

Aproximação de Koopmans aplicada a átomos e moléculas diatômicas usando Monte Carlo Quântico de Difusão.

Livia Streit¹(PG)*, Wagner F. D. Angelotti¹(PG), Rogério Custodio¹(PQ).

*lstreit@iqm.unicamp.br

1-Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas-SP, Brasil.

Palavras Chave: Monte Carlo Quântico de Difusão, Energia de Ionização Vertical, Teorema de Koopmans.

Introdução

Energias de ionização de átomos e moléculas podem ser estimadas utilizando-se o Teorema de Koopmans¹. A ausência de correlação e relaxação eletrônicas torna necessário o uso de métodos pós-Hartree-Fock para a descrição dos sistemas iônicos.

Um método alternativo que vem gerando excelentes resultados é o Monte Carlo Quântico de Difusão (DQMC) para a determinação de propriedades eletrônicas.² Neste trabalho procura-se avaliar o uso de funções de onda teste simples que descrevem o sistema neutro para obter-se as energias de ionizações sucessivas usando DQMC e, principalmente, de elétrons internos.

Resultados e Discussão

Os potenciais de ionização sucessivos do He ao Ne e as energias de ionização verticais de moléculas diatômicas (HF e CO) foram calculadas como a diferença entre a energia eletrônica do sistema neutro e seu cátion, utilizando-se a função de onda do sistema neutro como guia para todos os cátions. Para os átomos utilizou-se função de onda Hartree-Fock com funções de bases de Slater single-zeta da literatura.³ Para as moléculas incluiu-se uma polarização e os expoentes foram otimizados em ambiente molecular. Não foi adicionada correlação eletrônica explícita à função de onda. As simulações DQMC foram feitas com 500 configurações, $\delta\tau=0,001$ e 500.000 passos.

As energias de ionização obtidas para He-Ne apresentam grande concordância com os valores experimentais⁴, com desvios menores que 0,05 eV e 0,5 eV para átomos leves e pesados, respectivamente. Os resultados foram comparados com os obtidos por método UHF/cc-PVDZ e DFT (B3LYP e PBE)/cc-PVDZ e o DQMC forneceu desvios menores em relação ao experimental. Exemplos de 1^a ionização DQMC para alguns átomo selecionados são: He[24,61(24,59)], Be[9,01(9,32)], N[14,74(14,53)] e Ne[22,09(21,57)]. Os valores experimentais estão entre parênteses.

Para as diatômicas testadas, os desvios nas energias de ionização DQMC são menores que os obtidos com aproximação de Koopmans. Para HF

os elétrons de valência 1π [16,03(16,05)], 2σ [40,02(39,58)] e 3σ [19,93(19,82)] DQMC apresenta erros absolutos menores que 0,5 eV, enquanto a aproximação de Koopmans, 4,0 eV. Já para os elétrons internos 1σ [690,49(694,23)], o desvio em relação aos dados experimentais é de 3,74 eV pelo DQMC e até 24 eV pela aproximação de Koopmans.

A molécula de CO foi estudada utilizando-se duas funções de onda: uma com um conjunto de bases de Slater single-zeta³ e outra com polarização otimizada no ambiente molecular. Os potenciais de ionização calculados são similares para os elétrons de valência. Há uma significativa melhora na ionização do elétron 1σ [538,77(542,5)] com a polarização, de cerca de 4,8 eV. A aproximação de Koopmans mostra desvios de cerca de 18,0 e 11,4 eV para os elétrons 1σ [562,78(542,5)] e 2σ [308,28(296,2)], respectivamente, já o DQMC (base sz) apresenta desvios de cerca de 3,7 e 2,8 eV. A inclusão da polarização resulta em desvios de cerca de 1,1 eV para o elétron 1σ e 5,4 eV para o 2σ .

Conclusões

Os potenciais de ionização sucessivos e verticais de valência e internos obtidos para átomos e moléculas diatômicas indicam que DQMC intrinsecamente fornece significativas contribuições em correlação e relaxação eletrônicas. Os resultados para ionizações de valência são melhores que as ionizações internas, sendo todos muito mais precisos que o teorema de Koopmans e outros métodos considerados. Melhores resultados podem ser alcançados com funções de onda teste mais apuradas e inserção explícita de correlação eletrônica.

Agradecimentos

CAPES, FAPESP, CNPq.

(1) Koopmans, T., *Physica*, **1933**, 1, 104.

(2) Hammond, B. L.; Lester, Jr., W. A.; Reynolds, P. J., *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*; World Scientific, Singapore, 1994.

(3) Bunge, C. F.; Barrientos, J. A.; Bunge, A. V., *At. Data Nuc. Data Tables*, **1993**, 53, 113.

(4) Weast, R.C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th Ed., E-68 CRC Press Inc. 1977.