

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

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

Lívia Streit *

Orientador: Prof. Dr. Rogério Custodio †

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

2009

*Bolsista CAPES lstreit@iqm.unicamp.br

†roger@iqm.unicamp.br

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

St36a	Streit, Livia. Aplicação do método Monte Carlo Quântico de Difusão no cálculo de energias de ionização de camadas interna e valência em moléculas simples / Livia Streit. -- Campinas, SP: [s.n], 2009. Orientador: Rogério Custodio. Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Monte Carlo Quântico de Difusão. 2. Energias de ionização. 3. Espectros auger. I. Custodio, Rogério. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	---

Título em inglês: Application of Diffusion Quantum Monte Carlo method to calculate inner and valence shells ionization energies in simple molecules

Palavras-chaves em inglês: Diffusion Quantum Monte Carlo, Ionization energies, Auger spectra

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Rogério Custodio (orientador), Yoshiyuki Hase (IQ-UNICAMP), Fernando Rei Ornellas (IQ-USP-SP)

Data de defesa: 17/07/2009

*“... Sopram ventos desgarrados,
carregados de saudade
viram copos, viram mundos
mas o que foi, nunca mais será ...”*
Mário Barbará

*Aos meus pais, Ari e Kika.
Ao Thiago.*

Agradecimentos

- Agradeço sinceramente ao professor Rogério Custodio, por todos os ensinamentos, sempre acompanhados de muita dedicação e paciência.
- Agradeço também aos colegas de grupo e de corredor, pela amizade e acolhida;
- aos membros da comissão avaliadora, professores Yoshiyuki Hase e Fernando Ornellas;
- ao corpo docente do IQ, em especial ao professor Pedro Vazquez;
- aos mestres e amigos queridos Hubert Stassen, Leandro Greff, Paulo Gonçalves, Dennis Russowski e Paolo Livotto;
- aos funcionários do IQ, em especial aos funcionários da CPG;
- à comunidade mundial de software livre;
- à CAPES, CNPq e FAPESP;
- aos meus queridos amigos, que mesmo distantes sempre estiveram presentes: Cris, Luzita, Nani e Edu;
- à minha família.

Curriculum Vitae

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

Formação Acadêmica

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

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

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)

Artigo Publicado

- Koopmans' approximation applied in atoms and diatomic molecules using the diffusion quantum Monte Carlo method. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley InterScience. Int. J. Quantum Chem. 108 (2008) 2466. DOI: 10.1002/qua.21632

Artigo Submetido

- The Auger spectra and the calculation of double ionization potentials for H_2O and NH_3 using the diffusion quantum Monte Carlo method. *Chemical Physics Letters*,

Resumos de trabalhos apresentados em Congressos

- 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fortaleza-CE, 02 de junho de 2009.
 - Experimentos em Química Computacional na Educação em Química. Autores: Thiago C. F. Gomes e Livia Streit.
 - Espectro Auger e potenciais de dupla ionização das moléculas de H_2O e NH_3 : um estudo por Monte Carlo Quântico de Difusão. Autores: Livia Streit e Rogério Custodio.
- VI Workshop em Física Molecular e Espectroscopia. São José dos Campos-SP, 07 de novembro de 2008.
 - Estudo do espectro Auger da molécula de HF por Monte Carlo Quântico de Difusão. Autores: Livia Streit e Rogério Custodio
- 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia-SP, 29 de maio de 2008.
 - Aproximação de Koopmans aplicada a átomos e moléculas diatômicas usando Monte Carlo Quântico de Difusão. Autores: Livia Streit, Wagner F. D. Angelotti e Rogério Custodio.
- XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica (XIV SBQT). Poços de Caldas-MG, 19 de novembro de 2007.
 - Estudo teórico *ab initio* da transferência protônica intramolecular no estado excitado do 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol. Autores: Leandro G. da Silveira, Livia Streit e Paolo R. Livotto.
- 14^a Jornada Nacional de Iniciação Científica. Belém-PA, 08 de julho de 2007.
 - Estudo teórico *ab initio* da transferência protônica intramolecular no estado excitado do 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol. Autores: Livia Streit, Leandro G. da Silveira e Paolo R. Livotto.

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

Os métodos Monte Carlo Quântico (MCQ) são métodos estocásticos de resolução da equação de Schrödinger que vêm se mostrando como uma alternativa recente e promissora para o cálculo de propriedades eletrônicas. Dentre esses métodos, o Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD) é um dos mais utilizados e baseia-se na solução da equação de Schrödinger dependente do tempo através de um processo de difusão. Neste trabalho investigamos a aplicabilidade do método Monte Carlo Quântico de Difusão no cálculo de energias de ionização de valência e camada interna para moléculas simples, com o intuito de desenvolver uma metodologia simples e segura para a obtenção de valores precisos. Para tanto, foram estudadas as energias de ionização simples e duplas, além das energias de transição Auger das moléculas CH_4 , NH_3 , H_2O e HF . Ainda, foram estudadas as energias de ionização simples das moléculas OH , NH , CH , BH , BeH e LiH . As energias de ionização foram calculadas por diferença de energia entre os sistemas neutro e ionizado. Estudos preliminares envolvendo as energias de ionização sucessivas dos átomos do He ao Ne também foram realizados, bem como estudos complementares das energias de ionização simples de moléculas mais complexas, CO , NO e H_2CO . As principais avaliações do método para o cálculo de energias de ionização dizem respeito à função de onda, especialmente à inclusão de funções de correlação eletrônica explícita, e à escolha de funções de base simples. Os resultados obtidos podem ser considerados excelentes, visto que apresentam desvios em relação aos dados experimentais aceitáveis, menores que a incerteza experimental. Desvios absolutos médios de 0,05 a 0,5 eV foram obtidos para as ionizações sucessivas dos átomos, de 0,04 a 1,5 eV para as ionizações simples, e de 1,1 a 2,3 eV para duplas e de transição Auger. Na maioria dos casos os desvios são menores ou da mesma ordem que os apresentados por métodos de cálculo de estrutura eletrônica de alto nível. Os resultados obtidos neste trabalho são confiáveis e podem ser usados como uma ferramenta auxiliar e determinante na interpretação de espectros fotoeletrônicos, o que evidencia a eficiência do método Monte Carlo Quântico de Difusão no cálculo de energias de ionização para as moléculas estudadas. Assim, pode-se vislumbrar o uso do MCQD em sistemas mais complexos e a obtenção de excelentes resultados.

Abstract

The Quantum Monte Carlo Methods (QMC) are stochastic methods that solve the Schrödinger equation and emerge as a recent and promising alternative for the calculation of electronic properties. The most common QMC method is the Diffusion Quantum Monte Carlo (DQMC) and is based on the solution of the time dependent Schrödinger equation by a diffusion process. In this work we investigate the applicability of DQMC to calculate inner and valence shells ionization energies in simple molecules seeking a simple and safe procedure where accurate results are obtained. For this purpose, we studied single and double ionization energies and also Auger transition energies for CH_4 , NH_3 , H_2O and HF molecules. The single ionization energies for OH , NH , CH , BH , BeH and LiH molecules were also investigated. The ionization energies were calculated as the difference between the ionized species and the neutral one. Studies about successive ionization from He to Ne and about single ionization for more complex molecules CO , NO and H_2CO were also carried out. The main goal is to investigate the application of DQMC method using simple guide wave functions and modest electronic correlation factor. The obtained results are in good agreement with the experimental spectra. The average absolute error with respect to the experimental data are admissible, lower than experimental uncertainty. Average absolute errors from 0.04 to 0.5 eV were obtained for successive ionization energies for atoms, 0.05 to 1.5 eV for single ionizations, and from 1.1 to 2.3 eV for double and Auger ionizations energies. In most of the cases, the deviations are lower than or have the same order of magnitude of the deviations presented by other compared methods. The obtained results are reliable and may be used as an auxiliary and reliable tool in photoelectron spectra elucidation. Therefore, even using simple guide wave functions and modest explicit electronic correlation function, the DQMC method revealed significant efficiency in the calculation of single, double and Auger ionization energies for simple molecules. The present applications suggest that DQMC may be an excellent alternative for the calculation of ionization energies for more complex systems.

Conteúdo

Lista de Tabelas	xii
Lista de Figuras	xv
1 Introdução	1
1.1 Técnicas Experimentais	2
1.2 Cálculos Teóricos	9
2 Objetivos	13
3 Aspectos Teóricos	14
3.1 O Método Monte Carlo	15
3.1.1 O Algoritmo de Metropolis	17
3.2 O Monte Carlo Quântico	18
3.2.1 Monte Carlo Quântico Variacional	18
3.2.2 Monte Carlo Quântico de Difusão	19
3.3 A Função de Onda	21
4 Metodologia	24
4.1 Função de Onda	24
4.2 Cálculos MCQD	25
5 Resultados e Discussão	27
5.1 Energias de Ionização Sucessivas de Átomos	28
5.2 Energia de Ionização 1σ da molécula de HF	30
5.2.1 Abordagem da Correlação Eletrônica Explícita	33
5.3 Energias de Ionização Simples dos Monoidretos de Elementos do Segundo Período	38
5.3.1 Energias de Ionização Simples do HF	38
5.3.2 Energias de Ionização Simples das Moléculas OH , NH , CH , BH , BeH e LiH	40

5.4	Energias de Ionização Simples das Moléculas HF , H_2O , NH_3 e CH_4 . . .	42
5.5	Energias de Transição Auger e de Dupla Ionização	46
5.5.1	Energias de Transição Auger	46
5.5.2	Potenciais de Dupla Ionização	52
5.6	Energias de Ionização de Carço das Moléculas CO , NO e H_2CO . . .	59
6	Conclusões	61
	Referências	63

Lista de Tabelas

5.1	Energias de ionização sucessivas em eV para átomos calculados com MCQD, DFT(PBE,B3LYP)/cc-pVDZ e HF/cc-pVDZ e dados experimentais.	29
5.2	Energias eletrônicas da molécula neutra e cátion (u.a.), energias de ionização 1σ calculadas com MCQV e desvios em relação ao experimental (eV)* para o <i>HF</i>	31
5.3	Energias eletrônicas da molécula neutra e cátion (u.a.), energias de ionização 1σ calculadas por MCQD e desvios em relação ao experimental (eV)* para o <i>HF</i>	32
5.4	Energias eletrônicas para a molécula neutra e cátion (u.a.), energia de ionização 1σ calculadas com MCQD e desvios em relação ao experimental (eV)* para o <i>HF</i>	33
5.5	Energias eletrônicas da molécula neutra e cátion (u.a.), energias de ionização 1σ calculadas com MCQV e desvios em relação ao experimental (eV)* para o <i>HF</i>	34
5.6	Energias eletrônicas da molécula neutra e cátion (u.a.), energias de ionização 1σ calculadas com MCQD e desvios em relação ao experimental (eV)* para o <i>HF</i>	34
5.7	Energias eletrônicas da molécula neutra e cátion (u.a.), energias de ionização 1σ calculadas com MCQD e desvios em relação ao experimental (eV)* para o <i>HF</i>	36
5.8	Energias eletrônicas do <i>HF</i> e cátions (u.a.), energias de ionização calculadas com MCQD (<i>HF/DZP</i>), dados experimentais e desvios em relação ao experimental (eV).	39
5.9	Energias eletrônicas do <i>HF</i> e cátions (u.a.), energias de ionização calculadas com MCQD (<i>DFT/DZ</i>), dados experimentais e desvios em relação ao experimental (eV).	39

5.10	Energias de ionização simples das moléculas OH , NH , CH , BH , BeH e LiH obtidas com MCQD (DZP,LHF1,LHF2), OVGF e dados experimentais, em eV. Desvios em relação ao experimental em eV entre parênteses.	41
5.11	Energias de ionização simples de HF obtidas com MCQD, CCSD-GF, OVGF e dados experimentais, em eV. Desvios em relação ao experimental em eV entre parênteses.	42
5.12	Energias de ionização simples da H_2O obtidas com MCQD, CCSD-GF, OVGF e dados experimentais, em eV. Desvios em relação ao experimental em eV entre parênteses.	43
5.13	Energias de ionização simples do NH_3 obtidas com MCQD, OVGF e dados experimentais, em eV. Desvios em relação ao experimental em eV entre parênteses.	44
5.14	Energias de ionização simples do CH_4 obtidas com MCQD, OVGF e dados experimentais, em eV. Desvios em relação ao experimental em eV entre parênteses.	45
5.15	Energias de transição Auger para HF calculadas com MCQD/DZP, MCQD/LHF, ROHF/LHF e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV.	47
5.16	Energias de transição Auger para H_2O obtidas com MCQD, ROHF, CI e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.	48
5.17	Energias de transição Auger para NH_3 obtidas com MCQD, ROHF e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV.	50
5.18	Energias de transição Auger para CH_4 obtidas com MCQD, ROHF e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV.	51
5.19	Potenciais de duplas ionização (PDI) para HF obtidos com MCQD, RHF e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses.	52
5.20	Potenciais de duplas ionização (PDI) para CH_4 obtidos com MCQD, ROHF e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses.	53
5.21	Potenciais de duplas ionização (PDI) para H_2O obtidos com MCQD, SD2, Δ CISD, Δ CCSD(T), EOM-CCSD, ADC(2) e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV.	54

5.22	Potenciais de dupla ionização (PDI) para NH_3 obtidos com MCQD, SD2, Δ CISD, Δ CCSD(T), EOM-CCSD, ADC(2) e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV.	56
5.23	Desvios ao experimental e entre os métodos MCQD, SD2, Δ CISD, Δ CCSD(T), EOM-CCSD, ADC(2) em eV. Número de casos considerados em parênteses.	58
5.24	Energias de ionização das moléculas de CO , NO e H_2CO obtidas por MCQD, DFT e dados experimentais, em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV.	60

Lista de Figuras

1.1	Processo básico de fotoionização. ¹	3
1.2	Faixas de energia de algumas fontes de radiação. ¹	4
1.3	Espectro UPS da H_2O . ⁵	4
1.4	Espectro XPS de amostra de ar, obtido por irradiação de $MgK\alpha$. ² . . .	5
1.5	Espectro XPS do etilpropionato, obtido por irradiação de $MgK\alpha$. ² . .	6
1.6	Ilustração dos processos Auger e de fluorescência de raios-X. ¹	7
1.7	Espectro Auger da NH_3 excitada por elétrons de 2400 eV. ⁷	8
5.1	Convergência das simulações MCQD para o cátion de caroço da molécula de HF , com base HF/SZP e função de correlação eletrônica de Jastrow de dois parâmetros.	35
5.2	Convergência das simulações MCQD para o cátion de caroço da molécula de HF , com base HF/DZP e função de correlação eletrônica de Jastrow de dois parâmetros.	36
5.3	Convergência das simulações MCQD para o cátion de caroço da molécula de HF , com base HF/SZP-5d e função de correlação eletrônica de Jastrow de dois parâmetros.	37
5.4	Convergência das simulações MCQD para o cátion de caroço da molécula de HF , com base HF/DZP-5d e função de correlação eletrônica de Jastrow de dois parâmetros.	37

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 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.¹

Técnicas que permitissem o estudo dos níveis eletrônicos em átomos e moléculas só se tornaram praticáveis no início da década de 60 do século 20, quando a espectroscopia de fotoelétrons, cuja fonte de radiação ionizante era raios-X, foi desenvolvida por Siegbahn² e aplicada inicialmente em amostras sólidas. A aplicação da técnica para o estudo de moléculas e átomos consolidou-se pelo uso de radiação na região do ultravioleta, desenvolvido independentemente por dois grupos, por Turner³, em Londres, e por Vilesov⁴, em Leningrado, atual São Petersburgo.

Assim, a espectroscopia de fotoelétrons surge como uma ferramenta de análise química muito importante. 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.^{1,2}

Com o advento da espectroscopia de fotoelétrons no estudo de sistemas moleculares, um problema relativo à interpretação dos espectros surge. Enquanto o uso da técnica se concentrava no estudo de sistemas atômicos, a interpretação e atribuição das bandas experimentais não trazia grandes dificuldades. 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.

Os primeiros espectros fotoeletrônicos moleculares publicados já lançavam mão de um poderoso auxiliar na difícil tarefa de interpretação: os cálculos quânticos. No entanto, o método de cálculo de estrutura eletrônica empregado deve ser capaz de retornar valores precisos para as energias de ionização e transição Auger, valores esses, que possam ser utilizados como auxiliares, e até determinantes, na interpretação dos espectros eletrônicos.

1.1 Técnicas Experimentais

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 eq. 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 eq. 1.1.

Primordialmente, as técnicas de espectroscopia de fotoelétrons podem ser classificadas de acordo com a fonte de energia ionizante utilizada. A figura 1.2 mostra as faixas de energia de algumas fontes de radiação comumente usadas em PES com relação às ionizações dos orbitais de camada interna e de valência da molécula de nitrogênio. Quando a fonte corresponde a energias na região do espectro eletromagnético do ultra-violeta, a técnica recebe o nome de UPS, do inglês *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*. Particularmente, nesta técnica são afetados os elétrons de valência (quando se trata de um sistema molecular ou atômico) ou os elétrons de superfície (para sistemas sólidos). Como já comentado, essa técnica fornece informações a respeito das ligações químicas e de superfícies, além de fornecer uma análise elementar qualitativa da amostra.

A UPS também é conhecida como PESOS, do inglês *Photoelectron Spectroscopy for*

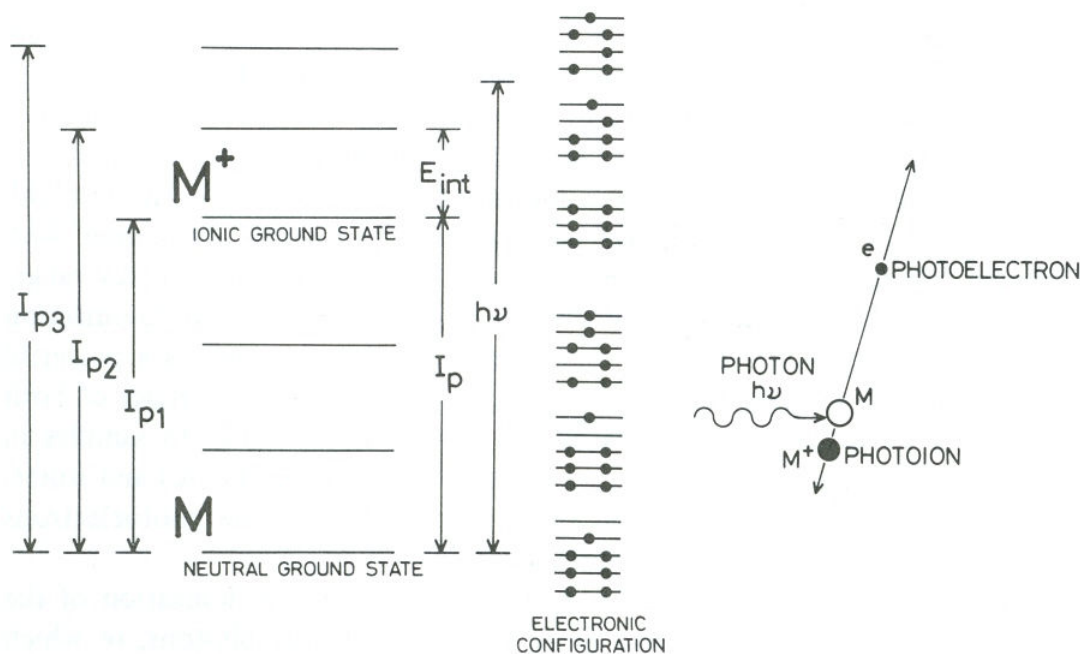


Figura 1.1: Processo básico de fotoionização.¹

Outer Shells. Normalmente, a fonte de radiação ionizante consiste em uma lâmpada de descarga em *He*, sendo utilizadas as linhas características do *HeI* (21,22 eV) e *HeII* (40,8 eV).^{1,5} Um exemplo de espectro eletrônico de camadas de valência típico é apresentado na figura 1.3 para o caso da molécula de água, excitada por *HeI*, em que pode-se observar as estruturas vibracionais das bandas.

Quando a fonte de radiação tem energias na região dos raios-X, a técnica recebe o nome particular de XPS, do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ou ainda, PESIS, do inglês *Photoelectron Spectroscopy for Inner Shells*. Por sua grande importância na Química, a técnica também recebe o nome de ESCA, do inglês *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*.

A XPS fornece informações sobre os elétrons de camadas internas com menor precisão que a UPS sobre os elétrons de valência, pois as fontes de raios-X apresentam a resolução máxima de 0,1 eV. Usualmente as fontes de raios-X utilizadas na ionização são as linhas K_{α} do *Mg* e *Al*, cujas energias são, aproximadamente, 1254 eV e 1487 eV, respectivamente.^{1,2}

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. Exemplos das apli-

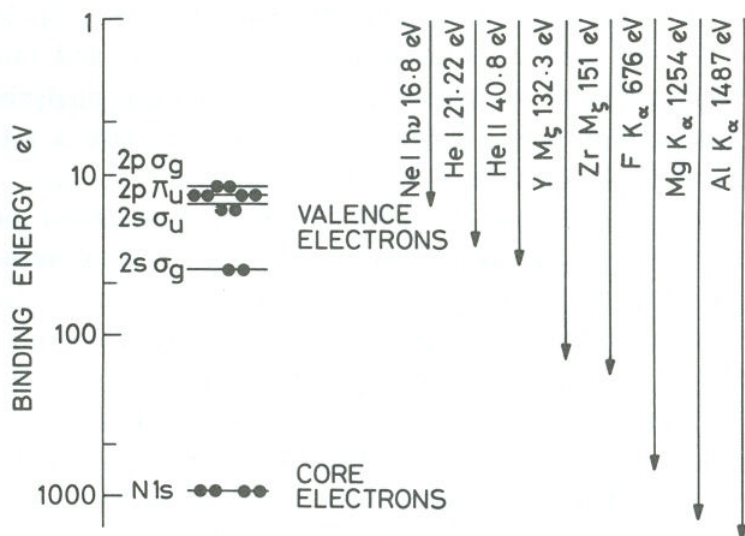


Figura 1.2: Faixas de energia de algumas fontes de radiação.¹

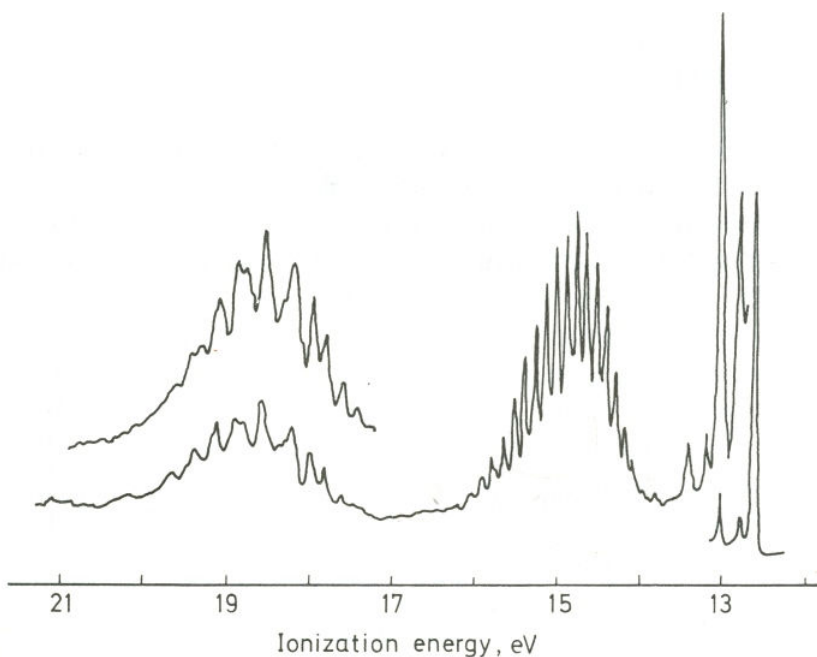


Figura 1.3: Espectro UPS da H_2O .⁵

cações em análises qualitativa e quantitativa do XPS são mostrados nas figuras 1.4 e 1.5, a seguir.

Na figura 1.4, observa-se o espectro de XPS de uma amostra de ar obtido por irradiação com (MgK_α), a uma pressão do gás de 0,1 Torr (13,33 Pa). No espectro podem ser identificados os componentes da amostra, O_2 , N_2 e Ar através das energias

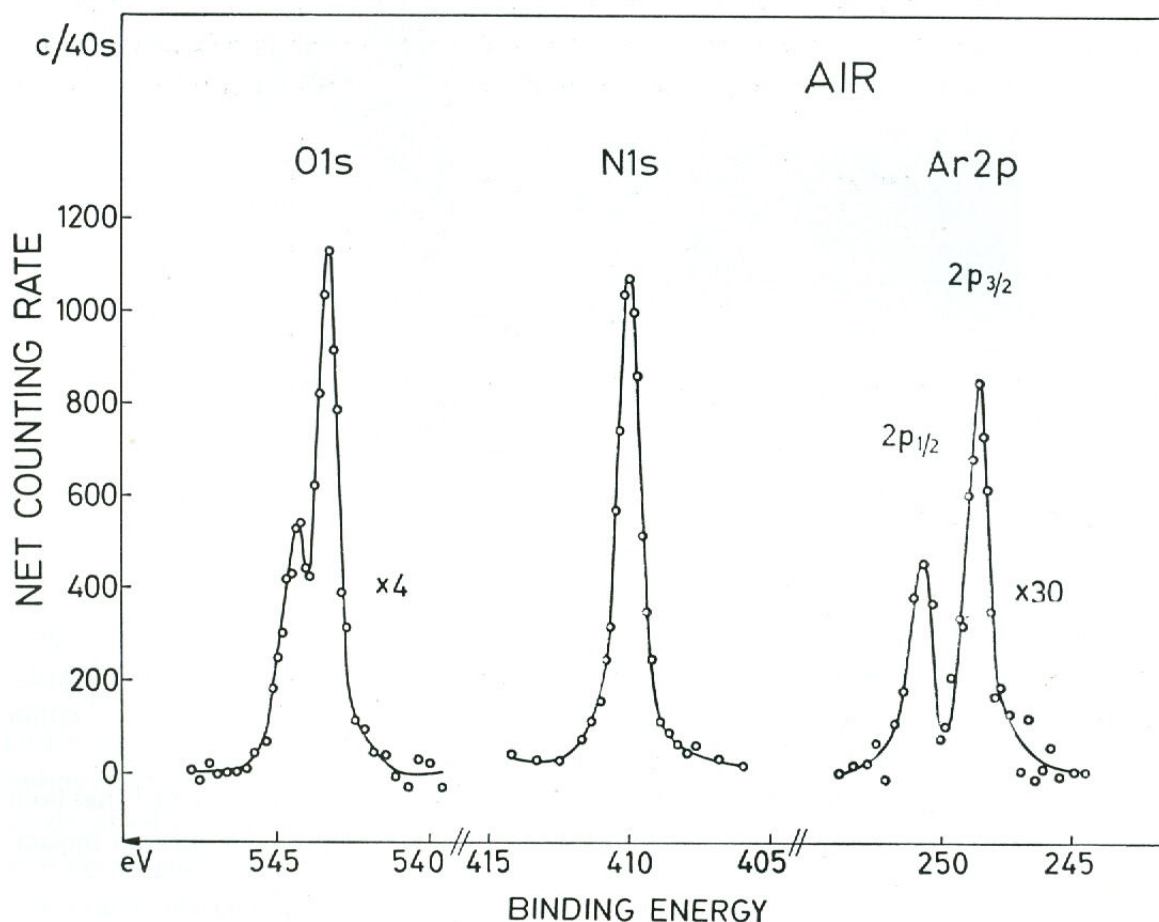


Figura 1.4: Espectro XPS de amostra de ar, obtido por irradiação de $MgK\alpha$.²

de ionização dos seus elétrons de caroço. Ainda, a partir das intensidades relativas pode-se determinar as quantidades relativas dos componentes da amostra.²

Através de um espectro ESCA também é possível distinguir os diferentes átomos de um mesmo elemento constituinte da amostra. No espectro apresentado na figura 1.5, obtido por irradiação de uma amostra gasosa de etil propionato a uma pressão de 0,1 Torr, pode-se observar dois picos com a mesma intensidade relativa à ionização 1s dos dois tipos de átomos de oxigênio, e também três picos com intensidades relativas 3:1:1 referentes à ionização 1s dos diferentes átomos de carbono.²

A ionização da amostra pelos raios-X não garante que somente o processo descrito pela eq. 1.1 ocorra isoladamente. Em geral, 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. Uma representação gráfica desses dois processos é ilustrada na figura 1.6.

Na fluorescência de raios-X, a vacância gerada pela ionização do elétron de caroço é

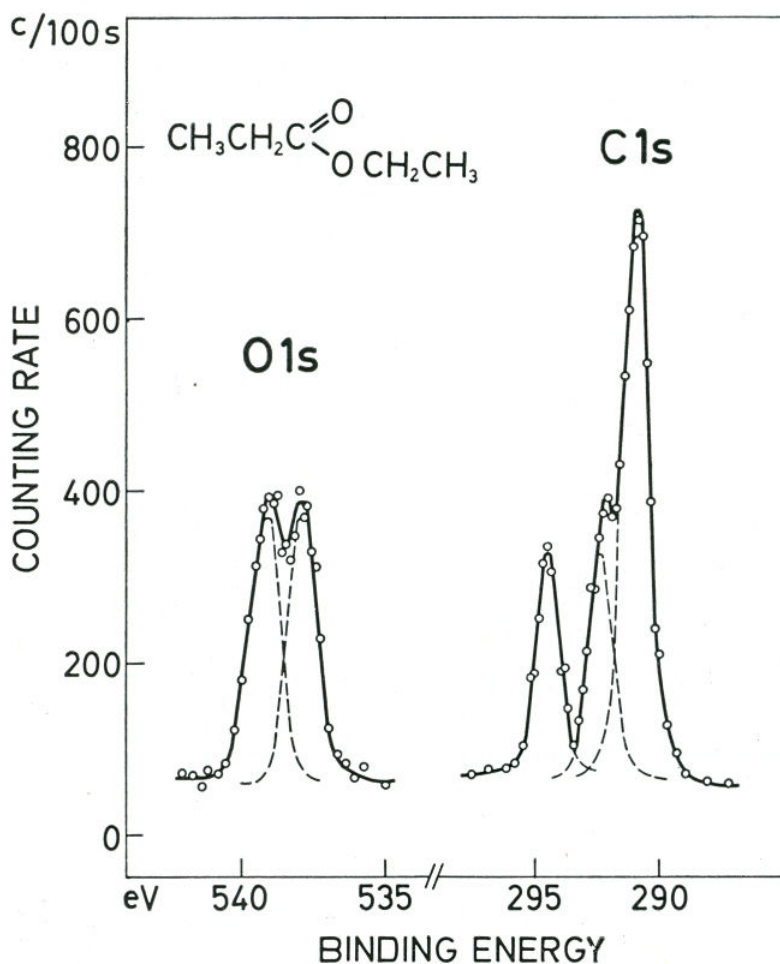


Figura 1.5: Espectro XPS do etilpropionato, obtido por irradiação de $\text{MgK}\alpha$.²

preenchida com o decaimento de um elétron de valência ou valência interna, emitindo uma radiação cuja energia equivale à diferença energética entre os estados eletrônicos envolvidos. Já no processo Auger, a energia liberada pelo decaimento de um elétron de valência ou valência interna para a vacância deixada pelo elétron de caroço favorece a emissão de outro elétron de níveis mais energéticos. Assim, no processo Auger um segundo elétron emitido é detectado. Como a energia da transição medida não depende da energia empregada na ionização do elétron de caroço, a ionização que desencadeia o processo pode ser causada por outro tipo de radiação, como por bombardeamento de elétrons.

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 1925.⁶

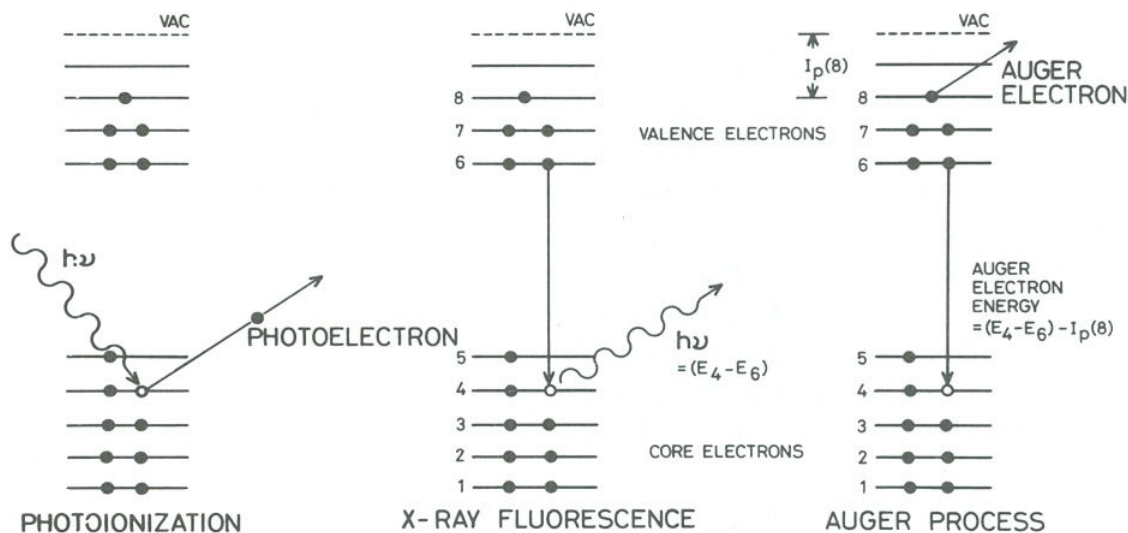


Figura 1.6: Ilustração dos processos Auger e de fluorescência de raios-X.¹

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.

O espectro Auger da molécula de amônia em fase gasosa, excitada por bombardeamento de elétrons, é mostrado na figura 1.7. A resolução em energia das bandas é de 0,9 eV, o que exemplifica o grau de dificuldade de sua interpretação.

Uma técnica contemporânea a AES permite a investigação das energias de dupla ionização de sistemas moleculares diretamente, sem a medida da energia cinética do elétron Auger. Essa técnica é denominada de Dupla Transferência de Carga, DCT, do inglês *Double Charge Transfer*. A DCT foi desenvolvida por Fournier e Appell em 1973⁸, 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 segundo a eq. 1.2:



A perda de energia translacional (ΔT_1) pelo projétil é medida, e assim, com o conhecimento do potencial de ionização (PI_1) e afinidade eletrônica (AE) do projétil,

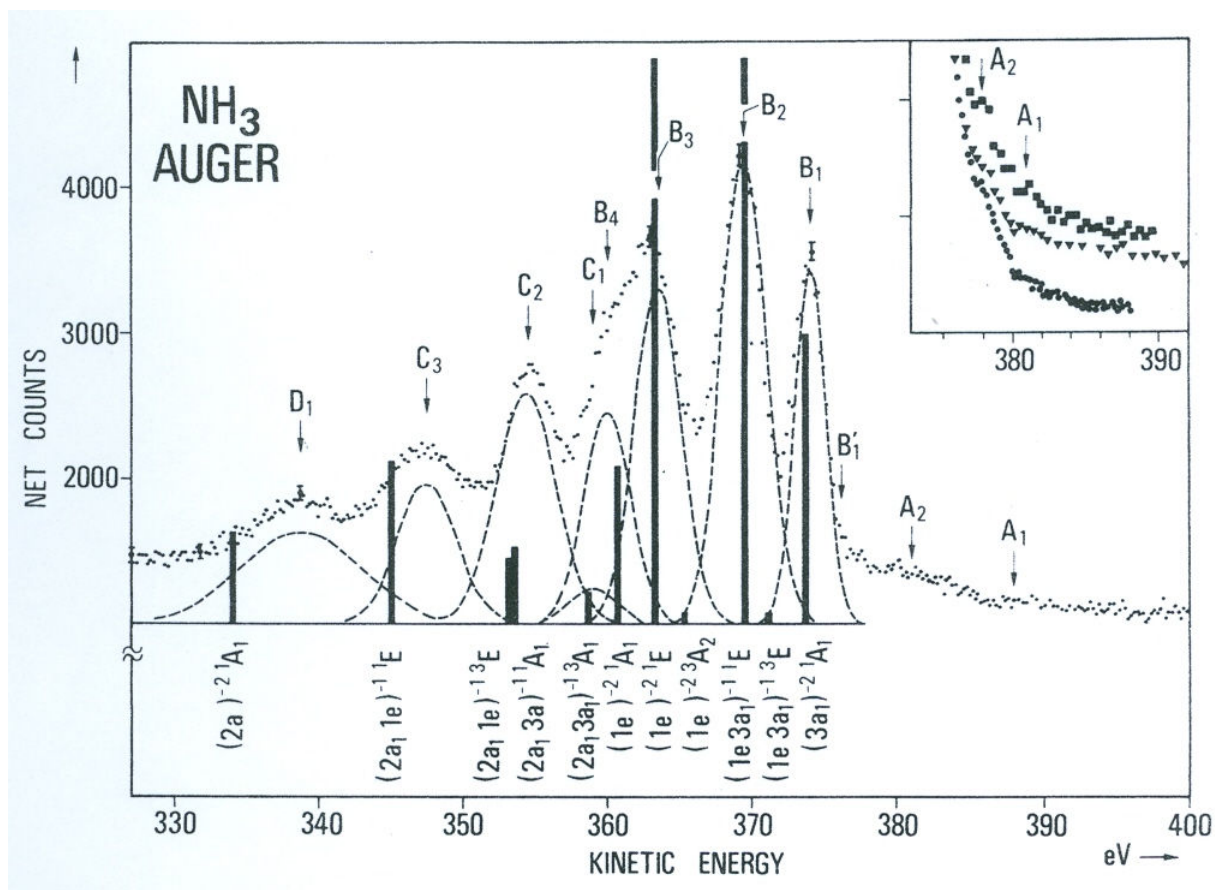


Figura 1.7: Espectro Auger da NH_3 excitada por elétrons de 2400 eV.⁷

pode-se determinar o potencial de ionização da amostra alvo PI_2 , segundo a eq. 1.3:

$$\Delta T_1 = PI_2 - PI_1 - EA \quad (1.3)$$

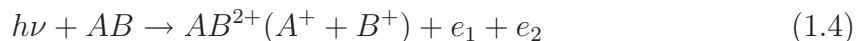
Os projetis usualmente incididos na amostra são H^+ , OH^+ e F^+ . A imprecisão da técnica de DCT é da ordem de 0,5 eV, correspondendo a 1% das energias de ionização medidas, que são da ordem de dezenas de eV.⁹⁻¹²

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.^{11,13} Dentre as técnicas 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.

Deve-se dispensar bastante atenção ao fato de ocorrerem processos de dissociação do dication gerado, no caso de sistemas moleculares. A eq. 1.4 ilustra o processo de dupla ionização.



As técnicas conhecidas como *TPEsCO* - do inglês *Threshold Photoelectron Spectroscopy Coincidence*¹³⁻¹⁵, *PEPECO* - do inglês *Photoelectron Photoelectron Coincidence*^{16,17}, *PIPICO* - do inglês *Photoion Photoion Coincidence*¹⁸ e *PEPIPICO* - do inglês *Photoelectron Photoion Photoion Coincidence*¹⁹ 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.

As técnicas que envolvem a análise dos íons gerados no processo de dupla ionização, seja o dication M^{2+} da amostra ou íons formados por dissociação, como *PIPICO*, normalmente são aliadas ao uso de um espectrômetro de massas por tempo de voo. Assim, além de aumentar a precisão intrínseca ao método em relação às espectroscopias de raios-X e UV, essas técnicas de coincidência têm a vantagem de apresentar os espectros como mapas, facilitando e conferindo uma maior confiabilidade à sua interpretação.

1.2 Cálculos Teóricos

A maneira mais simples de obter energias de ionização teoricamente é utilizando o teorema de Koopmans.²⁰ O teorema de Koopmans associa a energia de ionização ao negativo da energia orbital Hartree-Fock e permite a determinação aproximada de energias de ionização de átomos ou moléculas, de maneira simples e imediata. As estimativas são quantitativamente 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^{2,7,21-24} baseados na diferença das energias eletrônicas entre os sistemas neutro e ionizado (no caso de ionizações simples) ou entre os esta-

dos 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.

Cálculos desse tipo eram bastante custosos para a época, mesmo sendo aplicados para sistemas moleculares simples, e devido à mínima abordagem da correlação eletrônica não alcançavam resultados satisfatórios, servindo apenas como guia na interpretação das energias de ionização. No entanto, esse tipo de procedimento e método também era usado, na mesma época, em estudos que tratavam exclusivamente da determinação teórica-computacional das energias de ionização e transição Auger de moléculas simples, como o HF e CH_4 .^{25,26}, o que evidencia a busca por resultados teóricos satisfatórios que auxiliassem os experimentalistas na sua difícil tarefa de interpretação dos espectros.

Com o desenvolvimento de novos e melhores métodos de cálculo quântico, 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. Métodos *ab initio* altamente correlacionados como MRCI (*Multireference Configuration Interaction*)^{16,27}, CCSD(T) (*Coupled Cluster singles and doubles*)^{16,27,28} e MRPT (*Multireference Perturbation Theory*)²⁹ passaram a ser empregados no cálculo de energias de ionização simples e duplas.

Nesses casos, funções de base correlacionadas são empregadas, como bases de Dunning, estando os resultados obtidos em ótima concordância com os experimentais. No entanto, o grande sucesso desse tipo de método é em parte ofuscado pela sua grande dependência com as funções de base utilizadas e *CAS* - *Complete Active Space* escolhidos, e ainda com o tamanho do sistema a ser estudado. Isso se reflete em alto custo computacional e até, em sua impraticabilidade para sistemas muito grandes.^{30,31}

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^{32,33} a partir da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), baseado no modelo de estado de transição de Slater³⁴. O método apresenta resultados excelentes, que diferem dos valores experimentais por menos de 0,2 eV.³⁵⁻⁴⁰

Além das energias de ionização de caroço, o método de Chong foi utilizado para determinar o espectro Auger das moléculas de CO e H_2O em 2002, apresentando resultados em boa concordância com o espectro experimental.⁴¹ Entretanto, o método é fortemente dependente da escolha do funcional e do tamanho do conjunto de bases, sendo que requer um conjunto de bases relativamente sofisticado, o que a exemplo dos

outros métodos já descritos aqui, limita seu uso ao tamanho do sistema.

As energias de ionização também podem ser obtidas diretamente a partir do formalismo de equação de movimento (do inglês *equation of motion* - EOM), inserido no método *Coupled Cluster* (CC).^{42,43} Esse método, chamado de IP-EOM-CC (do inglês *Photoionization equation-of-motion Coupled-Cluster*) ou CCGF (do inglês *Coupled-Cluster Green's function*) não requer a escolha de um espaço ativo apropriado para cada estado de referência.

Energias de ionização de caroço das moléculas HF , N_2 e H_2O foram obtidas por Nooijen e Snijders⁴³ com um desvio em relação ao experimental entre 1 e 1,5 eV. Musial e Bartlett⁴⁴ obtiveram desvios em relação aos dados experimentais de 0,4 eV; 0,3 eV e 0,2 eV; para as energias de ionização simples das moléculas de H_2CO , C_2H_4 e C_2H_2 , respectivamente. 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 . 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 $N^{6,5}$.

Ainda tratando-se de energias de ionização simples, um método utilizado extensivamente é o OVGF (do inglês *Outer Valence Green's Function*)⁴⁵, principalmente devido a sua acessibilidade através do programa de cálculo *Gaussian*.⁴⁶ O método é baseado em teoria de propagadores de elétrons e fornece energias de ionização com valores que não ultrapassem 20 eV, ou seja, energias de ionização de elétrons de valência e valência interna (como sugere o próprio nome OVGF).

Energias de ionização de valência de uma série de moléculas simples foram obtidas por Ortiz⁴⁷ com desvios em relação aos dados experimentais de 0,25 eV. Devido a alta precisão alcançada, o método é fortemente indicado para o cálculo de energias de ionização de valência. No entanto, os cálculos são do tipo *single-point*, ou seja, a energia eletrônica do sistema em seu estado fundamental deve ser previamente calculada, e ainda, existe a dependência com o conjunto de bases escolhido.

Um 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.⁴⁸⁻⁵⁴ 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.

Outro método descrito por Ortiz, juntamente com Ida⁵⁵ 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, cujos valores não ultrapassam 60 eV, ou seja, as energias de transição Auger não podem ser determinadas. Uma descrição detalhada do método é encontrada na referência 55 e nas contidas nela.

Esta breve revisão nos permite entender a dificuldade de interpretação dos espectros eletrônicos e a necessidade de se utilizar ferramentas teórico-computacionais para amenizar tal dificuldade. No entanto, a maioria dos métodos de cálculo quântico também apresentam seus reveses, sendo a escolha do método um fator determinante na obtenção de resultados precisos. Isso nos faz refletir sobre uma nova possibilidade de abordagem teórica das energias de ionização. Nesse sentido, os métodos Monte Carlo Quântico surgem como uma alternativa recente e promissora para o cálculo de propriedades eletrônicas.

Os métodos de Monte Carlo Quântico⁵⁶ 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.⁵⁷ Aplicações desse método vêm gerando excelentes resultados para primeiras energias de ionização e afinidades eletrônicas^{56,58} e energias de excitação⁵⁹⁻⁶², o que nos encoraja a buscar bons resultados para energias de ionização de camadas interna e valência em moléculas.

Capítulo 2

Objetivos

O objetivo central deste trabalho é desenvolver um procedimento para obter-se energias de ionização simples e duplas de camadas interna e de valência em moléculas simples, utilizando-se o método Monte Carlo Quântico de Difusão. Para tanto, deseja-se avaliar:

- A possibilidade de considerar-se a função de onda do sistema neutro como guia para os cátions;
- o uso de funções de base simples, seu desenvolvimento e aplicação;
- a necessidade de inclusão e o tipo de funções de correlação eletrônica explícitas.

Capítulo 3

Aspectos Teóricos

Segundo as palavras de James B. Anderson⁶³, químico teórico e professor da Universidade do Estado da Pensilvânia, os químicos teóricos estão habituados a julgar o sucesso de uma predição teórica de acordo com o quanto ela concorda com a medida experimental. Mas, ainda segundo Anderson, citando Paul A. M. Dirac, partindo-se que é verdade que "as leis fundamentais da física (...) são completamente conhecidas (...) para toda a química"⁶⁴, então é possível, ao menos em princípio, prever resultados experimentais mais precisamente do que eles podem ser medidos. A conclusão de Anderson, de que então os químicos experimentais é quem deverão se habituar a julgar a precisão de suas medidas experimentais de acordo com a predição teórica, nos mostra a importância da Química Teórica no cenário atual da Química. Essas palavras de Anderson, escritas em 1995, nos aparecem hoje como uma "previsão" de um futuro bastante próximo, que já vem se confirmando, ao passo que a grande maioria dos estudos experimentais publicados são acompanhados de rigorosos estudos teóricos.

Um cem número de métodos de cálculo, tanto quânticos como clássicos, vêm sendo empregados para prever informações sobre sistemas químicos e físicos, e inclusive, validar seus métodos experimentais. Dessa maneira, a grande preocupação atual da chamada Química Teórica e Computacional é desenvolver técnicas e modelos que possam fornecer informações precisas, sem demandar grande esforço material, mas preservando o rigor teórico.

A obtenção de resultados precisos para problemas complexos de determinação de estrutura eletrônica de átomos e moléculas é uma tarefa bastante difícil. O tratamento eficiente da correlação eletrônica, indispensável para a grande maioria dos sistemas químicos, constitui o principal obstáculo a ser enfrentado. Nesse sentido, os chamados métodos pós-Hartree-Fock são geralmente evocados. O grande sucesso desse tipo de método é em parte ofuscado pela sua grande dependência com as funções de base

utilizadas e com o tamanho do sistema a ser estudado, o que reflete em alto custo computacional e até em sua impraticabilidade para sistemas muito grandes.

Uma alternativa recente e promissora para o cálculo de propriedades eletrônicas que vem gerando resultados encorajadores é o Monte Carlo Quântico. Os métodos Monte Carlo Quântico⁵⁶ 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.⁵⁷

3.1 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.⁵⁶ Além de aplicações na física e na química, o 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 3.1:

$$I = \int_a^b f(x)dx \cong \sum_{i=1}^k f(x_i)\Delta x \quad (3.1)$$

O intervalo Δx na equação 3.1 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 3.1 torna-se:

$$\begin{aligned} \langle I_N \rangle &= \frac{(b-a)}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \\ &= (b-a) \frac{\sum_{i=1}^N f(x_i)}{N} = (b-a) \bar{f} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Segundo a equação 3.2, a solução da integral é feita pela determinação de uma média aritmética, sendo $\bar{f}$ o valor esperado de $f(x_i)$ dos pontos amostrados. Pelo método Monte Carlo, a equação 3.2 é determinada pela amostragem aleatória uniforme de pontos x_i no intervalo $[a, b]$. A estimativa da integral segundo a equação 3.2 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, $N \rightarrow \infty$, a variância 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*⁶⁵ 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 contribuam 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 3.1 como:

$$I = \int_a^b \left(\frac{f(x)}{g(x)} \right) g(x) dx \quad (3.3)$$

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 3.4:

$$\langle I_N \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{f(x_i)}{g(x_i)} \right]_{g(x)} \quad (3.4)$$

Comparando a equação 3.4 e a equação 3.2, percebemos que o resultado final é o mesmo. Entretanto, a determinação dos valores de x_i é feita de forma diferente: enquanto na equação 3.2 os pontos amostrados apresentam a mesma probabilidade, na equação 3.4 essa probabilidade será definida segundo a função de distribuição $g(x)$. Isso é evidenciado na equação 3.5, a seguir, em que g indica que a amostragem dos pontos x_i é feita de acordo com $g(x)$:

$$\langle I_N \rangle = \left\langle \frac{f}{g} \right\rangle_g \quad (3.5)$$

Ainda comparando-se as equações 3.2 e 3.4, 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, a variância 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.⁶⁵

3.1.1 O Algoritmo de Metropolis

O algoritmo de Metropolis⁶⁶ 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 seqüência 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 3.6:

$$P(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j) = \min \left(1, \frac{g(\mathbf{R}_j)}{g(\mathbf{R}_i)} \right) \quad (3.6)$$

A equação 3.6 significa que, se a razão entre as densidades 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.

3.2 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.⁵⁷ Dentre as alternativas existentes para a realização de cálculos por Monte Carlo Quântico, as mais utilizadas são o Monte Carlo Quântico Variacional (MCQV)^{18,67–70} e o Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD)^{71–74}.

3.2.1 Monte Carlo Quântico Variacional

O método Monte Carlo Quântico Variacional é o mais simples dos métodos MCQ e se baseia no método variacional³⁰, 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:

$$E = \frac{\int \Psi^*(\mathbf{q}) \hat{H} \Psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q}}{\int \Psi^*(\mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q}} \quad (3.7)$$

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 teste para a função de onda verdadeira, obtém-se um limite superior para a energia E_0 do estado fundamental do sistema:

$$E_0 \leq \frac{\int \Psi_T^*(\mathbf{q}) \hat{H} \Psi_T(\mathbf{q}) d\mathbf{q}}{\int \Psi_T^*(\mathbf{q}) \Psi_T(\mathbf{q}) d\mathbf{q}} \quad (3.8)$$

Dividindo e multiplicando o lado esquerdo do operador $\hat{H}$ da Eq. 3.8 por $\Psi_T(\mathbf{q})$, obtém-se:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_{MCV} &= \frac{\int \Psi_T^*(\mathbf{q}) \Psi_T(\mathbf{q}) \frac{\hat{H} \Psi_T(\mathbf{q})}{\Psi_T(\mathbf{q})} d\mathbf{q}}{\int \Psi_T^*(\mathbf{q}) \Psi_T(\mathbf{q}) d\mathbf{q}} \\ &= \frac{\int \Psi_T^*(\mathbf{q}) \Psi_T(\mathbf{q}) E_L(\mathbf{q}) d\mathbf{q}}{\int \Psi_T^*(\mathbf{q}) \Psi_T(\mathbf{q}) d\mathbf{q}} \end{aligned} \quad (3.9)$$

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 Metropolis⁶⁶, 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. 3.10.

$$P(\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q}') = \min \left(1, \frac{|\Psi_T(\mathbf{q}')|^2}{|\Psi_T(\mathbf{q})|^2} \right) \quad (3.10)$$

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:⁷⁵

$$\langle E \rangle_{MCV} = \langle E_L \rangle_{|\Psi_T(\mathbf{q})|^2} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(q_i) \right)_{|\Psi(\mathbf{q})|^2} \quad (3.11)$$

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.

3.2.2 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 MCQV, 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.⁵⁶ A equação de Schrödinger dependente do tempo para um conjunto de N partículas com coordenadas $\mathbf{q}$ é dada por:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = -D \nabla^2 \Psi(\mathbf{q}, t) + V \Psi(\mathbf{q}, t) \quad (3.12)$$

em que $D = \frac{\hbar^2}{2m_e}$ e V é o operador de energia potencial. Comparando-se a equação 3.12 com a equação de um processo difusivo, como em 3.13,

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = B \nabla^2 C + kC \quad (3.13)$$

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 3.12 pode ser resolvida seguindo os mesmos procedimentos que a equação de difusão 3.13.

Para obter as soluções da eq. 3.12, 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:

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{q}, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \nabla^2 \Psi(\mathbf{q}, \tau) - (V - E_T) \Psi(\mathbf{q}, \tau) \quad (3.14)$$

Pela relação que se fez da equação de Schrödinger com a equação de um processo difusivo, a parte que descreve uma reação de cinética de primeira ordem na equação de difusão está associada ao termo de energia potencial na equação de Schrödinger.^{56,76}

Inserindo o conceito de Amostragem Preferencial, em que a função de onda é representada 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. 3.14 torna-se:

$$\frac{\partial f(\mathbf{q}, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \nabla^2 f(\mathbf{q}, \tau) - \frac{1}{2} \nabla(f(\mathbf{q}, \tau) F_Q(\mathbf{q})) - (E_L - E_T) f(\mathbf{q}, \tau) \quad (3.15)$$

Na equação 3.15 E_L , é a energia local do sistema, e $F_Q = 2 \frac{\nabla \Phi(\mathbf{q})}{\Phi(\mathbf{q})}$ é a chamada "força quântica", 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:

$$\hat{H}^{-1} \hat{H} \Psi(\mathbf{q}) = \hat{H}^{-1} E_0 \Psi(\mathbf{q}), \quad (3.16)$$

$$\Psi(\mathbf{q}) = E_0 \Psi(\mathbf{q}). \quad (3.17)$$

Sendo o operador $\hat{H}$ um operador diferencial, o operador $\hat{H}^{-1}$ deve ser um operador integral. Formalmente, a equação 3.17 é escrita como:

$$\Psi(\mathbf{q}') = E_0 \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad (3.18)$$

em que a integral do operador $G(\mathbf{q}', \mathbf{q})$ corresponde ao operador $\hat{H}^{-1}$.⁷⁷⁻⁷⁹ Para processos dependentes do tempo, a equação 3.18 é escrita como:

$$\Psi(\mathbf{q}', \tau) = E_0 \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{q}', \mathbf{q}, \tau) \Psi(\mathbf{q}, \tau) d\mathbf{q} \quad (3.19)$$

A equação 3.19 determina que, em um tempo τ , a chance de alterar-se um conjunto de configurações de uma posição $\mathbf{q}$ para $\mathbf{q}'$ é dada pelas características da função $G(\mathbf{q}', \mathbf{q}, \tau)$.⁵⁶ Para resolver a equação 3.19, 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 3.20:

$$G(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) = G_{dif}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) G_B(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) \quad (3.20)$$

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

$$G_{dif}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) = 2\pi\tau^{-\frac{3N}{2}} e^{-\frac{(\mathbf{q}' - \mathbf{q} - \frac{1}{2}\mathbf{F}\mathbf{Q}(\mathbf{q})\tau)^2}{2\tau}} \quad (3.21)$$

$$G_B(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) = e^{-\{\frac{1}{2}[E_L(\mathbf{q} + E_L(\mathbf{q}')) - E_T]\tau} \quad (3.22)$$

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 os caminhos de ida e volta de uma configuração sejam equivalentes. Assim, o algoritmo de Metropolis é modificado no caso do MCQD, de acordo com a equação 3.23.

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) &= \min(1, P(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau)) \\ P(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) &= \frac{G_{dif}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; \tau) \Phi^2(\mathbf{q}')}{G_{dif}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) \Phi^2(\mathbf{q})} \end{aligned} \quad (3.23)$$

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

$$\langle E \rangle = \frac{\int f(\mathbf{q}, \tau) E_L d\mathbf{q}}{\int f(\mathbf{q}, \tau) d\mathbf{q}} = \langle E_L \rangle_f \quad (3.24)$$

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:

$$\langle E_L \rangle_f = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{k=1}^N w(\mathbf{q}_k) E_L(\mathbf{q}_k)}{\sum_{k=1}^N w(\mathbf{q}_k)} \quad (3.25)$$

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

3.3 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 férmions⁸⁰ é um produto de determinantes de Slater de spins α e β :⁸¹⁻⁸³

$$\Phi(\mathbf{q}) = \Phi_\alpha(\mathbf{q}_\alpha) \cdot \Phi_\beta(\mathbf{q}_\beta) \quad (3.26)$$

A equação 3.26 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 3.26, negligencia efeitos de correlação eletrônica. Usualmente, uma função de correlação eletrônica explícita é incorporada à função de onda dada pela equação 3.26, apenas multiplicando-se essa função aos determinantes de Slater para spins α e β . Essas funções podem ser do tipo Paddé-Jastrow⁸⁴, segundo a equação 3.27:

$$\begin{aligned} \Phi_{corr} &= e^U \\ U_{ij} &= \sum_i \sum_{j>i} \frac{ar_{ij}}{1 + br_{ij}} + \frac{cr_{ij}^2}{dr_{ij}^2} + \dots \end{aligned} \quad (3.27)$$

O parâmetro U da equação 3.27 pode incluir além de funções que correlacionam as coordenadas eletrônicas, parâmetros que correlacionam os núcleos e os elétrons e núcleos. Outra função de correlação freqüentemente utilizada é do tipo Boys e Handy de 9 parâmetros:⁸⁵

$$U_{Iij} = \sum_{k=1}^{N(I)} \Delta(m_{kl}, n_{kl}) C_{kl}(\mathbf{r}_{iI}^{m_{kl}} \mathbf{r}_{jI}^{n_{kl}} + \mathbf{r}_{jI}^{m_{kl}} \mathbf{r}_{iI}^{n_{kl}}) \mathbf{r}_{ij}^{o_{kl}} \quad (3.28)$$

Os parâmetros a , b , c , d , ..., da equação 3.27 e C_{kl} da equação 3.28 são ajustados para satisfazer as condições de cúspide eletrônico e nuclear e minimizar a energia do sistema variacionalmente.

Capítulo 4

Metodologia

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 4.1 e 4.2.

$$EI = E^{n+} - E^0 \quad (4.1)$$

$$EA = E^+ - E^{2+} \quad (4.2)$$

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 $MP2/cc - pVQZ$.

4.1 Função de Onda

A função de onda empregada nos cálculos MCQD é composta por um determinante de Slater, fatorada em termos de spin α e β (FOF). Eventualmente foram utilizadas funções de correlação explícitas, na forma de funções de Paddé-Jastrow, em que dois parâmetros de correlação de Jastrow foram utilizados.

Em princípio, este trabalho parte da premissa de que a função de onda guia que representa o sistema neutro pode também representar 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 o sistema

adquire carga.

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 3º 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 MCQD.

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*.⁴⁶ Para tanto, são necessários valores iniciais dos expoentes para a otimização. Esses valores foram otimizados a partir de orbitais atômicos por Roetti e Clementi⁸⁶. Com os expoentes da função de base otimizados no ambiente molecular, utilizou-se a função de onda resultante nas simulações MCQ. Na otimização das funções de base utilizadas foram considerados dois métodos, Hartree-Fock e DFT com funcional B3LYP. O método de otimização da base é avaliado visto que aceita-se que o segundo método pode inserir alguma correlação eletrônica implícita através do funcional utilizado.

Como um dos objetivos do presente trabalho é a avaliação do uso de funções de base simples, foram consideradas funções de base do tipo *single-zeta*, *double-zeta* e ainda, ambas onde foi incluída uma primeira polarização. Os parâmetros das funções de correlação eletrônica explícita, no caso, de função de Jastrow, foram $a = 0,25$ para elétrons de spins iguais e $a = 0,50$ para elétrons de spins opostos.⁸⁷ Os parâmetros b foram otimizados segundo o critério de mínima variância para correções de cúspide partindo-se de valores de referência obtidos da literatura⁸⁷, utilizando um programa Simplex escrito pelo grupo em *Fortran77*, para cada sistema e função de base utilizada.

4.2 Cálculos MCQD

O algoritmo MCQD implementado por nosso grupo em linguagem *Fortran77* é uma adaptação do algoritmo desenvolvido por Umrigar, Nightingale e Runge, em 1993.⁸⁸ As simulações MCQD foram realizadas partindo-se de 100 configurações iniciais previamente equilibradas por um cálculo Monte Carlo Quântico Variacional (MCQV).

As 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 τ , como parte das aproximações sugeridas para a realização deste trabalho. No método MCQD, 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 τ diferentes e extrapolado para zero. Entretanto

testes que vêm sendo desenvolvidos pelo grupo apontam para o uso de um único valor para τ , sendo próximo a zero, sem que haja uma perda significativa na precisão dos resultados em relação ao custo e esforço dispensado nas simulações.

No MCQD, a taxa de aceitação desejada dos movimentos foi de 0,95, sendo que ao final das simulações se encontrava entre 0,980 e 0,990; para todas as simulações, visto que a maioria dos movimentos são aceitos no método em decorrência de que τ é muito pequeno. Foi incluída a técnica de amostragem preferencial em todas as simulações MCQD.

As simulações MCQV foram realizadas também com 100 configurações iniciais, com o mesmo número de passos que o MCQD, sendo o tamanho do passo no tempo ajustável durante a simulação. A taxa de aceitação desejada foi de 0,5 em todos os casos, caso ideal para um processo estocástico, e possível devido ao tamanho do passo no tempo. Nos cálculos MCQV não foi considerada amostragem preferencial. Em todos os cálculos utilizou-se a metodologia descrita nessa seção, exceto quando especificado.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

A primeira parte deste capítulo consiste em um trabalho preliminar, abrangendo os potenciais de ionização sucessivos dos átomos de Hélio ao Neônio, como base de referência da aplicabilidade do método e do algoritmo desenvolvido ao cálculo de energias de ionização de moléculas.

A partir da segunda parte desta seção, decidiu-se avaliar os potenciais de ionização da molécula de HF , visto que é a molécula que apresenta maiores desvios em relação aos dados experimentais para energias de ionização de camada interna quando são utilizadas funções de base simples.³⁵ Nessa segunda parte, pretende-se avaliar a variação da função de base no cálculo da energia de ionização de caroço da molécula de HF , primeiramente sem o uso de função de correlação eletrônica explícita. Posteriormente, também procurou-se avaliar o efeito da inclusão de função de correlação eletrônica explícita, cujos parâmetros são obtidos da literatura.⁸⁷

Na terceira parte desta seção foram estudadas todas as energias de ionização simples do HF e demais monoidretos dos elementos do segundo período da tabela periódica, com o intuito de verificar uma tendência nos valores obtidos por MCQD para esse conjunto de moléculas.

Todas as energias de ionização das moléculas de HF , H_2O , NH_3 e CH_4 são apresentadas na quarta parte desta seção, onde as funções de base que apresentaram melhores resultados foram avaliadas. Aqui, também considerou-se o efeito do uso de correlação eletrônica explícita na forma de dois parâmetros de Jastrow.

Na quinta parte, os espectros Auger e potenciais de dupla ionização (PDIs) das moléculas de HF , H_2O , NH_3 e CH_4 são estudados por MCQD. Uma avaliação criteriosa do uso do método é feita com base nos mesmos dados que podem ser obtidos através de outros métodos de cálculo de estrutura eletrônica.

Na sexta e última parte desta seção, procurou-se avaliar a potencial aplicabilidade do método MCQD no cálculo de energias de ionização em moléculas relativamente

mais complexas, a exemplo CO , NO e H_2CO .

5.1 Energias de Ionização Sucessivas de Átomos

As energias de ionização sucessivas dos átomos da série que vai do Hélio ao Neônio foram calculadas segundo a equação 4.1, considerando que $n = 1, 2, 3 \dots$. As funções de onda para os átomos foram construídas a partir de combinações lineares de funções de Slater no limite Hartree-Fock, extraídas da literatura.⁸⁹ Não foi considerado nenhum tipo de correlação eletrônica explícita, com o intuito de verificar-se apenas a correlação e relaxação eletrônicas intrínsecas ao método.

A Tabela 5.1 mostra as energias de ionização sucessivas para os átomos de He ao Ne⁹⁰ e os respectivos resultados obtidos por MCQD, Hartree-Fock e DFT, este último considerando os funcionais B3LYP e PBE. Os cálculos HF, B3LYP e PBE foram realizados com funções de base $cc - pVDZ$, sendo permitida a relaxação dos cátions após a ionização.

Tabela 5.1: Energias de ionização sucessivas em eV para átomos calculados com MCQD, DFT(PBE,B3LYP)/cc-pVDZ e HF/cc-pVDZ e dados experimentais.

EI						
Átomo	Ionização	Exp. ^a	MCQD	HF	B3LYP	PBE
He	$2e \rightarrow 1e$	24,587	24,609	23,444	24,869	24,383
	$1e \rightarrow 0e$	54,418	54,400	54,250	54,237	54,108
Li	$3e \rightarrow 2e$	5,392	5,387	5,342	5,614	5,576
	$2e \rightarrow 1e$	75,640	75,650	75,833	77,233	76,590
	$1e \rightarrow 0e$	122,454	122,442	121,073	121,007	120,844
Be	$4e \rightarrow 3e$	9,323	9,014	8,079	9,161	9,043
	$3e \rightarrow 2e$	18,211	18,229	18,086	18,543	18,424
	$2e \rightarrow 1e$	153,897	153,880	153,975	155,339	154,608
	$1e \rightarrow 0e$	217,719	217,684	216,397	216,184	215,965
B	$5e \rightarrow 4e$	8,298	8,454	8,038	8,758	8,684
	$4e \rightarrow 3e$	25,155	24,636	23,488	24,785	24,653
	$3e \rightarrow 2e$	37,931	37,897	37,715	38,326	38,141
	$2e \rightarrow 1e$	259,375	259,356	259,380	260,672	259,870
	$1e \rightarrow 0e$	340,226	340,134	338,878	338,521	338,254
C	$6e \rightarrow 5e$	11,260	11,448	10,803	11,520	11,508
	$5e \rightarrow 4e$	24,383	24,630	24,189	25,097	24,910
	$4e \rightarrow 3e$	47,888	47,036	45,805	47,246	47,129
	$3e \rightarrow 2e$	64,494	64,469	64,148	64,886	64,650
	$2e \rightarrow 1e$	392,087	392,020	392,033	393,230	392,366
	$1e \rightarrow 0e$	489,993	489,779	488,533	488,034	487,722
N	$7e \rightarrow 6e$	14,534	14,742	13,896	14,572	14,619
	$6e \rightarrow 5e$	29,601	29,924	29,248	30,087	29,988
	$5e \rightarrow 4e$	47,449	47,700	47,303	48,336	48,063
	$4e \rightarrow 3e$	77,474	76,346	74,971	76,516	76,427
	$3e \rightarrow 2e$	97,890	97,823	97,360	98,205	97,933
	$2e \rightarrow 1e$	552,072	551,862	551,914	553,004	552,085
	$1e \rightarrow 0e$	667,046	666,677	665,377	664,737	664,384

EI						
Átomo	Ionização	Exp. ^a	MCQD	HF	B3LYP	PBE
O	$8e \rightarrow 7e$	13,618	13,575	11,965	13,915	13,792
	$7e \rightarrow 6e$	35,117	35,471	34,598	35,380	35,368
	$6e \rightarrow 5e$	54,936	55,254	54,627	55,536	55,360
	$5e \rightarrow 4e$	77,414	77,808	77,268	78,388	78,046
	$4e \rightarrow 3e$	113,899	112,465	110,955	112,582	112,526
	$3e \rightarrow 2e$	138,120	138,068	137,365	138,303	138,007
	$2e \rightarrow 1e$	739,290	738,797	739,008	739,983	739,012
	$1e \rightarrow 0e$	871,410	870,747	869,429	868,646	868,254
F	$9e \rightarrow 8e$	17,423	17,453	15,640	17,437	17,313
	$8e \rightarrow 7e$	34,971	34,957	33,410	35,627	35,481
	$7e \rightarrow 6e$	62,708	63,182	62,233	63,020	62,945
	$6e \rightarrow 5e$	87,140	87,681	86,980	87,913	87,664
	$5e \rightarrow 4e$	114,243	114,681	114,030	115,215	114,816
	$4e \rightarrow 3e$	157,165	155,736	153,736	155,428	155,410
	$3e \rightarrow 2e$	185,186	184,069	184,130	185,151	184,839
	$2e \rightarrow 1e$	953,911	953,494	953,320	954,174	953,155
Ne	$1e \rightarrow 0e$	-	1102,036	1100,680	1099,755	1099,325
	$10e \rightarrow 9e$	21,565	22,091	19,668	21,318	21,202
	$9e \rightarrow 8e$	40,963	40,655	39,417	41,417	41,259
	$8e \rightarrow 7e$	63,450	63,232	61,722	64,095	63,932
	$7e \rightarrow 6e$	97,120	97,902	96,888	97,635	97,493
	$6e \rightarrow 5e$	126,210	126,820	126,217	127,153	126,841
	$5e \rightarrow 4e$	157,930	160,923	157,542	158,779	158,332
	$4e \rightarrow 3e$	207,276	205,678	203,300	205,047	205,069
	$3e \rightarrow 2e$	239,099	235,563	237,651	238,745	238,425
	$2e \rightarrow 1e$	-	1194,341	1194,847	1195,577	1194,512
	$1e \rightarrow 0e$	-	1360,550	1359,133	1358,066	1357,600

^a Referência⁹⁰

É possível observar através dos resultados mostrados na tabela 5.1 uma excelente concordância dos valores MCQD com os experimentais, evidenciando que, mesmo a partir de uma função de onda bastante aproximada, o método é capaz de introduzir uma quantidade significativa de energias de relaxação e correlação eletrônicas. Para os elementos mais leves, os desvios em relação aos dados experimentais são muito pequenos, sendo na maioria dos casos menores que 0,05 eV. Para os elementos mais pesados, um desvio um pouco maior é encontrado, mas menor que 0,5 eV na grande maioria dos casos.

As energias de ionização sucessivas calculadas por MCQD são, de uma maneira geral, mais precisas que as calculadas pelos outros métodos estudados. Enquanto o MCQD mostra um desvio absoluto médio em relação aos dados experimentais de 0,48 eV, HF, B3LYP e PBE apresentam desvios de 0,98; 0,81 e 0,71 eV, respectivamente, e como esperado, B3LYP e PBE apresentam desvios menores que Hartree-Fock. Observa-se através dos desvios calculados, que o método MCQD é capaz de inserir intrinsecamente uma maior quantidade de relaxação e correlação eletrônicas que os funcionais estudados.

No entanto, observando-se os dados da tabela 5.1, nota-se alguns desvios que se encontram entre 1,0 e 3,0 eV, relativos às ionizações de $2s^2 \rightarrow 2s^1$. Esse comportamento também foi observado pelos outros métodos estudados, e pode ser explicado pelo fato de que o caráter não-direcional do orbital 2s não permite que os efeitos de correlação e relaxação eletrônica sejam incorporados de uma maneira balanceada pelos métodos, em especial pelo MCQD.

5.2 Energia de Ionização 1σ da molécula de HF

As energias de ionização de caroço de uma série de moléculas têm sido extensivamente estudadas por DFT por Chong, Takahata e colaboradores.^{32,33,35-38} Dentre os estudos envolvendo moléculas simples de camada fechada, a energia de ligação de elétron de caroço da molécula HF foi a que apresentou maiores desvios em relação aos dados experimentais quando utilizadas funções de base simples.

Segundo estudos por DFT, para conjuntos de base construídos de funções de Slater de qualidade *double-zeta*, *triple-zeta* e *quadruple-zeta* com polarização (DZP, TZP, TZ2P e QZ4P), a molécula de HF apresentou o maior desvio em relação ao experimental para a energia de ionização 1σ com base DZP, de 2,04 eV³⁵, entre um conjunto de 23 moléculas.

Sendo assim, decidiu-se basear as primeiras avaliações do MCQD para energias de ionização de moléculas na energia de ionização de caroço do HF. A primeira avaliação seria qual tipo de função de base seria apropriada para calcular as energias

de ionização, segundo metodologia descrita no Capítulo 4, sem a inclusão de qualquer função de correlação eletrônica explícita, almejando observar o comportamento do método nas condições mais simples possíveis.

As funções de base escolhidas para avaliação, com referência aos objetivos deste trabalho, foram do tipo *single-zeta* (SZ) e *double-zeta* (DZ), e também funções desse tipo incluindo polarização, otimizadas em ambiente molecular em nível Hartree-Fock. Também foram investigadas funções de base SZ e DZ otimizadas em nível DFT/B3LYP.

A geometria molecular da molécula de *HF* foi obtida a partir de cálculo em nível de teoria *MP2/cc - pVQZ*, sendo o comprimento de ligação $r_{H-F} = 0.9191$ Å. As tabelas 5.2 e 5.3 apresentam os valores calculados para as energias eletrônicas dos sistemas neutro e ionizado, a energia de ionização de caroço do *HF* e desvios em relação à medida experimental⁹¹, para as funções de base HF/SZ, HF/DZ, HF/SZP, HF/DZP, B3LYP/SZ e B3LYP/DZ, calculadas por MCQV e MCQD, sem inclusão de correlação eletrônica explícita.

Tabela 5.2: Energias eletrônicas da molécula neutra e cátion (u.a.), energias de ionização 1σ calculadas com MCQV e desvios em relação ao experimental (eV)* para o *HF*.

Base	E (<i>HF</i>)	E (<i>HF</i> ⁺)	EI	Desvio
<i>DFT/SZ</i>	-99,533207	-73,310488	713,54	19,31
<i>HF/SZ</i>	-99,524061	-73,271134	714,36	20,13
<i>DFT/DZ</i>	-100,014649	-73,745174	714,81	20,58
<i>HF/DZ</i>	-100,025852	-73,739477	715,27	21,04
<i>HF/SZP</i>	-99,703574	-73,3510041	717,07	22,84
<i>HF/DZP</i>	-100,055747	-73,773464	715,16	20,93

*Exp. 694,23 eV.⁹¹

Observando os valores das tabelas 5.2 e 5.3, nota-se que os desvios em relação ao dado experimental são exageradamente altos para as bases estudadas. Os valores calculados por MCQV são superestimados em relação ao valor experimental em mais de 20 eV. Pode-se observar uma diminuição expressiva da energia eletrônica do sistema neutro calculada com MCQD para todas as bases que se aproximam do valor considerado exato de $-100,498166$ hartree⁹², com exceção da base HF/SZP, que apresentou uma energia eletrônica para a molécula neutra muito além da energia exata, invertendo a tendência de erros negativos em relação à energia de ionização medida experimentalmente.

Quando comparam-se as energias dos cátions calculadas por MCQV e MCQD, percebe-se que há uma diminuição exagerada das energias do cátion, fazendo com que

todos os valores para as energias de ionização calculados com MCQD sejam subestimados, com exceção daquele obtido com base HF/SZP.

De uma maneira geral, os desvios encontrados por MCQD estão muito distantes de um valor aceitável, tanto experimentalmente, visto que o erro na medida experimental é menor que 1,0 eV⁹¹, quanto teoricamente, já que desvios significativamente menores foram obtidos, como por exemplo, por Takahata e Chong³⁵, de 2,06 eV, e ainda, por Nooijen e Snijders⁴³ (com método CCSD-GF), de 1,10 eV.

Assim, podemos concluir que existe uma necessidade de que a função de onda inclua funções explícitas de correlação eletrônica. Nos chama a atenção especificamente o fato de as bases *double-zeta* terem apresentado um desvio absoluto em relação ao experimental maior, inclusive, que aqueles obtidos por MCQV no caso da HF/DZ. Isso nos leva a refletir sobre a aplicabilidade dessa base especificamente para a molécula de HF.

Decidiu-se verificar se os desvios apresentados se devem principalmente ao método no que diz respeito à necessidade de inclusão de correlação eletrônica explícita, ou se existe uma mal descrição da função de onda especificamente para a molécula de HF.

Para tanto, foi testada uma base construída como SZ no átomo de hidrogênio e DZ no átomo de flúor, otimizada em ambiente molecular em nível Hartree-Fock. Não foi considerada a inclusão de correlação eletrônica.

Os resultados apresentados na tabela 5.4 confirmam a idéia que, especificamente para a molécula de HF, quando não são considerados os efeitos de correlação eletrônica pela sua inclusão explícita, o fator determinante na obtenção de resultados precisos para a energia de ionização de caroço com as funções de base DZ é a deficiência em representar a distribuição eletrônica na molécula, e principalmente, o erro que é incluído ao representar o sistema ionizado.

O desvio em relação ao experimental apresentado pela base HF/DZ(F)SZ(H) para

Tabela 5.3: Energias eletrônicas da molécula neutra e cátion (u.a.), energias de ionização 1σ calculadas por MCQD e desvios em relação ao experimental (eV)* para o HF.

Base	E (HF)	E (HF ⁺)	EI	Desvio
DFT/SZ	-100,253288	-75,163861	682,70	-11,53
HF/SZ	-100,266522	-75,012304	687,18	-7,05
DFT/DZ	-100,428985	-75,516643	677,90	-16,33
HF/DZ	-100,425620	-75,806668	669,90	-24,33
HF/SZP	-100,703726	-75,006891	699,23	+5,00
HF/DZP	-100,439340	-75,117108	689,04	-5,19

*Exp. 694,23 eV.⁹¹

Tabela 5.4: Energias eletrônicas para a molécula neutra e cátion (u.a.), energia de ionização 1σ calculadas com MCQD e desvios em relação ao experimental (eV)* para o HF .

Base	E (HF)	E (HF^+)	EI	Desvio
$HF/DZ(F)SZ(H)$	-100,430168	-75,069602	690,10	-4,13

*Exp. 694,23 eV.⁹¹

o potencial de ionização 1σ diminui consideravelmente, mas ainda não pode ser considerado aceitável. Dessa forma, a conclusão desta etapa do trabalho permanece a mesma: funções de correlação eletrônica explícita precisam ser incluídas na função de onda do sistema para que resultados precisos para energias de ionização de caroço sejam obtidos. Ao contrário do que foi observado para as energias de ionização sucessivas estudadas para a série de átomos, o método MCQD não é eficiente a ponto de incluir energia de correlação eletrônica suficiente para descrever ionização em moléculas.

5.2.1 Abordagem da Correlação Eletrônica Explícita

Com o intuito de verificar o comportamento do método no cálculo de energias de ionização de camada interna, as funções de base já descritas anteriormente foram avaliadas novamente considerando a inclusão de uma função de correlação eletrônica explícita. Seguindo com os objetivos deste trabalho, a função de correlação mais simples a ser considerada é uma função com dois parâmetros de correlação elétron-elétron do tipo Paddè-Jastrow.

Para a molécula de HF , foi considerado um parâmetro a fixo, igual a 0,5, e $b = 3,6$, segundo a literatura.⁸⁷ Os resultados para as energias de ionização 1σ da molécula de HF para as funções de base estudadas e considerando-se função de correlação eletrônica de Jastrow com dois parâmetros são mostrados nas tabelas 5.5 e 5.6.

Observando os valores apresentados na tabela 5.6, percebemos que os desvios em relação ao experimental obtidos por cálculo MCQV com inclusão de função de Jastrow de dois parâmetros são um pouco maiores que aqueles obtidos quando nenhuma função explícita de correlação eletrônica havia sido considerada na função de onda. Embora os desvios sejam igualmente grandes, há um aumento adicional de aproximadamente 10 eV para todas as bases. Esse erro maior se deve ao fato de que os estados neutro e ionizado estão mais distantes em termos de energia, tanto pela energia do cátion se tornar ligeiramente mais alta nas simulações com correlação eletrônica, quanto pela energia do sistema neutro ter tido uma significativa diminuição.

A diminuição da energia eletrônica da molécula evidencia o efeito da inclusão

Tabela 5.5: Energias eletrônicas da molécula neutra e cátion (u.a.), energias de ionização 1σ calculadas com MCQV e desvios em relação ao experimental (eV)* para o *HF*.

Base	EI (<i>HF</i>)	E (<i>HF</i> ⁺)	EI	Desvio
<i>DFT/SZ</i>	-99,568333	-73,060274	721,30	27,03
<i>HF/SZ</i>	-99,552609	-73,027135	719,03	24,80
<i>DFT/DZ</i>	-100,072225	-73,451206	724,37	30,14
<i>HF/DZ</i>	-100,075615	-73,441877	724,72	30,49
<i>HF/SZP</i>	-99,733751	-73,057364	725,88	31,65
<i>HF/DZP</i>	-100,108023	-74,703633	724,83	30,60
<i>HF/DZ(F)SZ(H)</i>	-100,074674	-73,446806	724,56	30,33

*Exp. 694,23 eV.⁹¹

Tabela 5.6: Energias eletrônicas da molécula neutra e cátion (u.a.), energias de ionização 1σ calculadas com MCQD e desvios em relação ao experimental (eV)* para o *HF*.

Base	E (<i>HF</i>)	E (<i>HF</i> ⁺)	EI	Desvios
<i>DFT/SZ</i>	-100,262015	-75,001705	687,35	-6,88
<i>HF/SZ</i>	-100,268405	-74,997103	687,65	-6,58
<i>DFT/DZ</i>	-100,451575	-74,962178	693,58	-0,65
<i>HF/DZ</i>	-100,426591	-75,009999	691,60	-2,63
<i>HF/SZP</i>	-100,361260	-75,561156	674,83	-19,40
<i>HF/DZP</i>	-100,443921	-75,581033	676,54	-17,69
<i>HF/DZ(F)SZ(H)</i>	-100,437407	-74,954409	693,41	-0,82

*Exp. 694,23 eV.⁹¹

de correlação eletrônica explícita no método. Entretanto, cabe ressaltar que a forte dependência do MCQV com a função de onda tentativa não permite que resultados mais precisos sejam obtidos a partir das funções de base simples utilizadas.

Já observando os resultados MCQD, percebe-se uma grande melhora nos desvios em relação ao experimental para a energia de ionização 1σ do *HF* com a inclusão de função de correlação. Desvios que já podem ser considerados aceitáveis são obtidos, como por exemplo, para a situação em que as bases *DFT/DZ* (0,65 eV) e *HF/DZ(F)SZ(H)* (0,82 eV) são empregadas.

Curiosamente, as energias de ionização obtidas com as bases polarizadas apresentaram um desvio atípico, bastante alto, 19,40 e 17,69 eV, não observado anteriormente quando a correlação eletrônica não era explícita na função de onda. Avaliando as energias dos cátions para esses casos, nota-se que estão demasiadamente baixas.

Observando os gráficos ilustrados nas figuras 5.1 e 5.2, confirma-se que não houve

uma boa convergência da energia eletrônica do cátion com relação ao número de passos da simulação.

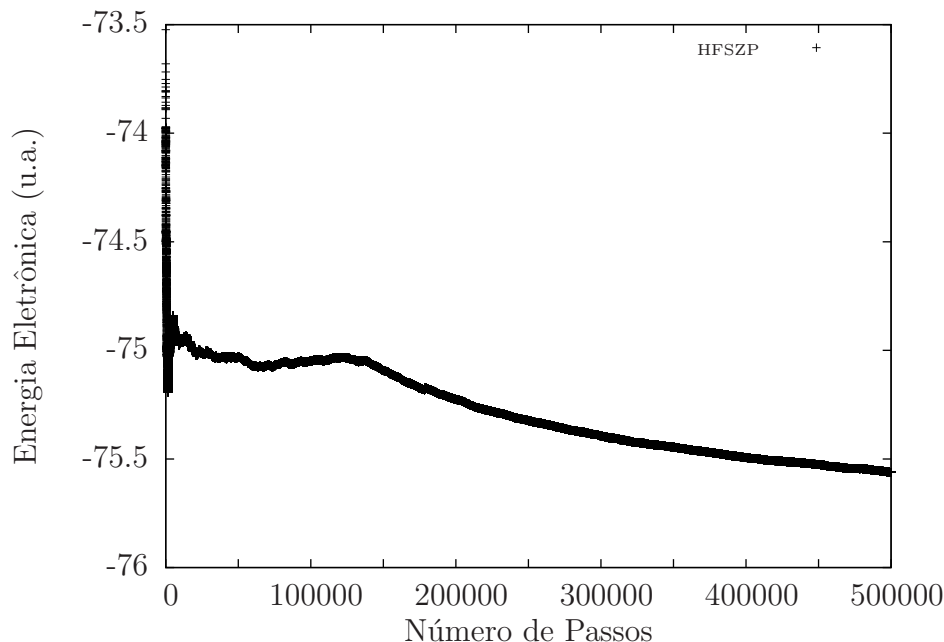


Figura 5.1: Convergência das simulações MCQD para o cátion de caroço da molécula de HF , com base HF/SZP e função de correlação eletrônica de Jastrow de dois parâmetros.

A não convergência da simulação MCQD para o cátion de caroço do HF quando as bases HF/SZP e HF/DZP são empregadas juntamente com a inclusão da função de correlação de Jastrow de dois parâmetros pode ter uma explicação razoável. Esses tipos de função de base polarizadas podem ter os orbitais do tipo d representados por um conjunto de cinco ($d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) ou seis ($d_{xx}, d_{yy}, d_{zz}, d_{xy}, d_{xz}$ e d_{yz}) funções. Diante dessa situação, fez-se um questionamento: o uso desse tipo de artifício aliado ao uso de correlação eletrônica explícita poderia inserir algum tipo de redundância na representação matemática dos orbitais d ? Esse efeito poderia acarretar em uma diminuição maior da energia do cátion em relação à da molécula neutra, subestimando o potencial de ionização? A única forma de responder essa pergunta é construir a função de base polarizada com expoentes dos orbitais d otimizados usando cinco orbitais d ($d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}).

Para contornar o problema das funções de base polarizadas com a inclusão de correlação eletrônica explícita, decidiu-se otimizar os expoentes d da função considerando cinco orbitais d . As funções assim otimizadas foram então representadas como funções de seis orbitais d , visto que o programa de MCQ utilizado neste trabalho emprega esse tipo de função. Os resultados obtidos com a inclusão de correlação são mostrados na

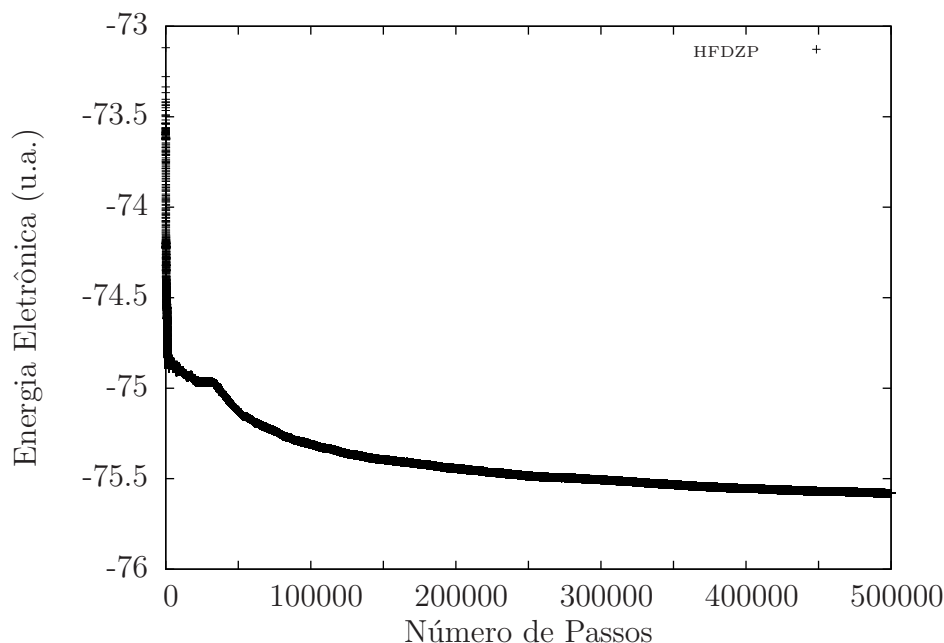


Figura 5.2: Convergência das simulações MCQD para o cátion de carga da molécula de HF , com base HF/DZP e função de correlação eletrônica de Jastrow de dois parâmetros.

tabela 5.7.

Tabela 5.7: Energias eletrônicas da molécula neutra e cátion (u.a.), energias de ionização 1σ calculadas com MCQD e desvios em relação ao experimental (eV)* para o HF .

Base	$E(HF)$	$E(HF^+)$	EI	Desvio
HF/SZP	-100,359826	-74,955763	691,26	-2,97
HF/DZP	-100,446601	-74,955349	693,63	-0,60

*Exp. 694,23 eV.⁹¹

Podemos observar através dos resultados apresentados na tabela 5.7 uma grande melhora nos valores para a energia de ionização 1σ do HF quando emprega-se bases polarizadas otimizadas considerando-se a representação do orbital d por cinco funções. As energias eletrônicas dos cátions aumentaram consideravelmente, alcançando o mesmo patamar das outras funções de base, enquanto as energias eletrônicas da molécula neutra permaneceu praticamente a mesma e próxima da exata, o que resulta em um valor para a energia de ionização mais próxima da medida experimental. Pode-se observar a convergência das simulações utilizando as funções de base polarizadas otimizadas com cinco funções d através dos gráficos apresentados nas figuras 5.3 e 5.4.

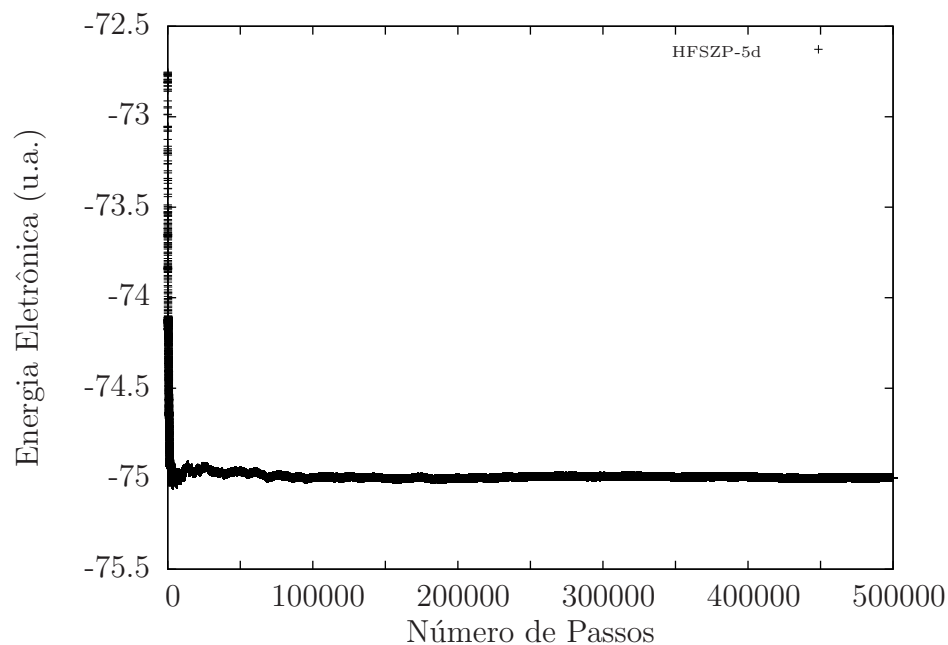


Figura 5.3: Convergência das simulações MCQD para o cátion de caroço da molécula de *HF*, com base HF/SZP-5d e função de correlação eletrônica de Jastrow de dois parâmetros.

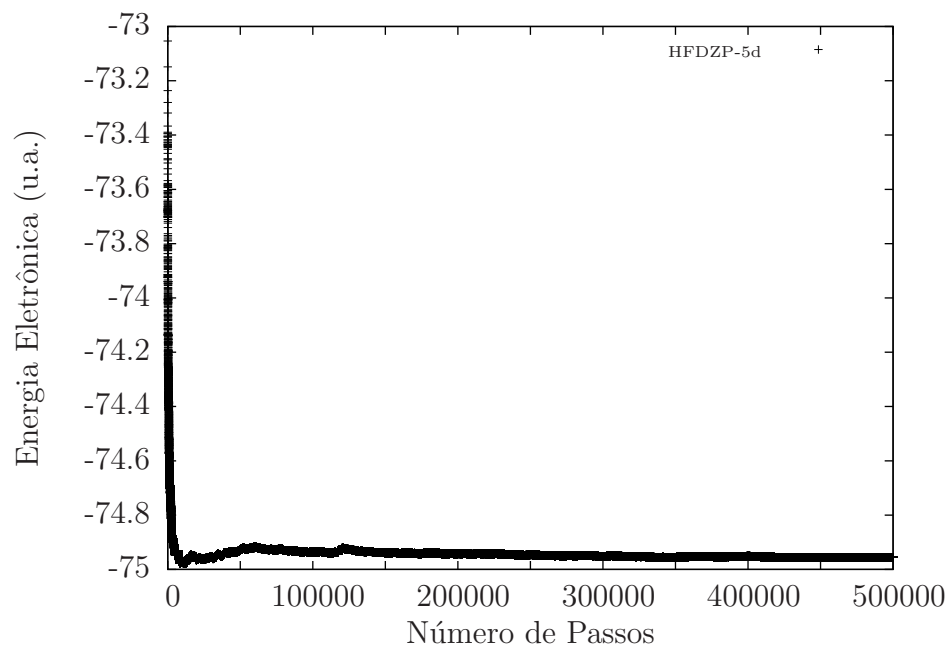


Figura 5.4: Convergência das simulações MCQD para o cátion de caroço da molécula de *HF*, com base HF/DZP-5d e função de correlação eletrônica de Jastrow de dois parâmetros.

O menor desvio, de apenas 0,60 eV em relação à medida experimental obtido até o momento foi alcançado com a utilização de função de base otimizada com método Hartree-Fock, do tipo *double-zeta* com uma polarização (DZP), com a inclusão de função de correlação eletrônica de Jastrow com dois parâmetros.

Além dessa função de base, outra também apresentou bons resultados: a do tipo *double-zeta* otimizada por DFT/B3LYP, com um desvio de apenas 0,65 eV. Também, para o caso específico da molécula de *HF*, a função HF/DZ(F)SZ(H) mostrou-se eficaz.

5.3 Energias de Ionização Simples dos Monoidretos de Elementos do Segundo Período

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos por MCQD para todas as energias de ionização simples das moléculas de *HF*, *OH*, *NH*, *CH*, *BH*, *BeH* e *LiH*. Primeiramente, serão avaliados os dois tipos de função de base que apresentaram os menores desvios em relação à medida experimental para o caso da ionização 1σ do *HF*, estudando as energias de ionização simples dessa molécula. Na sequência, as demais moléculas também serão estudadas.

5.3.1 Energias de Ionização Simples do *HF*

As ionizações simples da molécula de *HF* foram calculadas por MCQD utilizando-se as funções de base DFT/DZ e HF/DZP, com dois parâmetros de correlação de Jastrow, que apresentaram desvios semelhantes para a ionização de caroço dessa molécula. Os resultados obtidos foram comparados àqueles medidos por XPS (*Al K α*).^{91,93}

As tabelas 5.8 e 5.9 mostram as energias eletrônicas calculadas para o *HF* neutro e seus cátions, bem como as energias de ionização, dados experimentais e desvios em relação ao experimental, obtidos com as bases citadas anteriormente.

Os resultados para as energias de ionização da molécula de *HF* obtidos com bases HF/DZP e DFT/DZ apresentam boa concordância com os dados experimentais, com desvios absolutos em relação ao experimental de 0,75 eV e 0,95 eV, respectivamente. No entanto, o desvio é aumentado pelo erro atípico encontrado para a energia de ionização 2σ , que para os dois casos é aproximadamente três vezes maior que o da ionização 1σ . Esse alto desvio pode ser explicado pelo fato de que o orbital 2σ deva apresentar a maior energia de relaxação pela ionização que os outros orbitais, por tratar-se do orbital ligante de menor energia da molécula.

Um estudo experimental de TPES⁹⁴ da ionização 2σ da molécula de *HF* mostra que o pico principal da ionização 2σ se encontra em 39,36 eV, com picos mais fracos

Tabela 5.8: Energias eletrônicas do HF e cátions (u.a.), energias de ionização calculadas com MCQD (HF/DZP), dados experimentais e desvios em relação ao experimental (eV).

Ionização	E MCQD	EI MCQD	EI XPS ^a	EI XPS ^b	Desvio
$HF(neutro)$	-100,446601				
$HF^+(1\sigma)$	-74,955346	693,63	694,23	-	-0,60
$HF^+(2\sigma)$	-98,938473	41,03	39,58	39,65	(1,45 1,38)
$HF^+(3\sigma)$	-99,700145	20,31	19,82	19,89	(0,49 0,42)
$HF^+(1\pi)$	-99,840322	16,50	16,05	16,12	(0,45 0,38)

Tabela 5.9: Energias eletrônicas do HF e cátions (u.a.), energias de ionização calculadas com MCQD (DFT/DZ), dados experimentais e desvios em relação ao experimental (eV).

Ionização	E MCQD	EI MCQD	EI XPS ^a	EI XPS ^b	Desvio
$HF(neutro)$	-100,451575				
$HF^+(1\sigma)$	-74,962178	693,58	694,23	-	-0,65
$HF^+(2\sigma)$	-98,932920	41,43	39,58	39,65	(1,85 1,78)
$HF^+(3\sigma)$	-99,693208	20,64	19,82	19,89	(0,82 0,75)
$HF^+(1\pi)$	-99,840823	16,62	16,05	16,12	(0,57 0,50)

e difusos em energias ligeiramente mais baixas e mais altas. Esses picos se devem a processos de *shake-up* e *shake-off*, que dão origem a picos satélites causados pela perda de energia cinética do elétron ejetado, principalmente devida à concorrência com processos de excitação de elétrons de valência (*shake-up*), ou ainda, de ionização de elétrons de valência (*shake-off*). Dessa forma, com o espectro experimental de alta resolução da ionização 2σ do HF , uma quantidade de processos satélites são identificados, que não podem ser representados pelos cálculos MCQD com as aproximações consideradas nesse trabalho.

Com os resultados obtidos para as energias de ionização simples da molécula de HF , podemos a partir de agora fazer uma escolha sobre qual seria o melhor procedimento geral para tratar das ionizações simples e duplas de outras moléculas com o método Monte Carlo Quântico de Difusão. Tendo apresentado os menores desvios em relação aos dados experimentais, a função de base do tipo *double-zeta* polarizada, otimizada em ambiente molecular em nível Hartree-Fock, com dois parâmetros de correlação eletrônica de Jastrow justifica-se como a melhor opção para o estudo de energias de ionização de camadas interna e valência para moléculas simples usando o método MCQD.

5.3.2 Energias de Ionização Simples das Moléculas OH , NH , CH , BH , BeH e LiH

As geometrias dos monoidretos dos elementos do segundo período também foram otimizadas em nível $MP2/cc - pVQZ$, sendo os comprimentos de ligação obtidos de $r_{O-H} = 0,9740 \text{ \AA}$, $r_{N-H} = 1,0390 \text{ \AA}$, $r_{C-H} = 1,1230 \text{ \AA}$, $r_{B-H} = 1,2350 \text{ \AA}$, $r_{Be-H} = 1,3582 \text{ \AA}$ e $r_{Li-H} = 1,6192 \text{ \AA}$. Os parâmetros utilizados nas funções de correlação eletrônica foram $a = 0,25$ para elétrons de spins iguais e $a = 0,50$ para elétrons de spins opostos⁸⁷, e os parâmetros b , também obtidos da literatura⁸⁷, foram iguais a 1,0 para as moléculas de LiH , BeH e BH ; 2,1 para a molécula de CH ; e 2,5 para as moléculas de NH e OH .

Devido à dificuldade de obtenção de dados experimentais para as ionizações de valência interna e caroço na literatura, as ionizações desse conjunto de moléculas foram calculadas por MCQD usando três diferentes condições: com função de base DZP e dois parâmetros de Jastrow (como vinha sendo utilizado), e ainda, com função de base no limite Hartree-Fock, esta sem e com correlação eletrônica explícita de dois parâmetros de Jastrow. Além disso, os dados obtidos por MCQD foram comparados àqueles obtidos por $OVGF/6 - 311G(2df, 2p)$. Dessa forma, o desempenho das condições propostas na seção anterior (base DZP com dois parâmetros de Jastrow) pode ser avaliado.

As energias de ionização do conjunto de monoidretos calculadas com MCQD e funções de base DZP com correlação eletrônica explícita (DZP), no limite Hartree-Fock com e sem correlação eletrônica explícita (LHF1 e LHF2) e ainda com OVGF são apresentadas na tabela 5.10.

Para todas as moléculas apresentadas na tabela 5.10, os valores MCQD mostraram um desvio absoluto médio em relação aos dados experimentais de 0,16 eV; 0,11 eV e 0,11 eV, para as condições DZP, LHF1 e LHF2, respectivamente. Já o método OVGF apresenta um desvio absoluto médio de 0,15 eV. Analisando a diferença entre os desvios obtidos entre o MCQD, nas diferentes condições, e o experimental, podemos observar que não há um ganho significativo na precisão com a função de base mais completa, seja com ou sem a inclusão da função de correlação eletrônica explícita.

Assim, pode-se inferir através dos resultados obtidos para as ionizações dos hidretos diatômicos estudados, que o método MCQD apresenta um bom desempenho no cálculo desse tipo de propriedade empregando-se funções de base simples e mínima correlação eletrônica explícita. Ainda, a relação custo-benefício do uso da base no limite Hartree-Fock não é justificada, visto que o gasto computacional aumenta consideravelmente com tal base, sendo o tempo necessário na computação das energias cerca de seis vezes maior que quando usada base DZP. Dessa forma, não é necessário utilizar funções de

Tabela 5.10: Energias de ionização simples das moléculas OH , NH , CH , BH , BeH e LiH obtidas com MCQD (DZP,LHF1,LHF2), OVGF e dados experimentais, em eV. Desvios em relação ao experimental em eV entre parênteses.

Configuração	DZP	LHF1	LHF2	OVGF	Exp. ^a
<i>LiH</i>					
$2\sigma^1\Sigma$	7, 96(0, 11)	8, 05(0, 20)	8, 1(0, 25)		7, 85
$1\sigma^1\Sigma$	64, 51	56, 83	57, 04	-	-
<i>BeH</i>					
$3\sigma^1\Sigma$	8, 58(0, 37)	8, 33(0, 12)	8, 46(0, 25)	8, 442(0, 23)	8, 210
$2\sigma^3\Sigma$	12, 7(0, 18)	12, 49(0, 03)	12, 57(0, 06)	12, 442(0, 07)	12, 515
$2\sigma^1\Sigma$	13, 13(0, 15)	12, 98(0, 003)	13, 01(0, 02)	13, 051(0, 07)	12, 983
$1\sigma^3\Sigma$	122, 95	122, 62	122, 62	-	-
$1\sigma^1\Sigma$	113, 01	110, 45	110, 26	-	-
<i>BH</i>					
$3\sigma^1\Sigma$	9, 57(0, 20)	9, 61(0, 16)	9, 58(0, 19)	9, 646(0, 12)	9, 77
$2\sigma^1\Sigma$	17, 24(0, 10)	17, 23(0, 11)	17, 12(0, 22)	17, 031(0, 31)	17, 34
$1\sigma^1\Sigma$	191, 22	188, 9	188, 69	-	-
<i>CH</i>					
$1\pi^1\Sigma$	10, 93(0, 29)	10, 72(0, 08)	10, 74(0, 10)	10, 666(0, 02)	10, 64
$3\sigma^3\Pi$	10, 47	11, 81	11, 75	11, 606	-
$3\sigma^1\Pi$	12, 79	12, 69	12, 75	12, 496	-
$2\sigma^3\Pi$	20, 74	20, 72	-	-	-
$2\sigma^1\Pi$	22, 82	22, 92	22, 94	-	-
$1\sigma^3\Pi$	284, 76	283, 65	283, 66	-	-
$1\sigma^1\Pi$	294, 14	295, 10	294, 85	-	-
<i>NH</i>					
$1\pi^3\Pi$	13, 58(0, 09)	13, 77(0, 29)	13, 61(0, 12)	13, 468(0, 02)	13, 49
$3\sigma^4\Pi$	-	13, 66	-	13, 361	-
$3\sigma^2\Pi$	15, 66	15, 71	15, 50	15, 297	-
$2\sigma^4\Pi$	24, 01	24, 35	24, 00	-	-
$2\sigma^2\Pi$	29, 70	30, 17	29, 66	-	-
$1\sigma^4\Pi$	396, 36	395, 18	394, 99	-	-
$1\sigma^2\Pi$	410, 45	412, 20	410, 29	-	-
<i>OH</i>					
$1\pi^3\Pi$	12, 99(0, 03)	13, 19(0, 17)	13, 01(0, 01)	12, 825(0, 19)	13, 02
$1\pi^1\Pi$	14, 32	14, 28	14, 12	13, 881	-
$1\pi^1\Sigma$	16, 25	16, 04	16, 00	15, 764	-
$3\sigma^3\Pi$	16, 99	16, 82	-	16, 442	-
$3\sigma^1\Pi$	18, 09	18, 63	17, 83	17, 510	-
$2\sigma^3\Pi$	31, 59	31, 51	31, 65	-	-
$2\sigma^1\Pi$	35, 15	35, 14	35, 05	-	-
$1\sigma^3\Pi$	538, 92	539, 98	538, 93	-	-
$1\sigma^1\Pi$		543, 24	542, 91	-	-

^a referência⁹²

base grandes, sendo o uso de função de correlação eletrônica explícita determinante na obtenção de resultados precisos para energias de ionização das moléculas simples estudadas.

5.4 Energias de Ionização Simples das Moléculas HF , H_2O , NH_3 e CH_4

Nesta seção serão apresentadas as energias de ionização simples das moléculas HF , H_2O , NH_3 e CH_4 . As energias de ionização do HF serão novamente discutidas para fins de comparação com os resultados obtidos para as outras moléculas por MCQD e também por outros métodos.

As geometrias moleculares foram obtidas a partir de cálculo em nível de teoria $MP2/cc - pVQZ$. Os ângulos e comprimentos de ligação calculados foram: $r_{H-F} = 0,9191$ Å para o HF , $r_{O-H} = 0,9577$ Å, $\theta_{HOH} = 103,9499^\circ$ para a água, $r_{N-H} = 1,0139$ Å, $\theta_{HNN} = 106,4554^\circ$ para a amônia e $r_{C-H} = 1,0810$ Å, $\theta_{HCH} = 109,4712^\circ$ para o metano.

Os parâmetros utilizados nas funções de correlação eletrônica foram $a = 0,25$ para elétrons de spins iguais e $a = 0,50$ para elétrons de spins opostos.⁸⁷ Os parâmetros b foram otimizados segundo o critério de mínima variância para correções de cúspide partindo-se de valores de referência obtidos da literatura.⁸⁷ A única exceção foi o parâmetro b para a molécula de HF , obtido diretamente da literatura. Para as moléculas de HF , H_2O , NH_3 e CH_4 os parâmetros de Jastrow foram $b = 3,6^{87}$, 2, 4, 3, 5 e 1, 7, respectivamente.

As tabelas a seguir mostram os valores para as energias de ionização das moléculas estudadas, calculados com MCQD. Esses valores são comparados com os valores obtidos experimentalmente^{91,93} por *XPS*, e ainda, com resultados obtidos teoricamente, pelos métodos CCSD-GF⁴³ e OVGF⁴⁷ (para energias de ionização de valência).

Tabela 5.11: Energias de ionização simples de HF obtidas com MCQD, CCSD-GF, OVGF e dados experimentais, em eV. Desvios em relação ao experimental em eV entre parênteses.

Ionização	MCQD	CCSD-GF ^a	OVGF ^b	Exp. ^d
1σ	693,63(-0,60)	695,33(-1,10)	-	694,23
2σ	41,03(1,45)	39,17(-0,41)	-	39,58
3σ	20,02 ^c (0,20)	19,85(0,03)	20,105(0,28)	19,82
1π	16,08 ^c (0,03)	15,85(-0,30)	16,253(0,20)	16,05

^a Base TZ2P. ^b Base cc-pVTZ. ^c Base SZP sem correlação eletrônica explícita. ^d referência⁹¹

Comparando os resultados MCQD para as energias de ionização do HF com os resultados CCSD-GF⁴³ e OVGF⁴⁷, apresentados na tabela 5.11, observamos um desvio absoluto médio em relação aos dados experimentais de 0,57 eV; 0,46 eV e 0,24 eV para MCQD, CCSD-GF e OVGF, respectivamente. Os desvios do MCQD em relação aos métodos CCSD-GF e OVGF são de 0,50 e 0,13 eV, na sequência; enquanto o desvio absoluto entre CCSD-GF e OVGF é de 0,18 eV.

Apesar do MCQD apresentar, absolutamente, o maior desvio, como já foi citado, esse desvio se deve principalmente ao erro associado à energia de ionização 2σ . Esse erro pode ser diminuído se for desconsiderada a aproximação de empregar orbitais "congelados" durante a ionização. Essa modificação na metodologia poderia permitir a contabilização de uma quantidade de energia de relaxação perdida com a aproximação empregada, especialmente para a ionização em questão.

No entanto, pode-se considerar os resultados obtidos com a metodologia atual muito bons, visto que apresentam desvios em relação ao experimental da mesma ordem que os outros métodos, já bem aceitos na literatura. Ainda, os desvios dos resultados obtidos com MCQD em relação aos obtidos por outros métodos são da mesma ordem que os desvios desses outros métodos em relação ao experimental, o que corrobora a conclusão de que os resultados MCQD podem ser considerados muito bons.

Tabela 5.12: Energias de ionização simples da H_2O obtidas com MCQD, CCSD-GF, OVGF e dados experimentais, em eV. Desvios em relação ao experimental em eV entre parênteses.

Ionização	MCQD	CCSD-GF ^a	OVGF ^b	Exp. ^c
$1a_1$	539,12(-0,58)	541,02(-1,32)	-	539,70
$2a_1$	34,29(1,68)	32,49(-0,12)	-	32,61
$1b_2$	19,00(0,26)	18,86(0,12)	18,850(0,11)	18,74
$3a_1$	15,32(0,57)	14,61(-0,14)	14,883(0,13)	14,75
$1b_1$	12,72(0,11)	12,32(-0,29)	12,573(-0,04)	12,61

^a referência⁴³ Base TZ2P. ^b referência⁴⁷ Base cc-pVTZ. ^c referência²²

Os valores MCQD mostrados na tabela 5.12 para a molécula de água são menores que 0,6 eV em sua maioria, com exceção da ionização $2a_1$, que apresenta erro de 1,68 eV, consideravelmente maior que o desvio apresentado pelo método CCSD-GF. Essa é a mesma tendência que a molécula de HF apresenta: o maior desvio é encontrado na energia de ionização do orbital interno mais próximo ao caroço. Aqui, a explicação continua sendo a não recuperação total da energia de relaxação eletrônica pelo MCQD.

Para a ionização de caroço o erro é significativamente menor que aquele obtido

por CCSD-GF. Enquanto o valor obtido por MCQD subestima o valor experimental em 0,58 eV, o valor CCSD-GF superestima o valor experimental em 1,32 eV. No caso das ionizações de valência $1b_2$ e $3a_1$, os erros são significativamente menores que no caso das ionizações $1a_1$ e $2a_1$, mas ligeiramente maiores se comparados aos outros métodos.

Comparando as energias de ionização de caroço obtidas por MCQD e DFT com a mesma base de Slater, vemos que o valor MCQD apresenta um desvio menor que o DFT de $-1,09$ eV. Com base QZ4P, Takahata e Chong obtiveram um desvio de 0,31 eV³⁵, não muito menor que o desvio MCQD.

O erro absoluto nas energias de ionização para a molécula de água calculadas por MCQD é de 0,64 eV, enquanto para as calculadas por CCSD-GF é de 0,40 eV. Já o método OVGF apresentou um desvio absoluto de 0,09 eV para as ionizações de valência.

Tabela 5.13: Energias de ionização simples do NH_3 obtidas com MCQD, OVGF e dados experimentais, em eV. Desvios em relação ao experimental em eV entre parênteses.

Ionização	MCQD	OVGF ^a	Exp. ^b
$1a_1$	404,86(−0,74)	—	405,60
$2a_1$	28,92(1,17)	—	27,74
$1e$	16,71(−0,03)	16,427(−0,31)	16,74
$3a_1$	10,93(−0,11)	10,694(−0,35)	11,04

^a Base cc-pVTZ. ^b referência⁹¹ ^c referência²

As energias de ionização da molécula de amônia são apresentadas na tabela 5.13. Novamente, a mesma tendência no aumento do desvio em relação à medida experimental é observada para a ionização $2a_1$. O desvio absoluto médio em relação ao experimental para o MCQD é de 0,51 eV, enquanto para o OVGF é de 0,33 eV, para as ionizações de valência. Comparando as energias para os casos calculados por MCQD e OVGF, o MCQD apresenta um desvio menor de 0,07 eV, contra os 0,33 eV do OVGF.

A molécula de metano tem suas energias de ionização apresentadas na tabela 5.14. A ionização de caroço apresenta um desvio de $-0,57$ eV em relação ao experimental, da mesma ordem que o obtido para as moléculas anteriores. O valor obtido por DFT e base DZP apresenta um erro de 0,71 eV, sendo o valor da energia de ionização igual a 291,51 eV.³⁵ A ionização $2a_1$ novamente apresenta o maior erro entre as ionizações da molécula, provavelmente devido à relaxação decorrente da ionização.

O desvio absoluto médio calculado é de 0,74 eV, o maior dentre os erros absolutos

Tabela 5.14: Energias de ionização simples do CH_4 obtidas com MCQD, OVGF e dados experimentais, em eV. Desvios em relação ao experimental em eV entre parênteses.

Ionização	MCQD	OVGF ^a	Exp. ^b
$1a_1$	290, 23(-0, 57)	—	290, 80
$2a_1$	24, 19(1, 14)	—	23, 05
$1t_2$	14, 32(0, 12)	14, 342(0, 14)	14, 20

^a referência²⁶ ^b Base cc-pVTZ.

das moléculas estudadas. O caso do metano é um pouco mais delicado. Há uma modificação da geometria molecular com a ionização, e que é mais drástica que nas outras moléculas estudadas, o que reflete num erro maior nas energias calculadas por MCQD com a metodologia empregada. Ainda, a degenerescência dos orbitais T_2 não pode ser abordada com a função de onda empregada.

De uma maneira geral, os valores obtidos para as energias de ionização de valência e caroço da série de moléculas estudadas apresentam desvios em relação aos valores experimentais aceitáveis, sendo que os erros absolutos nas energias de ionização para cada molécula se mantiveram em torno de 0,6 eV. Entretanto, para algumas moléculas, os erros absolutos são um pouco maiores que os apresentados por outros métodos. As ionizações de valência estão em boa concordância com os valores experimentais, bem como as ionizações de caroço, considerando a dificuldade de obtenção de cada uma. Os maiores desvios são relativos às ionizações internas dos orbitais $2a_1$ para H_2O , NH_3 e CH_4 , e 2σ para o HF .

Os valores obtidos por CCSD-GF para a ionização 2σ do HF e $2a_1$ da H_2O apresentam maior concordância com os valores experimentais que o MCQD. Experimentalmente, todos os espectros apresentam bandas mais largas para essas transições, em função do caráter fortemente ligante dos orbitais de simetria 2σ e $2a_1$, evidenciando a necessidade de um auxílio teórico. Os resultados obtidos neste trabalho para essas ionizações em particular nos faz pensar na deficiência do método quando se trata do cálculo das energias de ionização das camadas mais internas utilizando a função de onda congelada e as funções de base e de correlação eletrônica mais simples possíveis.

5.5 Energias de Transição Auger e de Dupla Ionização

As transições Auger foram calculadas como a diferença entre as energias do cátion de camada interna e o dicátion correspondente à configuração ao final da transição Auger. As energias de dupla ionização foram calculadas como a diferença entre a espécie duplamente ionizada e a espécie neutra. As distâncias e ângulos de ligação, bem como os parâmetros de correlação eletrônica de Jastrow são os mesmos utilizados anteriormente.

Em função da diferença entre as faixas de energia que envolvem as energias de transição Auger (centenas de eV) e as energias de dupla ionização (dezenas de eV), os casos serão estudados separadamente. Em um primeiro tópico serão abordadas as transições Auger, e na sequência, as energias de dupla ionização para as moléculas HF , H_2O , NH_3 e CH_4 .

5.5.1 Energias de Transição Auger

Para a molécula de HF , o primeiro caso estudado de energias de transição Auger, foram considerados dois tipos de função de base: DZP, anteriormente estudada no caso das ionizações simples, e ainda, uma função de base no limite Hartree-Fock, também otimizada em ambiente molecular. A escolha de analisar o comportamento de um conjunto de bases complexo como esse foi feita pela razão do estudo se tratar de ionizações duplas que envolvem elétrons internos, estudo esse, ainda não descrito na literatura através de métodos MCQ. As energias de transição Auger do HF obtidas com MCQD e bases DZP e no limite Hartree-Fock (esta sem inclusão de função de correlação eletrônica) são mostradas na tabela 5.15. As energias obtidas foram comparadas com as calculadas em nível Hartree-Fock por Faegri e Kelly²⁵, com conjunto completo de bases gaussianas. Também foram comparadas com as medidas experimentais de Shaw e Thomas.⁹¹

Os resultados obtidos com base DZP com correlação eletrônica explícita são tão bons e muitas vezes melhores que aqueles obtidos com base no limite Hartree-Fock. O desvio absoluto das energias obtidas com base no limite Hartree-Fock é de 2,41 eV, enquanto que para as obtidas com base DZP , é de 2,28 eV. Isto evidencia a simplicidade do método no que diz respeito às funções de base, e por ser o tratamento da correlação eletrônica simples no MCQD, o ganho em termos de precisão é grande em relação ao custo computacional dispensado pela inclusão de correlação eletrônica explícita, menor que o dispensado pela função de base mais complexa.

Para muitas transições, especialmente as que envolvem elétrons de valência, os

Tabela 5.15: Energias de transição Auger para HF calculadas com MCQD/DZP, MCQD/LHF, ROHF/LHF e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV.

Configuração	MCQD/DZP	MCQD/LHF	ROHF ^a	Exp. ^b
$(2\sigma^2)^1\Sigma$	594, 67(−0, 93)	594, 44(−1, 16)	591, 52(−4, 4)	595, 6
$(2\sigma 3\sigma)^1\Sigma$	615, 72(1, 62)	614, 47(0, 37)	612, 04(−2, 06)	614, 1
$(2\sigma 1\pi)^1\Pi$	618, 33(2, 11)	617, 72(1, 52)	614, 36(−1, 84)	616, 2
$(2\sigma 3\sigma)^3\Sigma$	618, 98(−6, 12)	618, 54(−6, 56)	621, 10(−4, 00)	625, 1 ^c
$(2\sigma 1\pi)^3\Pi$	626, 23(1, 13)	622, 10(−3, 00)	624, 30(−0, 80)	625, 1 ^c
$(3\sigma^2)^1\Sigma$	634, 66(−2, 26)	634, 17(−2, 75)	637, 06(0, 38)	636, 92
$(3\sigma 1\pi)^1\Pi$	640, 48(−1, 88)	640, 50(−1, 85)	641, 96(−0, 39)	642, 35 ^c
$(1\pi^2)^1\Sigma$	643, 76(+1, 41)	643, 59(1, 24)	642, 27(−0, 08)	642, 35 ^c
$(1\pi^2)^1\Delta$	641, 19(−3, 09)	641, 07(−3, 21)	645, 36(−1, 08)	644, 28
$(3\sigma 1\pi)^3\Pi$	642, 02	641, 67	645, 08	—
$(1\pi^2)^3\Sigma$	644, 92	644, 68	648, 31	—

^a referência²⁵ ^b referência⁹¹ ^c não-resolvidos

resultados calculados em nível Hartree-Fock por Faegri e Kelly²⁵ são muito melhores que os obtidos por MCQD. Enquanto algumas energias MCQD podem ser atribuídas a mais de uma banda experimental, por exemplo, $(1\pi^2)^1\Delta$, cuja energia MCQD é 641, 19 eV, muito próxima do experimental 642, 35 eV, atribuída às transições $(3\sigma 1\pi)^1\Pi$ e $(1\pi^2)^1\Sigma$. Para a transição $(1\pi^2)^1\Delta$ em particular, o resultado RHF, 645, 36 eV, é muito mais próximo ao experimental, de 644, 28 eV.

Com os dados obtidos para as transições Auger do HF não podemos concluir se o método falha no cálculo de energias de transição Auger, ou se falha no caso específico do HF . Há uma grande dificuldade de atribuição para as transições Auger do HF , visto que as energias são muito próximas, principalmente na região de 640 eV.

A molécula de água foi estudada apenas com base DZP com dois parâmetros de correlação eletrônica de Jastrow, visto que não houve uma melhora nos desvios absolutos para o caso das transições Auger do HF quando do uso de função de base no limite Hartree-Fock. Assim, são apresentadas na tabela 5.16 os valores obtidos para as energias de transição Auger da molécula de água, com função de base DZP e dois parâmetros de correlação de Jastrow, otimizados em ambiente molecular para a função de base.

Tabela 5.16: Energias de transição Auger para H_2O obtidas com MCQD, ROHF, CI e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses em eV.

Configuração	MCQD	ROHF ^a	CI ^b	Exp. ^c	Exp. ^d
$(2a_1 2a_1)^1 A_1$	455, 52 (−1, 48 1, 88)	452, 51 (−4, 49 − 4, 89)	458, 31(1, 31 0, 91)	457	457, 4
$(2a_1 1b_2)^1 B_2$	470, 32 (1, 32 1, 12)	467, 26 (−1, 74 − 1, 94)	467, 57(−1, 43 − 1, 63)	469	469, 2
$(2a_1 1b_2)^3 B_2$	474, 10 (0, 50)	475, 83 (1, 23)	476, 57(1, 97)	—	474, 6
$(2a_1 3a_1)^1 A_1$	475, 25 (2, 25 0, 25)	479, 87 (6, 87 5, 27)	472, 06(−0, 94 − 2, 54)	473	474, 6
$(2a_1 1b_1)^1 B_1$	476, 56 (0, 56 1, 96)	474, 02 (1, 98 − 0, 58)	475, 66(−0, 34 1, 06)	476	474, 6
$(2a_1 3a_1)^3 A_1$	478, 05 (−0, 95 − 4, 15)	480, 66 (1, 66 − 1, 54)	483, 48(4, 48 1, 28)	479	482, 2
$(2a_1 1b_1)^3 B_1$	479, 96 (−0, 04 − 2, 24)	482, 14 (2, 14 − 0, 06)	476, 57(−3, 43 − 5, 63)	480	482, 2
$(1b_2 1b_2)^1 A_1$	485, 53 (−0, 43 − 1, 27)	488, 01 (2, 01 1, 21)	487, 39(1, 39 0, 59)	486	486, 8
$(1b_2 3a_1)^1 B_2$	491, 46 (−1, 54 − 2, 34)	493, 79 (0, 79 − 0, 01)	492, 14(−0, 86 − 1, 66)	493	493, 8
$(1b_2 3a_1)^3 B_2$	492, 33 (−1, 47)	496, 35 (2, 55)	494, 42(0, 62)	—	493, 8
$(1b_2 1b_1)^1 A_2$	492, 98 (−0, 02 − 0, 82)	495, 72 (2, 72 1, 92)	494, 42(1, 42 0, 62)	493	493, 8
$(1b_2 1b_1)^3 A_2$	494, 37 (0, 57)	497, 74 (3, 94)	496, 37(2, 57)	—	493, 8
$(3a_1 3a_1)^1 A_1$	492, 91 (0, 09 − 0, 89)	496, 32 (3, 32 2, 52)	494, 55(1, 55 0, 75)	493	493, 8
$(3a_1 1b_1)^1 B_1$	497, 10 (0, 10 − 2, 47)	499, 57 (2, 57 1, 10)	497, 96(0, 96 − 0, 64)	497	498, 6
$(1b_1 1b_1)^1 A_1$	497, 14 (0, 14 − 1, 46)	500, 22 (3, 22 1, 62)	499, 39(2, 39 0, 79)	497	498, 6
$(3a_1 1b_1)^3 B_1$	498, 64 (−1, 86)	502, 62 (2, 12)	500, 67(0, 17)	—	500, 5

^a referência²³ ^b referência⁹⁵ ^c referência⁹⁶ ^d referência⁹⁷

De encontro às energias obtidas para a molécula de HF , as energias de transição Auger obtidas para a molécula de água apresentam excelente concordância com o espectro experimental, com um desvio absoluto em relação os dados de Siegbahn e col.⁹⁶ de 0,75 eV, enquanto os resultados ROHF apresentam um desvio em relação aos mesmos dados de 3,05 eV, e os resultados CI apresentam um desvio médio de 1,71 eV. Quando comparados aos dados experimentais de Moddeman e col.⁹⁷, os resultados MCQD têm um desvio de 1,39 eV, os ROHF, de 2,08 eV, e os CI, de 1,46 eV. O espectro experimental foi atribuído de acordo com as energias ROHF de Ågren e col.²³, que em muitos casos não concordam com aquelas obtidas experimentalmente. Em contrapartida, as energias obtidas por MCQD concordam com as experimentais para casos como esse: para as transições de estado final com vacância $2a_1^2\ ^1A_1$ e $1b_2^2\ ^1A_1$, os valores ROHF, os MCQD e experimentais são de 452,51 eV, 455,52 eV e 456 eV; e 488,01 eV, 485,53 eV e 486 eV, respectivamente.

Todas as energias obtidas para as transições Auger por MCQD estão bem separadas, podendo ser facilmente atribuídas às bandas do espectro experimental, sem que um pico se sobreponha a outro. Exceções são as transições $3a_11b_1\ ^1B_1$ e $1b_1^2\ ^1A_1$, que apresentam energias MCQD de 497,10 eV e 497,14 eV, respectivamente. Essas transições devem aparecer no espectro também muito próximas, entre 497 eV e 498 eV.

As transições Auger para a molécula de amônia foram calculadas da mesma forma que para a molécula de água. A tabela 5.17 apresenta as energias de transição Auger para a amônia. Os resultados MCQD foram comparados com dados experimentais obtidos por Shaw e col.²² e com os calculados por ROHF por Okland e col.²⁴

As energias de transição Auger para a molécula de amônia apresentam ótima concordância com o espectro experimental, mostrando desvios comparáveis com aqueles obtidos para o caso da molécula de água. O erro absoluto médio calculado por MCQD foi de 1,17 eV, um pouco maior que no caso da água, onde o erro absoluto foi de 0,74 eV, enquanto o método ROHF apresentou um desvio absoluto médio de 2,70 eV.

Um desvio atípico de 2,71 eV foi observado para a transição $(2a_11e)^1E$. A energia de transição MCQD para essa configuração é de 346,36 eV, enquanto a experimental é 343,65 eV. O pico referente à transição no espectro Auger tem uma intensidade relativa de 14,9 e uma largura de 7,0 eV. Apesar da grande intensidade, o pico também apresenta uma grande largura se comparado aos outros picos mais intensos do espectro²², sendo assim, o ajuste Lorentziano feito à banda pode apresentar um pequeno erro, contribuindo para o grande desvio em relação ao dado experimental obtido para a transição $(2a_11e)^1E$.

Os valores MCQD obtidos para as transições Auger da amônia podem ser relacionados com todas as transições observadas no espectro Auger, sem grandes dificuldades.

Tabela 5.17: Energias de transição Auger para NH_3 obtidas com MCQD, ROHF e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV.

Configuração	MCQD	ROHF ^a	Exp. ^b
$(2a_1 2a_1)^1 A_1$	335,05 (0,42)	333,9(-0,73)	334,63
$(2a_1 1e)^1 E$	346,36 (2,71)	345,1(1,45)	343,65
$(2a_1 1e)^3 E$	349,11 (-1,82)	352,6(1,67)	350,93
$(2a_1 3a_1)^1 A_1$	352,13	352,8	—
$(2a_1 3a_1)^3 A_1$	354,65	358,8	—
$(1e 1e)^1 E$	360,02 (0,55)	363,0(3,53)	359,47
$(1e 1e)^1 A_1$	358,15 (1,41)	360,8(4,06)	356,74
$(1e 1e)^3 A_2$	361,00	—	—
$(1e 3a_1)^1 E$	365,46 (0,00)	369,5(4,04)	365,46
$(1e 3a_1)^3 E$	366,30	—	—
$(3a_1 3a_1)^1 A_1$	368,91 (-1,28)	373,6(3,41)	370,19

^a referência²⁴ ^b referência²²

Com exceção das transições de estado final $(1e 1e)^1 E$ e $(1e 1e)^1 A_1$, cujas energias calculadas são muito próximas e apresentam um erro considerável em relação aos valores experimentais, todas as transições MCQD apresentam um desvio em relação ao experimental menor que a diferença entre os picos observados no espectro, tornando a atribuição facilitada. Transições Auger não observadas no espectro da amônia, em especial aquelas cujas configurações finais são estados eletrônicos tripletes, podem ser previstas, e assim, verificada sua contribuição na intensidade e largura da banda espectral. Isso também pôde ser verificado para o caso do espectro Auger da água.

As energias de transição Auger do metano também foram comparadas a dados teóricos, calculados em nível Hartree-Fock e usando um conjunto completo de bases gaussianas.²⁶

Avaliando os resultados obtidos para as transições Auger do metano, aparentemente os dados MCQD estão bastante distantes dos dados experimentais. Entretanto, se verificarmos o erro da medida experimental, dado entre parênteses na última coluna da tabela 5.18, vemos que exceto para a primeira transição, os desvios são aceitáveis, praticamente da mesma ordem daqueles obtidos para as moléculas anteriormente estudadas. Além disso, também segundo Spohr e col.⁹⁸, existem picos satélites em 231,0, 238,3 e 250,6 eV, muito próximos dos picos referentes às transições Auger, o que diminui a resolução dessas bandas, aumentando a imprecisão de suas atribuições.

Especial atenção deve ser dada às transições que envolvem o orbital triplamente degenerado $1t_2$. Em primeiro lugar, como estamos representando a função de onda como um determinante de Slater apenas, torna-se inadequado representar o estado

Tabela 5.18: Energias de transição Auger para CH_4 obtidas com MCQD, ROHF e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV.

Configuração	MCQD	ROHF ^a	Exp. ^b
$(2a_1 2a_1)^1 A_1$	231, 57(2, 17)	230, 43(1, 03)	229, 4(0, 4)
$(2a_1 1t_2)^1 T_2$	239, 75(2, 75)	238, 64(1, 64)	237, 0(1, 0)
$(2a_1 1t_2)^3 T_2$	241, 84(-1, 46)	244, 96(1, 66)	243, 3(1, 5)
$(1t_2 1t_2)^1 A_1$	248, 43(-1, 57)	249, 26(-0, 74)	250, 0(0, 3)
$(1t_2 1t_2)^1 T_2$	—	251, 72(1, 72)	250, 0(0, 3)
$(1t_2 1t_2)^1 E$	249, 96(-0, 04)	253, 66(3, 66)	250, 0(0, 3)
$(1t_2 1t_2)^3 T_1$	250, 98(0, 98)	254, 70(4, 70)	250, 0(0, 3)

^a referência²⁶ ^b referência⁹⁸

1T_2 . Em segundo lugar, vemos que experimentalmente, a banda relativa à transição com dupla vacância nesses orbitais não pode ser resolvida. Assim, a avaliação dos resultados obtidos teoricamente torna-se duvidosa, visto que, dispondo apenas de dados referentes às energias, não podemos verificar a contribuição de cada transição para a formação da banda experimental.

De uma maneira geral, os resultados obtidos por MCQD para as energias de transição Auger do metano são menos precisos que os obtidos para as outras moléculas apresentadas, em virtude da dificuldade de representação de orbitais triplamente degenerados pelo procedimento que vem sendo proposto neste trabalho. Ainda, a questão da dissociação da molécula pela ionização e a reorganização eletrônica devem contribuir para os altos desvios apresentados para a molécula de metano.

O estudo das energias de transição Auger da série de moléculas estudadas mostra que é possível o tratamento por MCQD. Embora as previsões para esse estudo não fossem as melhores, os resultados que o método apresentou concordam com os dados experimentais, de maneira excelente na maioria dos casos, considerando sua dificuldade de obtenção. Pode-se concluir que a causa principal de não termos alcançado resultados mais precisos seja a aproximação de que a função de onda do sistema neutro seja usada como guia para todos os cátions. Esse fato fica mais evidente nas transições Auger que nas ionizações simples, visto que o cálculo teórico para as energias Auger envolve o estado ionizado no caroço e o estado final duplamente ionizado.

Ainda assim, a aproximação usada no método fornece dados mais precisos que outros métodos de cálculo, de forma relativamente mais simples, o que torna o método MCQD bastante atrativo para o cálculo desse tipo de propriedade.

5.5.2 Potenciais de Dupla Ionização

Os potenciais de dupla ionização (PDIs) das moléculas de HF , H_2O , NH_3 e CH_4 têm sido estudados teoricamente de maneira mais extensiva que as energias de transição Auger. Isso se deve ao fato de que as energias envolvidas para os PDIs são uma ordem de grandeza inferiores que as energias de transição Auger. Métodos que calculam as energias diretamente vêm sendo propostos, entre eles, os que são encontrados na literatura com mais frequência são o ADC(2), EOM-CCSD e SD2 (veja Capítulo 1). Também métodos baseados na diferença entre as energias eletrônicas dos sistemas neutro e ionizado são usualmente empregados no cálculo de PDIs, como $\Delta\text{CCSD(T)}$ e ΔCISD . Resultados obtidos por esses métodos para os PDIs das moléculas estudadas são comparados com aqueles obtidos por MCQD nesta seção.

Diferentemente da seção anterior, que trata das energias de transição Auger, as quatro moléculas estudadas serão agrupadas de acordo com os dados disponíveis para comparação. Primeiramente, discutiremos as moléculas de HF e CH_4 , cujos valores MCQD serão relacionados aos dados experimentais e aos teóricos disponíveis na literatura, como Hartree-Fock. Em seguida, as moléculas de H_2O e NH_3 , cujas energias de dupla ionização têm sido largamente descritas na literatura, e mais métodos teóricos estão disponíveis para comparação.

Tabela 5.19: Potenciais de duplas ionização (PDI) para HF obtidos com MCQD, RHF e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses.

Configuração	MCQD	ROHF ^a	Exp. ^b
$(2\sigma^2)^1\Sigma$	98, 96(0, 31)	100, 84(2, 19)	98, 65
$(2\sigma 3\sigma)^1\Sigma$	77, 92(-2, 23)	82, 45(2, 30)	80, 15
$(2\sigma 1\pi)^1\Pi$	75, 31(-2, 74)	78, 51(0, 46)	78, 05
$(2\sigma 3\sigma)^3\Sigma$	74, 65(5, 50)	71, 85(2, 70)	69, 15
$(2\sigma 1\pi)^3\Pi$	67, 41(-1, 74)	68, 60(-0, 55)	69, 15
$(3\sigma^2)^1\Sigma$	58, 97(1, 64)	56, 14(-1, 19)	57, 33
$(3\sigma 1\pi)^1\Pi$	53, 16(1, 26)	51, 18(-0, 72)	51, 90
$(1\pi^2)^1\Sigma$	49, 87(-2, 03)	50, 65(-1, 25)	51, 90
$(1\pi^2)^1\Delta$	52, 44(2, 47)	47, 76(-2, 21)	49, 97
$(3\sigma 1\pi)^3\Pi$	51, 61	48, 16	—
$(1\pi^2)^3\Sigma$	48, 72	44, 81	—

^a referência⁹¹ ^b referência²⁵ Conjunto de Bases STO.

Os valores para as energias de dupla ionização do HF são mostrados na tabela 5.19. Podemos observar que os desvios em relação ao experimental dos valores MCQD são maiores que os obtidos por método Hartree-Fock. Enquanto o desvio absoluto

médio dos dados MCQD é de 2,22 eV, os dados ROHF de Faegri e Kelly²⁵ mostram um desvio de apenas 1,51 eV. O grande desvio do MCQD para os PDIs reflete o desvio obtido para as energias de transição Auger do HF , e é principalmente devido à energia do estado duplamente ionizado $(2\sigma3\sigma)^3\Sigma$, que também conferiu um alto desvio de 6,56 eV para a transição Auger do HF . Os resultados MCQD e ROHF diferem absolutamente por 2,48 eV, que deve se considerada uma diferença grande, visto que os desvios dos métodos em relação ao experimental são menores. As energias obtidas para os estados neutro e ionizado por ROHF são significativamente maiores que as obtidas por MCQD, por cerca de 10 eV para a molécula neutra, mais distante da energia exata que o MCQD. Para os estados ionizados, essa diferença é sensivelmente maior, em 1 a 2 eV. Sendo assim, supõe-se que existe um cancelamento de erros por ROHF que leva a energias de ionização mais precisas.

As energias de dupla ionização para a molécula de metano são apresentadas na tabela 5.20.

Tabela 5.20: Potenciais de duplas ionização (PDI) para CH_4 obtidos com MCQD, ROHF e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses.

Configuração	MCQD	ROHF ^a	Exp. ^b
$(2a_12a_1)^1A_1$	58,02(−3,38)	61,4*(0,0)	61,4(0,8)
$(2a_11t_2)^1T_2$	49,84(−3,96)	53,19(−0,61)	53,8(1,2)
$(2a_11t_2)^3T_2$	47,75(0,45)	46,68(−0,62)	47,3(1,2)
$(1t_21t_2)^1A_1$	41,16(0,46)	42,57(2,50)	40,7(0,8)
$(1t_21t_2)^1T_2$	—	40,11(0,41)	40,7(0,8)
$(1t_21t_2)^1E$	39,63(−1,07)	38,17(−2,53)	40,7(0,8)
$(1t_21t_2)^3T_1$	38,60(−2,10)	37,13(−3,57)	40,7(0,8)

^a referência⁹⁸ ^b referência²⁶

Os desvios em relação ao experimental para os PDIs do metano seguem a mesma tendência que as energias de transição Auger. Enquanto os dados MCQD diferem do experimental por 1,90 eV, os dados ROHF diferem por 1,70 eV. Novamente aqui as causas do desempenho ruim do método podem ser creditadas à dificuldade de representação dos estados com apenas um determinante de Slater, e também, à grande diferença de geometria entre as moléculas neutra e duplamente ionizada. É descrito na literatura⁹⁹ que o processo de dupla ionização do metano provoca a dissociação da molécula em diferentes espécies mono- e duplamente carregadas, como CH_3^+ , CH_2^+ , CH_3^{2+} , CH_2^{2+} , C^+ , C^{2+} , CH^+ e CH , o que implica em mudanças drásticas de simetria, o que não está sendo representado no presente estudo.

Considerando o supracitado, pode-se considerar que o método MCQD alcança bons

resultados, principalmente para o metano e nas condições de cálculo consideradas.

Como já foi explicado, as energias de dupla ionização da água e amônia serão tratadas separadamente, devido à disponibilidade de dados teóricos comparativos.

A tabela 5.21 apresenta os valores de PDIs para a molécula de água, comparados a dados obtidos por teoria SD2, Δ CISD, Δ CCSD(T), EOM-CCSD, ADC(2), e também aos dados experimentais.

Tabela 5.21: Potenciais de duplas ionização (PDI) para H_2O obtidos com MCQD, SD2, Δ CISD, Δ CCSD(T), EOM-CCSD, ADC(2) e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV.

Configuração	MCQD	SD2 ^a	Δ CISD ^a	Δ CCSD(T) ^a
$(2a_1 2a_1)^1 A_1$	83, 60(1, 30)			
$(2a_1 1b_2)^1 B_2$	68, 80(-1, 70)			
$(2a_1 1b_2)^3 B_2$	65, 02(-0, 08)			
$(2a_1 3a_1)^1 A_1$	63, 87(-1, 23)			
$(2a_1 3a_1)^3 A_1$	61, 04			
$(2a_1 1b_1)^1 B_1$	62, 57			
$(2a_1 1b_1)^3 B_1$	59, 16(1, 66)			
$(1b_2 1b_2)^1 A_1$	53, 59(0, 39 0, 69)	53, 25(0, 05 0, 35)		
$(1b_2 3a_1)^1 B_2$	47, 66	47, 98		
$(1b_2 3a_1)^3 B_2$	46, 79(0, 89)	45, 60(-0, 30)		
$(1b_2 1b_1)^1 A_2$	46, 14(0, 24)	45, 76(-0, 14)		
$(1b_2 1b_1)^3 A_2$	44, 75(-1, 15)	43, 82(-2, 08)		
$(3a_1 3a_1)^1 A_1$	46, 22(-0, 08 0, 32)	45, 79(-0, 51 - 0, 11)		
$(3a_1 1b_1)^1 B_1$	42, 02(0, 92)	42, 38(1, 28)		
$(3a_1 1b_1)^3 B_1$	40, 48(1, 38 1, 28)	39, 79(0, 69 0, 59)	39, 62(0, 52 0, 42)	39, 93(0, 83 0, 73)
$(1b_1 1b_1)^1 A_1$	41, 98(0, 68 0, 88)	41, 34(0, 04 0, 24)	40, 96(-0, 34 - 0, 14)	41, 16(-0, 14 0, 06)
Configuração	EOM ^a	ADC(2) ^b	Exp. ^c	Exp. ^d
$(2a_1 2a_1)^1 A_1$				82, 3
$(2a_1 1b_2)^1 B_2$				70, 5
$(2a_1 1b_2)^3 B_2$				65, 1
$(2a_1 3a_1)^1 A_1$				65, 1
$(2a_1 3a_1)^3 A_1$				
$(2a_1 1b_1)^1 B_1$				
$(2a_1 1b_1)^3 B_1$				57, 5
$(1b_2 1b_2)^1 A_1$		52, 1(-1, 10 - 0, 8)	53, 20	52, 9
$(1b_2 3a_1)^1 B_2$		47, 0		
$(1b_2 3a_1)^3 B_2$	46, 08(0, 18)	44, 8(-1, 1)		45, 9
$(1b_2 1b_1)^1 A_2$	46, 04(0, 14)	44, 8(-1, 1)		45, 9
$(1b_2 1b_1)^3 A_2$	44, 09(-1, 81)	42, 0(-3, 9)		45, 9
$(3a_1 3a_1)^1 A_1$		44, 3(-2, 0 - 1, 6)	46, 30	45, 9
$(3a_1 1b_1)^1 B_1$	42, 54(1, 44)	41, 2(-0, 1)		41, 1
$(3a_1 1b_1)^3 B_1$	39, 83(0, 73 0, 63)	38, 5(-0, 6 - 0, 7)	39, 10	39, 2
$(1b_1 1b_1)^1 A_1$	41, 10(-0, 20 0, 0)	39, 6(-1, 7 - 1, 5)	41, 30	41, 1

^a referência⁵⁵ ^b referência⁵⁰ ^c referência⁹⁶ ^d referência⁹⁷

Os PDIs calculados com MCQD são bastante próximos aos SD2, diferindo em média por 0,62 eV. Um erro absoluto em relação ao experimental de Siegbahn⁹⁶ de 0,63 eV para quatro casos, é obtido por MCQD, maior que o obtido por SD2,

de 0,32 eV. No entanto, valores não calculados por SD2, referentes às camadas mais internas, são obtidos por MCQD. Quando 13 casos são considerados, o desvio absoluto médio dos resultados MCQD em relação aos dados experimentais de Moddeman⁹⁷ é de 0,95 eV. O desvio aumenta consideravelmente quando os PDIs relativos às camadas internas e de caroço são incluídos, no entanto, como não há descritos resultados obtidos por outros métodos para esse tipo de ionização, e ainda, pelo fato de que esse desvio é da mesma ordem que a incerteza experimental das medidas AES para a grande maioria dos estudos, de 0,7 eV e 0,9 eV^{22,91,96,100}, pode-se considerar os resultados obtidos por MCQD para os PDIs da água muito bons.

Quando apenas as duplas ionizações envolvendo elétrons de valência são consideradas, os métodos Δ CISD e Δ CCSD(T) apresentam desvios absolutos ao experimental de apenas 0,43 eV e 0,49 eV, respectivamente. Um dos métodos mais difundidos na literatura para o cálculo de energias de dupla ionização é o ADC(2), que para a água, apresentou um desvio aos dados experimentais de 1,35 eV. Já o método EOM-CCSDD apresentou um desvio de 0,47 eV, considerando-se apenas dois casos de valência. Entre os métodos estudados, o MCQD não apresenta os melhores resultados, mas se mantém distante do maior desvio, alcançado por ADC(2), e muito próximo dos melhores desvios obtidos.

Os potenciais de dupla ionização para a molécula de amônia foram comparados aos obtidos pelos mesmos métodos que no caso da água, e são apresentados na tabela 5.22.

Tabela 5.22: Potenciais de dupla ionização (PDI) para NH_3 obtidos com MCQD, SD2, Δ CISD, Δ CCSD(T), EOM-CCSD, ADC(2) e dados experimentais em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV.

Configuração	MCQD	SD2 ^a	Δ CISD ^a	Δ CCSD(T) ^a
$(2a_1 2a_1)^1 A_1$	69, 81(−1, 11)			
$(2a_1 1e)^1 E$	58, 50(−3, 40)			
$(2a_1 1e)^3 E$	55, 75(1, 13)			
$(2a_1 3a_1)^1 A_1$	52, 73(−1, 89)			
$(2a_1 3a_1)^3 A_1$	50, 21			
$(1e 1e)^1 E$	44, 84(−1, 24 0, 24)	45, 39(−0, 69 0, 79)		
$(1e 1e)^1 A_1$	46, 71(−2, 10 2, 11)	47, 54(−1, 27 2, 94)		
$(1e 1e)^3 A_2$	43, 86	43, 47		
$(1e 3a_1)^1 E$	39, 40(−0, 69 0, 50)	39, 58(−0, 51 0, 68)		
$(1e 3a_1)^3 E$	38, 56	37, 87	37, 67	37, 96
$(3a_1 3a_1)^1 A_1$	35, 95(0, 59 0, 65)	35, 81(0, 45 0, 51)	35, 17(0, 19 0, 13)	35, 42(0, 06 0, 12)
Configuração	EOM ^a	ADC(2) ^b	Exp. ^c	Exp. ^d
$(2a_1 2a_1)^1 A_1$			70, 92	
$(2a_1 1e)^1 E$			61, 90	
$(2a_1 1e)^3 E$	54, 62			
$(2a_1 3a_1)^1 A_1$			54, 62	
$(2a_1 3a_1)^3 A_1$				
$(1e 1e)^1 E$		44, 37(−1, 71 − 0, 23)	46, 08	44, 60
$(1e 1e)^1 A_1$		45, 00(3, 81 − 0, 40)	48, 81	44, 60
$(1e 1e)^3 A_2$	43, 65	42, 59		
$(1e 3a_1)^1 E$	39, 53(−0, 56 0, 63)	38, 35(−1, 74 − 0, 55)	40, 09	38, 90
$(1e 3a_1)^3 E$	37, 87	36, 69		
$(3a_1 3a_1)^1 A_1$	35, 33(−0, 03 0, 03)	34, 19(−1, 17 − 1, 11)	35, 36	35, 30

^a referência⁵⁵ ^b referência¹⁰¹ ^c referência²² ^d referência⁷

Os PDIs calculados por MCQD para a amônia apresentam erros maiores em relação aos dados experimentais que no caso da molécula de água. Um desvio absoluto médio de 1,52 eV é calculado quando considerados os dados experimentais de Shaw e Thomas.²² Quando considerados os dados experimentais de Appell e Horsley¹⁰⁰, o desvio dos valores MCQD é de 0,87 eV.

O método que apresentou os melhores resultados considerando-se ionizações de valência interna foi o SD2. Com relação às medidas de Shaw e Thomas, um desvio de 0,73 eV foi obtido, para quatro casos em que os dados coincidiam. Em relação aos dados de Appell e Horsley, o desvio fica em 1,23 eV. Cabe ressaltar que esses desvios são de energias de dupla ionização que compreendem energias menores que 50 eV, e que os maiores desvios do MCQD se encontram em energias mais altas. Comparando os desvios em relação ao experimental dos métodos SD2 e MCQD apenas para as energias abaixo de 50 eV, onde os dois métodos apresentam resultados, o MCQD mostra desvios de 1,15 e 0,87 eV, com relação aos dois conjuntos de dados experimentais. Verifica-se que esses desvios são praticamente da mesma ordem que os apresentados por SD2 para os mesmos quatro casos de ionizações de valência interna.

Os métodos Δ CISD e Δ CCSD(T) apresentam valores para as ionizações de valência muito próximos aos dados experimentais de Shaw e Thomas, de 0,19 e 0,06 eV, respectivamente. Aos dados de Appell e Horsley, o desvio fica em 0,13 e 0,12 eV. Entretanto, apenas a ionização $(3a_13a_1)^1A_1$ é considerada.

De uma maneira geral, o método MCQD apresentou excelentes resultados. O comportamento do método no cálculo das energias de dupla ionização das moléculas de água e amônia é melhor observado pela avaliação dos desvios em relação ao experimental de todos os métodos estudados, e também dos desvios obtidos para as energias calculadas entre os métodos.

A tabela 5.23 mostra os desvios calculados para os valores de PDIs da água e amônia, entre os dados experimentais e os métodos avaliados, e entre esses métodos entre si. Os valores entre parênteses indicam quantos casos foram considerados, seja por disponibilidade experimental ou teórica. Quando quatro ou menos casos são considerados, as ionizações em questão são de elétrons de valência, e quando são considerados mais de quatro casos, as ionizações envolvem elétrons de camadas de valência e valência interna de até 50 eV. Apenas o método MCQD dentre os estudados obtém energias de ionizações de camadas internas e caroço.

Os dados da tabela 5.23 nos mostram que o método MCQD ainda se encontra aquém dos outros métodos avaliados, com exceção do método ADC(2), apresentando um desvio em relação aos dados experimentais significativamente maior que os demais métodos. No entanto, os desvios do método MCQD em relação aos métodos que apresentam valores para energias de ionização de orbitais internos, como SD2

Tabela 5.23: Desvios ao experimental e entre os métodos MCQD, SD2, Δ CISD, Δ CCSD(T), EOM-CCSD, ADC(2) em eV. Número de casos considerados em parênteses.

	SD2	MCQD	CISD	CCSD(T)	EOM	ADC(2)	Exp.
SD2		0,52(15)	0,34(4)	0,21(4)	0,22(10) 0,20(4)	1,33(15) 1,45(4)	0,38(3) 0,52(8)
MCQD			0,89(4)	0,63(4)	0,52(10) 0,71(4)	1,56(15) 2,0(4)	0,88(3) 0,89(8) 1,22(12) 1,12(23)
CISD				0,26(4)	0,18(4)	1,11(4)	0,35(3)
CCSD(T)					0,09(4)	1,37(4)	0,34(3)
EOM						1,33(10) 1,29(4)	0,38(4)
ADC(2)							1,73(8)

e EOM-CCSD, são da mesma ordem que os desvios desses métodos em relação ao experimental. Obviamente, os métodos de alto nível que calculam a energia de ionização indiretamente são os mais precisos, mas apenas descrevem a energia eletrônica do estado excitado mais estável, abrangendo apenas os estados ionizados de valência.

A análise dos desvios apresentados nos permite verificar que o método MCQD se encontra entre os métodos que fornecem valores para energias de dupla ionização precisos, sendo os valores obtidos por MCQD mais precisos apenas que os obtidos por ADC(2), mas menos precisos, embora bastante próximos, dos valores obtidos pelos demais métodos avaliados. Assim, pode-se concluir que o método MCQD pode ser inserido no conjunto dos métodos que são capazes de obter energias de dupla ionização para moléculas simples de maneira precisa. Ainda considerando a dificuldade enfrentada por cada tipo de método na obtenção desses resultados e também quais os valores de energia possíveis de serem obtidos, o método MCQD vem para fazer frente

aos demais métodos, mostrando uma relação custo-benefício mais atrativa, visto que energias mais altas podem ser calculadas, sem uma grande perda na precisão, a um custo computacional e esforço humano relativamente mais baixos.

5.6 Energias de Ionização de Carço das Moléculas CO , NO e H_2CO

Com o intuito de verificar a aplicabilidade do método MCQD no cálculo de energias de ionização de moléculas um pouco mais complexas que as estudadas até o momento, visando direcionar as perspectivas deste trabalho, foram estudadas as energias de ionização de carço das moléculas CO , NO e H_2CO . Foram calculadas as energias de ionização dos elétrons dos orbitais predominantemente $1s$ dos átomos de oxigênio, carbono e nitrogênio das moléculas em questão, que constituem os orbitais de carço e última valência interna, sendo esses últimos participantes na ligação química.

As energias de ionização simples foram estudadas seguindo a mesma metodologia descrita para os demais sistemas já estudados. As geometrias otimizadas em nível $MP2/cc-pVQZ$ apresentam comprimentos de ligação de $r_{C-O} = 1,1346$ Å para o CO , $r_{N-O} = 1,1355$ Å para o NO , $r_{C-O} = 1,2081$ Å, $r_{C-H} = 1,0992$ Å, $\theta_{OCH} = 121,8229^\circ$ e $\theta_{HCH} = 116,3542^\circ$, para o H_2CO .

As energias de ionização simples, calculadas com MCQD são comparadas aos dados experimentais e aos valores obtidos por Takahata e Chong³⁵ com DFT, e são apresentados na tabela 5.24.

Os valores da tabela 5.24 nos mostram que o MCQD fornece bons resultados para as ionizações de carço, mas para as ionizações de valência interna, $1s\ C$, $1s\ N$ e $2a_1$, os valores aparecem muito distantes do valor experimental. O desvio absoluto médio para todas as ionizações das três moléculas calculadas em relação ao experimental é de 1,82 eV, por MCQD. Entretanto, observando individualmente as ionizações de valência interna o erro é muito maior, entre 2 e 5 eV. O método DFT mostra-se excelente para essas moléculas mais complexas, apresentando um desvio absoluto médio em relação ao experimental de 0,23 eV apenas.

Os valores apresentados pelo MCQD para todas as moléculas já estudadas nos mostram que o procedimento utilizado neste trabalho falha ao tentar representar as energias de ionização que envolvem as camadas internas mais próximas do carço, com desvios de aproximadamente 1 a 2 eV para as moléculas mais simples, HF , H_2O , NH_3 e CH_4 , mas com desvios substancialmente maiores para as moléculas mais complexas, CO , NO e H_2CO .

Como já foi explanado no decorrer do texto, pode-se inferir que o motivo que mais

Tabela 5.24: Energias de ionização das moléculas de CO , NO e H_2CO obtidas por MCQD, DFT e dados experimentais, em eV. Desvios em relação ao experimental em parênteses, em eV.

Ionização	MCQD	DFT	Exp.
<i>CO</i>			
1s O	541,75(−0,35)	542,71 ^a (0,61)	542,10 ^b
1s C	290,82(−5,08)	296,24 ^a (0,34)	295,90 ^b
<i>NO</i>			
1s O ¹ Π	543,18(−0,82)	543,85 ^c (−0,15)	544,00 ^b
1s O ³ Π	542,95(−0,35)	543,41 ^c (0,11)	543,30 ^b
1s N ¹ Π	411,47(−0,33)	411,75 ^c (−0,05)	411,80 ^b
1s N ³ Π	405,82(−4,48)	410,61 ^c (0,31)	410,30 ^b
<i>H₂CO</i>			
1a ₁	538,57(−0,91)	539,42 ^d (−0,06)	539,48 ^a
2a ₁	292,23(−2,24)	294,66 ^d (0,19)	294,47 ^a

^a referência³⁵ ^b referência² ^c referência¹⁰² ^d referência¹⁰³

contribui para esse comportamento do método é devido à aproximação da função de onda do sistema neutro ser usada como guia para todos os cátions. Mesmo que no método MCQD a função de onda atue apenas como guia para a simulação e exista um direcionamento das configurações, a aproximação empregada é bastante drástica e o erro associado a ela torna-se mais visível para as energias de ionização que envolvem orbitais fortemente ligantes, que são os que devem possuir maior energia de relaxação eletrônica. Ainda, a ionização desses orbitais causa, em muitos casos, dissociação da molécula, fazendo com que a geometria dos estados ionizados se diferencie muito da geometria do sistema neutro em seu estado fundamental.

O estudo das energias de ionização das moléculas CO , NO e H_2CO ainda é um estudo preliminar, sendo que grande esforço ainda está sendo dispensado para a obtenção de resultados precisos por MCQD.

Capítulo 6

Conclusões

Diante dos objetivos propostos neste trabalho e da análise dos resultados alcançados, é possível estabelecermos algumas conclusões. Uma visão geral dos resultados obtidos por Monte Carlo Quântico de Difusão para as energias de ionização sucessivas dos átomos de He ao Ne, para as ionizações simples de valência e camadas internas, e para as energias de transição Auger e potenciais de dupla ionização das moléculas estudadas, nos mostra que o método é muito eficiente e aparece como uma alternativa para os métodos usuais de cálculo de estrutura eletrônica, como DFT, CI, e ainda, em relação aos métodos específicos de cálculo de potenciais de dupla ionização.

Os desvios dos resultados obtidos por MCQD em relação aos dados experimentais da literatura podem ser considerados aceitáveis, visto sua relação com a incerteza experimental. Logo, as aproximações propostas para avaliação no presente trabalho podem ser consideradas, sem grandes perdas de precisão nos resultados e propiciando uma considerável diminuição do custo computacional e do trabalho humano envolvidos.

Sendo assim, as condições propostas podem ser empregadas quando da aplicação do método Monte Carlo Quântico de Difusão nas energias de ionização de camadas interna e valência para moléculas simples, ou seja:

- A utilização da função de onda do sistema neutro como guia para descrever também os cátions;
- a utilização de um único valor de τ para cada valor de energia calculado para cada sistema, desde que $\tau \rightarrow 0$, sendo o valor de $\tau = 0,001$ recomendado;
- funções de base de Slater simples podem ser empregadas, sendo funções *double-zeta* com uma polarização recomendadas;
- é necessária a utilização de funções de correlação eletrônica explícita, sendo a mais simples possível, de Jastrow com dois parâmetros de correlação eletrônica,

suficiente.

As condições descritas acima podem ser consideradas as mais simples possíveis para a aplicação do método MCQD. No entanto, essas condições só se mostraram satisfatórias quando foram estudadas moléculas simples, neste trabalho, HF , OH , NH , CH , BH , BeH , LiH , H_2O , NH_3 e CH_4 . Para moléculas mais complexas, como CO , NO e H_2CO , esse conjunto de aproximações mostrou-se ineficiente. Os desvios em relação ao experimental obtidos por MCQD para as ionizações simples de caroço dessas moléculas são muito maiores que os alcançados por outros métodos. Provavelmente, a causa dessa ineficiência reside na utilização da função de onda do sistema neutro como guia para os cátions, visto que há uma mudança significativamente maior nas geometrias dessas moléculas com a ionização, e ainda no fato de empregar-se uma função de onda composta por um único determinante de Slater, já que os efeitos de correlação eletrônica são mais bem descritos por funções multiconfiguracionais. Resultados mais precisos também podem ser obtidos simplesmente aprimorando-se as funções explícitas de correlação eletrônica, inserindo termos de correlação elétron-núcleo e núcleo-núcleo.

Para os átomos estudados, vimos que as condições da simulação MCQD são muito mais simples, possibilitando o uso de funções de base já descritas na literatura e sem correlação eletrônica explícita, levando a resultados muito mais precisos que métodos como Hartree-Fock e DFT/B3LYP/PBE.

O método parece ser uma ótima alternativa para o cálculo de energias de ionização da ordem de centenas de eV, que só podem ser alcançadas por outros métodos às custas de alto esforço computacional e de grande incerteza na caracterização dos estados excitados. Os desvios em relação aos valores experimentais mostraram-se aceitáveis tanto para as transições Auger como para as ionizações simples, duplas e de transição Auger, e salvo em poucas exceções, a atribuição do espectro pode ser feita seguramente.

Em face da facilidade na obtenção das energias de ionização, o MCQD vem para fazer frente aos outros métodos capazes de alcançar esse tipo de propriedade de maneira satisfatória. Pela simplicidade do método, tanto na sua implementação, quanto pelo baixo custo computacional, por não serem necessárias funções de base superiores, indispensáveis quando trata-se dos métodos de cálculo de estrutura eletrônica correntes, e ainda pelo tratamento simples do problema da correlação eletrônica, o método de Monte Carlo quântico de difusão é muito atrativo para o cálculo de energias de ionização.

Referências

1. Ghosh, P. K. *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*; John Wiley and Sons: New York, 1983.
2. 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.
3. Al-Jaboury, M. I.; Turner, D. W. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 3007.
4. Vilesov, F. I.; Kurbatov, B. L.; Terenin, A. N. *Sov. Phys. Dokl. (English translation)* **1961**, *6*, 490.
5. Eland, J. H. *Photoelectron Spectroscopy*; Butterworths and Co.: London, 1974.
6. Auger, P. *J. Phys. Radium* **1925**, *6*, 205.
7. Camilloni, R.; Stefani, G.; Giardini-Guidoni, A. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *50*, 213.
8. Appell, J.; Durup, J.; Feshenfeld, F. C.; Fournier, P. G. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1973**, *6*, 197.
9. Richardson, P. I.; Eland, J. H. D.; Fournier, P. G.; Cooper, D. L. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 3189.
10. Severs, J. C.; Harris, F. M.; Andrews, S. R.; Parry, D. E. *Chem. Phys.* **1993**, *175*, 467.
11. 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.
12. Furuhashi, O.; Kinugawa, T.; Masuda, S.; Yamada, C.; Ohtani, S. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *337*, 97.
13. Avaldi, L.; Dawber, G.; Hall, R. I.; King, G. C.; MacDonald, M. A.; McConkey, A. *J. Phys. IV* **1993**, *3*, 145.
14. Cvejanovic, S.; Read, F. H. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1974**, *7*, 1180.
15. 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.
16. Hochlaf, M.; Eland, J. H. D. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164314.

17. Pilcher-Clayton, A.; Eland, J. H. D. *J. Spectr. Rel. Phen.* **2005**, 142, 313.
18. Schmidt, K. E.; Moskowitz, J. W. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 4172.
19. Stankiewicz, M.; Hatherly, P. A.; Frasinski, L. J.; Codling, K.; Holland, D. M. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1989**, 22, 21.
20. Koopmans, T. *Physica* **1933**, 1, 104.
21. Thomas, T. D. *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 1744.
22. Shaw, R. W. J.; Jen, J. S.; Thomas, T. D. *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* **1977**, 11, 91.
23. Agren, H.; Svensson, S.; Wahlgren, U. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 35, 336.
24. Okland, M. T.; Jr, K. F.; Manne, R. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 40, 185.
25. Faegri, K. J.; Kelly, H. P. *Phys. Rev. A* **1978**, 19, 1649.
26. Ortenburger, I. B.; Bagus, P. S. *Phys. Rev. A* **1975**, 11, 1501.
27. Houria, A. B.; Lakhdar, Z. B. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 054303.
28. Andersson, E.; Stenrup, M.; Eland, J. H. D.; Hedin, L.; Berglund, M.; Karlsson, L.; Larson, A.; Agren, H. *Phys. Rev. A* **2008**, 78, 023409.
29. Shirai, S.; Yamamoto, S.; Hyodo, S. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 7586.
30. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *"Modern Quantum Chemistry"*; Dover: New York, 1996.
31. Levine, I. N. *"Quantum Chemistry"*; Prentice Hall: New Jersey, 5 ed.; 2000.
32. Chong, D. P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 232, 486.
33. Chong, D. P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 103, 1842.
34. Slater, J. C. *Adv. Quantum Chem.* **1972**, 6, 1.
35. Takahata, Y.; Chong, D. P. *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **2003**, 133, 69.
36. Chong, D. P.; Segala, M.; Takahata, Y.; Baerends, E. J. *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, 108, 1358.
37. Chong, D. P.; Bureau, C. *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **2000**, 106, 1.
38. Chong, D. P. *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **2005**, 148, 115.

-
39. Carniato, S.; Millié, P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3521.
40. Cavigliasso, G.; Chong, D. P. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9485.
41. Otsuka, T.; Chong, D. P.; Maki, J.; Kawabe, H.; Endo, K. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *352*, 511.
42. Musial, M.; Kucharski, S. A.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *118*, 1128.
43. Nooijen, M.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 1681.
44. Musial, M.; Bartlett, R. J. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *384*, 210.
45. Ortiz, J. V. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 6348.
46. 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>.
47. Ortiz, J. V. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7599.
48. Tarantelli, A.; Cederbaum, L. S. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 1656.
49. Tarantelli, A.; Cederbaum, L. S. *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 3407.
50. Tarantelli, F.; Tarantelli, A.; Sgamellotti, A.; Schirmer, J.; Cederbaum, L. S. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4683.
51. Tarantelli, F. *Chem. Phys.* **2006**, *329*, 11.

-
52. Ohrendorf, E. M.-L.; Tarantelli, F.; Cederbaum, L. S. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 2984.
53. Minelli, D.; Tarantelli, F.; Sgamellotti, A.; Cederbaum, L. S. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6688.
54. Cederbaum, L. S.; Campos, P.; Tarantelli, F.; Sgamellotti, A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 6634.
55. Ida, T.; Ortiz, J. V. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 084105.
56. Hammond, B. L.; Jr., W. A. L. "Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry"; World Scientific: Singapore, 1994.
57. Manten, S.; Luchow, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5362.
58. Anderson, J. B. "Quantum Monte Carlo: Origins, Development, Applications"; Oxford University Press: Oxford, 2007.
59. Buendía, E.; Galv  z, F. J.; Sarsa, A. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *436*, 352.
60. Drummond, N. D.; R  os, P. L.; Ma, A.; Trail, J. R.; Spink, G. G.; Towler, M. D.; Needs, R. J. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 224104.
61. Caffarel, M.; Daudey, J.-P.; Heully, J.-L.; Ram  rez-Sol  s, A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 094102.
62. Burkatzki, M.; Filippi, C.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 234105.
63. Anderson, J. B. Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy. In ; Langhoff, S. R., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 1995; Chapter Exact Quantum Chemistry by Monte Carlo Methods, pages 1 – 45.
64. Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc. (London)* **1929**, *A123*, 714.
65. Kalos, M. H.; Whitlock, P. A. "Monte Carlo Methods - Volume I: Basics"; John Wiley and Sons: , 1986.
66. Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
67. Bahnsen, R.; Eckstein, H.; Schattke, W.; Fitzer, N.; Redmer, R. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 235415.

-
68. Bressanini, D.; Reynolds, P. J. *Adv. Chem. Phys.* **1998**, *105*, 37.
69. Eckstein, H.; Schattke, W. *Physica A* **1995**, *216*, 151.
70. Pratt, L. R. *Phys. Rev. A* **1989**, *40*, 6077.
71. East, A. L. L.; Rothstein, S. M.; Vrbik, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 4880.
72. Reynolds, P. J.; Tobochnik, J.; Gould, H. *Computers in Physics* **1990**, *4*, 662.
73. Anderson, J. B. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1499.
74. Kosztin, I.; Faber, B.; Schulten, K. *Am. J. Phys.* **1996**, *64*, 633.
75. Angelotti, W. F. D.; da Fonseca, A. L.; Torres, G. B.; Custodio, R. *Quím. Nova* **2007**, *31*, 433.
76. Hammond, B. L.; Soto, M. M.; Bernett, R. N.; Lester, W. A. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 4749.
77. Lee, M. A.; Schmidt, K. E. *Comput. Phys.* **1992**, *6*, 192.
78. Li, X.; Ceperley, D. M.; Martin, R. M. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 10929.
79. Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5833.
80. Reynolds, P. J.; Ceperley, D. M. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5593.
81. Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566.
82. Foulkes, W. M. C.; Mitas, L.; Needs, R. J.; Rajagopal, G. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 33.
83. Wigner, E. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 1002.
84. Jastrow, R. *Phys. Rev.* **1955**, *98*, 1479.
85. Boys, S. F.; Handy, N. C. *Proc. R. Soc. London Series A* **1969**, *310*, 63.
86. Roetti, C.; Clementi, E. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 4725.
87. Subramaniam, R. P.; Lee, M. A.; Schmidt, K. E.; Moskowitz, J. W. *J. Chem. Phys.* **1992**, *4*, 2600.
88. Umrigar, C. J.; Nightingale, M. P.; Runge, K. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 2865.

-
89. Bunge, C. J.; Barrientos, J. A.; Bunge, A. V. *At. Data Nuc. Data Tables* **1993**, *53*, 113.
90. Weast, R. C. *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press Inc.: , 1977.
91. Shaw, R. W. J.; Thomas, T. D. *Phys. Rev. A* **1975**, *11*, 1491.
92. “Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase”, 2008
<http://cccbdb.nist.gov/default.htm>.
93. Banna, M. S.; Shirley, D. A. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4759.
94. Yench, A. J.; Lopes, M. C. A.; MacDonald, M. A.; King, G. C. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 433.
95. Carravetta, V.; Agren, H. *Phys. Rev. A* **1987**, *35*, 1022.
96. Siegbahn, H.; Asplund, L.; Kelfve, P. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *35*, 330.
97. Moddeman, W. E.; Carlson, T. A.; Krause, M. O.; Pullen, P. B. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2317.
98. Spohr, R.; Bergmark, T.; Magnusson, N.; Werme, L. O.; Nordling, C.; Siegbahn, K. *Phys. Scr.* **1970**, *2*, 31.
99. Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys.* **1982**, *66*, 443.
100. Appell, J.; Horsley, J. A. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 3445.
101. Tarantelli, F.; Tarantelli, A.; Sgamellotti, A.; Schirmer, J.; Cederbaum, L. S. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *117*, 577.
102. Hu, C.-H.; Chong, D. P. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *216*, 99.
103. Chong, D. P.; Takahata, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *418*, 286.