90(0, 60) | 38, 19(0, 31)     | 38, 5              |
| $5a_11b_1^3B_1$ | 55, 59(15, 09) | 41, 04(0, 54) | 40, 96(0, 46)     | 40, 5              |
| DAM             | 13, 36         | 0, 45         | 0, 35             |                    |

**Tabela 2.10:** Energias de dupla ionização para NO obtidas com MCV e MCD e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração       | Boys-MCV      | Boys-MCD      | Exp. <sup>105</sup> |
|--------------------|---------------|---------------|---------------------|
| $1\pi2\pi^2\Pi$    | 45, 68(5, 74) | 39, 28(0, 66) | 39, 94              |
| $5\sigma2\pi^2\Pi$ | 45, 58(7, 12) | 40, 27(1, 81) | 38, 46              |
| $4\sigma2\pi^2\Pi$ | 51, 19(7, 89) | 44, 25(0, 95) | 43, 30              |
| DAM                | 6, 91         | 1, 14         |                     |

### 2.4.3 Conclusões

O estudo da inclusão de função de correlação explícita do tipo Boys-Handy na função de onda composta por um determinante de Slater do sistema neutro, usada também como guia para todos os cátions nos leva a concluir que há uma melhora considerável na descrição dos sistemas, e conseqüentemente, na obtenção de energias eletrônicas próximas das exatas, bem como de propriedades derivadas dessa próximas dos dados experimentais, quando comparamos com os valores obtidos através da função de onda sem inclusão alguma de correlação explícita. No entanto, quando comparamos com dados obtidos a partir de função de correlação eletrônica explícita do tipo Jastrow de dois parâmetros, vemos que não há uma melhora substancial. Isso nos leva a crer que outros aspectos devem ser considerados, como por exemplo, a inclusão de correlação estática na função de onda, ou ainda, o que pode parecer mais simples mas demanda um esforço consideravelmente maior, a otimização de uma função de

onda para cada estado permitindo-se considerar energia de relaxação eletrônica.

## 2.5 A Função CI

Considerando-se os resultados obtidos na seção anterior com função de onda mono-determinante e função de correlação eletrônica explícita, decidiu-se por melhorar a descrição dos estados excitados (ionizados) através do uso de uma função multiconfiguracional. O que chamamos aqui de função CI é uma função de onda multiconfiguracional, composta por uma combinação linear de determinantes de Slater. É a forma da função de onda que caracteriza o método CI, do inglês *Configuration Interaction*, ou Interação de Configurações.

Decidiu-se empregar tal tipo de função de onda no Monte Carlo Quântico com o intuito de recuperar a energia de correlação negligenciada quando apenas uma função de correlação Boys-Handy é incorporada ao único determinante de Slater.

### 2.5.1 Aspectos Teóricos

A função CI é definida como:

$$\psi_{CI} = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_k\psi_k = \sum_{k=1}^N c_k\psi_k \quad (2.64)$$

Sendo que  $N$  é o número total de configurações de estado e cada  $\psi_k$  representa um determinante de Slater. A função de onda de referência pode ser uma função de onda multireferência, visto que inicialmente, apenas nos atentamos à implementação do uso da função CI, ou seja, a função ainda precisa ser calculada a partir de outros programas de cálculo de estrutura eletrônica.

Em uma função CI, cada determinante de Slater conterá o mesmo número de funções de spin  $\alpha$  e  $\beta$ . Sendo assim, da mesma forma como no caso de um único determinante, podemos considerar cada determinante da função CI como um produto de determinantes de spins  $\alpha$  e  $\beta$ . Reescrevemos a equação 2.64 como:

$$\psi_{CI} = \sum_{k=1}^N c_k \psi_{k,\alpha} \psi_{k,\beta} \quad (2.65)$$

O gradiente da função, em relação ao elétron de spin  $i$ , dividido pela própria função, será dado pela seguinte expressão:

$$\frac{\nabla_i \psi}{\psi} = \frac{\sum_{k=1}^N c_k \nabla_i \psi_{k,\alpha} \psi_{k,\beta}}{\sum_{k=1}^N c_k \psi_{k,\alpha} \psi_{k,\beta}} \quad (2.66)$$

No caso de o gradiente ser tomado em relação ao elétron de spin  $\alpha$ , por exemplo, teremos:

$$\frac{\nabla_{\alpha}\psi}{\psi} = \frac{\sum_{k=1}^N c_k \psi_{k,\beta} \nabla_{\alpha} \psi_{k,\alpha}}{\sum_{k=1}^N c_k \psi_{k,\alpha} \psi_{k,\beta}} \quad (2.67)$$

Seguindo o mesmo raciocínio, a expressão para a energia cinética local será dada pela equação 2.68, a seguir.

$$-\frac{1}{2} \frac{\nabla_i^2 \psi}{\psi} = -\frac{1}{2} \frac{\sum_{k=1}^N c_k \nabla_i^2 \psi_{k,\alpha} \psi_{k,\beta}}{\sum_{k=1}^N c_k \psi_{k,\alpha} \psi_{k,\beta}} \quad (2.68)$$

A equação 2.68 pode ser reescrita como a expressão 2.69 para o caso do laplaciano em relação a um elétron de spin  $\alpha$ , por exemplo.

$$-\frac{1}{2} \frac{\nabla_{\alpha}^2 \psi}{\psi} = -\frac{1}{2} \frac{\sum_{k=1}^N c_k \psi_{k,\beta} \nabla_{\alpha}^2 \psi_{k,\alpha}}{\sum_{k=1}^N c_k \psi_{k,\alpha} \psi_{k,\beta}} \quad (2.69)$$

Os determinantes de Slater para spins  $\alpha$  e  $\beta$  devem ser expandidos para as funções de base, como também deve ser feito nas equações da seção anterior.

## 2.5.2 Resultados e Discussão

A primeira aplicação considerada para empregar-se a função CI foi o cálculo das energias de dupla ionização e de transição Auger para a molécula de água. As funções CI para cada sistema estudado, neutro e cátions, foram obtidas através de cálculos CI realizados com o programa *DALTON*. Para a molécula neutra considerou-se um espaço ativo contendo 5 orbitais  $A_1$ , 2  $B_1$  e 2  $B_2$ , e para todos os dicátions, contendo 3 orbitais  $A_1$ , 1  $B_1$  e 1  $B_2$ . O cátion de caroço com configuração  $1a_1^1 2a_1^2 3a_1^2 1b_2^2 1b_1^2$  foi tratado considerando-se o mesmo espaço ativo do sistema neutro, com a diferença que um espaço restrito de 1 orbital  $A_1$  foi considerado para a caracterização do buraco de caroço. As funções orbitais não foram reotimizadas, ou seja, não permitiu-se o ‘relaxamento’ dos orbitais. Empregou-se um conjunto de bases de Slater *double-zeta* com polarização e não foi incluída função de correlação eletrônica explícita.

As energias de transição Auger calculadas para a molécula de água com função CI por MCV e MCD são mostradas nas tabelas 2.11 e 2.12 e são comparadas as anteriormente obtidas com função monodeterminantal e correlação explícita de Boys-Handy. Os valores obtidos por método CI quando da obtenção da função de onda também são expostos para fins de comparação.

**Tabela 2.11:** Energias de transição Auger para  $H_2O$  obtidas com CI-MCV, Boys-MCV, CI e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração        | Boys-MCV             | CI-MCV               | CI                    | Exp. <sup>101</sup> | Exp. <sup>102</sup> |
|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| $(2a_1 2a_1)^1 A_1$ | 458, 10(1, 10 0, 70) | 456, 01(0, 99 1, 39) | 452, 82(4, 18 4, 58)  | 457                 | 457, 4              |
| $(2a_1 1b_2)^1 B_2$ | 475, 16(6, 16 5, 96) | 468, 47(0, 53 0, 73) | 465, 20(3, 80 4, 00)  | 469                 | 469, 2              |
| $(2a_1 1b_2)^3 B_2$ | 478, 27(- 3, 67)     | 475, 81(- 1, 21)     | 472, 73(- 1, 87)      | —                   | 474, 6              |
| $(2a_1 3a_1)^1 A_1$ | 478, 89(5, 89 4, 29) | 471, 57(1, 43 3, 03) | 468, 39(4, 61 6, 21)  | 473                 | 474, 6              |
| $(2a_1 3a_1)^3 A_1$ | 481, 48(2, 48 0, 72) | 477, 90(1, 10 4, 30) | 475, 04(3, 96 7, 16)  | 479                 | 482, 2              |
| $(2a_1 1b_1)^1 B_1$ | 480, 08(4, 08 5, 48) | 472, 50(3, 50 2, 10) | 469, 42(6, 58 5, 18)  | 476                 | 474, 6              |
| $(2a_1 1b_1)^3 B_1$ | 482, 98(2, 98 0, 78) | 477, 90(2, 10 4, 30) | 475, 35(4, 65 6, 85)  | 480                 | 482, 2              |
| $(1b_2 1b_2)^1 A_1$ | 491, 63(5, 63 4, 83) | 486, 14(0, 14 0, 66) | 483, 42(2, 58 3, 38)  | 486                 | 486, 8              |
| $(1b_2 3a_1)^1 B_2$ | 496, 56(3, 56 2, 76) | 488, 92(4, 08 4, 88) | 486, 23(6, 77 7, 57)  | 493                 | 493, 8              |
| $(1b_2 3a_1)^3 B_2$ | 497, 37(- 3, 57)     | 490, 96(- 2, 84)     | 488, 10(- 5, 70)      | —                   | 493, 8              |
| $(1b_2 1b_1)^1 A_2$ | 498, 22(5, 22 4, 42) | 489, 85(3, 15 3, 95) | 487, 05(5, 95 6, 75)  | 493                 | 493, 8              |
| $(1b_2 1b_1)^3 A_2$ | 498, 90(- 5, 10)     | 491, 49(- 2, 31)     | 488, 83(- 4, 97)      | —                   | 493, 8              |
| $(3a_1 3a_1)^1 A_1$ | 497, 76(4, 76 3, 96) | 488, 91(4, 09 4, 89) | 486, 22(6, 78 7, 58)  | 493                 | 493, 8              |
| $(3a_1 1b_1)^1 B_1$ | 501, 15(4, 15 2, 55) | 490, 72(6, 28 7, 88) | 487, 88(9, 12 10, 72) | 497                 | 498, 6              |
| $(3a_1 1b_1)^3 B_1$ | 502, 08(- 1, 58)     | 492, 95(- 7, 55)     | 490, 29(- 10, 21)     | —                   | 500, 5              |
| $(1b_1 1b_1)^1 A_1$ | 501, 08(4, 08 2, 48) | 490, 90(6, 10 7, 70) | 488, 31(8, 69 10, 29) | 497                 | 498, 6              |
| DAM                 | (4, 17 3, 30)        | (2, 79 3, 73)        | (5, 64 6, 44)         |                     |                     |

**Tabela 2.12:** Energias de transição Auger para  $H_2O$  obtidas com CI-MCD, Boys-MCD, CI e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração        | Boys-MCD             | CI-MCD               | CI                    | Exp. <sup>101</sup> | Exp. <sup>102</sup> |
|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| $(2a_1 2a_1)^1 A_1$ | 456, 20(0, 80 1, 20) | 457, 90(0, 90 0, 50) | 452, 82(4, 18 4, 58)  | 457                 | 457, 4              |
| $(2a_1 1b_2)^1 B_2$ | 470, 39(1, 39 1, 19) | 470, 23(1, 23 1, 03) | 465, 20(3, 80 4, 00)  | 469                 | 469, 2              |
| $(2a_1 1b_2)^3 B_2$ | 474, 24(- 0, 36)     | 478, 05(- 3, 45)     | 472, 73(- 1, 87)      | —                   | 474, 6              |
| $(2a_1 3a_1)^1 A_1$ | 475, 07(2, 07 0, 47) | 475, 90(2, 90 1, 30) | 468, 39(4, 61 6, 21)  | 473                 | 474, 6              |
| $(2a_1 3a_1)^3 A_1$ | 477, 91(1, 09 4, 29) | 482, 53(3, 53 0, 33) | 475, 04(3, 96 7, 16)  | 476                 | 474, 6              |
| $(2a_1 1b_1)^1 B_1$ | 476, 65(0, 65 2, 05) | 477, 24(1, 24 2, 64) | 469, 42(6, 58 5, 18)  | 479                 | 482, 2              |
| $(2a_1 1b_1)^3 B_1$ | 480, 02(0, 02 2, 18) | 482, 47(2, 47 0, 27) | 475, 35(4, 65 6, 85)  | 480                 | 482, 2              |
| $(1b_2 1b_2)^1 A_1$ | 485, 53(0, 47 1, 27) | 488, 66(2, 66 1, 86) | 483, 42(2, 58 3, 38)  | 486                 | 486, 8              |
| $(1b_2 3a_1)^1 B_2$ | 491, 38(1, 62 2, 42) | 494, 41(1, 41 0, 61) | 486, 23(6, 77 7, 57)  | 493                 | 493, 8              |
| $(1b_2 3a_1)^3 B_2$ | 492, 67(- 1, 13)     | 496, 55(- 2, 75)     | 488, 10(- 5, 70)      | —                   | 493, 8              |
| $(1b_2 1b_1)^1 A_2$ | 493, 51(0, 51 0, 29) | 496, 44(3, 44 2, 64) | 487, 05(5, 95 6, 75)  | 493                 | 493, 8              |
| $(1b_2 1b_1)^3 A_2$ | 494, 48(- 0, 68)     | 498, 52(- 4, 72)     | 488, 83(- 4, 97)      | —                   | 493, 8              |
| $(3a_1 3a_1)^1 A_1$ | 492, 78(0, 22 1, 02) | 496, 48(3, 48 2, 68) | 486, 22(6, 78 7, 58)  | 493                 | 493, 8              |
| $(3a_1 1b_1)^1 B_1$ | 497, 12(0, 12 1, 48) | 500, 07(3, 07 1, 47) | 487, 88(9, 12 10, 72) | 497                 | 498, 6              |
| $(3a_1 1b_1)^3 B_1$ | 498, 57(- 1, 93)     | 503, 32(- 2, 82)     | 490, 29(- 10, 21)     | —                   | 500, 5              |
| $(1b_1 1b_1)^1 A_1$ | 497, 04(0, 04 1, 56) | 501, 66(4, 66 3, 06) | 488, 31(8, 69 10, 29) | 497                 | 498, 6              |
| DAM                 | (0, 75 1, 47)        | (2, 58 2, 01)        | (5, 64 6, 44)         |                     |                     |

Verificamos através dos dados mostrados na tabela 2.11, que as energias de transição Auger obtidas por MCV apresentam um desvio absoluto médio em relação aos dados experimentais de Siegbahn<sup>101</sup> 50% menor que aquele obtido usando função de onda monodeterminantal com função de Boys-Handy. Enquanto anteriormente havíamos obtido um desvio de 4,17 e 3,30 eV em relação aos dados de Siegbahn<sup>101</sup> e de Moddeman<sup>102</sup>, respectivamente, com função CI, esses desvios diminuem para 2,79 e 3,73, respectivamente. Como o MCV reflete a qualidade da função de onda empregada, conseguimos comprovar a superioridade da função de onda multiconfiguracional, mesmo que a mais simples possível (de cinco a dez determinantes), na descrição dos estados eletrônicos excitados. Esses resultados também nos permitem avaliar a qualidade do método, visto que comparamos as energias MCV às energias CI obtidas da mesma função de onda. As energias CI nos resultam em desvios absolutos médios entre 5 e 6 eV, bastante superiores aos obtidos por MCV.

Por outro lado, analisando os valores das energias de transição Auger obtidas por MCD, nos deparamos com um surpreendente aumento do desvio absoluto médio em relação ao alcançado por função monodeterminantal com correlação de Boys. Segundo os valores experimentais de Moddeman, esse aumento não se acentua tanto quanto segundo os valores de Siegbahn. O que nos parece é que, por ser a função CI empregada para os dications uma função em que poucos determinantes foram incluídos se comparada à função dos sistemas neutros (em torno de 4 configurações para a primeira, e 10 para a segunda), tal função não seja adequada pelo desbalanço entre a correlação incluída nas funções dos sistemas neutros e dicatiônicos. Percebemos que não considerando a correlação propiciada no MCQ pela inclusão da função de Boys-Handy, considerando apenas a correlação via função multiconfiguracional, os estados excitados não são descritos apropriadamente.

Os resultados obtidos para as energias de dupla ionização da água com função CI por MCV e MCD são apresentados nas tabelas 2.13 e 2.14, a seguir, contrastados aos valores já obtidos com função monodeterminantal com correlação de Boys-Handy e também aos valores obtidos por método CI.

**Tabela 2.13:** Energias de dupla ionização para  $H_2O$  obtidas com CI-MCV, Boys-MCV, CI e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração        | Boys-MCV              | CI-MCV                | CI                    | Exp. <sup>101</sup> | Exp. <sup>102</sup> |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| $(2a_1 2a_1)^1 A_1$ | 95, 55(− 13, 25)      | 91, 95(− 9, 55)       | 97, 16(− 14, 86)      | —                   | 82, 3               |
| $(2a_1 1b_2)^1 B_2$ | 78, 49(− 7, 99)       | 79, 39(− 8, 89)       | 84, 78(− 14, 28)      | —                   | 70, 5               |
| $(2a_1 1b_2)^3 B_2$ | 75, 38(− 10, 28)      | 72, 04(− 6, 94)       | 77, 25(− 12, 15)      | —                   | 65, 1               |
| $(2a_1 3a_1)^1 A_1$ | 74, 76(− 9, 66)       | 76, 28(− 11, 28)      | 81, 59(− 16, 49)      | —                   | 65, 1               |
| $(2a_1 3a_1)^3 A_1$ | 72, 17(− −)           | 69, 95(− −)           | 74, 94(− −)           | —                   | —                   |
| $(2a_1 1b_1)^1 B_1$ | 73, 57(− −)           | 75, 35(− −)           | 80, 56(− −)           | —                   | —                   |
| $(2a_1 1b_1)^3 B_1$ | 70, 68(− 13, 18)      | 69, 95(− 12, 45)      | 74, 62(− 17, 12)      | —                   | 57, 5               |
| $(1b_2 1b_2)^1 A_1$ | 62, 03(8, 83 9, 13)   | 61, 72(8, 52 8, 82)   | 66, 56(13, 36 13, 66) | 53, 20              | 52, 9               |
| $(1b_2 3a_1)^1 B_2$ | 57, 10(− −)           | 58, 93(− −)           | 63, 74(− −)           | —                   | —                   |
| $(1b_2 3a_1)^3 B_2$ | 56, 39(− 10, 39)      | 56, 89(− 10, 99)      | 61, 88(− 15, 98)      | —                   | 45, 9               |
| $(1b_2 1b_1)^1 A_2$ | 55, 43(− 9, 53)       | 58, 00(− 12, 10)      | 62, 93(− 17, 03)      | —                   | 45, 9               |
| $(1b_2 1b_1)^3 A_2$ | 54, 75(− 8, 85)       | 56, 36(− 10, 46)      | 61, 15(− 15, 25)      | —                   | 45, 9               |
| $(3a_1 3a_1)^1 A_1$ | 55, 90(9, 60 10, 00)  | 58, 95(12, 65 13, 05) | 63, 76(17, 46 17, 86) | 46, 30              | 45, 9               |
| $(3a_1 1b_1)^1 B_1$ | 52, 50(− 11, 40)      | 57, 13(− 16, 03)      | 62, 10(− 21, 00)      | —                   | 41, 1               |
| $(3a_1 1b_1)^3 B_1$ | 51, 57(12, 47 12, 37) | 54, 90(15, 80 15, 70) | 59, 69(20, 59 20, 49) | 39, 10              | 39, 2               |
| $(1b_1 1b_1)^1 A_1$ | 52, 58(11, 28 11, 48) | 56, 95(15, 65 15, 85) | 61, 67(20, 37 20, 57) | 41, 30              | 41, 1               |
| DAM                 | (10, 58 10, 54)       | (11, 69 13, 15)       | (16, 67 17, 94)       |                     |                     |

**Tabela 2.14:** Energias de dupla ionização para  $H_2O$  obtidas com CI-MCD, Boys-MCD, CI e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração        | Boys-MCD            | CI-MCD              | CI                    | Exp. <sup>101</sup> | Exp. <sup>102</sup> |
|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| $(2a_1 2a_1)^1 A_1$ | 82, 63(− 0, 33)     | 84, 34(− 2, 04)     | 97, 16(− 14, 86)      | —                   | 82, 3               |
| $(2a_1 1b_2)^1 B_2$ | 68, 43(− 2, 07)     | 72, 00(− 1, 50)     | 84, 78(− 14, 28)      | —                   | 70, 5               |
| $(2a_1 1b_2)^3 B_2$ | 64, 59(− 0, 51)     | 64, 19(− 0, 91)     | 77, 25(− 12, 15)      | —                   | 65, 1               |
| $(2a_1 3a_1)^1 A_1$ | 63, 76(− 1, 34)     | 66, 33(− 1, 23)     | 81, 59(− 16, 49)      | —                   | 65, 1               |
| $(2a_1 3a_1)^3 A_1$ | 60, 92(− −)         | 59, 70(− −)         | 74, 94(− −)           | —                   | —                   |
| $(2a_1 1b_1)^1 B_1$ | 62, 18(− −)         | 65, 00(− −)         | 80, 56(− −)           | —                   | —                   |
| $(2a_1 1b_1)^3 B_1$ | 58, 81(− 1, 31)     | 59, 77(− 2, 27)     | 74, 62(− 17, 12)      | —                   | 57, 5               |
| $(1b_2 1b_2)^1 A_1$ | 53, 30(0, 10 0, 40) | 53, 57(0, 37 0, 67) | 66, 56(13, 36 13, 66) | 53, 20              | 52, 9               |
| $(1b_2 3a_1)^1 B_2$ | 47, 45(− −)         | 47, 82(− −)         | 63, 74(− −)           | —                   | —                   |
| $(1b_2 3a_1)^3 B_2$ | 46, 15(− 0, 25)     | 45, 68(− 0, 22)     | 61, 88(− 15, 98)      | —                   | 45, 9               |
| $(1b_2 1b_1)^1 A_2$ | 45, 32(− 0, 58)     | 45, 79(− 0, 11)     | 62, 93(− 17, 03)      | —                   | 45, 9               |
| $(1b_2 1b_1)^3 A_2$ | 44, 35(− 1, 55)     | 43, 71(− 2, 19)     | 61, 15(− 15, 25)      | —                   | 45, 9               |
| $(3a_1 3a_1)^1 A_1$ | 46, 05(0, 25 0, 15) | 45, 76(0, 54 0, 14) | 63, 76(17, 46 17, 86) | 46, 30              | 45, 9               |
| $(3a_1 1b_1)^1 B_1$ | 41, 71(− 0, 61)     | 42, 17(− 1, 07)     | 62, 10(− 21, 00)      | —                   | 41, 1               |
| $(3a_1 1b_1)^3 B_1$ | 40, 26(1, 16 1, 06) | 38, 92(0, 18 0, 28) | 59, 69(20, 59 20, 49) | 39, 10              | 39, 2               |
| $(1b_1 1b_1)^1 A_1$ | 41, 79(0, 49 0, 69) | 40, 57(0, 73 0, 53) | 61, 67(20, 37 20, 57) | 41, 30              | 41, 1               |
| DAM                 | (0, 83 0, 5)        | (1, 01 0, 46)       | (16, 67 17, 94)       |                     |                     |

Analisando os dados da tabela 2.13, notamos que o desvio absoluto médio em relação aos dados experimentais alcançado por MCV com função de onda CI aumenta ligeiramente se comparado ao obtido com função monodeterminantal e função de Boys-Handy. A função CI obtida para o sistema neutro apresenta no mínimo 10 configurações cujo peso é maior que 0,05, mas por questões de esforço computacional, optou-se por descartar algumas configurações e empregar-se apenas 6 determinantes. Sendo assim, pode-se creditar alguma parcela desse aumento no desvio em relação aos dados experimentais a essa aproximação.

Os valores obtidos por MCD também apresentam um ligeiro aumento no desvio quando comparados ao anteriormente alcançado. Quando contrastamos os valores MCD-CI aos obtidos por CI vemos que a diferença é gritante. O maior motivo de os resultados CI estarem tão distantes dos valores experimentais é a restrição do espaço ativo, visto que a energia da espécie neutra está muito aquém da energia MCD, por cerca de 0,40 unidades atômicas.

### 2.5.3 Conclusões

Através deste primeiro estudo do uso de funções multiconfiguracionais no Monte Carlo Quântico, percebemos que é necessário o uso de função de correlação explícita, mas que apenas isso não é o suficiente para bem descrever os estados eletrônicos excitados, e por si só, a utilização da função CISD também não é suficiente. Os problemas intrínsecos causados pela truncagem do método CISD afetam a função de onda CI e conseqüentemente, as energias obtidas por MCQ.

## 2.6 Orbitais de Dyson

### 2.6.1 Teoria de Propagadores de Elétrons e Monte Carlo Quântico

Apesar de uma variedade de métodos serem propostos como alternativa para o cálculo de energias de dupla ionização, como descrito nos capítulos anteriores, a investigação teórica de tais processos ainda é feita mais extensivamente de maneira indireta, por diferença de energia, através do método de Interação de Configurações (CI).<sup>36,107,108</sup> Como já discutido, o método CI é apresentado como um dos mais precisos e seguros métodos para esse tipo de problema, visto que parte da correlação eletrônica necessária para descrever tal propriedade é incluída e muitos dos efeitos de relaxação levados em consideração. Entretanto, cálculos  $\Delta$ CI normalmente são bastante custosos e não são praticáveis para sistemas de interesse químico pelo fato de que uma

matriz de autovalores muito grande deve ser resolvida, mesmo para moléculas pequenas. Nesse sentido, tanto o método Monte Carlo Quântico de Difusão (MCD) quanto a teoria de propagadores de elétrons (EPT, do inglês *Electron Propagator Theory*) se mostram como alternativas viáveis para o cálculo de energias de dupla ionização. No entanto, o método MCD vem apresentando deficiências no tratamento de sistemas moleculares envolvendo átomos a partir do sódio na tabela periódica. Isso se deve a basicamente dois motivos. O primeiro seria a inclusão incompleta de efeitos de correlação eletrônica dinâmica através das funções de correlação explícita como Boys-Handy e Jastrow. Ainda, a utilização de uma função de onda monodeterminante, que falha em representar estados eletrônicos em que o determinante Hartree-Fock não é o dominante na função de onda, assim, não havendo inclusão de correlação eletrônica estática. O que pudemos perceber com o uso de função CI com um número reduzido de determinantes não melhora os resultados de EDIs em relação aos resultados já obtidos com a função monodeterminante com função de Boys-Handy. O processo de otimização dos parâmetros de Boys-Handy para moléculas com grande número de elétrons como o  $\text{Br}_2$  com função de onda Hartree-Fock se mostrou custoso e novas abordagens da metodologia empregada estão sendo avaliadas. Com isso, a aplicabilidade da função CI com a função de correlação explícita se mostrou comprometida, o que nos fez buscar novas abordagens de função de onda a ser empregada no método MCD.

A teoria de propagadores de elétrons resulta em valores de diferenças de energias diretamente, sem a necessidade da computação das energias eletrônicas dos estados inicial e final separadamente. Sendo assim, é um método aplicado ao cálculo de energias de ligação de elétron, energias de ionização e afinidades eletrônicas. Recentemente, Ida e Ortiz desenvolveram um método baseado na teoria de propagadores de elétrons para o cálculo de energias de dupla ionização, chamado SD2 do inglês *Second-order, two-electron Dyson propagator with Shifted-denominator approximation*.<sup>60</sup> Esse método apresenta semelhanças com os métodos EOM-CC e é fundado na aproximação ADC(2) (do inglês *Algebraic Diagrammatic Construction*).

Como será descrito nas seções que seguem, o método SD2 pode gerar uma função de onda que se assemelha à função CI, no sentido em que determinantes de estados excitados são considerados. A principal diferença entre as duas funções, e que torna a função de onda EPT atrativa para uso no MCD, é que considera a interação entre os estados eletrônicos excitados (duplamente ionizados) e permite que identifiquemos os determinantes mais importantes para um dado estado duplamente ionizado e que isso seja controlado. No entanto, o método não fornece a função de onda em uma computação de EDIs, apenas os autovalores da função de onda. Sendo assim, esta etapa do trabalho de pesquisa é dedicada ao desenvolvimento de uma teoria e sua

implementação computacional de forma que uma função de onda multideterminante seja obtida da teoria de propagadores de elétrons e empregada como função de onda guia no MCD.

O formalismo da teoria de propagadores de elétrons pode, em princípio, fornecer energias de ligação de elétron exatas que incluem efeitos de relaxação orbital e correlação eletrônica. Além disso, para cada energia de ligação calculada, está associada um função de onda de um elétron, chamada de orbital de Dyson, que é relacionada às funções multieletrônicas dos estados final e inicial. No formalismo EPT, as energias de ligação de elétron surgem naturalmente dos pólos da equação do propagador, sendo que cada pólo é relacionado a um orbital de Dyson, que representa a sobreposição entre as funções de onda dos estados inicial de  $N$  elétrons e final de  $(N \pm 1)$  elétrons, no caso de propriedades que diferem em um elétron como afinidades eletrônicas e energias de ionização simples.

Computações precisas de energias de ionização simples por diversas aproximações EPT são usuais no programa de cálculo de estrutura eletrônica Gaussian<sup>99,109,110</sup>, que são realizados pelas subrotinas contidas no *link* L908. Energias de dupla ionização ainda não podem ser facilmente calculadas por essa via, mas o grupo de pesquisa do Prof. J. V. Ortiz na Universidade de Auburn, Alabama vem se dedicando à implementação computacional do problema de dois elétrons.<sup>60</sup>

Para compreender a raiz do problema a que estamos nos propondo solucionar e literalmente pôr a solução em prática, alguns pontos da EPT devem ser profundamente estudados. As seções seguintes são dedicadas ao formalismo básico da EPT, bem como à abordagem teórica proposta para a obtenção dos autovalores da equação de Dyson (que também será descrita a seguir) para o caso que envolve sistemas que diferem por dois elétrons.

### 2.6.2 Segunda Quantização

O principal objetivo em química quântica é desenvolver teorias e aproximações que possam resolver a equação de Schrödinger para sistemas de muitos elétrons. A teoria de segunda quantização reformula as equações da mecânica quântica de maneira a facilitar a aplicação da teoria para o sistemas de muitos corpos, e foi inicialmente desenvolvida para o tratamento de problemas que envolvem criação ou aniquilação de partículas.<sup>111</sup>

Entre as vantagens da abordagem do problema químico-quântico pela segunda quantização está o fato de que qualquer função de onda é automaticamente antisimétrica, o que não acontece na teoria de primeira quantização, em que há a necessidade de imposição do conceito de antissimetria da função de onda (e, consequen-

temente o uso de determinantes de Slater) para que o princípio de Pauli seja satisfeito. Na teoria de segunda quantização, o problema da antissimetria é solucionado simplesmente pelo tratamento algébrico dos operadores de criação e aniquilação de partículas. Ainda, na teoria de segunda quantização, os operadores não são dependentes do número de elétrons  $N$ , em contraste com o formalismo de primeira quantização. Com isso, sistemas com diferentes número de elétrons podem ser tratados pelo mesmo Hamiltoniano. Para o tratamento de processos de ligação de elétrons (como em ionizações e afinidades eletrônicas), essa é uma importante característica da segunda quantização.

Considerando uma base formada por spin-orbitais, com um número  $z$  de spin-orbitais maior que o número de elétrons do sistema  $N$ :

$$\{\phi_i\} = \{\phi_i, \phi_j, \dots, \phi_z\}, z > N, \quad (2.70)$$

a função de onda eletrônica antissimétrica pode ser escrita da seguinte forma:<sup>84,112</sup>

$$\Phi_{el}(x_1, x_2, \dots, x_N) \simeq |\phi_i(x_1)\phi_j(x_2) \cdots \phi_p(x_N)\rangle \equiv |ij \cdots p\rangle. \quad (2.71)$$

A função de onda pode ainda ser representada em termos de "números de ocupação" 0 ou 1 do conjunto ordenado de spin-orbitais  $\{\phi_i, \phi_j, \dots, \phi_z\}$  em que, por exemplo, o vetor de estado  $|1011000 \cdots\rangle$  corresponda ao determinante  $|ikl\rangle$ , ou seja, um determinante em que os spin-orbitais  $\phi_i, \phi_k$  e  $\phi_l$  estão ocupados e todos os outros vazios. O espaço formado por todos os possíveis vetores de estado, associados a qualquer número de elétrons é chamada espaço de Fock.<sup>111</sup>

Um operador de criação  $r^+$  e um operador de aniquilação  $r$  são associados a cada conjunto de spin-orbitais:<sup>84,112</sup>

$$r^+|ij \cdots p\rangle = \begin{cases} |ij \cdots pr\rangle, & \text{if } r \notin (i, j, \cdots, p) \\ 0, & \text{if } r \in (i, j, \cdots, p) \end{cases} \quad (2.72)$$

e

$$r|ij \cdots pr\rangle = \begin{cases} |ij \cdots p\rangle, & \text{if } r \in (i, j, \cdots, p) \\ 0, & \text{if } r \notin (i, j, \cdots, p) \end{cases} \quad (2.73)$$

As seguintes regras de anticomutação se aplicam:

$$[r^+, s^+]_+ = r^+ s^+ + s^+ r^+ = 0, \quad (2.74)$$

$$[r, s]_+ = rs + sr = 0 \quad (2.75)$$

e, assumindo os spin-orbitais ortonormais:

$$[r^+, s]_+ = r^+ s + s r^+ = \delta_{rs}. \quad (2.76)$$

Em segunda quantização, os operadores devem ser construídos de forma que, quando aplicados a um certo vetor de estado, resultem o mesmo valor que o correspondente operador de primeira quantização quando aplicado à correspondente função de onda. Por exemplo, usando o operador de um elétron descrito em primeira quantização:<sup>84,111,112</sup>

$$f^s(i)\psi_k(\mathbf{x})_i = f^s|k\rangle = \sum_{k'} |k'\rangle \langle k'| f^s |k\rangle = \sum_{k'} |k'\rangle f_{k'k} \quad (2.77)$$

em que o sobrescrito  $s$  refere-se à primeira quantização, ou representação de Schrödinger. Sob a forma da segunda quantização, o operador da eq. 2.77 é escrito como:

$$f^F = \sum_{p,q} f_{pq} p^+ q, \quad (2.78)$$

Já o operador de dois elétrons pode ser escrito como:

$$fg^F = \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} g_{pqrs} p^+ q^+ sr. \quad (2.79)$$

Sendo assim, o operador Hamiltoniano é escrito na forma de segunda quantização como:

$$H^F = \sum_{p,q} h_{pq} p^+ q + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} g_{pqrs} p^+ q^+ sr. \quad (2.80)$$

### 2.6.3 O Propagador de Elétrons

Nesta seção será apresentada a teoria de propagadores de elétrons, ou de superoperadores, para o caso em que os sistemas em estudo diferem por dois elétrons, visto que o problema proposto envolve duplas ionizações. O leitor encontra na literatura<sup>113</sup> uma abordagem mais completa para a forma canônica da teoria. Os métodos mais usuais de propagador de um elétron são chamados OVGF (do inglês *Outer Valence Green Function*) e P3 (do inglês *Partial Third Order*). Ambos são utilizados para calcular energias de ionização e afinidades eletrônicas, e diferem na aproximação utilizada na seleção dos termos da matriz do superoperador Hamiltoniano e na procura dos pólos da equação de Dyson. Uma breve descrição de tais métodos é encontrada na Parte II do presente trabalho, em que trata-se das energias de ligação de elétron por tais métodos. A interpretação física do propagador de dois elétrons está contida nos termos identificados como pólos e resíduos. Em sua forma espectral, o elemento

$pq, rs$  da matriz do propagador de dois elétrons é dado por:<sup>60</sup>

$$G_{pq,rs}(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \sum_m \frac{\langle N|q^+p^+|N-2, m\rangle \langle N-2, m|rs|N\rangle}{E + E_n(N-2) - E_0(N) - i\eta} - \sum_n \frac{\langle N|rs|N+2, n\rangle \langle N+2, n|q^+p^+|N\rangle}{E + E_0(N) - E_m(N+2) + i\eta} \right]. \quad (2.81)$$

O limite com respeito a  $\eta$  é tomado pelas técnicas de integração requeridas pela transformada de Fourier da representação dependente do tempo. Os elementos de matriz correspondentes aos produtos dos operadores  $p^+q^+$  e  $rs$ , dependendo do estado  $N$  ou  $N \pm 2$  são indicados por  $n$  ou  $m$ . Os pólos no propagador dado pela eq. 2.81 ocorrem quando a energia  $E$  se iguala ao valor da energia de dupla ionização DIE ou afinidade eletrônica dupla.

A métrica do superoperador<sup>114,115</sup> é dada por:

$$(\mu|\nu) = \langle [\mu^+, \nu]|N\rangle, \quad (2.82)$$

em que  $\mu$  e  $\nu$  são os produtos de operadores de campo que modificam os elétrons por 2. A identidade do superoperador obedece

$$\hat{I}\nu = \nu. \quad (2.83)$$

O operador Hamiltoniano descrito pela eq. 2.80 é escrito na forma de um superoperador como:

$$\hat{H}\nu = [\nu, \hat{H}], \quad (2.84)$$

e é reescrito como

$$H = \sum_{p,q} h_{pq}p^+q + \frac{1}{4} \sum_{p,q,r,s} \langle pq||rs\rangle p^+q^+sr. \quad (2.85)$$

Na eq. 2.85  $\langle pq||rs\rangle$  é a integral de repulsão de Coulomb antissimetrizada dada por

$$\langle pq||rs\rangle = V_{pq,rs} - V_{pq,sr}, \quad (2.86)$$

sendo

$$V_{pq,rs} = \int \int \frac{\phi_p^*(\mathbf{r})\phi_q^*(\mathbf{r}')\phi_r(\mathbf{r})\phi_s(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2.87)$$

Pode-se expressar o elemento  $pq, rs$  da matriz do propagador de dois elétrons da seguinte maneira.

$$G_{pq,rs}(E) = (pq|(E\hat{I} - \hat{H})^{-1}|rs). \quad (2.88)$$

Com o intuito de evitar o tratamento do operador inverso, uma projeção interna é feita, em que, em notação matricial

$$\mathbf{G}(\mathbf{E}) = (\mathbf{pq}|\mathbf{h})(\mathbf{h}|\mathbf{E}\hat{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{H}}\mathbf{h})^{-1}(\mathbf{h}|\mathbf{rs}), \quad (2.89)$$

sendo  $\mathbf{h}$  o vetor de todos os  $\nu$  produtos de operadores:

$$\mathbf{h} = \{\mathbf{pq}, \mathbf{p}^+\mathbf{qrs}, \mathbf{p}^+\mathbf{q}^+\mathbf{rstu}, \dots\}. \quad (2.90)$$

Particionando  $\mathbf{h}$  em dois produtos de operadores genéricos, um espaço de produtos de operadores primário  $\mathbf{aa}$  e um secundário  $\mathbf{f}$  em que o último é ortogonal ao primário, a matriz do propagador de dois elétrons é expressa como

$$\mathbf{G}(\mathbf{E}) = \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E\mathbf{1} - (\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa}) & (\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{f}) \\ (\mathbf{f}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa}) & E\mathbf{1} - (\mathbf{f}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{f}) \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \mathbf{1} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix}. \quad (2.91)$$

Os pólos do propagador irão ocorrer nos valores em que  $E$  se iguala aos autovalores ( $\omega_n$ ) da matriz do superoperador Hamiltoniano:

$$\omega_n \begin{bmatrix} \mathbf{U}_{aa,n} \\ \mathbf{U}_{f,n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa}) & (\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{f}) \\ (\mathbf{f}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa}) & (\mathbf{f}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{f}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{U}_{aa,n} \\ \mathbf{U}_{f,n} \end{bmatrix}, \quad (2.92)$$

ou simplesmente

$$\mathbf{U}\omega = \hat{\mathbf{H}}\mathbf{U}. \quad (2.93)$$

A expressão dada pela eq. 2.91 pode ser reescrita como:

$$\mathbf{G}^{-1}(\mathbf{E}) = E\mathbf{1} - (\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa}) - (\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{f})\{\mathbf{E}\mathbf{1} - (\mathbf{f}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{f})\}^{-1}(\mathbf{f}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa}) \quad (2.94)$$

que finalmente é escrita de forma mais sucinta, sob o nome de Equação de Dyson:

$$\mathbf{G}^{-1}(\mathbf{E}) = \mathbf{G}_0^{-1}(\mathbf{E}) - \Sigma(\mathbf{E}). \quad (2.95)$$

O propagador de ordem zero dado por

$$\mathbf{G}_0^{-1}(\mathbf{E}) = E\mathbf{1} - (\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}_0\mathbf{aa})_{\mathbf{HF}}, \quad (2.96)$$

e o termo de auto energia (*self-energy*)

$$\Sigma(\mathbf{E}) = (\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{V}}\mathbf{aa})_{\mathbf{HF}} + (\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa})_{\text{corr}} + (\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{f})\{\mathbf{E}\mathbf{1} - (\mathbf{f}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{f})\}^{-1}(\mathbf{f}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa}). \quad (2.97)$$

Os autovalores da Equação de Dyson são as energias de ligação (energias de dupla ionização e dupla afinidade eletrônica), enquanto os autovetores são os respectivos orbitais de Dyson.

### 2.6.4 A obtenção dos Orbitais de Dyson

Particularmente, nosso interesse no que concerne a teoria de propagadores de elétrons é a obtenção dos orbitais de Dyson que serão empregados como função de onda guia no método MCD. Para isso, há a necessidade de implementação computacional no programa Gaussian<sup>110</sup> (aqui estaremos utilizando o Gaussian-09) de um código que resolva a equação de Dyson fornecendo os seus autovetores. Para tanto, faz-se necessário identificar os termos da matriz do superoperador Hamiltoniano dada pela eq. 2.92. Na eq. 2.92,  $\mathbf{f}$  é um vetor de operadores de campo de pelo menos três buracos e uma partícula ( $3hp$ ) - *da abreviação em inglês three-hole one-particle*, e três partículas e um buraco ( $3ph$ ). O produto de vetores  $\mathbf{aa}$ , por sua vez, é um vetor de operadores de  $2h2h$ ,  $2h2p$  e  $2p2p$ . Considerando essa notação, a matriz do superoperador Hamiltoniano para energias de dupla ionização pode ser truncada e reescrita como:

$$\hat{\mathbf{H}}^- = \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{H}}_{2h,2h}^{(2)} & \hat{\mathbf{H}}_{2h,2p}^{(1)} & \hat{\mathbf{H}}_{2h,3hp}^{(1)} \\ \hat{\mathbf{H}}_{2p,2h}^{(1)} & \hat{\mathbf{H}}_{2p,2p}^{(0)} & 0 \\ \hat{\mathbf{H}}_{3hp,2h}^{(1)} & 0 & \hat{\mathbf{H}}_{3h,3h}^{(0)} \end{bmatrix}, \quad (2.98)$$

em que os valores em parênteses determinam em até que ordem os elementos são expandidos. A truncagem feita é possibilitada pelo fato dos termos de primeira ordem  $2h-3ph$  e  $2p-3hp$  desaparecem, ou seja, não existe interação até terceira ordem entre os termos  $2h, 2p$  e  $3hp, 3ph$ . Ainda, se apenas termos de dois buracos e duas partículas forem incluídos no espaço primário, os operadores  $3hp, 3ph$  podem ser negligenciados pelo desacoplamento destes com os operadores de dois buracos e duas partículas. O espaço primário nesse caso é dado apenas por operadores  $2h, 2p$ , e seus constituintes até segunda ordem são:

$$(\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa})^{(2)} = (\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa})_{(0)} + (\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa})_{(1)} + (\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa})_{(2)} \quad (2.99)$$

em que o primeiro termo à direita, de ordem zero, corresponde ao termo  $(\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa})_{HF}$  na eq. 2.96, o termo de primeira ordem  $(\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa})_{(1)}$  corresponde a  $(\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{V}}\mathbf{aa})_{HF}$  na eq. 2.97 e o termo  $(\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa})_{(2)}$  de segunda ordem corresponde a  $(\mathbf{aa}|\hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa})_{(corr)}$  na mesma equação. Com isso, podemos selecionar a ordem da expansão a ser realizada e escolher os operadores que irão ser incluídos no cálculo dos autovetores e autovalores da equação de Dyson.

Uma primeira abordagem é considerar a expansão de primeira ordem, ou seja, os orbitais de Dyson serão construídos a partir da função de onda Hartree-Fock como referência. Essa abordagem equivale a uma função CI. No entanto, apenas termos de operadores  $2h, 2p$  serão considerados. Como cada orbital de Dyson é relacionado a um autovalor, ou seja, a uma energia de dupla ionização, é possível identificar os estados dominantes na função de onda e relacionar com os orbitais que estão sendo ionizados.

Os elementos de primeira ordem do bloco primário dos operadores  $2h, 2p$  são dados na tabela 2.15, em que os índices  $i, j, k, \dots$  representam orbitais ocupados e  $a, b, c, \dots$ , virtuais.  $\epsilon_i$  é a energia eletrônica Hartree-Fock do orbital  $i$ .

**Tabela 2.15:** Elementos de primeira ordem dos operadores Hamiltonianos  $2h, 2p$ .

| Bloco                                       | Elemento                   | Fórmula                                                                    |
|---------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| $(\mathbf{aa} \hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa})$ |                            |                                                                            |
| $\hat{\mathbf{H}}_{2h-2h}^{(1)}$            | $\hat{\mathbf{H}}_{ij,kl}$ | $\delta_{ik}\delta_{jl}(\epsilon_i + \epsilon_j) - \langle ij  kl \rangle$ |
| $\hat{\mathbf{H}}_{2h-2p}^{(1)}$            | $\hat{\mathbf{H}}_{ij,ab}$ | $\langle ij  ab \rangle$                                                   |
| $\hat{\mathbf{H}}_{2p-2h}^{(1)}$            | $\hat{\mathbf{H}}_{ab,ij}$ | $\langle ab  ij \rangle$                                                   |
| $\hat{\mathbf{H}}_{2p-2p}^{(1)}$            | $\hat{\mathbf{H}}_{ac,bd}$ | $\delta_{ac}\delta_{bd}(\epsilon_a + \epsilon_b) - \langle ab  cd \rangle$ |

Analisando os termos da tabela 2.15, o elemento mais simples é o que inclui apenas orbitais ocupados, ou seja, o termo  $\hat{\mathbf{H}}_{ij,kl}$ . Sendo assim a primeira abordagem feita nessa etapa do trabalho envolve a diagonalização da matriz dos elementos do  $\hat{\mathbf{H}}_{ij,kl}$  do superoperador Hamiltoniano de energias de dupla ionização.

Até aqui, a matriz do superoperador Hamiltoniano refere-se à estados eletrônicos de referência Hartree-Fock não-degenerados e de camada fechada. Entretanto, os estados eletrônicos finais ao processo de dupla ionização podem ser singletes ou tripletes. Sendo assim, pode-se fatorar o propagador em partes referentes aos estados singletes e tripletes introduzindo operadores adaptados ao spin. O seguinte operador adaptado ao spin é empregado:

$$\mathbf{aa}_{\mathbf{pq}} = \{2(1 + \delta_{pq})\}^{-1/2}(p\bar{q} \mp \bar{p}q), \quad (2.100)$$

em que o sinal  $+$  refere-se aos singletes e o  $-$  aos tripletes. Aplicando o operador Hamiltoniano sobre as funções adaptadas ao spin, as expressões para os elementos do  $\hat{\mathbf{H}}_{ij,kl}$  do superoperador Hamiltoniano de energias de dupla ionização adaptadas ao spin são dadas na tabela 2.16

**Tabela 2.16:** Elementos de primeira ordem dos operadores Hamiltonianos  $2h, 2p$  com base adaptada ao spin.

| Bloco                                       | Elemento                                | Fórmula                                   |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|
| $(\mathbf{aa} \hat{\mathbf{H}}\mathbf{aa})$ |                                         |                                           |
| $\hat{\mathbf{H}}_{2h-2h}^{(1)}$            | $\hat{\mathbf{H}}_{i \leq j, k \leq l}$ | $-N_{ij}N_{kl}\langle ij  kl \rangle^\pm$ |
| $\hat{\mathbf{H}}_{2h-2p}^{(1)}$            | $\hat{\mathbf{H}}_{i \leq j, a \leq b}$ | $-N_{ij}N_{ab}\langle ij  ab \rangle^\pm$ |

$\langle ij||kl \rangle^\pm = V_{ij,kl} \pm V_{ij,lk}$   
para tripletes  $i < j, k < l$  e  $a < b$

A constante de normalização  $N_{ij}$  é dada por

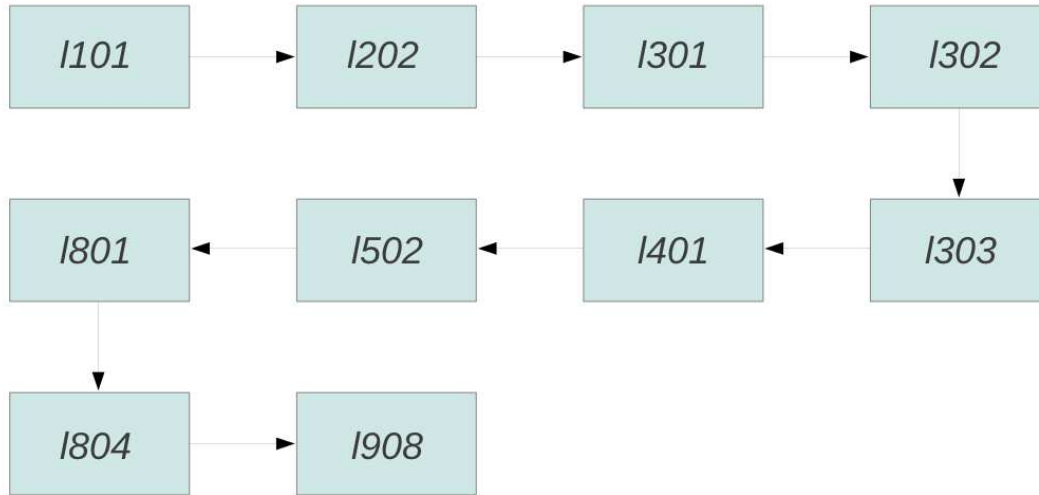
$$N_{ij} = \begin{cases} [2(1 + \delta_{ij})]^{-1/2} & \text{para singletes} \\ 2^{-1/2} & \text{para tripletes} \end{cases} \quad (2.101)$$

Os elementos da matriz do superoperador Hamiltoniano a serem incluídos na diagonalização são os dados pela primeira linha da tabela 2.16, no caso em que apenas os termos dos operadores de dois buracos e duas partículas são considerados na expansão de primeira ordem e apenas os orbitais ocupados são incluídos. Expansões maiores que primeira ordem podem incluir orbitais virtuais e termos de interação partícula-buraco, buraco-buraco e partícula-partícula. O interessante do método é que o sistema pode ser avaliado e a escolha de quais termos serem incluídos ser feita, de maneira semelhante à metodologia atualmente empregada quando do uso de métodos como CASSCF e também métodos multireferência que empregam a função CASSCF como referência.

### 2.6.5 O Algoritmo

O gráfico da figura 2.1 mostra a seqüência em que os *links* são chamados em um cálculo típico EPT, como OVGF e P3.

Segundo o gráfico da figura 2.1, o *link l101* inicializa o programa e controla o processo de *overlaying*, ou seja, controla as opções de cálculo dadas no arquivo de entrada. Em seguida, o *link l202* reorienta as coordenadas, calcula simetria e checa as variáveis. O *link l301* gera as informações de conjuntos de base, seguido pelo *link l302* que calcula as integrais de sobreposição, cinética e de potencial. O *link l303*, por sua vez, calcula as integrais de multipolo. Os orbitais moleculares iniciais são feitos pelo *link l401*. O *link l502* resolve iterativamente as equações SCF. As integrais de dois elétrons começam a ser tratadas pelo *link l801*, que inicia a transformação das integrais, processo que é finalizado pelo *link l804*. Finalmente, o *link l908* é chamado,



**Figura 2.1:** Sequência em que os links são chamados em um típico cálculo EPT realizado com o programa Gaussian09.

sendo responsável pelos cálculos EPT.

O link *L908* é onde as rotinas EPT se encontram no programa *Gaussian*. A rotina principal, chamada EPT, regula o fluxo das variáveis vindas dos links *l801* e *l804*, que basicamente envolvem computação de integrais de dois elétrons. A rotina EPT também invoca subrotinas responsáveis pelo uso de simetria nos cálculos EPT. A subrotina aqui chamada WF2QMC é responsável pela computação da matriz dos elementos dados na tabela 2.15 e foi incluída na subrotina chamada Greeny, que por sua vez é invocada pela rotina principal EPT. A subrotina Greeny é responsável pela computação massiva dos métodos OVGF e P3. O gráfico da figura 2.2 mostra, a partir da subrotina principal EPT, em que parte a subrotina WF2QMC foi incluída na rotina principal EPT e também quais as subrotinas invoca.

De acordo com o gráfico da figura 2.2, podemos ver que a subrotina foi incluída na subrotina Greeny, sendo chamado se a condição "OVGF=.True." é satisfeita, ou seja, se o método declarado no arquivo de entrada for o OVGF, a versão modificada do programa Gaussian09 não irá na verdade realizar um cálculo OVGF, mas sim, calcular os orbitais de Dyson para as duplas ionizações.

As integrais de dois elétrons necessárias para a computação dos termos de primeira ordem  $\hat{\mathbf{H}}_{2h-2h}^{(1)}$  são armazenadas nos *buckets* de números 4, 6 e 9, de acordo com as contribuições  $\alpha\alpha\alpha\alpha$ ,  $\beta\beta\beta\beta$  e  $\alpha\beta\alpha\beta$ . *Buckets* são arquivos lógicos do tipo *read-write* - *RWF* que contêm estruturas de dados construídas e usadas durante os cálculos no Gaussian. Os *buckets* são lidos pela primeira vez pelas subrotinas Exp78c e ExpSym. A tabela 2.17 mostra como as integrais de dois elétrons são organizadas nos *buckets*.

**Tabela 2.17:** Organização das integrais de dois elétrons nos buckets.

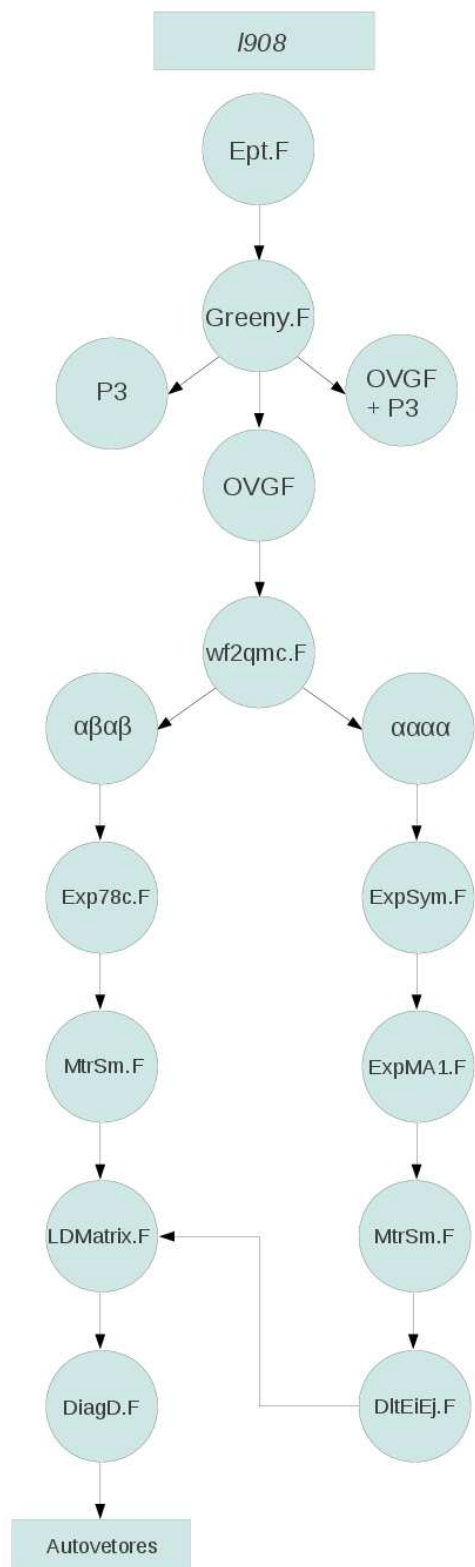
| Número | Integral                 | caso de spin               | simetria                   | seqüência |
|--------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------|
| 4      | $\langle ij  kl \rangle$ | $\alpha\alpha\alpha\alpha$ | $i < j, k < l, ij \leq kl$ | ijkl      |
| 6      | $\langle ij  kl \rangle$ | $\alpha\beta\alpha\beta$   | $i \leq k, j \leq l$       | ikjl      |
| 9      | $\langle ij  kl \rangle$ | $\beta\beta\beta\beta$     | $i < j, k < l, ij < kl$    | ijkl      |

As operações realizadas pelas subrotinas mostradas na figura 2.2 são descritas a seguir, para os estados singletes e tripletes, separadamente.

- Contribuições  $\alpha\beta\alpha\beta$  - estados singletes
  - Exp78c: As integrais de dois elétrons estão armazenadas em IDB6 compactadas para os índices ij, kl. Essa rotina é responsável pela expansão da matriz para os índices reais i, j, k, l.
  - MtrSm: Reordena os índices de ordem ikjl para ijkl.
  - LDMatrix: Rotina escrita para transformar a matriz vinda da rotina anterior sob o formato de um vetor unidimensional organizado como uma matriz triangular de diagonal superior para uma matriz triangular de diagonal inferior. Esse passo é necessário para a próxima rotina.
  - DiagD: Diagonalização da matriz e obtenção dos autovetores e autovalores.
- Contribuições  $\alpha\alpha\alpha\alpha$  - estados tripletes
  - ExpSym: As integrais de dois elétrons estão armazenadas em IDB4 compactadas para os índices ijkl. Essa rotina é responsável pela expansão da matriz para os índices reais ij, kl.
  - ExpMA1: Segunda expansão da matriz para todos os índices reais i, j, k, l.
  - MtrSm: Uma troca de índices ocorreu na rotina acima. Os índices são reordenados em ijkl.
  - DltEiEj: As energias orbitais são adicionadas, de acordo com o termo da primeira linha da tabela 2.15. A partir daqui, LDMatrix e DiagD são chamadas e têm a mesma função descrita acima para os estados singletes.

### 2.6.6 Resultados e Discussão

Um exemplo de input é dado na figura 2.3 a seguir, em que `/home/streit/g0b01/1908` é o endereço em que o link 1908 modificado é encontrado.



**Figura 2.2:** Estrutura do algoritmo da subrotina WF2QMC.

```

%mem=1000MW
%nproc=2
%subst 1908 /home/streit/g09b01/1908
#p ovgf 6-311G** iop(9/11=20000) 6d

teste

0 1
o
h1 o .99
h2 o .99 h1 105.

```

**Figura 2.3:** Exemplo de arquivo de input para o cálculo dos autovetores do propagador de dois elétrons de primeira ordem.

O output retorna os autovetores, em uma matriz  $N^2 \times N^2$ , em que  $N$  é o número de orbitais por simetria. Por exemplo, se estivermos calculando para a molécula de água, utilizando um "espaço ativo" de 4 orbitais ( $A_1, A_1, B_1, B_2$ ), teremos uma equação de autovalor resolvida para as contribuições tripletes, em que a matriz dos coeficientes  $C$  é uma matriz  $6 \times 6$ . No caso das contribuições singletes, temos uma matriz dos autovetores  $10 \times 10$ .

Considerando um espaço ativo menor, com apenas os orbitais de simetria  $A_1, B_2$ , e  $B_1$ , as funções multiconfiguracionais para os estados duplamente ionizados tripletes  $A_1, B_2$ , e  $B_1$  são:

$$\begin{aligned}
 \psi_{A_1} &= c_{11} \cdot A_1 + c_{21} \cdot B_2 + c_{31} \cdot B_1 \\
 \psi_{B_2} &= c_{12} \cdot A_1 + c_{22} \cdot B_2 + c_{32} \cdot B_1 \\
 \psi_{B_1} &= c_{13} \cdot A_1 + c_{23} \cdot B_2 + c_{33} \cdot B_1
 \end{aligned} \tag{2.102}$$

As funções de onda para os estados tripletes obtidas foram utilizadas no cálculo das energias eletrônicas MCV. A tabela 2.18 mostra os valores das energias de dupla ionização calculadas por Dyson-MCV, considerando-se em um primeiro momento um espaço ativo mínimo de apenas 3 orbitais, ou seja,  $3a_1, 1b_2$  e  $1b_1$ . Sendo assim, apenas 3 configurações de estado compõem a função de onda de cada estado final. Para o cálculo das EDIs, utilizou-se como energia do sistema neutro simplesmente a energia eletrônica MCV obtida com função Hartree-Fock.

Os dados mostrados na tabela 2.18 são bastante promissores. Percebemos que há uma melhora na descrição da função de onda multiconfiguracional quando comparamos os resultados obtidos com a função de Dyson e com a função CI. Analisando as energias eletrônicas dos estados obtidas com função de Dyson e com função CI, uma

**Tabela 2.18:** Energias de dupla ionização para  $H_2O$  obtidas com CI-MCV e Dyson-MCV para os estados tripletes e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração        | CI-MCV         | Dyson-MCV     | Exp. <sup>a</sup> |
|---------------------|----------------|---------------|-------------------|
| $(2a_1 1b_2)^3 B_2$ | 72, 04(6, 94)  | 68, 38(3, 28) | 65, 1             |
| $(2a_1 3a_1)^3 A_1$ | 69, 95(−)      | 68, 42(−)     | —                 |
| $(2a_1 1b_1)^3 B_1$ | 69, 95(12, 45) | 66, 70(9, 20) | 57, 5             |

<sup>a</sup> referência<sup>102</sup>

diminuição média de 0,3645 u.a. foi encontrada com o uso da função de Dyson.

### 2.6.7 Conclusões e Perspectivas

Embora os valores para EDI ainda apresentem um alto desvio em relação aos valores experimentais, espera-se que, com o uso do MCD os valores para EDI sejam mais próximos dos valores experimentais, e ainda no MCV, espera-se que o uso de uma função de Dyson com um espaço ativo maior, obviamente incluindo o orbital  $2a_1$  no caso da molécula de água, e ainda considerando aproximações além segunda ordem e interações partícula-buraco melhorem significativamente os resultados. Além disso, outra opção seria a inclusão de correlação eletrônica através da função de Boys.

# Capítulo 3

## O Método MRCI

### 3.1 Introdução

Moléculas como dibromo, dicloro e seus correspondentes halogenetos desempenham um importante papel no campo da química atmosférica.<sup>116,117</sup> Tais espécies são conhecidas como fontes de possíveis intermediários de reação que podem ser responsáveis pela destruição da camada de ozônio. Sendo assim, a obtenção de informações a respeito da fotoionização de tais espécies a partir das EDIs é de extrema relevância para o estudo de interações interatômicas em plasmas e gases ionizados. Alguns estudos experimentais sobre a dupla ionização das moléculas HCl, Cl<sub>2</sub>, HBr e Br<sub>2</sub> têm sido reportados na literatura, dedicados especialmente aos estados eletrônicos excitados de mais baixa energia. Um estudo muito importante sobre os íons duplamente carregados das moléculas de ácido clorídrico e dicloro, usando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons de limiar em coincidência (TPEsCO - do inglês *Threshold Photoelectron Coincidence*) foi publicado por McConkey e colaboradores em 1994<sup>2</sup> e ainda é utilizado como modelo para estudar o espectro de dupla fotoionização de diversos outros halogenetos. Nesse estudo, as moléculas HCl e Cl<sub>2</sub> e seus respectivos dicátions foram analisados, sendo que os dois estados eletrônicos excitados de mais baixa energia, foram encontrados. Tais estados, vibracionalmente resolvidos, foram atribuídos à dupla ionização de um orbital de valência  $\pi$ , e identificados como sendo o estado eletrônico fundamental  $X\ ^3\Sigma$  e um estado eletrônico excitado  $^1\Delta$ . Os autores<sup>2</sup> sugeriram que uma terceira banda, mais larga, era resultado de estados duplamente ionizados de camadas mais internas para ambas as moléculas estudadas. No caso da molécula de cloro, a terceira banda seria devida ao estado eletrônico  $b\ ^1\Sigma_g^+$ . Para a molécula de HCl, por comparação com o espectro do Cl<sub>2</sub>, a terceira banda seria também provavelmente atribuída ao estado eletrônico  $b\ ^1\Sigma^+$ . Outro pico proeminente foi observado no espectro fotoeletrônico do HCl em 36,37 eV, inicialmente atribuído

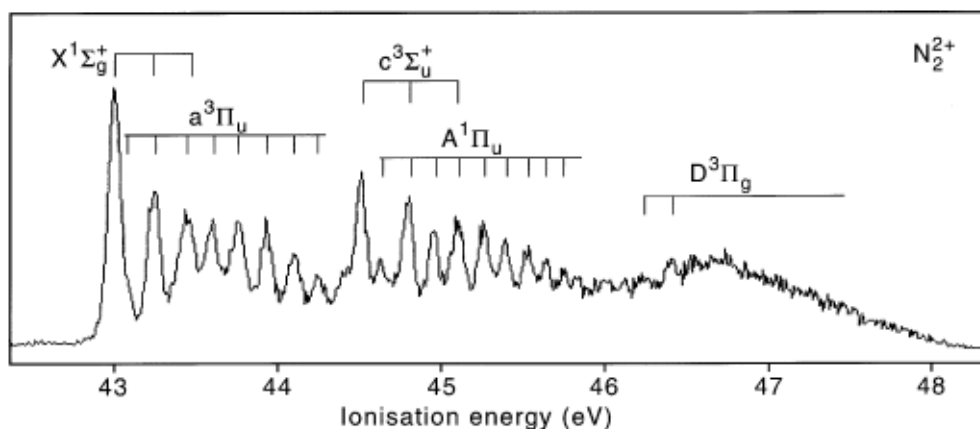
a processos de ionização indireta.

Recentemente, Alagia e colaboradores reportaram o espectro de dupla ionização das moléculas de  $\text{HCl}^3$  e  $\text{HBr}^{118}$ . Tais espectros foram obtidos pelas técnicas de espectroscopia de coincidência entre fotoelétrons e fotoíons (PEPICO - do inglês *Photoelectron-Photoion Coincidence*) e TPEsCO, respectivamente. Os autores obtiveram resultados que podem explicar os processos de autoionização e fotodissociação envolvidos no processo de dupla ionização. Para a molécula  $\text{HCl}$ , os resultados e conclusões de Alagia e colaboradores obtidos pela técnica PEPICO apresentam boa concordância com os resultados obtidos através da técnica TPESCo por McConckey e colaboradores.<sup>2</sup> Fleig e colaboradores<sup>4</sup> propuseram um novo mecanismo de dupla ionização para a molécula  $\text{Br}_2$  baseados em resultados provenientes da técnica TOF-PEPECO (do inglês *time-of-flight Photoelectron-Photoelectron Coincidence*), em que um detector por tempo de voo é acoplado, e ainda em cálculos teóricos com conjunto de bases com correções relativísticas. Os valores obtidos teoricamente para as energias de dupla ionização através do método Coupled Cluster Multi-referência (MRCC) apresentam excelente concordância com os valores experimentais: um desvio absoluto médio de 0,26 eV foi alcançado considerando 6 (seis) transições.

Atualmente, a investigação experimental dos dications derivados de processos de fotoionização é majoritariamente feita através da técnica TOF-PEPECO, que permite a obtenção de espectros de dupla ionização resolvidos vibracionalmente. Uma compilação de espectros de dupla ionização de moléculas pequenas foi publicada em 2003 por John H. D. Eland<sup>1</sup>, consolidando o uso da técnica TOF-PEPECO até os dias de hoje. Nesse estudo, foram investigadas, entre outras, as moléculas  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{OCS}$  e  $\text{H}_2\text{S}$ .

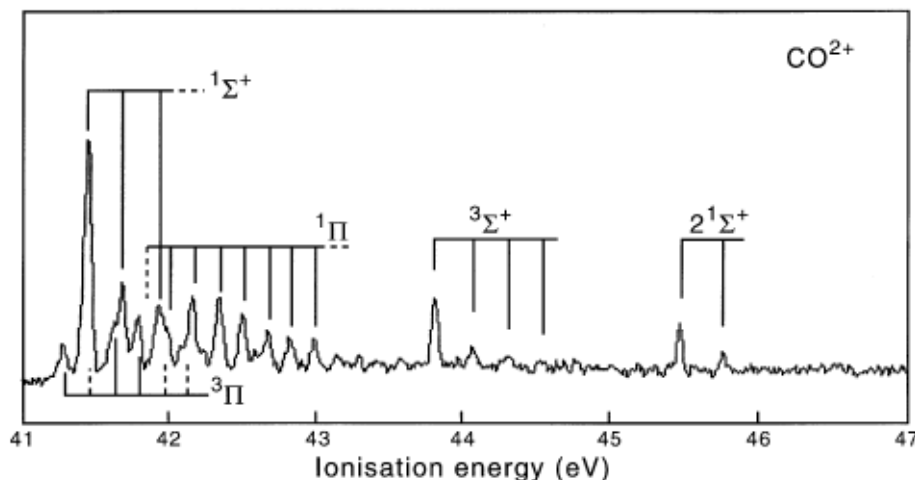
O espectro da molécula de nitrogênio, mostrado na figura 3.1, foi obtido com uma energia de fóton de 48,4 eV, e de acordo com os autores<sup>1</sup>, difere nas intensidades relativas e resolução dos espectros TPEsCO e DCT previamente reportados, mas concorda com a posição dos picos. Quatro linhas (e bandas) destacam-se. A primeira linha em torno de 43 eV foi identificada como o estado dicatiônico fundamental,  $X^1\Sigma_g^+$ , sendo que as duas linhas na sequência podem ser devidas a dois estados vibracionalmente excitados deste mesmo estado eletrônico. O pico proeminente que inicia um conjunto de pico em 44,51 eV é atribuído ao estado  $^3\Sigma_u^+$ . Entretanto esse estado é sobreposto às linhas do estado  $^1\Pi_u$ . Além desses, o estado dissociativo  $^3\Pi_g$  provavelmente apresenta energias além de 46 eV, dando origem a uma banda larga e pouco intensa no espectro.

O espectro da molécula de  $\text{CO}$  é apresentado na figura 3.2, obtido com a incidência de fótons de 48,4 eV. O pico dominante é o estado vibracional fundamental do estado eletrônico fundamental  $^1\Sigma^+$ . Além desse pico, uma linha muito fraca e que apresenta



**Figura 3.1:** Espectro TOF-PEPECO da molécula de  $N_2$ . Adaptado da referência<sup>1</sup>

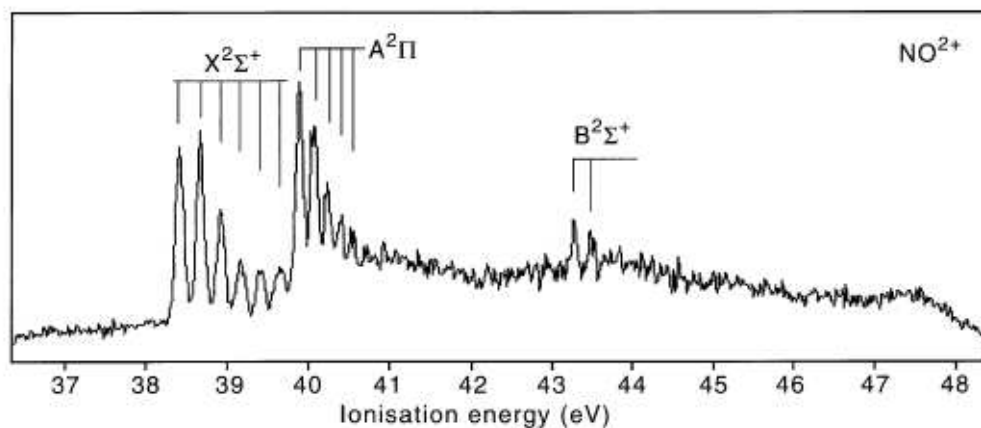
uma progressão longa em torno de 42 eV é atribuída ao estado  $^3\Pi$ . Uma estrutura de bandas bastante confusa encontra-se em energias maiores que 42 eV. Por comparação com espectros DCT, espera-se que o estado  $^1\Pi$  faça parte dessa estrutura de bandas. Os estados de mais alta energia,  $^3\Sigma^+$  e  $^1\Sigma^+$  são identificados em 43,28 e 45,48 eV.



**Figura 3.2:** Espectro TOF-PEPECO da molécula de  $CO$ . Adaptado da referência<sup>1</sup>

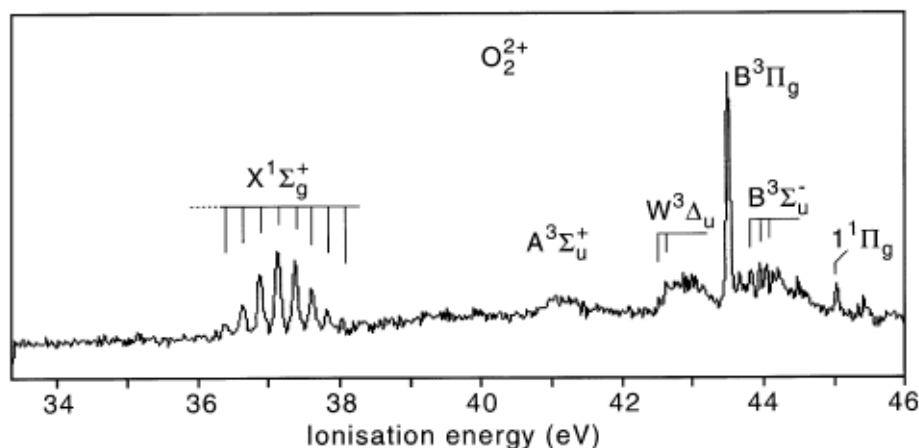
O gráfico da figura 3.3 mostra o espectro da molécula de  $NO$ . Três bandas resolvidas vibracionalmente atribuídas aos estados  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  e  $B^2\Sigma^+$  são identificadas. Os autores especificam que processos de autoionização do átomo de oxigênio provavelmente ocorrem, podendo causar distorção das bandas vibracionais.

O espectro de dupla ionização da molécula de oxigênio é dominado por processos de autoionização dissociativos, sendo assim, o espectro apresentado foi separado dos picos finos e intensos devidos à autoionização. O espectro de dupla ionização do oxigênio é visualmente "limpo", sendo as bandas e picos identificados inequivocamente (veja



**Figura 3.3:** Espectro TOF-PEPECO da molécula de NO. Adaptado da referência<sup>1</sup>

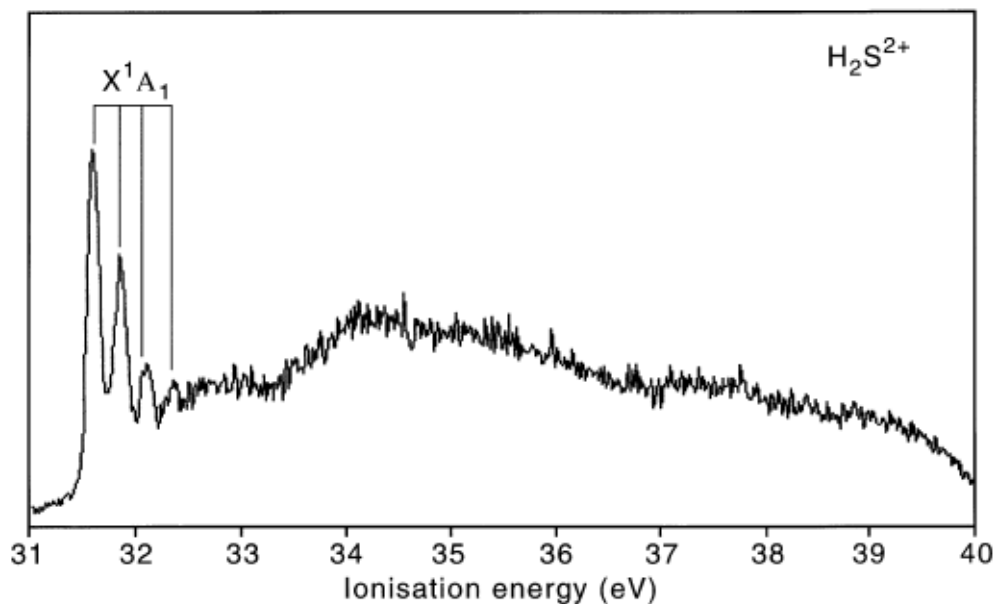
figura 3.4). Entretanto, as bandas vibracionais não são muito bem resolvidas, diminuindo a precisão das energias de dupla ionização. Seis estruturas são identificadas e atribuídas aos estados  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $W^3\Delta_u$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $B^3\Sigma_u^-$  e  $1^1\Pi_g$ .



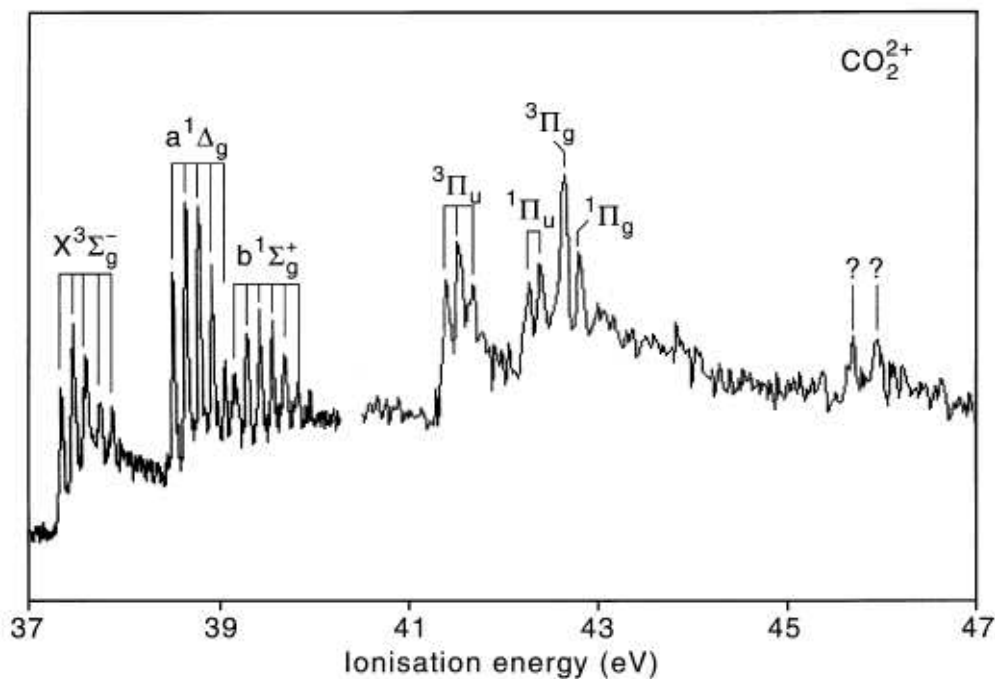
**Figura 3.4:** Espectro TOF-PEPECO da molécula de O<sub>2</sub>. Adaptado da referência<sup>1</sup>

O espectro da molécula H<sub>2</sub>S, figura 3.5, mostra apenas um estado não-dissociativo. O estado eletrônico fundamental  $X^1A_1$  em torno de 31 eV apresenta quatro níveis vibracionais. A banda larga e difusa acima de 33 eV é provavelmente devida aos estados dissociativos.

O espectro do dióxido de carbono é apresentado na figura 3.2. Os três primeiros estados são devidos à ionização do orbital  $\pi_g^{-2}$ . As bandas devidas aos estados  $1^1\Sigma_u^+$ ,  $3^3\Delta_u$  e  $3^3\Sigma_u^+$  não são vistas no espectro, de acordo com os autores.<sup>1</sup> Na região de 42 eV, os estados devidos às ionizações  $\sigma_u^{-1}\pi_g^{-1}$  e  $\sigma_g^{-1}\pi_g^{-1}$  aparecem muito próximos em energia.



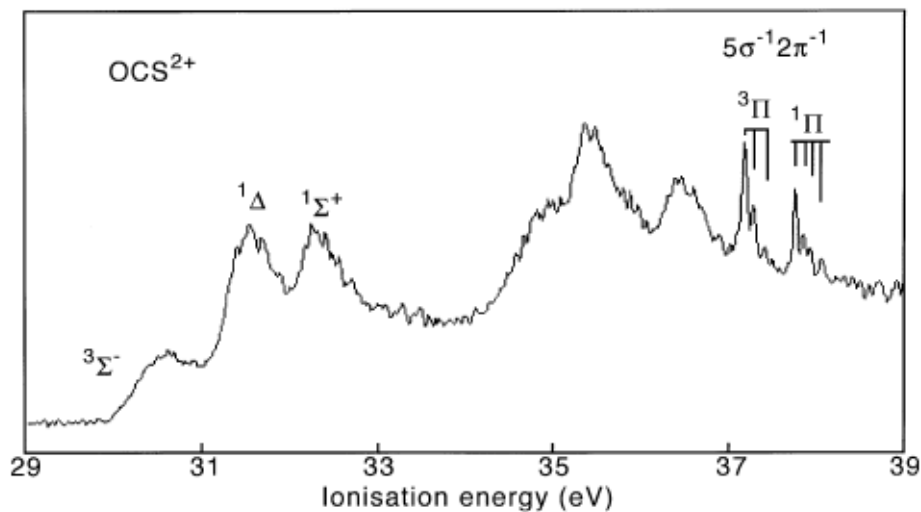
*Figura 3.5:* Espectro TOF-PEPECO da molécula de  $\text{H}_2\text{S}$ . Adaptado da referência<sup>1</sup>



*Figura 3.6:* Espectro TOF-PEPECO da molécula de  $\text{CO}_2$ . Adaptado da referência<sup>1</sup>

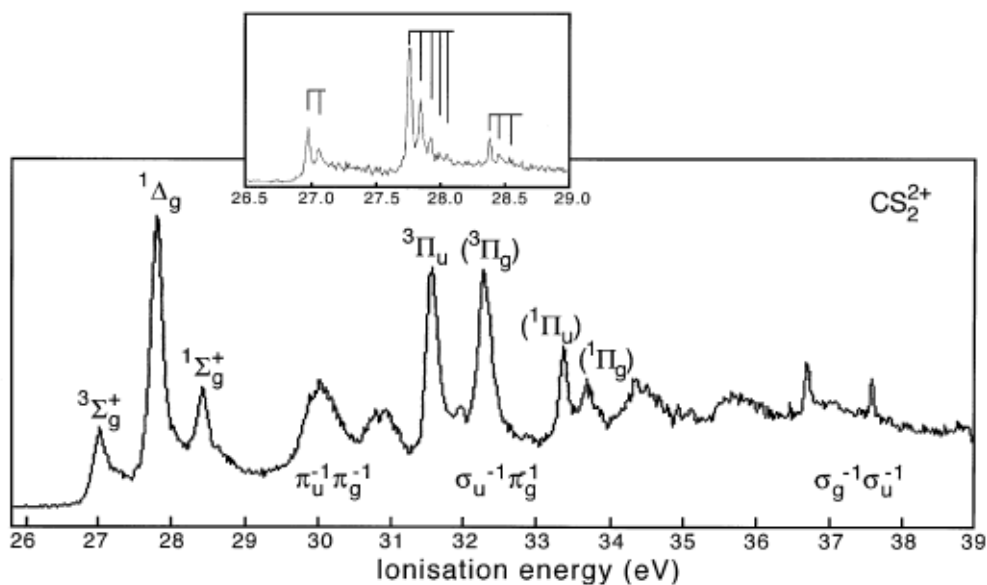
O espectro de dupla ionização da molécula  $\text{OCS}$ , mostrado na figura 3.7, apresenta bandas bastante largas quando comparado aos outros espectros. Dois estados podem ser considerados resolvidos, devidos às ionizações dos orbitais  $5\sigma$  e  $2\pi$ . Os três

primeiros estados devem ser devidos às ionizações  $\pi^{-2}$ .



**Figura 3.7:** Espectro TOF-PEPECO da molécula de OCS. Adaptado da referência<sup>1</sup>

A última molécula da série, CS<sub>2</sub>, tem seu espectro de dupla ionização apresentado na figura 3.8. Como o espectro do CO<sub>2</sub>, muitas bandas são distinguíveis e podem ser inequivocamente atribuídas. Entretanto, para energias mais altas a resolução vibracional não é tão boa quanto no caso do CO<sub>2</sub>.



**Figura 3.8:** Espectro TOF-PEPECO da molécula de CS<sub>2</sub>. Adaptado da referência<sup>1</sup>  
De acordo com o texto a primeira linha corresponde ao estado  $^3\Sigma_g^-$ , não  $^3\Sigma_g^+$  como na figura.

De uma maneira geral, as atribuições dos estados eletrônicos duplamente ionizados é feita com o auxílio de cálculos teóricos. Apenas os estados de baixa energia podem ser atribuídos de maneira direta utilizando-se apenas informações qualitativas do experimento. Muitos esforços vêm sendo dispensados para o entendimento de espectros de dupla ionização, sendo cálculos teóricos e abordagens empíricas as ferramentas mais utilizadas. Entretanto, espectros de dupla ionização das moléculas HCl, HBr, Cl<sub>2</sub> e Br<sub>2</sub> não foram completamente elucidados, especialmente devido à dificuldade de interpretação e leitura da informação proveniente de diferentes experimentos. A dificuldade em tornar a interpretação dos espectros de dupla ionização uma tarefa simples e direta através de algoritmos obtidos empiricamente também contribui para tal. Nesse sentido, rigorosos cálculos *ab initio* têm sido invocados como auxiliares na interpretação de espectros moleculares de dupla ionização.

O cálculo de energias de dupla ionização de sistemas moleculares demanda a computação de efeitos de correlação e relaxação eletrônicas, que podem ser alcançados por métodos *ab initio* de alto nível, como Interação de Configurações multi-referência (MRCI) e MRCC. Sendo assim, o objetivo do trabalho descrito neste capítulo é a obtenção de valores precisos e confiáveis para as EDIs dos estados eletrônicos de mais baixa energia das moléculas HCl, HBr, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, CO, NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, OCS e H<sub>2</sub>S utilizando o método CASSCF/MRCI. A estrutura de bandas do espectro eletrônico de cada uma dessas moléculas é analisada, procurando-se elucidar a discordância entre os dados provenientes de diferentes métodos experimentais e teóricos.

## 3.2 Métodos

As EDIs verticais para todas as espécies estudadas foram calculadas como a diferença entre as energias eletrônicas das espécies duplamente ionizada e neutra, computadas na geometria de equilíbrio experimental.<sup>119,120</sup> O conjunto de funções de base *augmented correlation-consistent polarized valence quadruple-zeta* (aug-cc-pVQZ) desenvolvido por Dunning e colaboradores foi utilizado na sua mais recente versão disponível na base de dados *extensible computational chemistry environment basis set database*<sup>121</sup> Todas as energias eletrônicas obtidas foram computadas inicialmente através do método CASSCF ( *complete active space self-consistent field*) com o intuito de incluir o máximo possível dos efeitos de correlação eletrônica estática nas funções de onda. Os espaços ativos consistiram dos elétrons e orbitais de valência equivalentes.

Para as moléculas HCl e HBr, o espaço ativo abriga 8 elétrons em 5 orbitais (8,5) e 6 elétrons em 5 orbitais (6,5) para as espécies neutra e duplamente ionizada, respectivamente, em que todas as possíveis excitações resultantes de tais distribuições de oito (ou seis) elétrons nos cinco orbitais ativos são permitidas. No caso das moléculas

$\text{Cl}_2$  e  $\text{Br}_2$ , o espaço ativo escolhido considera 14 elétrons em 8 orbitais (14,8) e 12 elétrons em 8 orbitais (12,8), também para as espécies neutra e ionizada, com grupo pontual  $D_{2h}$ . Para as moléculas CO, NO,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ , o espaço ativo contém 8 orbitais, abrigando, respectivamente, 10, 11, 10 e 12 elétrons. Para as moléculas  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e OCS, os espaços ativos são (16,12), ou seja, 16 elétrons são distribuídos em 12 orbitais. O espaço ativo escolhido para a molécula  $\text{H}_2\text{S}$  foi (8,6). Para as espécies ionizadas, 2 elétrons a menos são distribuídos nos orbitais ativos.

Para cada espécie estudada, um cálculo MRCI com inclusão de todas as excitações simples e duplas foi realizado a partir da função de onda de referência formada pelas configurações geradas no cálculo CASSCF, com o intuito de incorporar a energia de correlação eletrônica dinâmica necessária na função de onda. Os orbitais de caroço foram mantidos "congelados" em todas as computações. Todos os resultados obtidos para as energias eletrônicas totais consideraram o procedimento de extrapolação de Davidson<sup>122,123</sup>, que fornece uma estimativa da contribuição das configurações remanescentes no limite CI completo, não incluídas no cálculo MRCI simples e duplas. Todos os cálculos CASSCF/MRCI aqui apresentados foram realizados com o grupo de programas de cálculo de estrutura eletrônica *MOLPRO*.<sup>124</sup>

### 3.3 Resultados e Discussão

Os resultados obtidos nessa etapa serão apresentados em duas seções pela similaridade entre os sistemas estudados e também pela forma como os experimentos foram apresentados na literatura.<sup>1,2,4</sup> Sendo assim, primeiramente os resultados obtidos para as moléculas de bromo e cloro e seus haletos serão discutidos, e posteriormente, as demais moléculas estudadas.

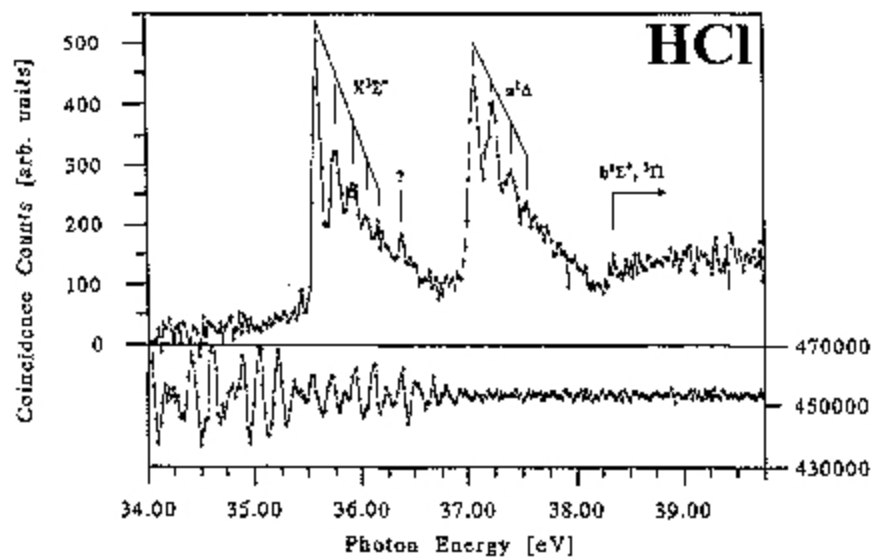
#### 3.3.1 Estudo das Energias de Dupla Ionização das moléculas HCl, $\text{Cl}_2$ , HBr e $\text{Br}_2$

As energias de dupla ionização foram calculadas considerando os comprimentos de ligação nas geometrias de equilíbrio experimentais.<sup>119</sup> Os valores calculados para as EDIs da molécula HCl por CASSCF/MRCI são mostrados na tabela 5.1, bem como os valores experimentais obtidos pela técnica TPEsCO e reportados por McConkey e colaboradores<sup>2</sup> e ainda os resultados obtidos por DFT e reportados recentemente por Chong.<sup>49</sup> Nesse estudo, Chong avalia três diferentes funcionais, B97-2, B97-1 e B3LYP que incluem correção no potencial de troca-correlação através de uma média estatística de potenciais orbitais (SAOP - do inglês *statistical averaging of orbital potentials*). As EDIs calculadas consideram apenas os estados fundamentais dos dicá-

tions das moléculas estudadas. O funcional B3LYP convencional (sem a inclusão da correção SAOP) também foi avaliado. Para as EDIs de estado fundamental da molécula HCl, os resultados aqui obtidos por CASSCF/MRCI apresentam melhor concordância com os valores experimentais que os valores obtidos por DFT<sup>49</sup>. Enquanto os valores CASSCF/MRCI alcançam um desvio absoluto médio (DAM) em relação aos valores experimentais de apenas 0,15 eV, o melhor resultado obtido por DFT, através do funcional B3LYP convencional mostra um DAM de 0,22 eV em relação aos dados experimentais. Considerando as três EDIs de estados de mais baixa energia, o método CASSCF/MRCI apresenta um DAM de 0,19 eV.

Como é mostrado na figura 3.9, o espectro TPEScO apresenta bandas resolvidas vibracionalmente para as duas primeiras EDIs de estados eletrônicos  $X^3\Sigma^-$  e  $a^1\Delta$ . O estado eletrônico  $b$  não pôde ser atribuído com segurança, mas de acordo com os autores<sup>2</sup>, é esperado a apresentar uma EDI de aproximadamente 38,5 eV, de acordo com um estudo anterior publicado por Baninevich e colaboradores.<sup>125</sup> Uma banda bastante fraca e larga é vista em uma faixa de energia entre 38,0 e 39,0 eV, em que o estado eletrônico  $b$  seria encontrado juntamente com outros estados eletrônicos duplamente ionizados de mais alta energia. De acordo com o presente estudo, a dupla ionização que leva ao estado eletrônico  $b^1\Sigma^+$  apresenta uma energia de 38,57 eV. Apesar do espectro TPESCO restringir as EDIs dos três estados de mais baixa energia, um estado de potencial puramente repulsivo  $^3\Pi$  é predito pelos autores<sup>2</sup> No presente estudo, tal estado foi calculado com uma EDI de 39,56 eV, muito próxima à EDI calculada para o estado  $b^1\Sigma^+$ , sendo a diferença entre as energias dos dois estados de aproximadamente 1,0 eV apenas. Uma banda proeminente foi observada por McConkey e colaboradores em 36,37 eV e foi atribuída a possíveis processos indiretos via um estado-satélite do dicátion fundamental. Através do presente estudo não foi possível prever qualquer banda em tal faixa de energia.

A tabela 5.2 lista as EDIs para a molécula HBr calculadas com CASSCF/MRCI, bem como com DFT como reportado por Chong<sup>49</sup> para a EDI de estado fundamental. Os resultados obtidos computacionalmente são comparados aos dados experimentais obtidos através das técnicas TPESCO<sup>3</sup> e TOF-PEPECO.<sup>1</sup> Os valores obtidos pelos dois experimentos são muito similares. Os dois estados dicatiônicos de mais baixa energia foram claramente atribuídos em ambos os espectros, como pode ser notado nas figuras 3.10 e 3.11. Alagia e colaboradores<sup>3</sup> identificaram pelo seu espectro TPESCO o estado  $X^3\Sigma^-$  em 32,67 eV e o estado  $^1\Delta$  em 34,02 eV. O espectro TOF-PEPECO reportado por Eland e colaboradores<sup>1</sup> mostra tais estados em 32,62 eV e 33,95 eV, respectivamente. No presente trabalho, os cálculos CASSCF/MRCI para esses estados estão em melhor acordo com os valores experimentais reportados por Eland. O estado  $b^1\Sigma^+$  não pode ser observado no experimento TPESCO. Alagia e colaboradores



**Figura 3.9:** Espectro TPEScO da molécula HCl. Adaptado da referência<sup>2</sup>

**Tabela 3.1:** EDIs (em eV) para a molécula HCl calculadas por CASSCF/MRCI e DFT comparadas aos valores experimentais. Desvios absolutos médios em parênteses.

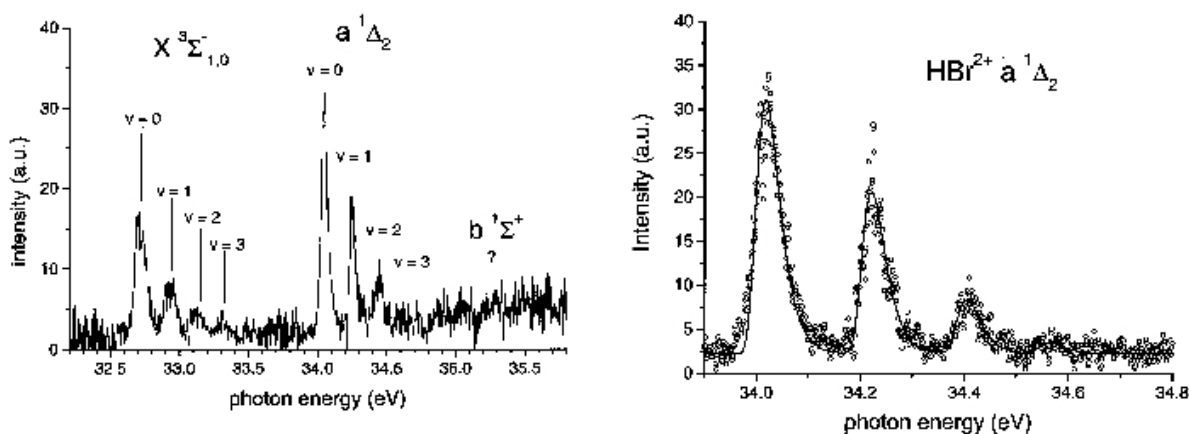
| Estado           | Experimental <sup>2</sup> | CASSCF/MRCI | DFT <sup>a</sup> |
|------------------|---------------------------|-------------|------------------|
| $3\Sigma^-$      | 35,59                     | 35,74(0,15) | 35,99(0,40)      |
|                  |                           |             | 35,94(0,35)      |
|                  |                           |             | 35,86(0,27)      |
|                  |                           |             | 35,81(0,22)      |
| $1\Delta$        | 37,08                     | 37,28(0,20) |                  |
| $1\Sigma^+$      | 38,34                     | 38,57(0,23) |                  |
| DAM <sup>b</sup> | -                         | 0,19        |                  |

<sup>a</sup> Ref.<sup>49</sup> Funcionais B97-2, B97-1 e B3LYP com correção SAOP e B3LYP convencional, em ordem de apresentação.

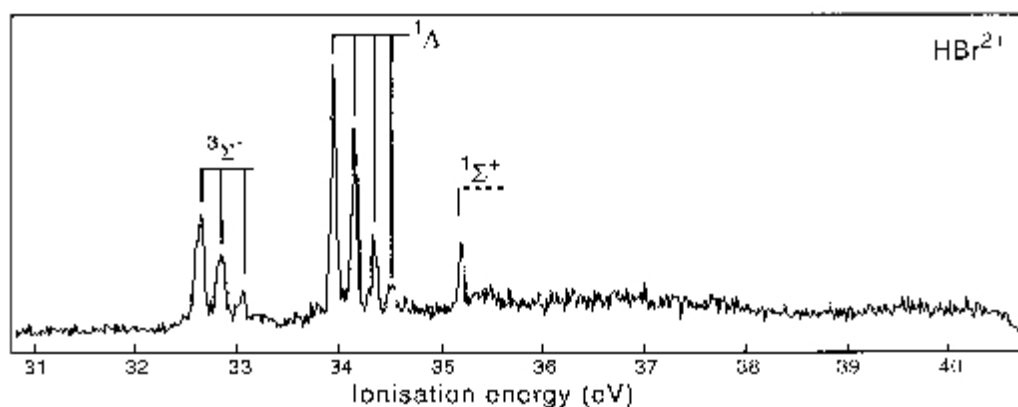
<sup>b</sup> Desvio Absoluto Médio.

estimaram um valor de 35,28 eV com base em métodos empíricos para o estado  $b^1\Sigma^+$ , em concordância com o valor da EDI reportada por Eland, de 35,19 eV. Para o estado dicatônico fundamental da molécula HBr, os resultados apresentados por Chong alcançam um desvio absoluto médio em relação aos dados experimentais TPEScO e TOF-PEPECO de 0,05 e 0,10 eV, respectivamente, através do funcional B3LYP convencional. Os resultados CASSCF/MRCI para a molécula HBr mostram-se com um muito melhor acordo com os valores experimentais do que os valores apresentados anteriormente para a molécula HCl. Um DAM de apenas 0,05 eV em relação aos

valores experimentais TOF-PEPECO de Eland e colaboradores, considerando três duplas ionizações, foi alcançado. Esse resultado surpreendente pode ser atribuído às diferenças na resolução em energias entre os experimentos TPESCO realizados por McConkey e col. no caso do HCl e TOF-PEPECO realizados por Eland e col. no caso no HBr. Enquanto o primeiro apresenta uma resolução em energia de 20 meV, o segundo (mais recente) apresenta uma resolução em energia de 10 meV.



**Figura 3.10:** Espectro TPESCO da molécula HBr. O gráfico à direita é uma amplificação da banda correspondente ao estado final  $^1\Delta$ . Adaptado da referência<sup>3</sup>



**Figura 3.11:** Espectro TOF-PEPECO da molécula HBr. Adaptado da referência<sup>1</sup>

O espectro TPESCO da molécula  $\text{Cl}_2$  é mostrado na figura 3.12, e foi obtido por McConkey e colaboradores<sup>2</sup> em uma faixa de energia compreendida entre 30,50 e 35,50 eV. Na região com energias superiores a 32,50 eV, os autores puderam identificar três picos vibracionalmente resolvidos, em 31,30, 31,74 e 32,12 eV, correspondendo

**Tabela 3.2:** EDIs (em eV) para a molécula HBr calculadas por CASSCF/MRCI e DFT comparadas aos valores experimentais. Desvios absolutos médios em parênteses.

| Estado           | Experimental <sup>a</sup> | Experimental <sup>b</sup> | CASSCF/MRCI      | DFT <sup>c</sup> |
|------------------|---------------------------|---------------------------|------------------|------------------|
| $^3\Sigma^-$     | 32,67                     | 32,62                     | 32,56(0,11 0,06) | 32,83(0,16 0,21) |
|                  |                           |                           |                  | 32,75(0,08 0,13) |
|                  |                           |                           |                  | 32,75(0,08 0,13) |
|                  |                           |                           |                  | 32,72(0,05 0,10) |
| $^1\Delta$       | 34,02                     | 33,95                     | 33,92(0,10 0,03) |                  |
| $^1\Sigma^+$     | 35,28 <sup>d</sup>        | 35,19                     | 35,13(- 0,06)    |                  |
| DAM <sup>e</sup> | -                         | -                         | (0,11 0,05)      |                  |

<sup>a</sup> Valores TPEsCO da ref.<sup>3</sup>

<sup>b</sup> Valores TOF-PEPECO da ref.<sup>1</sup>

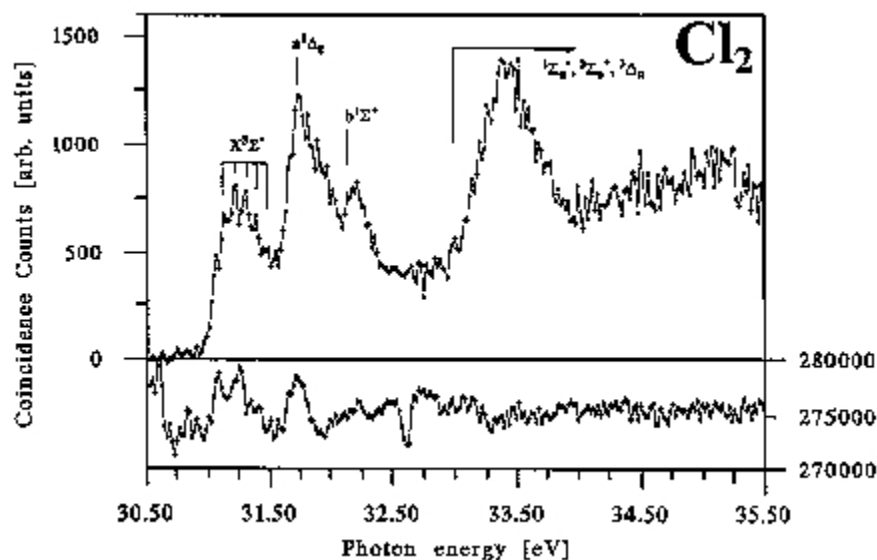
<sup>c</sup> Ref.<sup>49</sup> Funcionais B97-2, B97-1 e B3LYP com correção SAOP e B3LYP convencional, em ordem de apresentação.

<sup>d</sup> Cálculos empíricos, banda não atribuída experimentalmente.

<sup>e</sup> Desvio Absoluto Médio.

aos estados eletrônicos duplamente carregados  $X \ ^3\Sigma_g^-$ ,  $a \ ^1\Delta_g$  e  $b \ ^1\Sigma_g^+$ , respectivamente. A tabela 5.4 expõe os resultados CASSCF/MRCI para tais estados em 31,05, 31,65 e 31,91 eV, respectivamente, com um desvio absoluto médio em relação aos dados experimentais de 0,21 eV. É possível que uma atribuição inequívoca das três primeiras EDIs seja feita a partir dos valores aqui calculados, até mesmo para o estado fundamental  $X \ ^3\Sigma_g^-$  que apresenta cinco níveis vibracionais bem definidos, mas que estão separados por 80 meV um do outro, com primeiro nível vibracional  $\nu'(0) \leftarrow \nu(0)$  está localizado em 31,13 eV. A região do espectro com energias superiores a 32,50 eV mostra uma banda intensa e larga começando em aproximadamente 32,97 eV, que poderia ser devida à contribuições dos estados  $^1\Sigma_u^-$ ,  $^3\Delta_u$  e  $^3\Sigma_u^+$ . Tais estados apresentaram EDIs calculadas por CASSCF/MRCI de 32,99, 33,15 e 33,21 eV, respectivamente, em acordo com a predição experimental. As duas últimas EDIs calculadas,  $^3\Delta_u$  e  $^3\Sigma_u^+$ , estão separadas apenas por 0,16 eV, o que não nos permite uma atribuição inequívoca. Entretanto, desde que o espectro experimental não fornece informação suficiente sobre esses estados, pode-se concluir que as EDIs calculadas por CASSCF/MRCI possibilitam a atribuição do espectro como um todo. Além disso, como podemos ver na tabela 5.4, há uma EDIs em 34,94 eV, devido à dupla ionização de estado eletrônico final  $^3\Sigma_u^-$ , não identificada por McConkey e colaboradores.<sup>2</sup>, já que a região com energias superiores à da banda devida a contribuições das ionizações de estados finais  $X \ ^3\Sigma_g^-$ ,  $a \ ^1\Delta_g$  e  $b \ ^1\Sigma_g^+$  não é bem resolvida. Comparando o valor de EDI calculado por CASSCF/MRCI para o estado dicatiônico fundamental com

aqueles calculados por DFT, um desvio de 0,25 eV foi alcançado por CASSCF/MRCI enquanto os valores DFT com os quatro diferentes funcionais apresentam um desvio absoluto médio de 0,31 eV. O melhor resultado DFT foi alcançado com o funcional B3LYP+SAOP, com um desvio absoluto em relação ao dado experimental de 0,16 eV. O funcional B3LYP convencional apresentou o pior desempenho, com um desvio absoluto em relação ao valor experimental de 0,41 eV.



*Figura 3.12:* Espectro TPEScO da molécula  $\text{Cl}_2$ . Adaptado da referência<sup>2</sup>

O espectro de dupla ionização da molécula  $\text{Br}_2$  foi medido por Fleig e colaboradores<sup>4</sup> a partir da técnica TOF-PEPECO e é mostrado na figura 3.13. Fleig e colaboradores ainda apresentaram cálculos MRCC relativísticos de quatro-componentes e cálculos CASSCF/MRCI. Bandas de estados ionizados de camadas mais internas também foram medidas, bem como calculadas pelos autores, mas como o objetivo principal deste trabalho é a abordagem dos estados de energia mais próxima ao estado dicatiônico fundamental, tais estados foram considerados apenas para efeitos de comparação. A tabela 5.5 lista os valores obtidos por CASSCF/MRCO para sete transições, comparados aos valores experimentais TOF-PEPECO<sup>4</sup> e também ao valores DFT<sup>49</sup> para o estado ionizado fundamental. Os presentes resultados são mostrados em duas colunas, sendo que na segunda os valores foram ajustados ao pico experimental localizado em 28,53 eV, com o intuito de comparar os resultados teóricos CASSCF/MRCi relativísticos, publicados por Fleig e colaboradores. De maneira similar ao espectro da molécula  $\text{Cl}_2$ , os três primeiros picos no espectro da molécula  $\text{Br}_2$  correspondem aos estados  $X^3\Sigma_g^-, ^1\Delta_g$  e  $^1\Sigma_g^+$ , como atribuído no trabalho de Fleig e col.<sup>4</sup> Ambos os resultados CASSCF/MRCI para as EDIs correspondentes aos três

**Tabela 3.3:** EDIs (em eV) para a molécula  $\text{Cl}_2$  calculadas por CASSCF/MRCI e DFT comparadas aos valores experimentais. Desvios absolutos médios em parênteses.

| Estado           | Experimental <sup>2</sup> | CASSCF/MRCI       | DFT <sup>a</sup> |
|------------------|---------------------------|-------------------|------------------|
|                  | 31,30                     | 31,05(0,25)       | 31,14(0,16)      |
| $^3\Sigma_g^-$   |                           |                   | 31,05(0,25)      |
|                  |                           |                   | 30,94(0,36)      |
|                  |                           |                   | 30,89(0,41)      |
| $^1\Delta_g$     | 31,74                     | 31,65(0,09)       |                  |
| $^1\Sigma_g^+$   | 32,12                     | 31,91(0,21)       |                  |
| $^1\Sigma_u^-$   |                           | 32,99             |                  |
| $^3\Delta_u$     | 32,97                     | 33,15             |                  |
| $^3\Sigma_u^+$   |                           | 33,21             |                  |
| $^3\Sigma_u^-$   | -                         | 34,94             |                  |
| DAM <sup>b</sup> |                           | 0,18 <sup>c</sup> |                  |

<sup>a</sup> Ref.<sup>49</sup> Funcionais B97-2, B97-1 e B3LYP com correção SAOP e B3LYP convencional, em ordem de apresentação.

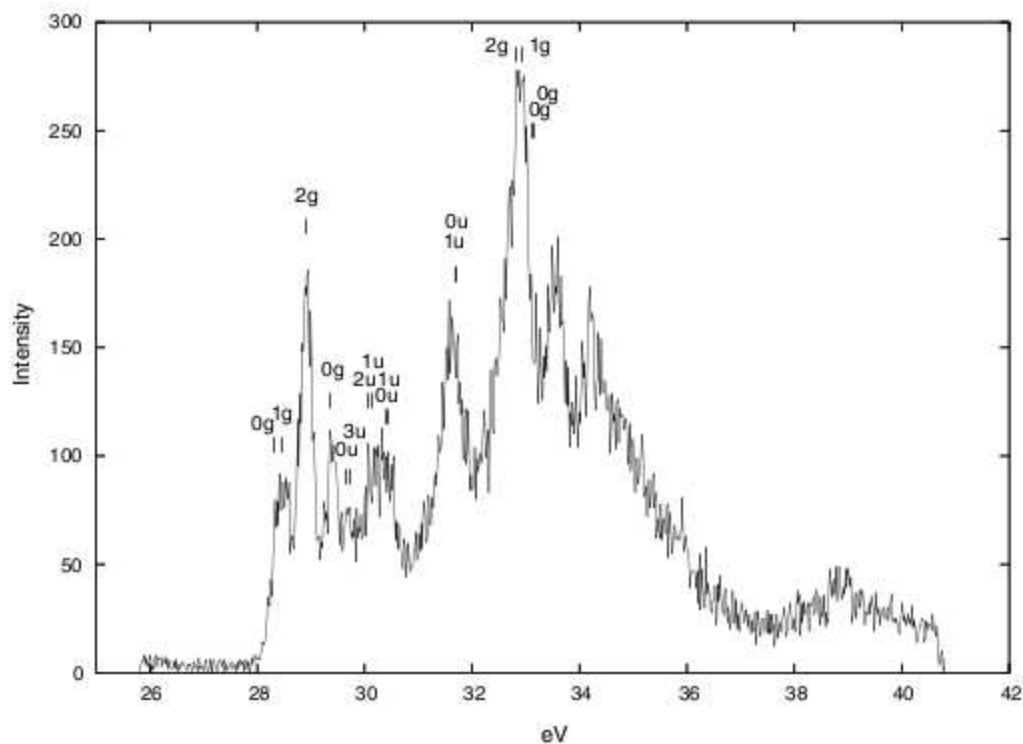
<sup>b</sup> Desvio Absoluto Médio.

<sup>c</sup> Desvio Absoluto Médio considerando três resultados experimentais.

primeiros estados eletrônicos apresentam um desvio absoluto médio de apenas 0,09 eV. Apesar de não terem sido considerados efeitos relativísticos no presente estudo, o espaço ativo (12in6) aqui empregado é maior que o empregado no estudo de Fleig (8in6). Como visto no espectro da molécula  $\text{Cl}_2$ , o espectro da molécula  $\text{Br}_2$  apresenta uma banda larga em 30,3 eV, que pode ser devida a contribuições dos estados eletrônicos  $^1\Sigma_u^-$ ,  $^3\Delta_u$  e  $^3\Sigma_u^+$ . A próxima EDI em 31,36 eV (31,71 eV se ajustada) devida à dupla ionização com estado final  $^3\Sigma_u^-$  pode ser atribuída à banda em 31,36 eV. Os valores DFT para a EDI de estado fundamental calculados com os quatro funcionais citados apresentam um desvio absoluto médio ao valor experimental de 0,33 eV.

### 3.3.2 Estudo das Energias de Dupla Ionização das moléculas CO, NO, $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CS}_2$ , OCS e $\text{H}_2\text{S}$

Os valores calculados para as duplas ionizações da molécula  $\text{N}_2$  são apresentados na tabela 3.5. Percebemos uma excelente concordância com o espectro mostrado na figura 3.1. As EDIs obtidas com o procedimento de extrapolação de Davidson apresentam um desvio absoluto médio em relação aos dados experimentais de apenas 0,10 eV, sendo que, o desvio absoluto que mais contribui para a média é o devido à ionização de estado final  $^3\Sigma_u^+$ , em 44,51 eV, que é notadamente sobreposta à banda referente



**Figura 3.13:** Espectro TOF-PEPECO da molécula  $\text{Br}_2$ . Adaptado da referência<sup>4</sup>

**Tabela 3.4:** EDIs (em eV) para a molécula  $\text{Br}_2$  calculadas por CASSCF/MRCI e DFT comparadas aos valores experimentais. Desvios absolutos médios em parênteses.

| Estado           | Experimental <sup>4</sup> | CASSCF/MRCI       | CASSCF/MRCI <sup>a</sup> | CASSCF/MRCI <sup>a</sup> | DFT <sup>b</sup> |
|------------------|---------------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|
|                  | 28,53                     | 28,28(0,35)       | 28,53                    | 28,53                    | 31,14(0,16)      |
| $^3\Sigma_g^-$   |                           |                   |                          |                          | 31,05(0,25)      |
|                  |                           |                   |                          |                          | 30,94(0,36)      |
|                  |                           |                   |                          |                          | 30,89(0,41)      |
| $^1\Delta_g$     | 28,91                     | 28,61(0,30)       | 28,96(0,05)              | 29,01(0,10)              |                  |
| $^1\Sigma_g^+$   | 29,38                     | 28,91(0,47)       | 29,26(0,12)              | 29,45(0,07)              |                  |
| $^1\Sigma_u^-$   |                           | 29,69             | 30,04                    |                          |                  |
| $^3\Delta_u$     | 30,3                      | 29,84             | 30,19                    |                          |                  |
| $^3\Sigma_u^+$   |                           | 29,88             | 30,23                    |                          |                  |
| $^3\Sigma_u^-$   | 31,6                      | 31,36             | 31,37                    |                          |                  |
| DAM <sup>c</sup> |                           | 0,37 <sup>d</sup> | 0,09 <sup>a,d</sup>      | 0,09 <sup>a,d</sup>      |                  |

<sup>a</sup> As energias absolutas foram ajustadas ao pico em 28,53 eV.<sup>4</sup>

<sup>b</sup> Ref.<sup>49</sup> Funcionais B97-2, B97-1 e B3LYP com correção SAOP e B3LYP convencional, em ordem de apresentação. <sup>c</sup> Desvio Absoluto Médio. <sup>d</sup> Desvio Absoluto Médio considerando três resultados experimentais.

à ionização de estado final  $^1\Pi_u$ . O estado  $^3\Sigma_u^+$  só foi experimentalmente atribuído através do cálculo da curva de potencial do dicátion, calculadas por Senekowitsch et al.<sup>126</sup>

**Tabela 3.5:** Energias de dupla ionização para  $N_2$  obtidas com MRCI, Q+MRCI/cc-pVQZ e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração   | MRCI          | Q+MRCI        | Exp. <sup>1</sup> |
|----------------|---------------|---------------|-------------------|
| $^1\Sigma_g^+$ | 42, 59(0, 42) | 42, 85(0, 16) | 43, 01            |
| $^3\Pi_u$      | 43, 55(0, 20) | 43, 78(0, 01) | 43, 75            |
| $^1\Pi_u$      | 45, 06(0, 14) | 45, 25(0, 05) | 45, 20            |
| $^3\Sigma_u^+$ | 44, 05(0, 46) | 44, 31(0, 20) | 44, 51            |
| DAM            | 0, 30         | 0, 10         |                   |

As energias de dupla ionização calculadas para o CO com bases cc-pVQZ e cc-pV5Z são apresentadas na tabela 3.6. Percebemos que não há uma melhora significativa dos valores de desvios absolutos médios com relação aos valores experimentais com a melhora da base ou com a extrapolação de Davidson. Os valores Q+MRCI mostram valores de desvios absolutos surpreendentemente altos para energias de dupla ionização de mais baixa energia. Isso é explicado pelo fato de, como visto no espectro da figura 3.2, as linhas dos dois primeiros estados estarem quase que totalmente sobrepostas. Nesse caso, o valor experimental utilizado como referência foi o valor médio da largura das bandas, o que necessariamente não corresponde ao estado vibracional correto.

A tabela 3.7 mostra as energias de dupla ionização calculadas para a molécula NO. Nesse caso, podemos perceber uma melhora significativa nas EDIs com a melhora da base e com a correção de Davidson. Em nível Q+MRCI/cc-pV5Z, um desvio absoluto médio em relação aos valores experimentais de apenas 0,04 eV foi obtido, que é considerado em excelente concordância com o experimento.

As energias de dupla ionização da molécula de oxigênio são mostradas na tabela 3.8. De imediato podemos perceber que o DAM em relação aos dados experimentais de 0,19 eV é majoritariamente devido ao inesperado desvio absoluto de 0,37 eV para a EDI de estado fundamental. Quando analisamos o espectro da figura 3.4, percebemos uma estrutura vibracional que apresenta intensidade máxima em  $\nu = 4$ . Apesar disso os autores identificarem o dicátion de estado eletrônico  $^1\Sigma_g^+$  e vibracional  $\nu = 1$  como o mais estável. De uma maneira geral, os resultados obtidos para a molécula de oxigênio podem ser considerados bons, permitindo a atribuição inequívoca das bandas.

A molécula de  $H_2S$  apresenta apenas uma banda resolvida no espectro mostrado

**Tabela 3.6:** Energias de dupla ionização para CO obtidas com MRCI, Q+MRCI e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração                | MRCI          |               | Q+MRCI        |               | Exp. <sup>25</sup> |
|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|
|                             | cc-pVQZ       | cc-pV5Z       | cc-pVQZ       | cc-pV5Z       |                    |
| $1\pi 5\sigma^3\Pi$         | 41, 36(0, 07) | 41, 41(0, 12) | 41, 59(0, 30) | 41, 65(0, 36) | 41, 29             |
| $5\sigma 5\sigma^1\Sigma^+$ | 41, 06(0, 64) | 41, 10(0, 60) | 41, 30(0, 40) | 41, 35(0, 35) | 41, 7              |
| $1\pi 5\sigma^1\Pi$         | 42, 46(0, 26) | 42, 52(0, 32) | 42, 19(0, 01) | 42, 25(0, 05) | 42, 2              |
| $4\sigma 5\sigma^3\Sigma^+$ | 43, 37(0, 20) | 43, 41(0, 16) | 43, 61(0, 04) | 43, 66(0, 09) | 43, 57             |
| $4\sigma 5\sigma^1\Sigma^+$ | 45, 36(0, 12) | 45, 41(0, 07) | 45, 16(0, 32) | 45, 21(0, 27) | 45, 48             |
| $1\pi 1\pi^3\Sigma^-$       | 45, 65(—)     | 45, 72(—)     | 45, 87(—)     | 45, 95(—)     | —                  |
| $1\pi 1\pi^1\Delta$         | 47, 96(0, 14) | 48, 02(0, 08) | 47, 76(0, 34) | 47, 82(0, 28) | 48, 1              |
| $4\sigma 1\pi^3\Pi$         | 48, 45(—)     | 48, 51(—)     | 48, 46(—)     | 48, 53(—)     | —                  |
| DAM                         | 0, 24         | 0, 22         | 0, 24         | 0, 23         |                    |

**Tabela 3.7:** Energias de dupla ionização para NO obtidas com MRCI, Q+MRCI e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração        | MRCI          |               | Q+MRCI        |               | Exp. <sup>105</sup> |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------------|
|                     | cc-pVQZ       | cc-pV5Z       | cc-pVQZ       | cc-pV5Z       |                     |
| $1\pi 2\pi^2\Pi$    | 39, 51(0, 43) | 39, 57(0, 37) | 39, 81(0, 13) | 39, 89(0, 05) | 39, 94              |
| $5\sigma 2\pi^2\Pi$ | 38, 03(0, 43) | 38, 10(0, 36) | 38, 37(0, 09) | 38, 44(0, 02) | 38, 46              |
| $4\sigma 2\pi^2\Pi$ | 42, 91(0, 39) | 42, 98(0, 32) | 43, 16(0, 14) | 43, 24(0, 06) | 43, 30              |
| DAM                 | 0, 42         | 0, 35         | 0, 12         | 0, 04         |                     |

na figura 3.5. De acordo com os dados mostrados na tabela 3.9, a EDI de estado final  $^1A_1$  apresenta valores de DAM em relação aos dados experimentais de 0,24 e 0,00 eV, em níveis MRCI e Q+MRCI de teoria. O valor nulo de DAM no segundo caso não é tão surpreendente (claro que não podemos considerar tal valor como livre de cancelamento de erros), visto que o dication final apresenta  $\nu = 0$ .

As energias de dupla ionização calculadas para a molécula  $\text{CO}_2$  são apresentadas na tabela 3.10. Os valores de DAM em relação aos dados experimentais podem ser considerados bons, visto a complexidade do espectro (veja figura 3.6). Em especial, para as três primeiras ionizações esperava-se desvios absolutos em relação aos dados experimentais menores. No entanto, os valores alcançados podem ser explicados pelo fato de que a estrutura vibracional das bandas mostra, para os três casos, picos de

**Tabela 3.8:** Energias de dupla ionização para O<sub>2</sub> obtidas com MRCI, Q+MRCI/cc-pVQZ e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração                             | MRCI        | Q+MRCI      | Exp. <sup>1</sup> |
|------------------------------------------|-------------|-------------|-------------------|
| <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> | 36,41(0,79) | 36,83(0,37) | 37,20             |
| <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> | 40,52(0,48) | 40,91(0,09) | 41,00             |
| <sup>3</sup> Δ <sub>u</sub>              | 42,33(0,27) | 42,68(0,08) | 42,60             |
| <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>              | 42,88(0,62) | 43,23(0,27) | 43,50             |
| <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> | 43,44(0,46) | 43,80(0,10) | 43,90             |
| <sup>1</sup> Π <sub>g</sub>              | 44,41(0,59) | 44,77(0,23) | 45,00             |
| DAM                                      | 0,54        | 0,19        |                   |

**Tabela 3.9:** Energias de dupla ionização para H<sub>2</sub>S obtidas com MRCI, Q+MRCI/cc-pVQZ e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração                | MRCI        | Q+MRCI      | Exp. <sup>1</sup> |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------------|
| <sup>1</sup> A <sub>1</sub> | 31,56(0,24) | 31,80(0,00) | 31,80             |

intensidade máxima que não correspondem ao valor médio da largura da banda e também não correspondem ao nível vibracional fundamental. Apesar disso, as bandas podem ser atribuídas inequivocamente a partir dos valores Q+MRCI aqui obtidos.

**Tabela 3.10:** Energias de dupla ionização para CO<sub>2</sub> obtidas com MRCI, Q+MRCI/cc-pVQZ e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração                             | MRCI        | Q+MRCI      | Exp. <sup>1</sup> |
|------------------------------------------|-------------|-------------|-------------------|
| <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> | 36,98(0,76) | 37,36(0,38) | 37,75             |
| <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub>              | 38,16(0,63) | 38,51(0,29) | 38,80             |
| <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> | 38,81(0,76) | 39,15(0,41) | 39,57             |
| <sup>3</sup> Π <sub>u</sub>              | 41,04(0,52) | 41,36(0,19) | 41,55             |
| <sup>1</sup> Π <sub>u</sub>              | 41,95(0,35) | 42,26(0,04) | 42,30             |
| <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>              | 42,11(0,53) | 42,43(0,21) | 42,65             |
| <sup>1</sup> Π <sub>g</sub>              | 42,47(0,35) | 42,79(0,04) | 42,82             |
| DAM                                      | 0,56        | 0,22        |                   |

O espectro da molécula CS<sub>2</sub> é bastante similar ao da molécula CO<sub>2</sub>, mas dife-

rentemente desta última, os desvios em relação aos dados experimentais aqui obtidos são considerados elevados. Analisando o espectro da figura 3.8, em torno de 30 e 31 eV aparecem duas bandas não resolvidas vibracionalmente, consideravelmente largas e pouco intensas. Eland<sup>1</sup> inferiu em seu estudo que tais bandas são devidas às ionizações  $\pi_u^{-1}\pi_g^{-1}$ , com estados finais  $^1\Sigma_u^-$ ,  $^3\Sigma_u^+$  e  $^3\Delta_u$ . Segundo os cálculos MRCI, provavelmente os dois últimos estados apareçam em uma mesma banda, que acreditamos ser a primeira, mais intensa e mais larga, em torno de 30 eV. A banda em torno de 31 eV, é possivelmente devida à ionização de estado final  $^1\Sigma_u^+$ , calculada em 30,41 e 30,71 eV por MRCI e Q+MRCI, respectivamente, e não mencionada no texto do trabalho experimental de Eland. Também acredita-se que as atribuições dos estados dicatiônicos  $^1\Pi_u$  e  $^3\Pi_g$  esteja trocada. Propõe-se que o estado  $^3\Pi_g$  seja correspondente à linha em 33,50 eV; enquanto o estado  $^1\Pi_u$ , à linha em 32,50 eV.

**Tabela 3.11:** Energias de dupla ionização para CS<sub>2</sub> obtidas com MRCI, Q+MRCI/cc-pVQZ e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração   | MRCI        | Q+MRCI      | Exp. <sup>1</sup> |
|----------------|-------------|-------------|-------------------|
| $^3\Sigma_g^-$ | 26,35(0,62) | 26,78(0,19) | 26,98             |
| $^1\Delta_g$   | 27,21(0,71) | 27,57(0,35) | 27,92             |
| $^1\Sigma_g^+$ | 27,79(0,67) | 28,17(0,29) | 28,46             |
| $^1\Sigma_u^-$ | 28,89(1,11) | 29,30(0,70) | 30,00             |
| $^1\Sigma_u^+$ | 30,41       | 30,71       |                   |
| $^3\Sigma_u^+$ | 29,63(1,37) | 29,97(1,03) | 31,00             |
| $^3\Delta_u$   | 29,42(1,58) | 29,78(1,22) | 31,00             |
| $^3\Pi_u$      | 30,95(0,70) | 31,29(0,36) | 31,65             |
| $^3\Pi_g$      | 32,75(0,25) | 33,06(0,56) | 32,50             |
| $^1\Pi_u$      | 31,72(1,78) | 32,04(1,46) | 33,50             |
| $^1\Pi_g$      | 33,10(0,60) | 33,40(0,30) | 33,70             |
| DAM            | 0,94        | 0,65        |                   |

As energias de dupla ionização da molécula OCS são apresentadas na tabela 3.12. Os resultados podem ser considerados bons, com exceção das duas ionizações de mais alta energia, de estados eletrônicos finais  $^3\Pi$  e  $^1\Pi$ , que são, na verdade, os estados resolvidos vibracionalmente de acordo com o espectro da figura 3.7. No entanto, um forte acoplamento dessas ionizações com as autoionizações dos átomos S\* acontece, deformando o espectro. Valores teóricos calculados por Brites et al.<sup>9</sup> em nível CASSCF/MRCI/cc-pV5Z, em que as superfícies de energia potencial foram calculadas para tais estados em particular mostram muito boa concordância com os valores aqui calculados, apontando uma possível falha no espectro.

**Tabela 3.12:** Energias de dupla ionização para OCS obtidas com MRCI, Q+MRCI/cc-pVQZ e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

| Configuração | MRCI        | Q+MRCI      | Brites <sup>9</sup> | Exp. <sup>1</sup> |
|--------------|-------------|-------------|---------------------|-------------------|
| $^3\Sigma^-$ | 29,93(0,67) | 30,36(0,24) | 30,05               | 30,06             |
| $^1\Delta$   | 30,97(0,53) | 31,31(0,19) | 31,09               | 31,50             |
| $^1\Sigma^+$ | 31,68(0,52) | 32,06(0,14) | 31,81               | 32,20             |
| $^3\Pi$      | 34,80(2,30) | 35,14(1,96) | 34,93               | 37,10             |
| $^1\Pi$      | 35,86(2,14) | 36,17(1,83) | 35,98               | 38,00             |
| DAM (3EDIs)  | 0,58        | 0,19        |                     |                   |

### 3.4 Conclusões

O presente estudo das energias de dupla ionização das moléculas HCl, HBr, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, CO, NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e OCS por método MRCI com conjunto de base aug-cc-pVQZ alcança excelente concordância com os valores experimentais. Os cálculos aqui apresentados permitem a atribuição inequívoca das bandas, especialmente aquelas que estão localizadas em regiões de alta energia nos espectros, mais difíceis de serem atribuídas intuitivamente a partir de informações qualitativas. Além disso, os resultados aqui reportados mostram que o método MRCI, mesmo quando espaços ativos mínimos são utilizados, é fortemente indicado para o cálculo de energias de dupla ionização de sistemas moleculares simples como os aqui estudados.

# Capítulo 4

## O Método Gaussian-3

Uma variedade de métodos computacionais é empregada no cálculo de propriedades como energias de ionização, como já descrito no Capítulo introdutório. Entre os métodos com melhor custo-benefício para o cálculo de energias de dupla ionização de estado fundamental, métodos DFT se destacam pela suposta simplicidade e resultados alarmantemente muito precisos. Por outro lado, um método também pouco custoso e que vem mostrando bons resultados no cálculo de energias de ionização, especialmente energias de dupla ionização, é o método conhecido como Gaussian-3, ou abreviadamente, G3. O nosso grupo de pesquisa vem se dedicando recentemente na abordagem de energias de dupla ionização pelo método G3<sup>127</sup>, inclusive com o intuito de serem obtidos valores de referência para EDIs de moléculas consideradas complexas (sistemas com número de elétrons superior a 10) que ainda mostram uma dificuldade de abordagem pelo método Monte Carlo Quântico. Sendo assim, este capítulo é dedicado ao estudo de energias de dupla ionização do conjunto de moléculas previamente estudado por Chong<sup>49</sup> (que propôs um conjunto de valores de referência) com diferentes funcionais de densidade, com o método G3. Apenas EDIs de estado fundamental foram estudadas, ou seja, as EDIs relacionadas a um estado final cujo dicátion é o estado eletrônico fundamental. Entende-se que a próxima etapa do presente trabalho de pesquisa englobe os mesmo sistemas estudados neste capítulo estudados por método Monte Carlo Quântico.

### 4.0.1 O método G3

O método Gaussian-3<sup>128</sup> é a terceira versão de uma série de métodos compostos conhecida como métodos Gaussian-x, ou abreviadamente, Gx. É uma técnica composta em que uma sequência de cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica é realizada culminando nas energias eletrônicas totais como resultado. As etapas que compõem o método G3 (também referido como teoria G3) são as seguintes.

- 
1. Uma estrutura de equilíbrio inicial é obtida em nível Hartree-Fock com a base 6-31G(d). Hartree-Fock restrito (RHF) é utilizado para estados singletes e Hartree-Fock irrestrito (UHF) para os demais estados de spin.
  2. A estrutura assim obtida é utilizada para o cálculo de frequências harmônicas, que são então escalonadas por um fator de 0,8929, para corrigir as deficiências do método HF. Essas frequências dão as correções de energia de ponto zero  $E(\text{ZPE})$ , usadas para obter a energia eletrônica G3 final.
  3. A geometria de equilíbrio é reotimizada em nível MP2(full)/6-31G(d), empregando todos os elétrons no cálculo das energias de correlação. Esta de estrutura de equilíbrio final é a considerada em todas as demais etapas do método, nos cálculos de determinação de energias. Exceto quando o símbolo (full) é denotado, todas as demais computações envolvidas na teoria consideram apenas elétrons de valência no tratamento da correlação.
  4. Um série de cálculos de energia é realizada em níveis mais altos de teoria. A primeira etapa envolve o método de perturbação de quarta ordem completo de Moller-Plesset (MP4)<sup>129</sup> com o conjunto de bases 6-31G(d), isto é, MP4/6-31G(d). As seguintes correções são levadas em consideração:

- (a) Correção de funções difusas,  $\Delta E(+)$ :

$$\Delta E(+) = E[\text{MP4}/6 - 31G + (d)] - E[\text{MP4}/6 - 31G(d)]. \quad (4.1)$$

- (b) Correção de funções de polarização para átomos que não o hidrogênio e funções  $p$  nos átomos de hidrogênio,  $\Delta E(2df, p)$ :

$$\Delta E(2df, p) = E[\text{MP4}/6 - 31G(2df, p)] - E[\text{MP4}/6 - 31G(d)]. \quad (4.2)$$

- (c) Correção dos efeitos de correlação eletrônica além da teoria de perturbação de quarta ordem introduzidos pelo método de Interação de Configurações quadrático (QCI)<sup>130</sup>,  $\Delta E(QCI)$ :

$$\Delta E(QCI) = E[\text{QCISD}(T)/6 - 31G(d)] - E[\text{MP4}/6 - 31G(d)]. \quad (4.3)$$

- (d) Correção de efeitos de conjunto de bases aumentado e para a não-aditividade dos conjuntos de base,  $\Delta E(G3Large)$ :

$$\begin{aligned} \Delta E(G3Large) &= E[\text{MP2}(full)/G3Large] - E[\text{MP2}/6 - 31G(2df, p)] \\ &- E[\text{MP2}/6 - 31 + G(d)] + E[\text{MP2}/6 - 31G(d)]. \end{aligned} \quad (4.4)$$

5. A energia MP4/6-31G(d) e as quatro correções descritas no passo 4 são combinadas de maneira aditiva, juntamente com uma correção spin-órbita  $\Delta E(SO)$  para sistemas atômicos, obtida experimentalmente ou teoricamente.

$$\begin{aligned} E(comb.) &= E[MP4/6-31G(d)] + \Delta E(+) + \Delta E(2df, p) \\ &+ \Delta E(QCI) + \Delta E(G3large) + \Delta E(SO). \end{aligned} \quad (4.5)$$

6. Um termo de correlação de alto nível, chamado de HLC (do inglês *higher level correction*) é adicionado com o intento de considerar as deficiências remanescentes nos cálculos de energia eletrônica empregados até aqui.

$$\begin{aligned} E_e(G3) &= E(comb.) + E(HLC). \\ E(HLC) &= -An_\beta - B(n_\beta - n_\alpha) \end{aligned} \quad (4.6)$$

para sistemas moleculares.  $n_\alpha$  e  $n_\beta$  são os números de elétrons de valência  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente, sendo  $n_\alpha \geq n_\beta$ , e os parâmetros A e B são equivalentes 6,386 e 2,977 mhartrees, respectivamente.

7. Finalmente, a energia eletrônica total é obtida a 0K pela adição da energia de correção de ponto zero,  $E(ZPE)$  obtida na etapa 2:

$$E_0(G3) = E_e(G3) + E(ZPE). \quad (4.7)$$

### 4.0.2 Metodologia

Todos os resultados aqui apresentados foram obtidos a partir das energias eletrônicas totais calculadas através do programa de cálculo de estrutura eletrônica Gaussian-03.<sup>99</sup> Para os casos das moléculas HBr e Br<sub>2</sub>, o conjunto de bases G3Large não está disponível no programa Gaussian 03, sendo assim, por questões técnicas o conjunto de bases aug-cc-pV5Z foi empregado e a energia G3 dada pela Eq. 4.7 foi obtida passo-a-passo de acordo com as etapas descritas anteriormente. As EDIs foram obtidas pela diferença entre as energias eletrônicas totais das espécies neutra e dicatiônica, da mesma maneira descrita no capítulo anterior.

## 4.1 Resultados e discussão

Os valores obtidos para as EDIs de estado fundamental das 20 moléculas estudadas por método G3 são mostrados na tabela 4.1. Tais valores são comparados com aqueles obtidos por método DFT, usando 4 diferentes tipos de funcionais, B97-1, B97-2 e

B3LYP com correção SAOP e ainda B3LYP convencional.<sup>49</sup> Os valores DFT aqui ilustrados são provenientes do mesmo trabalho confrontado com os dados MRCI no capítulo anterior. Os valores experimentais aqui comparados são aqueles referenciados no trabalho de Chong.<sup>49</sup>

**Tabela 4.1:** Valores de EDIs obtidos por G3 e valores experimentais e desvios em relação aos dados experimentais obtidos com DFT (eV).

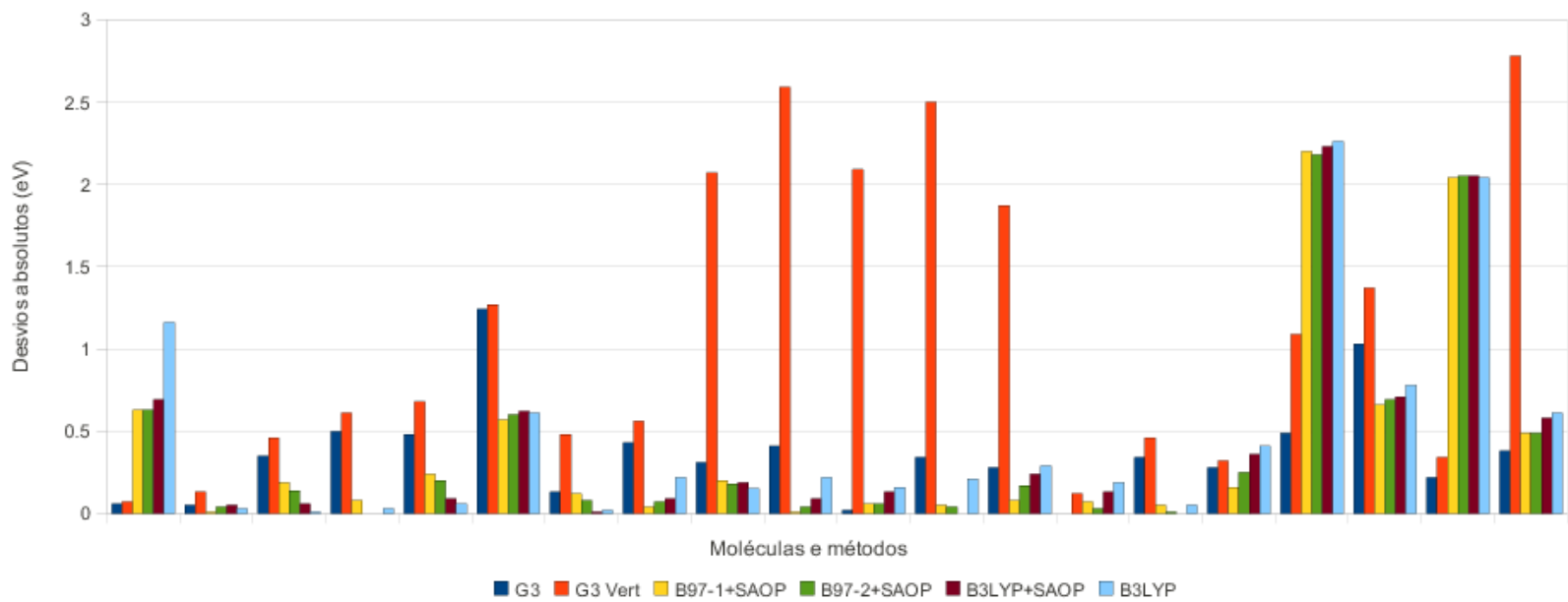
| Molécula                                    | EDI G3     |                       | Exp. <sup>a</sup> | Desvio Absoluto |             |       |       |       |                    |
|---------------------------------------------|------------|-----------------------|-------------------|-----------------|-------------|-------|-------|-------|--------------------|
|                                             | Adiabática | Vertical <sup>b</sup> |                   | G3              | G3 Vertical | B97-1 | B97-2 | B3LYP | B3LYP <sup>c</sup> |
| CO                                          | 41,56      | 41,43                 | 41,50             | 0,06            | 0,07        | 0,63  | 0,63  | 0,69  | 1,16               |
| NO                                          | 38,65      | 38,57                 | 38,70             | 0,05            | 0,13        | 0,01  | 0,04  | 0,05  | 0,03               |
| HCl                                         | 35,45      | 35,34                 | 35,80             | 0,35            | 0,46        | 0,19  | 0,14  | 0,06  | 0,01               |
| HBr                                         | 32,25      | 32,14                 | 32,75             | 0,50            | 0,61        | 0,08  | 0,00  | 0,00  | 0,03               |
| OCS                                         | 30,02      | 29,82                 | 30,50             | 0,48            | 0,68        | 0,24  | 0,20  | 0,09  | 0,06               |
| H <sub>2</sub> O <sup>e</sup>               | -          | -                     | 40,00             | -               | -           | 0,57  | 0,60  | 0,62  | 0,61               |
| H <sub>2</sub> O <sup>f</sup>               | 40,06      | 39,83                 | 41,10             | 1,04            | 1,27        | -     | -     | -     | -                  |
| H <sub>2</sub> S                            | 31,69      | 31,34                 | 31,82             | 0,13            | 0,48        | 0,12  | 0,08  | 0,01  | 0,02               |
| SO <sub>2</sub>                             | 33,87      | 33,74                 | 34,30             | 0,43            | 0,56        | 0,04  | 0,07  | 0,09  | 0,22               |
| Furano                                      | 25,19      | 23,43                 | 25,50             | 0,31            | 2,07        | 0,20  | 0,18  | 0,19  | 0,15               |
| Piridina                                    | 25,09      | 22,91                 | 25,50             | 0,41            | 2,59        | 0,01  | 0,04  | 0,09  | 0,22               |
| Pirrol                                      | 24,02      | 21,91                 | 24,00             | 0,02            | 2,09        | 0,06  | 0,06  | 0,13  | 0,16               |
| <i>trans</i> -C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> | 24,66      | 22,50                 | 25,00             | 0,34            | 2,50        | 0,05  | 0,04  | 0,00  | 0,21               |
| Br <sub>2</sub>                             | 28,68      | 26,53                 | 28,40             | 0,28            | 1,87        | 0,08  | 0,17  | 0,24  | 0,29               |
| CS <sub>2</sub>                             | 27,01      | 26,89                 | 27,01             | 0,00            | 0,12        | 0,07  | 0,03  | 0,13  | 0,19               |
| CO <sub>2</sub>                             | 37,26      | 37,14                 | 37,60             | 0,34            | 0,46        | 0,05  | 0,01  | 0,00  | 0,05               |
| Cl <sub>2</sub>                             | 31,02      | 30,98                 | 31,30             | 0,28            | 0,32        | 0,16  | 0,25  | 0,36  | 0,41               |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>               | 31,71      | 31,11                 | 32,20             | 0,49            | 1,09        | 2,20  | 2,18  | 2,23  | 2,26               |
| C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>               | 34,17      | 33,83                 | 35,20             | 1,03            | 1,37        | 0,66  | 0,69  | 0,71  | 0,78               |
| N <sub>2</sub>                              | 42,78      | 42,66                 | 43,00             | 0,22            | 0,34        | 2,04  | 2,05  | 2,05  | 2,04               |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>               | 24,62      | 22,22                 | 25,00             | 0,38            | 2,78        | 0,49  | 0,49  | 0,58  | 0,61               |
| DAM <sup>d</sup>                            |            |                       |                   | 0,31            | 1,03        | 0,37  | 0,37  | 0,39  | 0,45               |

<sup>a</sup> Valores experimentais encontrados nas referências citadas em Ref<sup>49</sup>.<sup>b</sup> Valores G3 verticais, sem a correção ZPE para o dication.<sup>c</sup> Funcional B3LYP convencional, sem a inclusão da correção SAOP.<sup>d</sup> Desvio Absoluto Médio, sem considerar os valores para a água.<sup>e</sup> Estado eletrônico tripleto.<sup>f</sup> Estado eletrônico singlete.

Na concepção do método G3, como descrito anteriormente, a correção ZPE é considerada na computação da energia eletrônica total. Na tabela 4.1, são apresentadas as EDIs obtidas por método G3 de duas formas: na segunda coluna, foram consideradas as correções ZPE para ambas as espécies neutra e dicatiônica, obtendo dessa maneira, valores de EDIs adiabáticas. No entanto, como os valores obtidos experimentalmente referem-se a EDIs verticais, as energias eletrônicas para os dicátions foram corrigidas de maneira que as ZPEs fossem abstraídas. Dessa forma, os valores para as EDIs verticais obtidos por método G3 são dados na terceira coluna da tabela 4.1. Com isso, a comparação entre os outros métodos que fornecem EDIs verticais é possível.

A análise dos dados apresentados na tabela 4.1 nos permite perceber que o método DFT apresenta resultados que estão em melhor acordo com os dados experimentais. Enquanto o método G3 apresenta um desvio absoluto médio em relação aos dados experimentais de 1,03 eV, sem levar em consideração a EDI para a molécula de água, já que os valores apresentados por Chong<sup>49</sup> se referem ao estado eletrônico triplete e o valor G3, ao singleto, o método DFT apresenta desvios absolutos médios em relação aos dados experimentais entre 0,37 e 0,45 eV, dependendo do funcional.

Individualmente, os desvios apresentados pelo método G3 mostram-se mais consistentes que os obtidos por DFT. Considerando os valores para EDIs verticais, podemos ver através do gráfico da figura 4.1 que o método G3 apresenta desvios da ordem de 0,5 eV para moléculas simples, e no entanto, desvios em torno de 2,0 eV para moléculas orgânicas mais complexas, como piridina, pirrol, furano e benzeno. Para esses casos, avaliando os valores de EDIs adiabáticas, podemos perceber que há uma melhor concordância, devido ao fato de que para esses sistemas as espécies neutra e catiônica devem apresentar diferenças estruturais não tão sutis como os demais sistemas. Por outro lado, os valores de EDIs verticais obtidos por DFT não apresentam uma tendência que seja capaz de explicar desvios próximos de zero (ou ainda nulos) e também desvios maiores que 2,0 eV.



**Figura 4.1:** Desvios absolutos individuais em relação aos dados experimentais dos valores de EDIs para os sistemas estudados.

Alguns dos sistemas aqui abordados foram estudados no capítulo anterior por método MRCI com excitações simples e duplas, são eles as moléculas HCl, HBr, Cl<sub>2</sub> e Br<sub>2</sub>. Ainda, sistemas como CO e NO também já foram estudados por métodos MRCI e Monte Carlo Quântico de Difusão (MCD). Como o intuito do presente estudo é prover dados de referência para cálculos MCD futuros, e com isso estabelecer um limite teórico seguro de precisão para o cálculo de energias de dupla ionização de estado fundamental, o confronto entre os dados G3 e DFT e o método MRCI se faz absolutamente necessário, visto que o último é considerado um método pós-Hartree-Fock de alto nível.

As EDIs para as moléculas CO e NO obtidas por MCD, MRCI e G3 são apresentadas na tabela 4.2, bem como os valores experimentais. Os valores MCD foram corrigidos com os valores de ZPE obtidos por método G3 para as espécies neutras.

**Tabela 4.2:** Valores de EDIs obtidos por G3 e valores experimentais e desvios em relação aos dados experimentais obtidos com DFT (eV).

| Molécula | Método            | EDI              | Exp. <sup>a</sup> |      |
|----------|-------------------|------------------|-------------------|------|
| CO       | MCD <sup>b</sup>  | 43,55(1,85 2,05) | 41,7              | 41,5 |
|          | MCD+ZPE           | 43,41(1,71 1,91) |                   |      |
|          | G3                | 41,56(0,14 0,06) |                   |      |
|          | G3 Vertical       | 41,43(0,27 0,07) |                   |      |
|          | MRCI <sup>c</sup> | 41,35(0,35 0,15) |                   |      |
| NO       | MCD               | 40,27(1,81 1,57) | 38,46             | 38,7 |
|          | MCD+ZPE           | 40,15(1,69 1,45) |                   |      |
|          | G3                | 38,65(0,19 0,05) |                   |      |
|          | G3 Vertical       | 38,57(0,11 0,13) |                   |      |
|          | MRCI              | 38,44(0,02 0,26) |                   |      |

<sup>a</sup> Valores experimentais CO<sup>25</sup> e NO<sup>105</sup> (coluna à esquerda) e das referências contidas na Ref. ?? (coluna à direita).

<sup>b</sup> Valores obtidos com função de onda monodeterminante com função de correlação explícita de Boys-Handy com parâmetros otimizados para a molécula.

<sup>c</sup> Valores obtidos com função de base aug-cc-pV5Z e correção de Davidson.

Os valores da tabela 4.2 mostram o método Monte Carlo Quântico de Difusão muito aquém do esperado em termos de acurácia. Desvios em relação aos dados experimentais uma ordem de grandeza superiores aos obtidos pelos métodos G3 e MRCI evidenciam a deficiência do método em representar EDIs de moléculas como CO e NO, empregando-se função de onda monodeterminante com função de correlação explícita de Boys-Handy. Os valores G3 foram obtidos considerando-se A semelhança entre os valores obtidos por MRCI e G3 evidenciam a confiabilidade dos resultados obtidos por método G3, de encontro aos valores DFT, ou seja, os valores obtidos por

DFT se mostram muitas vezes em muito melhor acordo que os valores MRCI (e G3) o que demonstra uma acurácia alcançada artificialmente, por cancelamento de erros.

Para as moléculas HCl, HBr, Cl<sub>2</sub> e Br<sub>2</sub>, enquanto o método MRCI alcançou valores para as EDIs de estado fundamental com desvios em relação aos dados experimentais entre 0,06 e 0,35 eV, o método G3 mostrou desvios entre 0,32 e 0,61 eV, exceto pela molécula Br<sub>2</sub>, que apresentou um desvio de 1,87 eV por G3. Comparando os valores G3 e MRCI, pode-se concluir que os valores de EDIs de estado fundamental calculados pelo método G3 apresentam um nível de acurácia muito bom, próximo do alcançado por método MRCI, método este considerado de alto nível no que diz respeito à inclusão de efeitos de correlação e relaxação eletrônica. Por outro lado, não se pode concluir da mesma maneira sobre o método DFT.

## 4.2 Conclusões

Esta etapa do presente trabalho nos permite concluir que o método G3 fornece um conjunto de dados representativos para energias de dupla ionização de estado fundamental de sistemas moleculares. Tal conclusão é de extrema relevância para o presente trabalho, visto que um conjunto de dados de referência foi obtido de maneira muito menos custosa que o outro método estudado, o MRCI, e pode ser aplicado a um conjunto maior de moléculas de interesse do que seria o método MRCI. Sendo assim, as perspectivas do presente trabalho recaem sobre a obtenção de valores de EDIs de estado fundamental das moléculas aqui estudadas com melhor precisão que a alcançada pelo método G3.



## Parte II

### Energias de Ligação de Elétron



## Capítulo 5

# Ânions de Complexos de Gases Nobres com Uracila

### 5.1 Introdução

Ânions de bases purínicas e pirimidínicas apresentam papel muito importante no campo da bioquímica, visto que tais compostos são conhecidos como intermediários de reações induzidas por radiação ionizante, o que pode levar a danos permanentes no material genético. Bases de ácidos nucleicos, conhecidas pela sigla NAB (do inglês *Nucleic acid base*), são criadas quando elétrons livres resultantes das reações supra-mencionadas são presos pelas nucleobases, gerando espécies aniônicas. Sendo assim, o estudo da química dos ânions de NABs se mostra essencial para o entendimento da mutagênese nas moléculas de RNA e DNA.<sup>131–133</sup>

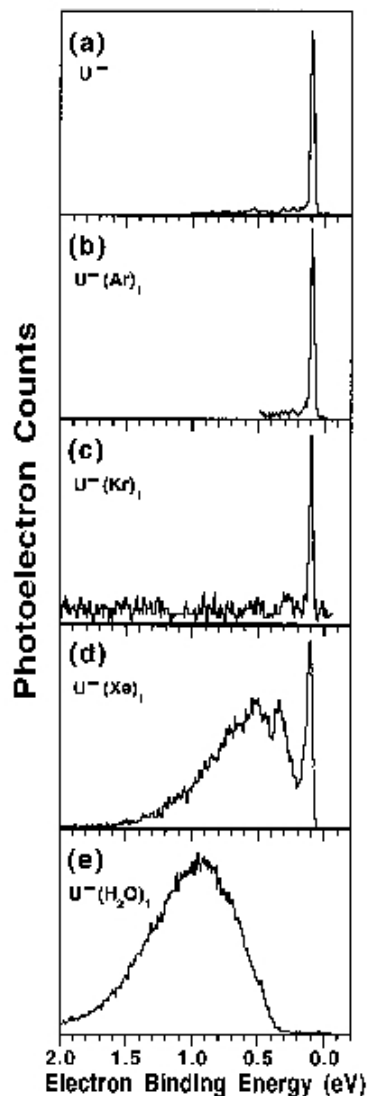
A formação dos ânions de NABs pode ser devida à ligação de um elétron tanto a um orbital molecular de valência como a um orbital difuso, mais distante da estrutura nuclear. Espécies conhecidas como ligadas pela valência (abreviadamente VB, do inglês *valence-bound*), são compreendidas no primeiro grupo. Nesse caso, as estruturas neutra e aniônica exibem diferentes geometrias e o elétron em excesso é esperado que seja fortemente ligado. No segundo grupo, espécies aniônicas conhecidas como ligadas por dipolo (abreviadamente DB, do inglês *dipole-bound* ou *diffuse-bound*), apresentam valores de energias de ligação muito pequenos, sendo o elétron em excesso fracamente ligado pelo campo eletrostático da espécie neutra. Estruturas de ânions DB são praticamente as mesmas dos seus correspondentes neutros.

A formação de ânions instáveis de purinas e pirimidinas foi reportada pela primeira vez por Anbar e St. John<sup>134</sup> em 1975 para a timina. Experimentos fotoeletrônicos posteriores caracterizaram os ânions de uracila e timina como espécies frágeis e fracamente ligadas, com energias de ligação verticais (abreviadamente VDEs, do inglês

*vertical detachment energies*) menores que 1,0 eV.<sup>5,135,136</sup> Os primeiros cálculos computacionais realizados por Oyler e Adamovicz<sup>137</sup> para a uracila previram um ânion adiabaticamente ligado com relação à espécie neutra. Uma afinidade eletrônica adiabática (abreviadamente AEA) positiva foi obtida em nível MP2/6-31+G\*. Os autores demonstraram que a inclusão de funções difusas adicionais à função de base é necessária para obter-se valores positivos de AEA, correspondendo aos ânions DB de bases purínicas e pirimidínicas.

Um estudo pioneiro sobre a transformação do ânion DB para o ânion VB foi publicada por Hendricks e colaboradores em 1998.<sup>5</sup> Nesse estudo, experimentos fotoeletrônicos para o ânion da uracila mostraram um pico intenso e fino entre 0 e 0,1 eV, caracterizando a existência de espécies fracamente ligadas, em que os ânions apresentam praticamente a mesma geometria dos respectivos neutros. A transformação do ânion DB para o ânion VB foi notada quando ânions da uracila foram coordenados a átomos de gases inertes ou à molécula água, e os picos antes finos e intensos, em alguns casos foram substituídos por uma banda larga e difusa. Complexos como  $U^-(H_2O)$ ,  $U^-(Ar)$ ,  $U^-(Kr)$  e  $U^-(Xe)$  foram estudados. O espectro que mostra tal transformação é apresentado na figura 5.1, sendo adaptado da literatura.<sup>5</sup> Os autores então concluíram que o ânion uracila DB é gradualmente modificado para um ânion VB quando a interação com a espécie coordenada se torna mais forte. Em outras palavras, uma molécula de água, ou um átomo Xe, são suficientes para estabilizar um ânion VB, enquanto os átomos Ar e Kr não acarretam tal processo de transformação.

Complexos uracil-água ainda são largamente estudados e constituem um modelo muito útil para o estudo da mudança no tipo de ligação do elétron entre ânions VB e DB. Motivados pela compreensão de que ânions de NABs formam VB espécies em fase condensada, ou seja, ambientes biológicos, estudos teóricos e computacionais em diferentes níveis mecânico-quânticos de teoria, como por exemplo métodos de teoria perturbação de segunda ordem (MBPT2 ou MP2)<sup>138–140</sup>, *coupled cluster*<sup>141,142</sup>, métodos perturbativos multiconfiguracionais (como CASPT2)<sup>141</sup> e teoria do funcional de densidade (DFT).<sup>88,143,144</sup> Com exceção do método DFT, que tem superestimado valores de AEAs por cerca de 300 meV, dados provenientes de cálculos *ab initio* fornecem explicações para a existência de ânions  $U^-(H_2O)_n$  VB. Por outro lado, a interação do ânion uracil com átomos de gases nobres não tem sido largamente explorada. Motivados pelo trabalho de Hendrick e colaboradores<sup>5</sup>, Jalbout e colaboradores<sup>145</sup> investigaram em nível MP2/6-31++G\*\* (com funções difusas extras *sp*), dois modelos de interação do ânion uracil com sistemas de camada fechada: um átomo de argônio e uma molécula de nitrogênio. Nesse estudo, os autores concluíram que tanto  $U(Ar)$  como  $U(N_2)$  não formam ânions estáveis quando a espécie interagente é localizada na região do orbital difuso unicamente ocupado. Entretanto, quando o átomo Ar ou a

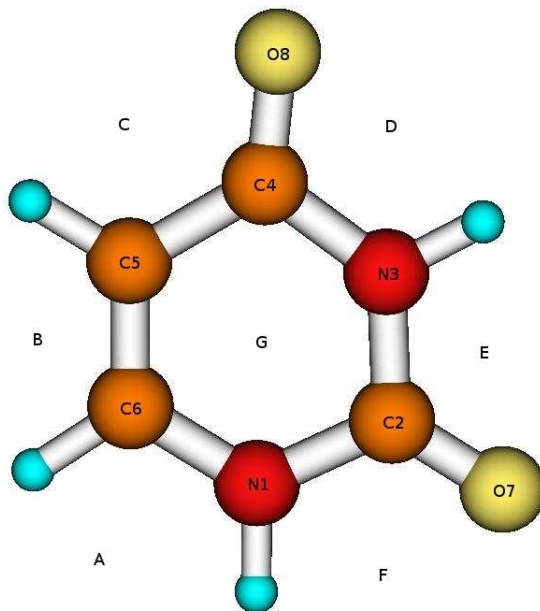


**Figura 5.1:** Espectro fotoeletrônico registrado utilizando fótons de 2,540 eV: (a) espectro do ânion Uracila,  $U^-$ , (b) espectro do ânion Uracila complexado por um átomo Ar,  $U^-(Ar)_1$ ; (c) espectro do ânion Uracila complexado por um átomo Kr,  $U^-(Kr)_1$ ; (d) espectro do ânion Uracila complexado por um átomo Xe,  $U^-(Xe)_1$ ; (e) espectro do ânion Uracila complexado por uma molécula água,  $U^-(H_2O)_1$ . Adaptado da referência<sup>5</sup>.

molécula  $N_2$  estão localizadas no lado oposto ao orbital difuso no ânion uracila, ambos os sistemas são verticalmente e adiabaticamente estáveis.

Recentemente, estudos teóricos sobre tautômeros de ânions de NBAs como uracila, adenina e guanina foram publicados.<sup>146–148</sup> Bachorz e colaboradores mostraram que o ânion mais estável da uracila é relacionado com um imino-oxo tautômero, em que um próton ligado ao nitrogênio N1 é transferido ao carbono C5 (veja figura 5.2). O

ânion VB é caracterizado por um valor de VDE de 1267 meV e é adiabaticamente estável com respeito ao neutro em sua forma canônica por 3,93 kcal/mol. É também mais estável que os ânions DB e VB do tautômero canônico por 2,32 e 5,10 kcal/mol, respectivamente.



**Figura 5.2:** Esquema de numeração e rotulagem da estrutura da uracila.

No presente trabalho, a tentativa de caracterizar ambos ânions uracila, VB e DB, quando foram complexos com um átomo dos gases nobres Ar, Kr e Xe, e com isso, descrever as espécies observadas experimentalmente. Valores para AEAs e VDEs são estudados por teoria de propagadores de elétrons<sup>106,113</sup>, teoria de perturbação de muitos corpos<sup>149</sup> e coupled-cluster.<sup>150</sup>

## 5.2 Métodos

As afinidades eletrônicas adiabáticas dos complexos U(Ar), U(Kr) e U(Xe) e as energias de ligação verticais dos respectivos ânions VB e DB foram calculadas por métodos MP2<sup>149</sup> e CCSD(T)<sup>150</sup> de acordo com a seguinte equação:

$$\begin{aligned} AEA &= E^0 - E^- \\ VDE &= E_a^0 - E^-, \end{aligned} \quad (5.1)$$

em que  $E^0$  e  $E^-$  são as energias eletrônicas totais da geometria otimizada das espécies neutra e aniônica, respectivamente, e  $E_a^0$  é a energia eletrônica total do complexo neutro na geometria otimizada do respectivo ânion.

Cálculos de otimização de geometria dos complexos neutros foram realizados em nível de teoria MP2 com conjunto de bases 6-311++G\*\*, sendo os ânions correspondentes reotimizados com o método UMP2, ou seja, considerando a função de onda Hartree-Fock irrestrita (UHF) como referência, no mesmo conjunto de bases. Sete conformações dos complexos neutros U(NG) (NG= Ar, Kr, ou Xe) e seus ânions foram consideradas. Seis estruturas planas com o átomo de gás nobre localizado no plano da molécula uracila com simetria  $C_s$  são nomeados A, B, C, D, E e F. Uma conformação com o átomo de gás nobre localizado no topo do anel uracil, nomeada G, apresenta simetria  $C_1$ . Essas estruturas são resumidas na figura 5.2. Todos os ânions são nomeados aA a aG. Os cálculos de otimização de geometria convergiram em estruturas que são apresentadas nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5.

Após a otimização das geometrias, as energias eletrônicas totais MP2 das estruturas obtidas foram calculadas com um conjunto de bases estendido, em que um grupo de funções difusas extra foi adicionado. De acordo com Dolgounitcheva e colaboradores<sup>138</sup>, a inclusão de funções difusas s e p nos átomos de O, N e C geradas pela divisão dos expoentes das funções mais difusas da base 6-311++G\*\* por três, e funções s e p com expoentes iguais a 0,001 em cada hidrogênio é de extrema importância para a adequada descrição do ânion uracil DB. Sendo assim, o conjunto de bases designado por B2<sup>138</sup> foi usado para calcular as energias eletrônicas totais das estruturas encontradas como mínimos anteriormente em nível UMP2.

Cálculos de frequência harmônica foram realizados para todas as estruturas otimizadas obtidas em nível MP2/6-311++G\*\*. Com o intuito de incorporar as energias de correção de ponto-zero (ZPE, do inglês *zero-point energy*), os mínimos obtidos foram reotimizados em nível MP2/B2 para alguns casos. Como as correções ZPE remanesce-ram praticamente as mesmas com a mudança do conjunto de bases, as correções ZPE obtidas em nível MP2/6-311++G\*\* foram consideradas para o cálculo de AEAs em nível MP2/B2.

Correções de projeção de spin às energias UMP2 (energias PUMP2)<sup>151</sup> foram obtidas para as estruturas aniônicas em suas geometrias otimizadas. Essas correções fornecem um índice da importância da contaminação de spin nos estados eletrônicos dubletos. Quase nenhuma contaminação de spin foi produzida nos cálculos UMP2 para os ânions DB. Valores de  $\langle s^2 \rangle$  não excederam 0,80 antes da projeção e 0,75 após a projeção dos contaminantes por quartetos. Além disso, as estruturas previamente otimizadas em nível UMP2/6-311\*\*G foram reotimizadas usando o conjunto de base de Dunning aug-cc-pVDZ (na uracila). Cálculos de frequência harmônica também foram realizados nesse nível de teoria e energias eletrônicas totais foram subseqüentemente calculadas em nível UMP2/aug-cc-pVQZ.

Apesar do método MP2 incluir algum efeito de correlação eletrônica e não ser uma

alternativa com alta demanda computacional, métodos altamente correlacionados se fazem necessários para a obtenção de valores precisos para AEAs e VDEs. Sendo assim, o método coupled-cluster com excitações simples e duplas e triplas perturbativas (CCSD(T)) foi utilizado para a obtenção de energias eletrônicas totais com os conjuntos de base 6-311++G(2df,2dp), 6-311++G(3df,2p) e aug-cc-pVDZ. Funções difusas adicionais foram incluídas de acordo com o procedimento supracitado para os ânions DB.

A teoria de propagadores de elétron<sup>106,113</sup> é um método preciso e computacionalmente econômico para calcular-se AEAs e VDEs. Os métodos conhecidos como OVGF (do inglês *Outer Valence Green's Function*) e P3 (do inglês *Partial Third Order*) permitem a inclusão de efeitos de correlação eletrônica e relaxação orbital. VDEs para os ânions foram calculadas com as aproximações OVGF e P3 com conjunto de bases B2. Uma breve descrição da teoria de propagadores de elétrons é dada na seguinte seção. Uma abordagem mais aprofundada é abordada na Parte I desse texto.

Todas as estruturas do complexo U(Ar) e seus ânions foram obtidas seguindo o procedimento descrito. As estruturas dos complexos U(Kr) e U(Xe) e seus ânions seguiram praticamente o mesmo procedimento, salvo pelo conjunto de bases empregado. Um conjunto de bases desenvolvido por Peterson e colaboradores<sup>152</sup>, aug-cc-pVDZ com pseudopotenciais, para o tratamento de afinidades eletrônicas dos átomos dos grupos pós-d, incluindo Kr e Xe, foi empregado.

Todas as computações foram realizadas com o programa de cálculo de estrutura eletrônica Gaussian-09<sup>110</sup> e todas as figuras foram produzidas com o programa Molden 5.0.<sup>153</sup> figuras de orbitais foram criadas considerando valores de *isosurface* de 0,04 e 0,01 para os ânions VB e DB, respectivamente.

### 5.2.1 Métodos OVGF e P3

Energias de ligação verticais são obtidas de cálculos de teoria de propagadores de elétrons pela equação de Dyson.<sup>106,154</sup> a equação de Dyson é escrita na forma de equações de um elétron, de forma que

$$[\hat{f} + \hat{\Sigma}(\varepsilon_i)]\phi_i^{Dyson}(x) = \varepsilon_i\phi_i^{Dyson}(x) \quad (5.2)$$

em que  $\hat{f}$  é o operador de Fock de um elétron e  $\hat{\Sigma}(\varepsilon)$  é um operador não-local dependente da energia, o chamado operador de auto-energia (em inglês, *self-energy*, termo considerado mais adequado que a tradução em português), que descreve efeitos de correlação eletrônica e relaxação orbital. Para cada VDE há um orbital de Dyson

correspondente,  $\phi_i^{Dyson}(x)$ , definido por

$$\phi_i^{Dyson}(x_N) = \sqrt{N} \int \Psi_N(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \times \Psi_{i,N-1}^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{N-1}) dx_1 dx_2 \dots dx_{N-1} \quad (5.3)$$

em que  $N$  é o número de elétrons na molécula e  $x_i$  é a coordenada espacial e de spin do elétron  $i$ .  $\Psi_N(x_1, \dots, x_N)$  é a função de onda para o estado inicial com  $N$  elétrons e  $\Psi_{i,N-1}(x_1, \dots, x_N)$  é a função de onda para o  $i$ -ésimo estado final com  $N \pm 1$  elétrons. Os autovalores  $\varepsilon_i$  correspondem às energias de ligação do elétron específico no sistema molecular.

Os tipos mais utilizados de aproximações de propagadores de elétrons são OVGF e P3. Ambos negligenciam os elementos fora da diagonal da matriz de auto-energia (ou self-energy), em que correções de correlação e relaxação diferenciais são incluídas. Os métodos OVGF e P3 envolvem a avaliação dos termos de terceira ordem na matriz de auto-energia. Em aproximações diagonais, a equação de Dyson apresenta a forma simples

$$E_p = \varepsilon_p + \Sigma_{pp}(E_p) \quad (5.4)$$

em que a matriz de auto-energia é designada por  $\Sigma(E)$  e  $\varepsilon_p$  é a energia Hartree-Fock canônica. A chamada pole-strenght (PS), associada com uma dada energia de ligação é relacionada ao orbital de Dyson correspondente por

$$PS_q = \int |\phi_q^{Dyson}(x)|^2 dx. \quad (5.5)$$

PS é um bom indicador da validade qualitativa dessa aproximação. PSs entre 0,85 e a unidade indicam que as descrições de um-elétron para os estados finais, isto é, a aproximação de Koopmans por exemplo, são qualitativamente válidas e métodos como OVGF são aplicáveis. Quando PSs são menores que 0,80, uma análise dos termos não-diagonais na matriz de auto-energia é requerida.<sup>155</sup>

## 5.3 Resultados e discussão

Os resultados obtidos no presente trabalho são apresentados em três seções. Geometrias otimizadas obtidas para as estruturas de A a G (e aA a aG), como mostrado na figura 5.2, para os complexos U(Ar), U(Kr) e U(Xe) são discutidas na primeira seção. A tabela 5.1 resume tal informação. As energias eletrônicas totais para os mínimos previamente obtidos são discutidas na segunda seção. Os ânions VB e DB são devidamente identificados, como mostram os dados da tabela 5.2. Valores para AEAs e VDEs são mostrados nas tabelas 5.4, 5.5 e 5.3 e discutidos na terceira seção,

**Tabela 5.1:** Energias eletrônicas totais (u.a.) dos neutros B e G e ânions DB aB e aG em nível MP2 e PUMP2/6-311++G\*\* de teoria.

| Neutro | MP2        | Ânion | UMP2       | PUMP2      |
|--------|------------|-------|------------|------------|
| U(Ar)  |            |       |            |            |
| B      | -940,80580 | aB    | -940,79103 | -940,79106 |
| G      | -940,80780 | aG    | -940,79277 | -940,79280 |
| U(Kr)  |            |       |            |            |
| B      | -876,17540 | aB    | -876,17125 | -876,17126 |
| G      | -876,17765 | aG    | -876,17419 | -876,17420 |
| U(Xe)  |            |       |            |            |
| B      | -742,26863 | aB    | -742,25442 | -742,25445 |
| G      | -742,27133 | aG    | -742,25675 | -742,25678 |

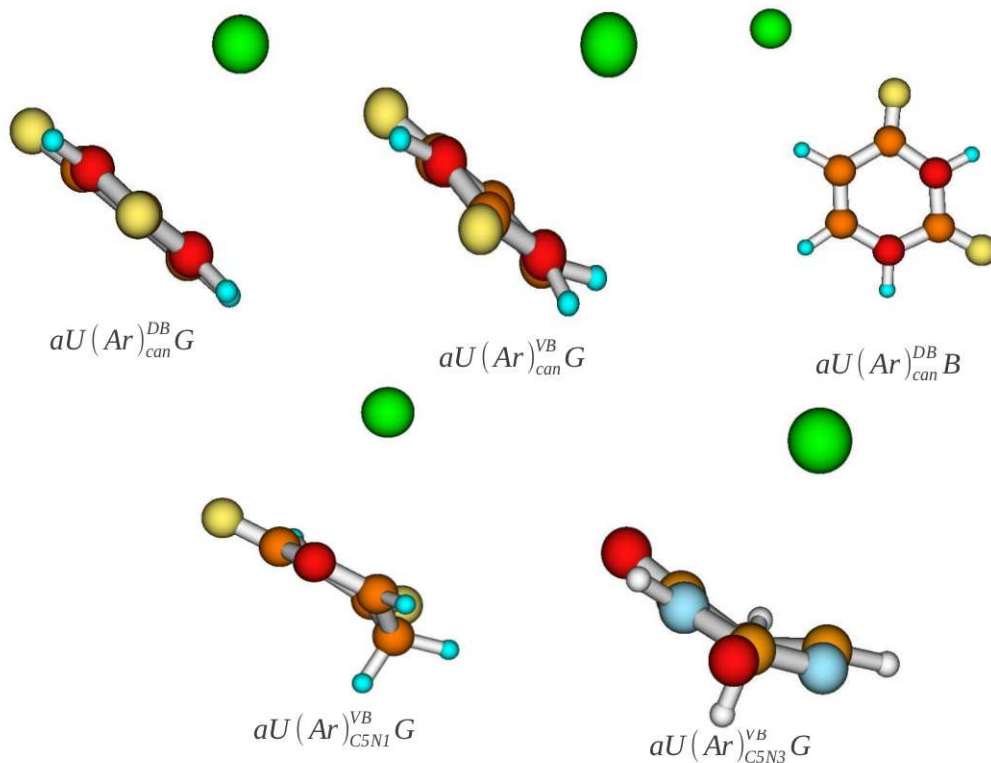
confrontados com os espectros experimentais.

Seguindo a discussão dos ânions U(NG) canônicos, um estudo sobre os complexos dos chamados tautômeros muito raros da uracila com gases nobres é mostrado. A relevância de tal estudo é justificada no decorrer do texto.

### 5.3.1 Estruturas

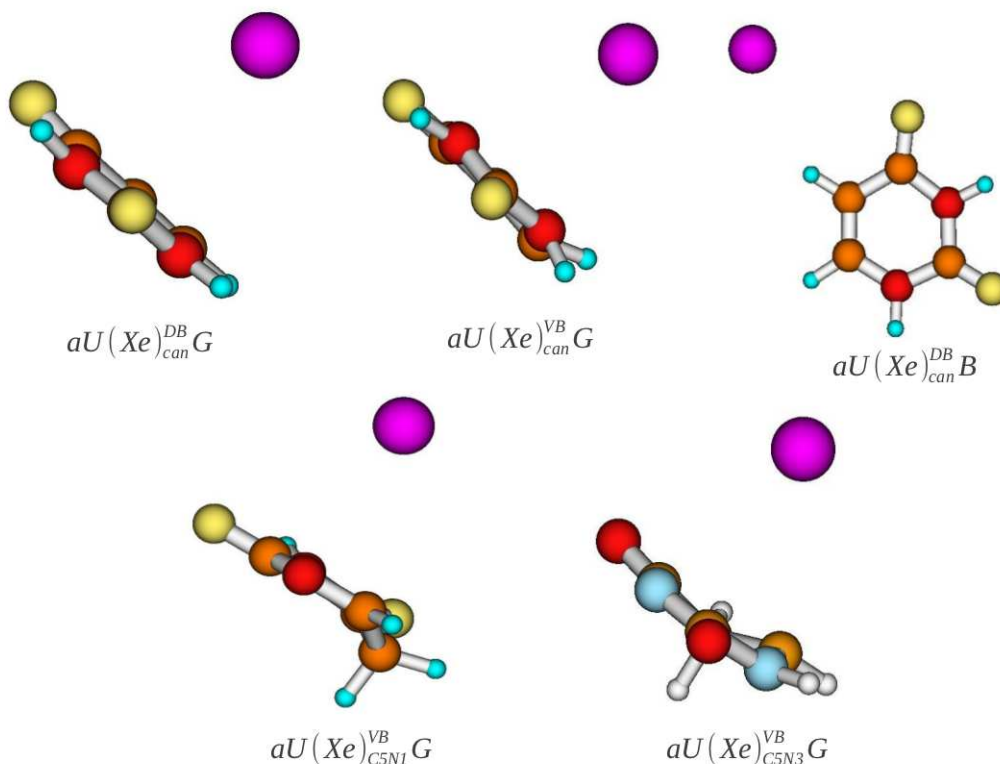
Seis estruturas foram investigadas para os complexos U(Ar) e U(Xe). Inicialmente, o átomo de gás nobre foi localizado em posições no mesmo plano do anel, de acordo com a figura 5.2. Além disso, uma sétima estrutura foi estudada, com o átomo de gás nobre localizado acima do anel. Otimizações de geometria em nível MP2/6-311++G\*\* para os complexos U(Ar) e em nível MP2/6-311++G\*\*/aug-cc-pVDZ-PP para os complexos U(Xe) convergiram para as estruturas cujas energias são apresentadas na tabela 5.1. Cálculos de frequência nas geometrias otimizadas mostraram quatro mínimos para o U(Ar), estruturas B e aB, e G e aG. Essas estruturas apresentam simetria  $C_1$ , enquanto as estruturas A, C, D e E (e seus ânions) apresentaram simetria  $C_s$ . Estruturas F e aF apresentam simetria  $C_1$  mas não foram identificadas como mínimos. Estruturas D, aD, E e aE convergiram para exatamente a mesma geometria, sendo assim nomeadas D e aD. As geometrias do complexo B e do ânion aB são mais próximas da geometria inicial da estrutura C do que da estrutura original B. Desvios da planaridade na molécula neutra são de aproximadamente 5° para o anel da uracila e não maiores que 2° para o átomo de Ar. O ânion aB exibiu um desvio da planaridade maior para o átomo de Ar com respeito ao anel, de aproximadamente 4°. As geometrias do complexo neutro e do ânion são basicamente iguais, apesar da pequena modificação na posição do átomo de Ar, como mostrado na figura 5.3. Quando

o átomo de Ar é localizado acima do anel, o complexo neutro G é mais estável que o complexo neutro B por 1,26 kcal/mol, e o ânion aG é 1,09 kcal/mol mais estável que o ânion aB. Desvios da planaridade do anel uracila de 11° foram encontrados para o complexo neutro e par o ânion. O átomo de Ar é localizado a uma distância de 3,46 Å do átomo C6 no neutro G e 3,51 Å no ânion aG (veja figura 5.3).



**Figura 5.3:** Geometrias otimizadas dos ânions U(Ar) aB e aG canônicos, e aG C5N1 e C5N3.

As energias eletrônicas totais obtidas em nível MP2/6-311++G\*\*/aug-cc-pVDZ para os complexos U(Xe) são apresentadas na tabelala 5.1. O mesmo padrão observado nas geometrias dos complexos U(Ar) foi observado. Quatro estruturas de mínimo foram identificadas, sendo elas as estruturas B e aB, e G e aG, exceto que no caso do U(Xe), os mínimos são as únicas estruturas não-planares. Estruturas G e aG são mais estáveis que B e aB por 1,43 e 1,46 kcal/mol, respectivamente. Todas as demais estruturas consideradas e não identificadas como mínimos apresentam simetria  $C_s$ . As geometrias otimizadas para as estruturas B e G (bem como aB e aG) são mostradas na figura 5.4. A principal diferença entre as geometrias dos complexos U(Ar) e U(Xe) estão relacionadas às estruturas G e aG. Os complexos B e aB para o U(Xe) apresentaram praticamente os mesmos parâmetros geométricos das estruturas homônimas do U(Ar). Para os complexos do U(Xe), a estrutura G apresenta um

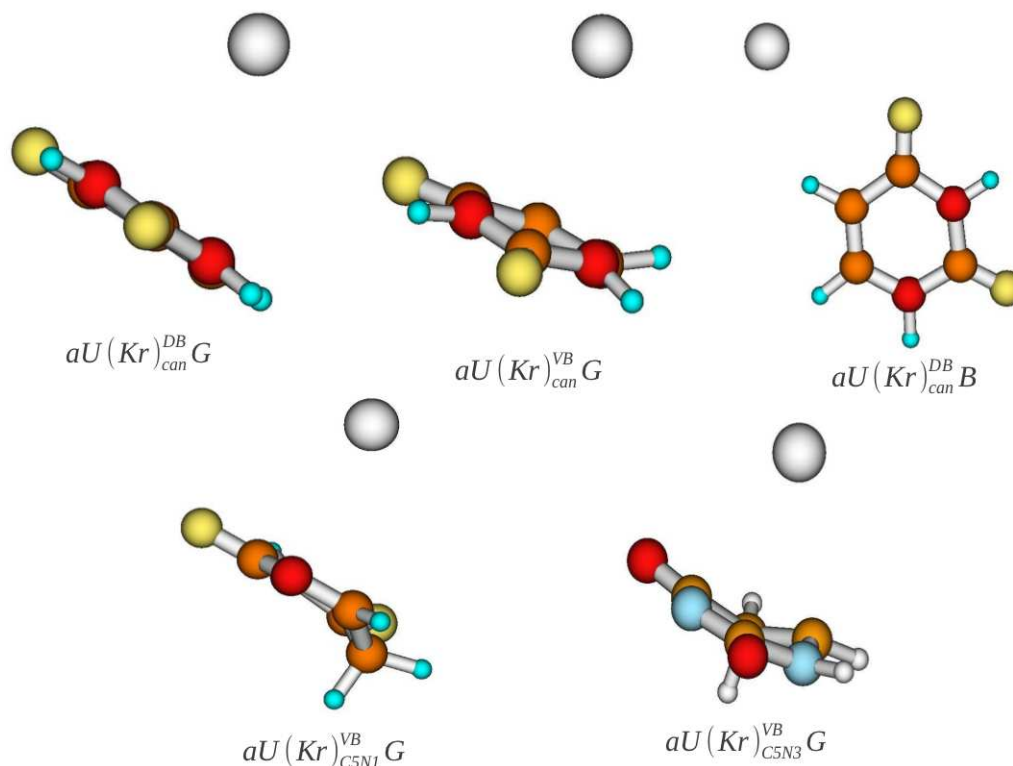


**Figura 5.4:** Geometrias otimizadas dos ânions  $U(Ar)$  aB e aG canônicos, e aG C5N1 e C5N3.

desvio da planaridade para o anel de aproximadamente  $12^\circ$ , enquanto a estrutura do ânion aG,  $9^\circ$ . O átomo de Xe é localizado a uma distância de 3,72 Å do átomo C6 em ambas as estruturas neutra e aniônica.

Para os complexos de  $U(Kr)$ , apenas as estruturas B e G foram estudadas, desde que os trabalhos experimentais de Hendricks e colaboradores<sup>5</sup> mostraram o mesmo padrão espectral do ânion  $U(Ar)$ . Na tabela 5.1, as energias eletrônicas totais obtidas para as estruturas otimizadas B, aB, G e aG em nível MP2/6-311++G\*\*/aug-cc-pVDZ-PP são apresentadas. As estruturas G e aG foram identificadas como mínimos. A figura 5.5 mostra as geometrias otimizadas para as estruturas G e aG. Desvios da planaridade de  $10^\circ$  e  $9^\circ$  com respeito ao anel foram encontrados para aG e aG, respectivamente.

Os ânions VB identificados como estruturas de mínimo para as conformações aG dos três diferentes complexos  $U(NG)$  foram estudados. As geometrias dos ânions  $U^-Ar$ ,  $U^-Kr$  e  $U^-Xe$  são essencialmente as mesmas. Nenhum aumento significativo da não-planaridade foi observado do ânion  $U(Ar)$  aG para  $U(Xe)$  aG que justificasse uma tendência de contração do anel. A tendência de contração e fechamento do anel é devida majoritariamente ao desvio da planaridade do átomo  $N_1$ , de aproximadamente



**Figura 5.5:** Geometrias otimizadas dos ânions U(Ar) aB e aG canônicos, e aG C5N1 e C5N3.

5° para fora do plano (ângulo diedro H-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-N<sub>1</sub>). As geometrias otimizadas em nível UMP2/aug-cc-pVDZ de teoria mostraram desvios da planaridade significativos, de aproximadamente 11° para todos os complexos VB aG.

### 5.3.2 Energias e orbitais moleculares

As energias totais das espécies neutras e aniônicas identificadas como mínimos para os complexos U(Ar), U(Xe) e U(Kr) em nível MP2/B2 são apresentadas na tabela 5.2.

#### Ânions DB

Os ânions estudados na seção anterior foram identificados como ânions DB pela inspeção das geometrias otimizadas (espécies neutras e aniônicas apresentaram praticamente a mesma geometria). Essa idéia foi confirmada pela análise das figuras dos orbitais. A inclusão de funções difusas adicionais diminui as energias eletrônicas, levando a ânions DB adiabaticamente ligados com respeito às espécies neutras.

Para o caso do U(Ar), os ânions DB aB e aG são adiabaticamente ligados por

**Tabela 5.2:** Energias eletrônicas totais (u.a.) dos complexos U(NG) e U<sup>-</sup>(NG) em nível MP2 e PUMP2/B2.

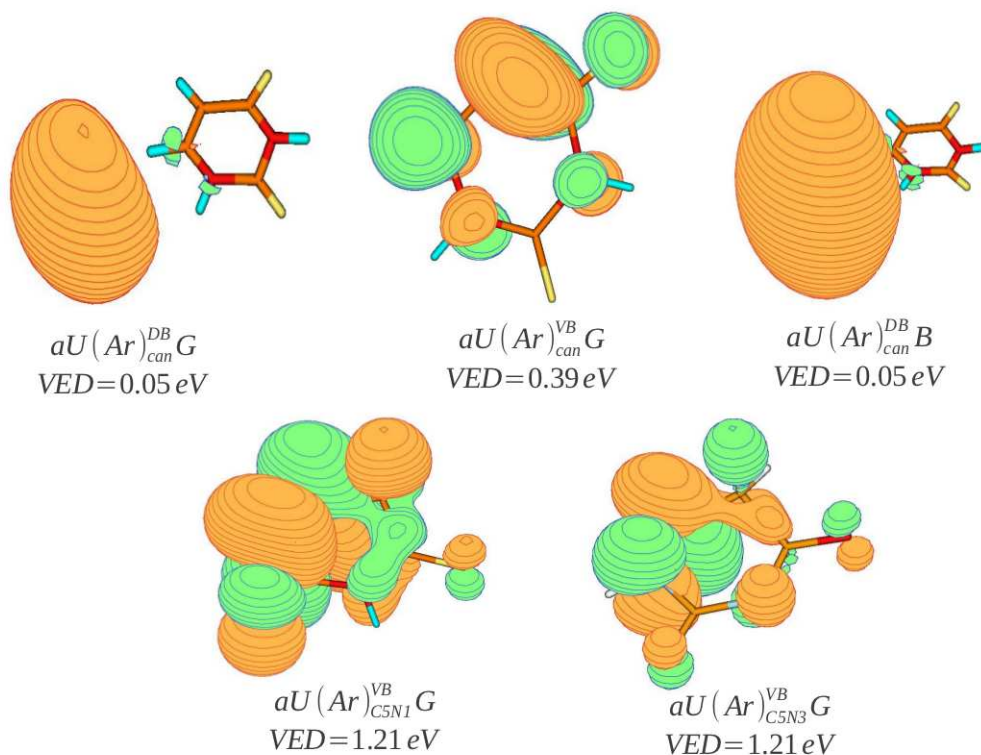
| Estrutura      |                 | MP2         | PUMP2      | $\langle s^2 \rangle_{UHF}$ |
|----------------|-----------------|-------------|------------|-----------------------------|
| U(Ar)          |                 |             |            |                             |
| B              |                 | -940,80774  |            |                             |
| B <sup>a</sup> |                 | -940,80662  |            |                             |
| aB             | DB              | -940,80846  | -940,80846 | 0,75                        |
| G              |                 | -940,81026  |            |                             |
| G <sup>a</sup> | DB              | -940,80910  |            |                             |
|                | VB <sup>†</sup> | -940,78304  |            |                             |
| aG             | DB              | -940,81085  | -940,81085 | 0,75                        |
|                | VB <sup>†</sup> | -940,79318  | -940,79727 | 0,80                        |
| U(Kr)          |                 |             |            |                             |
| B              |                 | -876,17733  |            |                             |
| B <sup>a</sup> | DB              | -876,17693  |            |                             |
| aG             | DB              | -876,17861  | -876,17861 | 0,75                        |
| G              |                 | -876,17986  |            |                             |
| G <sup>a</sup> | DB              | -876,17951  |            |                             |
|                | VB <sup>†</sup> | -876,15308  |            |                             |
| aG             | DB              | -876,18109  | -876,18109 | 0,75                        |
|                | VB <sup>†</sup> | -876,16378  | -876,16788 | 0,80                        |
| U(Xe)          |                 |             |            |                             |
| B              |                 | -742,27076  |            |                             |
| B <sup>a</sup> | DB              | -742,26957  |            |                             |
| aB             | DB              | -742,27163  | -742,27163 | 0,75                        |
| G              |                 | -742,27368  |            |                             |
| G <sup>a</sup> | DB              | -742,27254  |            |                             |
| G <sup>a</sup> | VB <sup>†</sup> | -742,24683  |            |                             |
|                | DB              | -742,27434  | -742,27434 | 0,75                        |
| aG             | VB <sup>†</sup> | -742,25880  | -742,26290 | 0,80                        |
| G <sup>b</sup> | VB <sup>†</sup> | -742,246574 |            |                             |
| aG'            | VB <sup>†</sup> | -742,258527 | -742,26263 | 0,80                        |

<sup>a</sup> Energias das estruturas neutras na geometria dos ânions.

<sup>b</sup> Energia da estrutura neutra na geometria do ânion aG' VB.

<sup>†</sup> Nenhuma função difusa adicional foi incluída.

0,020 e 0,016 eV, respectivamente. Considerando as correções ZPE, o ânion aB é adiabaticamente ligado com respeito ao neutro por 0,002 eV, enquanto o ânion aG é ligado por 0,035 eV. Tais estruturas mostraram uma contaminação de spin praticamente nula. Após a projeção dos contaminantes quartetos, as energias eletrônicas foram rapidamente modificadas e antes da projeção, os valores para  $\langle s^2 \rangle_{UHF}$  foram muito próximos de 0,75. A figura 5.6 mostra a os orbitais monocupados (SOMO - do inglês *single occupied molecular orbital*) dos ânions aB e aG.



**Figura 5.6:** Representação gráfica dos orbitais moleculares monocupados dos ânions aB e aG canônicos e aG C5N1 e C5N3 do complexo U(Ar). Valores VEDE em nível UMP2/B2 de teoria.

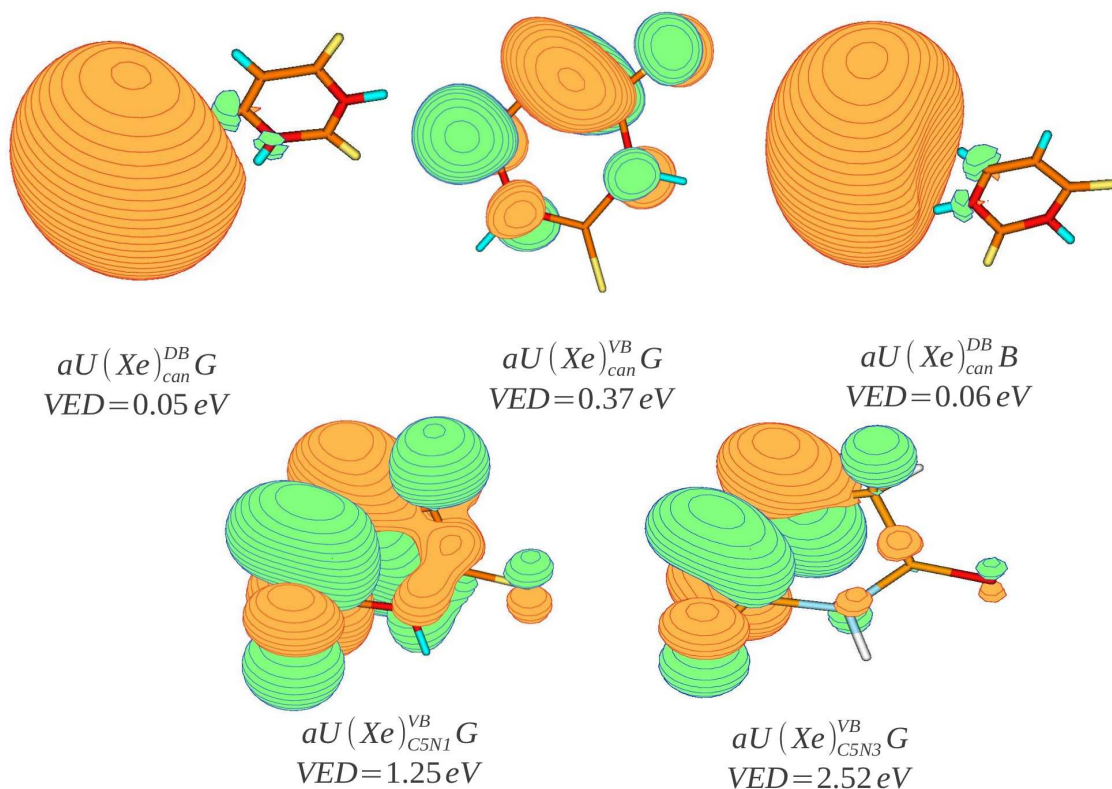
Para o complexo U(Xe), os ânions DB aB e aG são adiabaticamente estáveis com relação aos respectivos neutros por 0,024 e 0,018 eV, respectivamente. Quando correções ZPE são consideradas, tais valores tornam-se 0,046 e 0,044 eV, respectivamente. Gráficos dos orbitais SOMO são apresentados na figura 5.7, evidenciando o caráter difuso dos lobos, característica dos ânions DB.

Por sua vez, o complexo U(Kr) apresenta ânions DB aB e aG adiabaticamente estáveis em relação os respectivos neutros por 0,035 e 0,033 eV, respectivamente. A inclusão das energias de ponto-zero levam à ânions aB e aG adiabaticamente estáveis por 0,046 e 0,044 eV, respectivamente. Os gráficos dos orbitais monocupados dos ânions aG e aB são mostrados na figura 5.8.

### Ânions VB

Os ânions VB da estrutura G foram obtidos e suas energias eletrônicas totais calculadas em nível UMP2/6-311++G\*\*, como mostrado na tabelas 5.2.

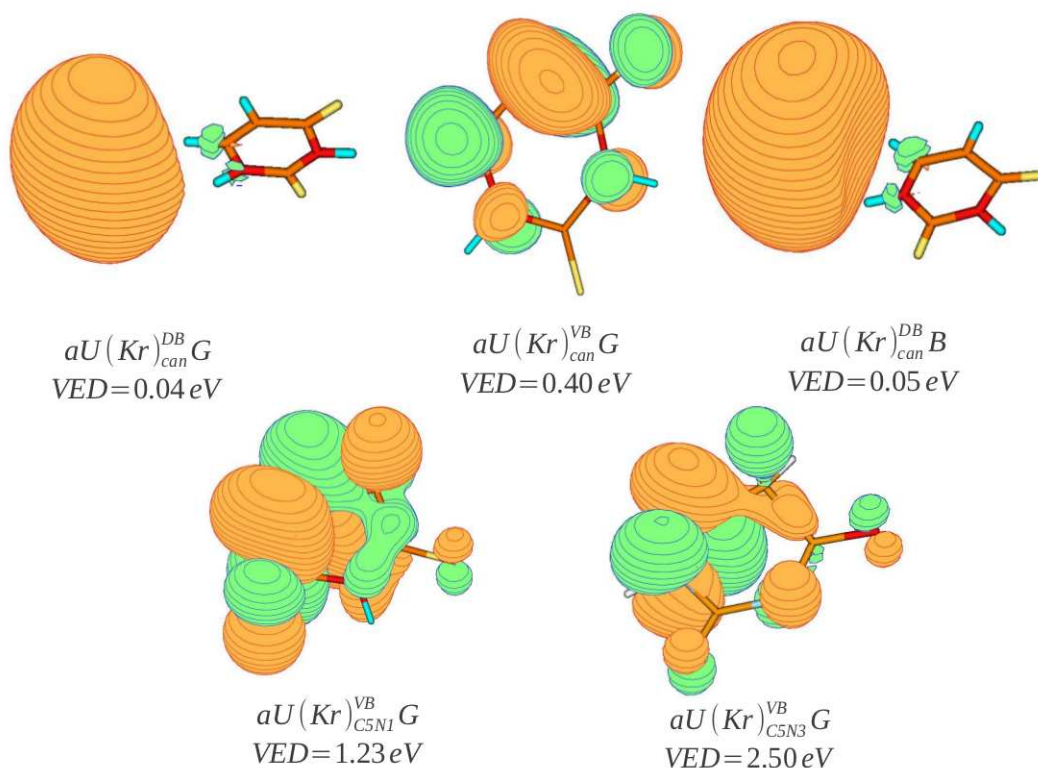
A geometria otimizada do ânion  $U^-(Ar)$  é apresentada na figura 5.3 e a representação gráfica do orbital SOMO mostrada na figura 5.6 evidencia os lobos localizados



**Figura 5.7:** Representação gráfica dos orbitais moleculares monocupados dos ânions aB e aG canônicos e aG C5N1 e C5N3 do complexo U(Xe). Valores VEDE em nível UMP2/B2 de teoria.

que caracterizam orbitais de valência. Ânions DB normalmente apresentam valores de  $\langle s_{UHF}^2 \rangle$  próximos a 0,75 pelo fato de que o orbital molecular monocupado tem pouca sobreposição espacial com os orbitais duplamente ocupados. Dessa maneira, valores de  $\langle s_{UHF}^2 \rangle$  próximos a 0,80, como vistos na tabela 5.2, confirmam a existência do ânion VB. O ânion VB aG do complexo U(Ar) é adiabaticamente instável em relação ao neutro G por 0,287 eV e 0,315 eV (com correções ZPE) em nível UMP2. Em nível CCSD(T)/6-311++G(2df,2p) de teoria, o ânion VB aG é adiabaticamente instável com respeito ao neutro G por 0,531 eV e 0,458 eV, quando correções ZPE são consideradas.

Para o complexo U(Xe), um ânion VB adiabaticamente instável com respeito ao neutro G por 0,230 eV foi caracterizado. Esse valor é reduzido a 0,160 eV com correções ZPE em nível UMP2 de teoria. A geometria otimizada é mostrada na figura 5.4. Adicionalmente, outro ânion VB foi caracterizado como um mínimo de energia, como mostrado na tabela 5.2, cuja geometria otimizada foi obtida partindo-se da estrutura inicial do ânion DB aB. Tal estrutura, por apresentar uma geometria otimizada muito mais próxima da geometria do ânion VB aG, foi nomeada aG'. O ânion VB aG' é



**Figura 5.8:** Representação gráfica dos orbitais moleculares monocupados dos ânions aB e aG canônicos e aG C5N1 e C5N3 do complexo U(Kr). Valores VEDE em nível UMP2/B2 de teoria.

menos estável que o ânion VB aG por 0,17 kcal/mol e é adiabaticamente estável em relação ao neutro G por 0,163 eV (as energias eletrônicas foram corrigidas com ZPE). Como os dois ânions VB (aG e aG') apresentam praticamente a mesma energia e apresentam o mesmo valor de AEA, pode-se assumir que ambas as estruturas coexistem. As estruturas G e aG foram reotimizadas utilizando-se o conjunto de base de Dunning aug-cc-pVDZ na molécula uracila em nível UMP2 de teoria. Nesse nível, o ânion VB aG do complexo U(Xe) ainda é adiabaticamente instável em relação ao neutro G. Entretanto, o valor relativo entre as energias eletrônicas é diminuído a 0,0122 e 0,023 eV (com correções ZPE). As energias eletrônicas totais foram calculadas para as estruturas então obtidas em nível UMP2/aug-cc-pVQZ de teoria. Nesse nível, o ânion VB aG do complexo U(Xe) foi encontrado *adiabaticamente estável* em relação ao neutro G por 0,075 eV considerando-se as correções ZPE.

Funções difusas adicionais s, p e d no átomo Xe também foram consideradas na função de base. Em nível UMP2/6-311++G\*\* de teoria, o valor de AEA (corrigido com ZPE) para o ânion VB aG é de -0,156 eV, quando funções difusas extras com expoentes s, p e d de 0,01; 0,01 e 0,1; respectivamente, foram incorporadas ao conjunto

de base aug-cc-pVDZ-PP (átomo Xe). Esse valor é praticamente o mesmo, -0,160 eV quando o conjunto de base aug-cc-pVTZ-PP é utilizado no átomo Xe. As representações gráficas dos orbitais são mostradas nas figuras 5.6, 5.8 e 5.7 e evidenciam o caráter de ligação de valência do SOMO.

Em nível CCSD(T) de teoria com base 6-311++G(2df,2p) na uracila, o ânion VB aG do complexo U(Xe) é adiabaticamente instável com respeito ao neutro G por 0,061 eV. Com a base 6-311++G(3df,2p) e considerando-se correções ZPE, esse valor é reduzido a 0,003 eV. A tendência de diminuição do valor de AEA com a base de Dunning na uracila evidencia que funções de polarização d na uracila são importantes para descrever o ânion VB. Sendo assim, energias eletrônicas totais em nível CCSD(T) foram calculadas com a base aug-cc-pVDZ na uracila. A tabela 5.3 resume os valores de AEA obtidos com as bases de Dunning para os ânions VB aG dos complexos U(NG). Em nível CCSD(T) de teoria, o ânion VB aG do complexo U(Xe) foi encontrado *adiabaticamente estável* com respeito ao neutro G por 0,01 eV (com correções ZPE).

**Tabela 5.3:** AEAs (corrigidas com ZPE) (eV) dos ânions U(NG) VB aG em nível UMP2 e CCSD(T) com bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVQZ.

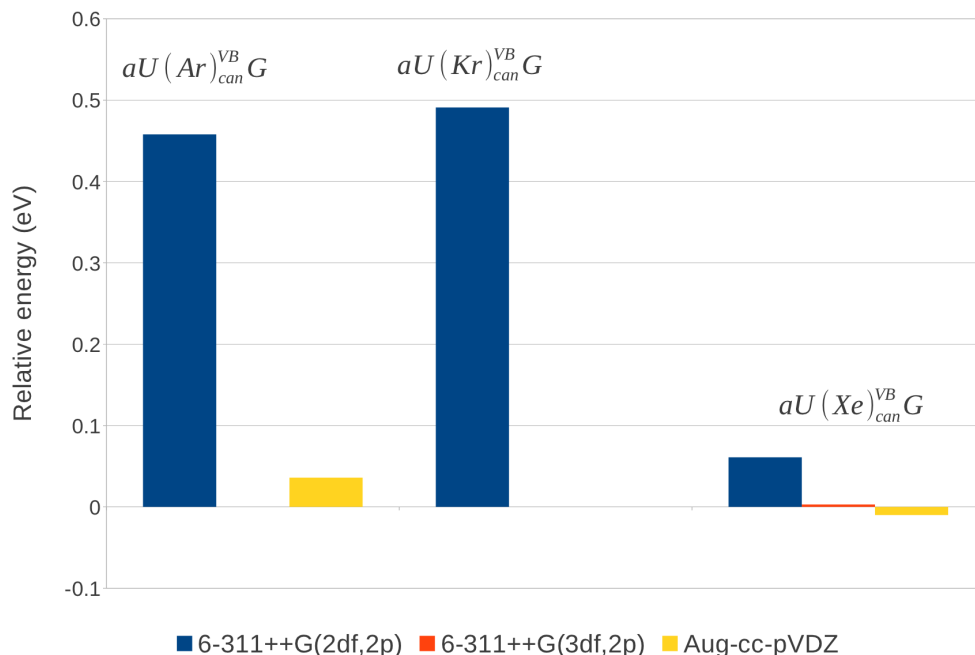
| Métodos | Base        | U(Ar)  | U(Kr)   | U(Xe)  |
|---------|-------------|--------|---------|--------|
| UMP2    | aug-cc-pVDZ | -0,073 | -0,0537 | -0,024 |
|         | aug-cc-pVQZ | *      | 0,027   | 0,075  |
| CCSD(T) | aug-cc-pVDZ | -0,036 | -       | 0,010  |

\* Cálculo CCSD(T) não convergiu.

O ânion aG VB do complexo U(Kr) apresentou, qualitativamente, os mesmos resultados do ânion VB aG do complexo U(Ar) em nível UMP2/6-311++G\*\* e em nível CCSD(T)/6-311++G(2df,2p)/aug-cc-pVDZ-PP. No primeiro caso, um ânion VB aG adiabaticamente instável com respeito ao neutro G por 0,266 eV (com correções ZPE) foi caracterizado. No segundo caso, tal valor foi diminuído a 0,491 eV. Quando a geometria foi reotimizada em nível UMP2/aug-cc-pVDZ (uracila), o ânion VB aG do complexo U(Kr) também é adiabaticamente instável em relação ao neutro G, por 0,054 eV, considerando-se correções ZPE. Entretanto, quando as energias eletrônicas totais foram calculadas em nível UMP2/aug-cc-pVQZ, o ânion VB aG U(Kr) foi encontrado *adiabaticamente estável* em relação ao neutro G por 0,027 eV.

Pode-se entender que, embora o ânion VB aG seja adiabaticamente estável em relação ao neutro G em nível UMP2/aug-cc-pVQZ, espera-se que em nível CCSD(T)/aug-cc-pVQZ tal ânion seja adiabaticamente instável em relação ao neutro G pela análise

da tendência de aumento (valores tornam-se positivos) dos valores de AEA com a correlação eletrônica e com a função de base apresentada na tabela 5.3. O gráfico apresentado na figura 5.9 mostra as energias relativas dos ânions aG canônicos dos complexos U(NG) com respeito aos respectivos neutros em nível CCSD(T) com diferentes conjuntos de base.



**Figura 5.9:** Energias relativas (corrigidas com ZPE) para os ânions VB dos complexos U(NG) com respeito aos canônicos neutros (eV) em nível CCSD(T) de teoria.

### 5.3.3 AEAs e VEDEs

#### Ânions DB

Os valores de AEAs para todos os complexos U(NG) (NG=Ar, Xe ou Kr) foram calculados de acordo com a Eq. 5.1 em níveis MP2, UMP2 e CCSD(T) de teoria e são mostrados na tabela 5.4.

Para o caso do para G/aG do complexo U(Xe), as geometrias UMP2/B2 foram reotimizadas e correções ZPE foram calculadas no mesmo nível de teoria. O valor da correção ZPE resultante, 0,0870 e 0,0869, respectivamente, coincidiram com os valores obtidos em nível UMP2/6-311++G\*\* (ou UMP2/6-311++G\*\*/aug-cc-pVDZ).

**Tabela 5.4:** AEAs (eV) para U(NG) em níveis UMP2/B2, PUMP2/B2 e CCSD(T)/B2.

| Estrutura |                 | UMP2   |         | PUMP2  |         | CCSD(T) |         |
|-----------|-----------------|--------|---------|--------|---------|---------|---------|
|           |                 | AEA    | AEA+ZPE | AEA    | AEA+ZPE | AEA     | AEA+ZPE |
| U(Ar)     |                 |        |         |        |         |         |         |
| B         | DB              | 0,019  | -0,002  | 0,019  | -0,002  | 0,044   | 0,022   |
| G         | DB              | 0,016  | 0,034   | 0,016  | 0,034   | 0,037   | 0,056   |
|           | VB <sup>†</sup> | -0,398 | -0,325  | -0,287 | -0,315  | -0,531  | -0,458  |
| U(Kr)     |                 |        |         |        |         |         |         |
| B         | DB              | 0,035  | 0,046   | 0,035  | 0,046   | *       | *       |
| G         | DB              | 0,033  | 0,040   | 0,033  | 0,040   | *       | *       |
|           | VB <sup>†</sup> | -0,377 | -0,307  | -0,266 | -0,196  | -0,561  | -0,491  |
| U(Xe)     |                 |        |         |        |         |         |         |
| B         | DB              | 0,024  | 0,046   | 0,024  | 0,046   | *       | *       |
| G         | DB              | 0,018  | 0,043   | 0,018  | 0,043   | *       | *       |
|           | VB <sup>†</sup> | -0,341 | -0,270  | -0,230 | -0,160  | -0,135  | -0,061  |
| G'        | VB <sup>†</sup> | -0,350 | -0,275  | -0,237 | -0,163  | -0,134  | -0,061  |

<sup>†</sup> Nenhuma função difusa adicional foi incluída. Para cálculos CCSD(T), a base 6-311++G(2df,2p) foi usada na uracila.

\* cálculos CCSD(T) não convergiram com a base B2.

Sendo assim, para todas as estruturas, correções ZPE em nível UMP2/6-311++G\*\* foram incorporadas nas AEAs. Todos os ânions apresentam valores de AEAs positivos quando correção ZPE não é considerada em níveis MP2 e UMP2. Entretanto, quando incorpora-se as correções ZPE, o ânion DB aB U<sup>-</sup>(Ar) adquire um valor de AEA negativo de -0,002 eV. Em nível CCSD(T), AEAs positivas foram obtidas para o ânion DB aB do complexo U(Ar), de 0,044 eV e de 0,022 eV com correção ZPE.

Em nível CCSD(T), os cálculos não convergiram para os ânions DB dos complexos U(Kr) e U(Xe) com a base B2 (6-311++G\*\*/aug-cc-pVDZ-PP com funções difusas adicionais). Em nível UMP2/B2 de teoria ambos aB e aG DB ânions dos complexos U(Kr) e U(Xe) apresentam valores de AEA positivos, mesmo quando correções ZPE são consideradas, em contraste com o ânion aB DB do complexo U(Ar).

Valores de VEDE foram calculados em níveis MP2, UMP2, CCSD(T), OVGF e P3 de teoria, para todos os ânions DB dos complexos U(NG). Tais valores são apresentados na tabela 5.5. Os resultados OVGF e P3 estão em boa concordância com os resultados UMP2 e CCSD(T). De acordo com Hendricks et al.<sup>5</sup>, os espectros fotoeletrônicos dos complexos U<sup>-</sup>(Ar), U<sup>-</sup>(Kr) e U<sup>-</sup>(Xe) exibem um pico abaixo de 0,1 eV (veja figura 5.1), característica de compostos fracamente ligados, o que está de acordo com os valores mostrados na tabela 5.5.

**Tabela 5.5:** VEDEs (eV) dos complexos  $U^-(NG)$  em níveis UMP2, PUMP2, CCSD(T), OVGF e P3 com base B2.

| Estrutura |                 | UMP2  | PUMP2 | CCSD(T) | OVGF  | P3    |
|-----------|-----------------|-------|-------|---------|-------|-------|
| U(Ar)     |                 |       |       |         |       |       |
| aB        | DB              | 0,050 | 0,050 | -       | 0,061 | 0,081 |
| aG        | DB              | 0,047 | 0,047 | 0,073   | 0,044 | 0,076 |
|           | VB <sup>†</sup> | 0,276 | 0,387 | 0,563   | 0,534 | 0,767 |
| U(Kr)     |                 |       |       |         |       |       |
| aB        | DB              | 0,046 | 0,046 | *       | 0,068 | 0,073 |
| aG        | DB              | 0,043 | 0,043 | *       | 0,024 | 0,068 |
|           | VB <sup>†</sup> | 0,292 | 0,402 | -       | 0,566 | 0,793 |
| U(Xe)     |                 |       |       |         |       |       |
| aB        | DB              | 0,055 | 0,056 | *       | 0,064 | 0,088 |
| aG        | DB              | 0,049 | 0,049 | *       | 0,030 | 0,059 |
|           | VB <sup>†</sup> | 0,260 | 0,371 | 0,609   | 0,593 | 0,824 |
| aG'       | VB <sup>†</sup> | 0,252 | 0,363 | 0,610   | 0,593 | 0,824 |

<sup>†</sup> Nenhuma função difusa adicional foi incluída. Para cálculos CCSD(T), a base 6-311++G(2df,2p) foi usada na uracila.

\* cálculos CCSD(T) não convergiram com a base B2.

## Ânions VB

Todos os ânions VB são adiabaticamente instáveis com respeito à espécie neutra, apresentando valores negativos de AEA e positivos de VEDE em níveis MP2, UMP2 e CCSD(T) de teoria com o conjunto de base 6-311++G\*\*. Com a base de Dunning aug-cc-pVDZ, o ânion VB aG do complexo U(Xe) é adiabaticamente estável com respeito ao neutro, apresentando um valor de AEA de 0,075 eV. No mesmo nível de teoria, os ânions VB aG dos complexos U(Ar) e U(Kr) apresentam valores negativos de AEA de -0,073 e -0,054 eV respectivamente (veja tabela 5.3). Em nível CCSD(T)/aug-cc-PVDZ de teoria, o ânion VB aG do complexo U(Xe) apresenta um valor positivo de 0,010 eV, enquanto o ânion VB aG do complexo U(Ar) apresenta um valor negativo de 0,036 eV. Esses resultados confirmam o esperado pelo experimento, visto que no espectro fotoeletrônico das espécies  $U^-(Ar)$  e  $U^-(Kr)$  nenhum pico ou banda além do pico abaixo de 0,1 eV é evidente.

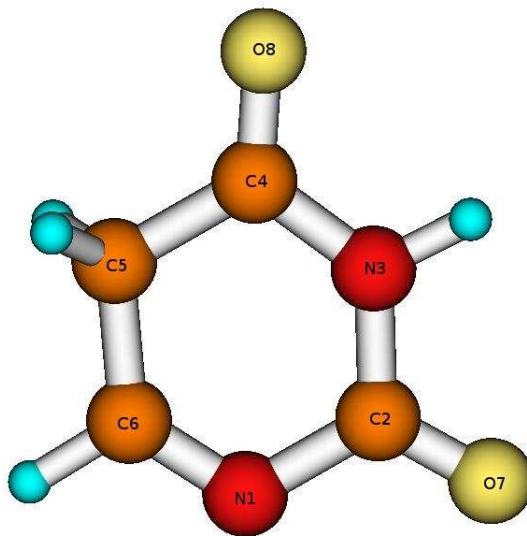
O espectro da espécie  $U^-(Xe)$  mostrado na figura 5.1 mostra características de ambos os ânions DB e VB: um pico abaixo de 0,1 eV e uma banda larga com máximo em torno de 0,5 eV. Os resultados mostrados na tabela 5.5 estão em excelente acordo com os dados experimentais.

Mesmo que em nível UMP2/aug-cc-pVQZ de teoria o ânion VB aG do complexo U(Kr) foi encontrado adiabaticamente estável com relação ao neutro G e apresenta

valor de AEA positivo de 0,027 eV, a tendência de "positividade" dos valores de AEA com o tratamento da correlação eletrônica (com o método CCSD(T)) e com a melhora do conjunto de base (bases de Pople e de Dunning) mostrada na tabela 5.3 nos leva a crer que em nível CCSD(T) o ânion VB aG do complexo U(Kr) não será adiabaticamente estável em relação ao neutro, e assim apresentará um valor de AEA negativo.

### 5.3.4 Tautômeros

Complexos de estruturas conhecidas como tautômeros muito raros da uracila com átomos de gases nobres foram estudados. O trabalho de Bachorz et al.<sup>146</sup> mostrou a existência de um ânion VB adiabaticamente estável de um imino-oxo tautômero da uracila. O ânion  $U_{C5N1}^-$  é mais estável que o ânion VB canônico por 1,17 kcal/mol em nível CCSD(T)/aug-ccpVDZ de teoria na geometria otimizada em nível UMP2/aug-ccpVDZ de teoria. A figura 5.10 mostra a estrutura do tautômero chamado C5N1. A mesma metodologia utilizada previamente para todos os complexos canônicos foi empregada no estudo dos tautômeros C5N1. Entretanto, somente as estruturas dos tautômeros B e G foram estudadas, visto que tais estruturas foram identificadas como mínimos para os complexos canônicos.



**Figura 5.10:** Esquema de numeração e rotulagem da estrutura do tautômero C5N1 da uracila.

As estruturas dos ânions  $U_{C5N1}^-(Ar)$ ,  $U_{C5N1}^-(Kr)$  e  $U_{C5N1}^-(Xe)$  foram otimizadas em nível UMP2/6-311++G\*\* (aug-cc-pVDZ-PP nos átomos Ar, Kr, Xe). Correções ZPE foram obtidas no mesmo nível de teoria. Somente ânions VB foram obtidos e identificados como estruturas de mínimo. Os ânions B e G foram estudados, sendo

que para  $U_{C5N1}^-(Ar)$ , somente aG foi identificado como mínimo, e aB foi caracterizado como um estado de transição. Para os ânions dos complexos com Kr e Xe, ambos aB e aG foram encontrados como mínimos. As estruturas aB convergiram para geometrias muito mais próximas das geometrias dos neutros G do que dos neutros B. Sendo assim, quando comparados com os complexos neutros, os complexos aniônicos aB são relacionados aos neutros G. A tabela 5.6 mostra as energias MP2 e UMP2 para os ânions VB, comparadas as energias dos respectivos neutros canônicos. As energias eletrônicas totais dos ânions aB e aG são praticamente as mesmas. Visto que a geometria inicial da estrutura neutra B foi usada como ponto de partida para a otimização do ânion VB aB e a convêrgencia foi alcançada para uma estrutura muito similar à do ânion VB aG, pode-se assumir que os complexos aB e aG são a mesma estrutura. As figuras 5.3, 5.5 e 5.4 mostram as geometrias otimizadas dos ânions VB aG C5N1. As representações gráficas dos orbitais moleculares são mostradas nas figuras 5.6, 5.8 e 5.7. As geometrias otimizadas dos complexos aniônicos são notavelmente diferentes das dos canônicos neutros. Ambos ânions aB e aG dos complexos U(Kr) e U(Xe) apresentam o grupo C5-H<sub>2</sub> localizado ou acima do plano do anel, perto do átomo de gás nobre, ou abaixo do plano do anel, por ângulos que variam entre 33° e 44°. Além disso, o complexo aniônico U(Ar) apresenta um desvio da planaridade do grupo C5-H<sub>2</sub> de 35° para baixo do plano do anel (direção oposta ao átomo Ar). Em concordância com a discussão prévia feita para os ânions canônicos, tais características são de ânions VB. Valores de  $\langle s^2 \rangle_{HF}$  maiores que 0,78 apresentados na tabelas 5.6 também indicam a formação de ânions VB.

**Tabela 5.6:** Energias eletrônicas totais (u.a.) dos complexos  $U^{can}(NG)$  and  $U_{C5N1}^-(NG)$  em nível MP2 e UMP2/6-311++G\*\*/aug-cc-pVDZ-PP.

| Estrutura            | MP2        |            | PUMP2      |            | $\langle s^2 \rangle_{HF}$ |
|----------------------|------------|------------|------------|------------|----------------------------|
|                      | ZPE        |            | ZPE        |            |                            |
| U(Ar)                |            |            |            |            |                            |
| can G                | -940,80780 | -940,72069 |            |            |                            |
| C5N1 aG              | -940,79951 | -940,71604 | -940,80303 | -940,71955 | 0,78                       |
| U(Kr)                |            |            |            |            |                            |
| can G                | -876,17765 | -876,09077 |            |            |                            |
| C5N1 aG              | -876,17007 | -876,08663 | -876,17360 | -876,08663 | 0,78                       |
| C5N1 aB <sup>†</sup> | -876,16966 | -876,08623 | -876,17310 | -876,08967 | 0,78                       |
| U(Xe)                |            |            |            |            |                            |
| can G                | -742,27133 | -742,18429 |            |            |                            |
| C5N1 aG              | -742,26457 | -742,18112 | -742,26814 | -742,18469 | 0,78                       |
| C5N1 aB <sup>†</sup> | -742,26409 | -742,18068 | -742,26756 | -742,18415 | 0,78                       |

<sup>†</sup> Estrutura otimizada do ânion a partir do neutro C5N1 B.

As energias PUMP2 corrigidas com ZPE evidenciam a existência de um ânion VB  $U_{C5N1}^-(Xe)$  *adiabaticamente estável* com respeito ao neutro canônico. Esse ânion é mais estável que o neutro canônico G por 0,25 kcal/mol. O ânion VB mais estável dos complexos U(Ar) e U(Kr) são adiabaticamente instáveis com respeito aos respectivos neutros canônicos por 0,71 e 0,38 kcal/mol, respectivamente. Valores de AEA e VEDE são mostrados nas tabelas 5.7 e 5.8.

**Tabela 5.7:** AEAs (eV) dos complexos  $U_{C5N1}(NG)$  em níveis UMP2 e PUMP2 com base 6-311++G\*\*/aug-cc-pVDZ-PP <sup>†</sup>

| Estrutura        | UMP2   |         | PUMP2  |         |
|------------------|--------|---------|--------|---------|
|                  | AEA    | AEA+ZPE | AEA    | AEA+ZPE |
| $U_{C5N1}^-(Ar)$ | -0,226 | -0,127  | -0,130 | -0,031  |
| $U_{C5N1}^-(Kr)$ | -0,206 | -0,113  | -0,110 | -0,017  |
|                  | -0,217 | -0,121  | -0,124 | -0,027  |
| $U_{C5N1}^-(Xe)$ | -0,184 | -0,086  | -0,087 | 0,011   |
|                  | -0,197 | -0,100  | -0,103 | -0,006  |

AEAs são definidas como a diferença entre as energias dos neutros canônicos e ânions VB tautoméricos.

**Tabela 5.8:** VEDEs (eV) dos complexos  $U_{C5N1}^-(NG)$  em níveis UMP2, PUMP2, OVGF e P3 com base 6-311++G\*\*/aug-cc-pVDZ-PP.

| Estrutura        | UMP2 | PUMP2 | OVGF | P3   |
|------------------|------|-------|------|------|
| $U_{C5N1}^-(Ar)$ | 1,11 | 1,21  | 1,33 | 1,54 |
| $U_{C5N1}^-(Kr)$ | 1,14 | 1,23  | 1,36 | 1,57 |
|                  | 1,12 | 1,21  | 1,35 | 1,55 |
| $U_{C5N1}^-(Xe)$ | 1,15 | 1,25  | 1,38 | 1,59 |
|                  | 1,14 | 1,24  | 1,38 | 1,59 |

O ânions Vb aG  $U_{C5N1}^-(Xe)$  apresenta um valor positivo de AEA de 0,011 eV em nível UMP2/6-311++G\*\* de teoria, e valores de VEDE de 1,25; 1,38 e 1,59 eV em níveis UMP2, OVGF e P3, respectivamente. Entretanto, o espectro fotoeletrônico da espécie  $U^-(Xe)$  mostra uma banda larga em torno de 0,2 eV, em concordância com os valores de VEDE calculados para o ânion VB aG canônico.

Além disso, um segundo tautômero muito raro da uracila foi estudado. Os complexos U(NG) do tautômero C5N3 foram investigados usando a mesma metodologia já descrita. As figuras 5.6, 5.8 e 5.7 mostram as representações gráficas dos orbitais moleculares monocupados dos ânions U(NG) VB aG. Nenhum ânion DB foi identificado para os tautômeros C5N3. As figuras também apresentam os valores de VEDE obtidos em nível UMP2/6-311\*\*G (aug-cc-pVDZ-PP no Kr e Xe) de teoria. Como tais valores excedem a faixa de energia dos espectros fotoeletrônicos dos três complexos e também pelo fato dos complexos aniônicos C5N3 não serem adiabaticamente estáveis, este estudo não foi seguido.

## 5.4 Conclusões

O presente estudo relata valores de AEA e VEDE para os ânions DB e VB dos complexos U(Ar), U(Xe) e U(Kr) obtidos em níveis UMP2, CCSD(T), OVGF e P3 de teoria. Um ânion VB adiabaticamente estável com respeito ao neutro foi encontrado para o complexo U(Xe). Os resultados obtidos para todos os complexos estão em excelente concordância com os valores experimentais, sendo que ânions DB adiabaticamente estáveis foram caracterizados e atribuídos ao pico abaixo de 0,1 eV (em torno de 0,05 eV). Além disso, um ânion adiabaticamente estável VB do tautômero C5N1 foi identificado para o complexo U(Xe), com valores de VEDE em torno de 1,5 eV, além da faixa de energia dos espectros. A coexistência dos ânions DB e VB do complexo U(Xe) é sugerida, enquanto que para os complexos U(Ar) e U(Kr), apenas a existência do ânion DB é predita.

## Referências

1. Eland, J. H. D. *Chem. Phys.* **2003**, *294*, 171.
2. McConkey, A.; Dawber, G.; Avaldi, L.; MacDonalds, M. A.; King, G. C.; Hall, R. I. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **1994**, *27*, 271.
3. Alagia, M.; Biondini, F.; Brunetti, B. G.; Candori, P.; Falcinelli, S.; Teixidor, M. M.; Pirani, F.; Richter, R.; Stranges, S.; Vecchiocattivi, F. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10508.
4. Fleig, T.; Edvardsson, D.; Banks, S. T.; Eland, J. H. *Chem. Phys.* **2008**, *343*, 270.
5. Hendricks, J. H.; Lyapustina, S. A.; de Clercq, H. L.; Bowen, K. H. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8.
6. Ghosh, P. K. *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*; John Wiley and Sons: New York, 1983.
7. 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.
8. Baer, T.; Dunbar, R. C. *J. Am. Mass Spectrom.* **2010**, *21*, 681.
9. Brites, V.; Eland, J. H.; Hochlaf, M. *Chem. Phys.* **2008**, *346*, 23.
10. Afrosimov, V. V.; Baranova, L. A.; Basalaev, A. A.; Panov, M. N.; Smirnov, O. V.; Tulub, A. V. *Techn. Phys.* **2010**, *55*, 357.
11. Eland, J. H.; Linusson, P.; Hedin, L.; Andersson, E.; Rubensson, J.-E.; Feifel, R. *Phys. Rev. A* **2008**, *78*, 063423.
12. Andersson, E.; Stenrup, M.; Eland, J. H. D.; Hedin, L.; Berglund, M.; Karlsson, L.; Larson, A.; Agren, H.; Rubensson, J.-E.; Feifel, R. *Phys. Rev. A* **2008**, *78*, 023409.
13. Eland, J. H.; Hochlaf, M.; Linusson, P.; Andersson, E.; Hedin, L.; Feifel, R. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 014311.
14. Eland, J. H.; Linusson, P.; Hedin, L.; Andersson, E.; Rubensson, J.-E.; Feifel, R. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *485*, 21.
15. Hochlaf, M.; Eland, J. H. D. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164314.

16. Eland, J. H. *Photoelectron Spectroscopy*; Butterworths and Co.: London, 1974.
17. Auger, P. *J. Phys. Radium* **1925**, 6, 205.
18. Appell, J.; Durup, J.; Feshenfeld, F. C.; Fournier, P. G. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1973**, 6, 197.
19. Richardson, P. I.; Eland, J. H. D.; Fournier, P. G.; Cooper, D. L. *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 3189.
20. Severs, J. C.; Harris, F. M.; Andrews, S. R.; Parry, D. E. *Chem. Phys.* **1993**, 175, 467.
21. Griffiths, W. J.; Correia, N.; Keane, M. P.; de Brito, A. N.; Svensson, S.; Karlsson, L. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1991**, 24, 4187.
22. Furuhashi, O.; Kinugawa, T.; Masuda, S.; Yamada, C.; Ohtani, S. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 337, 97.
23. Avaldi, L.; Dawber, G.; Hall, R. I.; King, G. C.; MacDonald, M. A.; McConkey, A. *J. Phys. IV* **1993**, 3, 145.
24. Cvejanovic, S.; Read, F. H. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1974**, 7, 1180.
25. Dawber, G.; McConkey, A. G.; Avaldi, L.; MacDonald, M. A.; King, G. C.; Hall, R. I. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1994**, 27, 2191.
26. Pilcher-Clayton, A.; Eland, J. H. D. *J. Spectr. Rel. Phen.* **2005**, 142, 313.
27. Schmidt, K. E.; Moskowitz, J. W. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 4172.
28. Stankiewicz, M.; Hatherly, P. A.; Frasinski, L. J.; Codling, K.; Holland, D. M. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1989**, 22, 21.
29. Hikosaka, Y.; Lablanquie, P.; Penent, F.; Kaneyasu, T.; Shigemasa, E.; Feifel, R.; Eland, J. H. D.; Ito, K. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 013002.
30. Koopmans, T. *Physica* **1933**, 1, 104.
31. Thomas, T. D. *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 1744.
32. Shaw, R. W. J.; Jen, J. S.; Thomas, T. D. *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* **1977**, 11, 91.
33. Camilloni, R.; Stefani, G.; Giardini-Guidoni, A. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 50, 213.

34. Agren, H.; Svensson, S.; Wahlgren, U. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *35*, 336.
35. Okland, M. T.; Jr, K. F.; Manne, R. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *40*, 185.
36. Houria, A. B.; Lakhdar, Z. B. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 054303.
37. Eland, J. H.; Feifel, R.; Hochlaf, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 234303.
38. Shirai, S.; Yamamoto, S.; Hyodo, S. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 7586.
39. Linusson, P.; Stenrup, M.; Larson, A.; Andersson, E.; Heijkenesskjöld, F.; Eland, J. H. D.; Karlsson, L. *Phys. Rev. A* **2009**, *80*, 032516.
40. Chong, D. P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *232*, 486.
41. Chong, D. P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *103*, 1842.
42. Slater, J. C. *Adv. Quantum Chem.* **1972**, *6*, 1.
43. Takahata, Y.; Chong, D. P. *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **2003**, *133*, 69.
44. Chong, D. P.; Segala, M.; Takahata, Y.; Baerends, E. J. *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108*, 1358.
45. Chong, D. P.; Bureau, C. *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **2000**, *106*, 1.
46. Chong, D. P. *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **2005**, *148*, 115.
47. Carniato, S.; Millié, P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3521.
48. Cavigliasso, G.; Chong, D. P. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9485.
49. Chong, D. P. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084112.
50. Musial, M.; Kucharski, S. A.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *118*, 1128.
51. Nooijen, M.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 1681.
52. Musial, M.; Bartlett, R. J. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *384*, 210.
53. Tarantelli, A.; Cederbaum, L. S. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 1656.
54. Tarantelli, A.; Cederbaum, L. S. *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 3407.
55. Tarantelli, F.; Tarantelli, A.; Sgamellotti, A.; Schirmer, J.; Cederbaum, L. S. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4683.
56. Tarantelli, F. *Chem. Phys.* **2006**, *329*, 11.

- 
57. Ohrendorf, E. M.-L.; Tarantelli, F.; Cederbaum, L. S. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 2984.
58. Minelli, D.; Tarantelli, F.; Sgamellotti, A.; Cederbaum, L. S. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6688.
59. Cederbaum, L. S.; Campos, P.; Tarantelli, F.; Sgamellotti, A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 6634.
60. Ida, T.; Ortiz, J. V. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 084105.
61. Hammond, B. L.; Jr., W. A. L. "Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry"; World Scientific: Singapore, 1994.
62. Manten, S.; Luchow, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5362.
63. Angelotti, W. F. D.; Streit, L.; da Fonseca, A. L.; Custodio, R. *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108*, 2459.
64. Streit, L.; Custodio, R. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *482*, 148.
65. Zimmerman, P. M.; Toulouse, J.; Zhang, Z.; Musgrave, C. B.; Umrigar, C. J. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 124103.
66. Schautz, F.; Filippi, C. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10931.
67. Fayton, F. A. J.; Gibson, A. A.; Harkless, J. A. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 43.
68. Matxain, J. M.; Rezabal, E.; Ugalde, X. L. J. M.; Gagliardi, L. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 139901.
69. Bouabça, T.; Ben-Amor, N.; Maynaud, D.; Caffarel, M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 114107.
70. Booth, G. H.; Alavi, A. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 174104.
71. Bittner, E. R.; Maddox, J. B.; Kouri, D. J. *J. Chem. Phys. A* **2009**, *113*, 15276.
72. Reboredo, F. A. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 125110.
73. Purwanto, W.; Zhang, S.; Krakauer, H. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 094107.
74. Kalos, M. H.; Whitlock, P. A. "Monte Carlo Methods - Volume I: Basics"; John Wiley and Sons: , 1986.

75. Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
76. Bahnsen, R.; Eckstein, H.; Schattke, W.; Fitzer, N.; Redmer, R. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 235415.
77. Bressanini, D.; Reynolds, P. J. *Adv. Chem. Phys.* **1998**, *105*, 37.
78. Eckstein, H.; Schattke, W. *Physica A* **1995**, *216*, 151.
79. Pratt, L. R. *Phys. Rev. A* **1989**, *40*, 6077.
80. East, A. L. L.; Rothstein, S. M.; Vrbik, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 4880.
81. Reynolds, P. J.; Tobochnik, J.; Gould, H. *Computers in Physics* **1990**, *4*, 662.
82. Anderson, J. B. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1499.
83. Kosztin, I.; Faber, B.; Schulten, K. *Am. J. Phys.* **1996**, *64*, 633.
84. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *"Modern Quantum Chemistry"*; Dover: New York, 1996.
85. Angelotti, W. F. D.; da Fonseca, A. L.; Torres, G. B.; Custodio, R. *Quím. Nova* **2007**, *31*, 433.
86. Hammond, B. L.; Soto, M. M.; Bernett, R. N.; Lester, W. A. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 4749.
87. Lee, M. A.; Schmidt, K. E. *Comput. Phys.* **1992**, *6*, 192.
88. Li, X.; Ceperley, D. M.; Martin, R. M. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 10929.
89. Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5833.
90. Reynolds, P. J.; Ceperley, D. M. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5593.
91. Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566.
92. Foulkes, W. M. C.; Mitas, L.; Needs, R. J.; Rajagopal, G. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 33.
93. Wigner, E. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 1002.
94. Jastrow, R. *Phys. Rev.* **1955**, *98*, 1479.
95. Boys, S. F.; Handy, N. C. *Proc. R. Soc. London Series A* **1969**, *310*, 63.

- 
96. Galek, P. T. A.; Handy, N. C.; Lester, W. A. J. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 3069.
97. Lin, X.; Zhang, H.; Rappe, A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2650.
98. Umrigar, C. J.; Filippi, C. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 150201.
99. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. "Gaussian 03 (Revisão D.02)", Gaussian, Inc.; Wallingford CT, 2004 <http://www.gaussian.com>.
100. Roetti, C.; Clementi, E. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 4725.
101. Siegbahn, H.; Asplund, L.; Kelfve, P. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *35*, 330.
102. Moddeman, W. E.; Carlson, T. A.; Krause, M. O.; Pullen, P. B. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2317.
103. Appell, J.; Horsley, J. A. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 3445.
104. Lide, D. R., Ed.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC: Boca Raton, 2007.
105. Eland, J. H. D.; Ho, S. S.; Worthington, H. L. *Chem. Phys.* **2003**, *290*, 27.
106. Ortiz, J. V. *Adv. Quantum Chem.* **1999**, *35*, 33.
107. Huis, T. J. V.; Wesolowski, S. S.; Yamaguchi, Y.; III, H. F. S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11856.

108. Benoit, C.; Horsley, J. A. *Mol. Phys.* **1975**, *30*, 557.
109. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. "Gaussian 98 (Revisão A.6)", Gaussian, Inc.; Pittsburgh PA, 1998 <http://www.gaussian.com>.
110. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. "Gaussian 09 (Revision B.01)", Gaussian, Inc.; Wallingford CT, 2010 <http://www.gaussian.com>.
111. Surján, P. R. *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry: An Elementary Introduction*; Springer-Verlag: Berlin, 1989.
112. Seabra, G. M. *Electron Propagator Theory Calculations of Photoionization Intensities - PhD Thesis*; Kansas State University: Manhattan, Kansas, 2005.

- 
113. Ortiz, J. V. Computational Chemistry: Reviews of Current Trends, Vol. 2. In ; Leszczynski, J., Ed.; World Scientific: Singapore, 1997.
114. Pickup, B. T.; Goscinski, O. *Mol. Phys.* **1973**, *26*, 1013.
115. Jorgensen, P.; Simons, J. *Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry*; Academic: New York, 1981.
116. Prasad, S. S.; Furman, D. R. *J. Geophys. Res.* **1975**, *80*, 1360.
117. Xu, D.; Francisco, J. S.; Huang, J.; Jackson, W. M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2758.
118. Alagia, M.; Brunetti, B. G.; Candori, P.; Falcinelli, S.; Teixidor, M. M.; Pirani, F.; Richter, R.; Stranges, S.; Vecchiocattivi, F. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6980.
119. “NIST Diatomic Spectral Database”, 2009  
[www.physics.nist.gov/PhysRefData/MolSpec/Diatomic/index.html](http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/MolSpec/Diatomic/index.html).
120. Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*; Van Nostrand Reinhold Co.: , 1979.
121. “Basis sets were obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 02/25/04, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the US Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multiprogram laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the US Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. Contact David Feller or Karen Schuchardt for further information.”, 2009.
122. Langhoff, S. R.; Davidson, E. R. *Int. J. Quantum Chem.* **1974**, *8*, 61.
123. Rawlings., D. C.; Davidson, E. R.; Gouterman, E. R. *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *26*, 251.
124. Werner, H. J.; with contributions from J. Almlöf, P. J. K.; Amos, R. D.; Berning, A.; Cooper, D.; Deegan, M.; Dobbyn, A.; Eckert, F.; Elbert, S.; Hampel, C.; Lindh, R.; Lloyd, A.; Meyer, W.; Nicklass, A.; Peterson, K.; Pitzer, R.; Stone, A.; Taylor, P.; Mura, M.; Pulay, P.; Schütz, M.; H.Stoll; Thorsteinsson., T. “MOLPRO version 2002.6”, 2002.

125. Banichevich, A.; Peyerimhoff, S. D.; van Hemert, M. C.; Fournier, P. G. *Chem. Phys.* **1988**, *121*, 351.
126. Senekovitsch, J.; O'Neill, S.; Knowles, P.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2125.
127. Pereira, D. H.; Ramos, A. F.; Morgon, N. H.; Custodio, R. *J. Chem. Phys* **2011**, *135*, 219901.
128. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 774.
129. Krishnan, R.; Frisch, M. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 424.
130. Pople, J. A.; Raghavachari, K.; Head-Gordon, N. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
131. Sanche, L. *Mass. Spectrom. Rev.* **2002**, *21*, 349.
132. Boudaiffa, B.; Cloutier, P.; Hunting, D.; Huels, A.; Sanche, L. *Science* **2000**, *287*, 1658.
133. Colson, A. O.; Sevilla, M. D. *Int. J. Radiat. Biol.* **1995**, *67*, 627.
134. Anbar, M.; St.John, G. A. *Science* **1975**, *190*, 781.
135. Hendricks, J. H.; Lyapustina, S. A.; de Clerqc, H. L.; Bowen, J. T. S. K. H. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7788.
136. Schiedt, J.; Weinkauff, R.; Neumark, D. M.; Schlag, E. W. *Chem. Phys.* **1998**, *239*, 511.
137. Oyler, N. A.; Adamowicz, L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11122.
138. Dolgounitcheva, O.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 7912.
139. Smets, J.; McCarthy, W. J.; Adamowicz, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14655.
140. Morgado, C. A.; Pichugin, K. Y.; Adamowicz, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2758.
141. Roca-Sánjuan, D.; Merchán, M.; Serrano-Andrés, L.; Rubio, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 095104.
142. Bachorz, R. A.; Kopper, W.; Gutowski, M. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 085101.

143. Motegi, H.; Takayanagi, T. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2009**, 907, 85.
144. Dedíková, P.; Neogrády, P.; Urban, M. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 2350.
145. Jalbout, A. F.; Pichugin, K. Y.; Adamowicz, L. *Theor. Chem. Acc.* **2004**, 111, 358.
146. Bachorz, R. A.; Rak, J.; Gutowski, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 2116.
147. Haranczyk, M.; Gutowski, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 699.
148. Mazurkiewicz, K.; Haranczyk, M.; Gutowski, M.; Rak, J.; Radisic, D.; Eustis, S. N.; Wang, D.; Bowen, K. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1216.
149. Bartlett, R. J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1981**, 32, 359.
150. Crawford, T. D.; Schaefer, H. F. An Introduction to Coupled Cluster Theory for Computational Chemists. In ; Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Eds.; Wiley-VHC Inc.: Hoboken, 2007.
151. Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1988**, 92, 3075.
152. Peterson, K. A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 11113.
153. Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, 14, 123.
154. Öhrn, Y.; Born, G. *Adv. Quantum Chem.* **1981**, 13, 1.
155. von Niessen, W.; Schirmer, J.; Cederbaum, L. S. *Comput. Phys. Rep.* **1984**, 1, 57.