

Cálculos de espectros de camada interna para SiH₄, PH₃, H₂S, HCl e Ar pelo uso da teoria do funcional de densidade.

Maximiliano Segala¹ (PG), Delano P. Chong² (PQ), Yuji Takahata^{1*} (PQ). taka@iqm.unicamp.br.

¹ Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil.

² Department of Chemistry, 2036 Main Mall, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada V6T 1Z1.

Palavras Chave: espectros 2p, DFT, DSCF.

Introdução

Espectros eletrônicos de camada interna tem sido estudados experimentalmente pela espectroscopia de raios-x e radiação síncrotron. Entretanto, faltam previsões teóricas confiáveis, pois cálculos quânticos são difíceis de serem realizados para estados altamente excitados obtidos a partir da excitação de elétrons de camada interna. O objetivo deste trabalho é usar um procedimento simples¹ de cálculos de espectros de excitação, a partir de orbitais 2p, para as moléculas descritas no título.

Este procedimento não está baseado em um método rigoroso. Além de usar teoria do funcional de densidade (DFT), várias suposições e aproximações são feitas. Primeiro, assumimos que, quando descrevemos os estados excitados designando o número de ocupação dos orbitais moleculares Kohn-Sham, ainda podemos aplicar o princípio variacional. Segundo, estimamos as energias dos estados excitados singleto a partir do método Δ SCF, usando as seguintes energias determinantes: (a) o determinante com ambos os elétrons, o do core e o excitado, com spins paralelos produzindo a energia tripleto; (b) o determinante destes elétrons com spin anti-paralelos produzindo a energia média singleto-tripletto. Desta maneira, obtivemos uma estimativa de energia de excitação singleto através da diferença entre (a) e (b). O funcional de troca-correlação empregado foi OPTX-LYP. Os efeitos relativísticos foram incluídos através da metodologia scalar-ZORA (Zeroth Order Regular Approximation). Para as intensidades relativas, utilizamos o DFT tempo-dependente (TD-DFT). Todos os cálculos foram realizados com o pacote computacional ADF (Amsterdam Density Functional)² com uma base QZ3P(2).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra, como um exemplo de cálculos, energias de excitações nos quais elétron no orbital 2p de Si em SiH₄ excita para os orbitais nas camadas exteriores, tais como 4p, 3d, 4p,.....As energias de excitações a partir do orbital 2p do Si

ainda não são bem estabelecidas. Muitos estados não são observados experimentalmente, nas outras moléculas da título, e a atribuição das bandas é incompleta. As forças de osciladores não são conhecidas experimentalmente. Mesmo com estas considerações, podemos dizer que a concordância entre experimento e teoria (Tabela 1) é bem razoável e assim podemos estimar espectros de camada interna de forma rápida e com baixo custo. Resultados similares foram obtido para as demais moléculas.

Tabela 1. Energias de excitação teóricas, ΔE_{KS} (OPTX-LYP), e experimentais, em eV, para o SiH₄.

Orbital		Exp.		
inicial	final	[Ref. 3]	QZ3P(2)	Valor f
2p (1t ₂)	4s (4a ₁)	102,79	103,35	0,029773
2p (1t ₂)	3d (3t ₂)	103,15	103,41	0,119754
2p (1t ₂)	3d (1e)	103,85	105,19	0,035261
2p (1t ₂)	4p (4t ₂)	105,71	105,10	0,000664
2p (1t ₂)	5s (5a ₁)	105,12	105,42	0,012236
2p (1t ₂)	(5t ₂)	106,64	106,00	0,040794
2p (1t ₂)	(2e)	106,04	106,08	0,024811

Conclusões

Apesar do procedimento não ser baseado em métodos rigorosos, os resultados demonstram que valores razoáveis de energias de excitação de camada interna, a partir do orbital 2p, podem ser obtidos.

Agradecimentos

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) do Canada, Centro Nacional de Supercomputação no Rio Grande do Sul (CESUP-RS) e Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP).

¹ Chong, D.P. , J. *Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **2005**, *148* , 115.

² ADF program System, Release 2004.01, Scientific Computing & Modelling NV , Amsterdam, 2000.

³ Hayes, W.; Brown, F. C.; *Phys. Rev. A: At., Mol, Opt. Phys.* **1972**, *6*, 21.