

Espectro Auger e Potenciais de Dupla Ionização das moléculas de H₂O e NH₃: um estudo por Monte Carlo Quântico de Difusão.

Lívia Streit(PG)* e Rogério Custodio(PQ).

*l Streit@iqm.unicamp.br

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

Palavras Chave: Monte Carlo Quântico de difusão, espectro Auger, potenciais de dupla ionização.

Introdução

A dificuldade de interpretação dos espectros de dupla ionização e de transição Auger nos conduz a métodos teóricos que forneçam valores precisos para transições eletrônicas. Nesse contexto, o Monte Carlo Quântico de Difusão (DQMC) é uma alternativa recente e promissora, com algoritmo simples, alta precisão e tratamento simples da correlação eletrônica.¹ Este trabalho objetiva o uso do DQMC para o estudo de duplas ionizações da água e amônia.

Resultados e Discussão

As transições Auger e potenciais de dupla ionização de H₂O e NH₃ foram calculadas utilizando-se a função de onda do sistema neutro como função guia para todos os cátions. As transições Auger (E_A) e potenciais de dupla ionização (DIP) foram calculadas através das eqs:

$$E_A = E^+ - E^{2+}$$
$$DIP = E^{2+} - E^0$$

As funções de onda foram construídas como combinações lineares de funções de Slater de qualidade double-zeta com polarização otimizadas no ambiente molecular. As simulações foram feitas com 100 configurações previamente equilibradas e movidas por 5x10⁵ passos, sendo o tempo do passo de 0,001. As taxas de aceitação obtidas variaram de 0,980 e 0,999. Foi usada ainda função de correlação eletrônica de Jastrow com dois parâmetros otimizados. Para H₂O, as transições Auger calculadas por DQMC estão em excelente concordância com o espectro experimental, sendo o pior caso obtido para a transição de estado final 2a₁3a₁ - ¹A₁, 2,25 eV acima do valor experimental de 473 eV. O melhor resultado obtido foi para a transição 2a₁1b₁ - ³B₁, apenas 0,04 eV abaixo do valor experimental de 480 eV. O desvio absoluto médio em relação ao experimental é de 0,74 eV, enquanto os obtidos por ROHF² o desvio absoluto médio é 2,79 eV. As energias de dupla ionização apresentam um desvio absoluto médio de 0,62 eV. Comparados com dados teóricos da literatura

obtidos pela teoria SD2³, o erro absoluto por DQMC é compatível.

Considerando o intervalo de energia, algumas transições mais internas só foram descritas por este trabalho com o DQMC.

Para a molécula de amônia, as energias de transição Auger concordam bem com os valores experimentais, sendo o desvio absoluto médio igual a 1,17 eV. Desvio discrepante foi obtido para a transição 2a₁1e - ¹E, de 2,71 eV acima do experimental de 343,65 eV, provavelmente pela simetria da configuração. Os potenciais de dupla ionização para a molécula de amônia mostram erros maiores que para a água, mas ainda compatíveis com o experimental e dados SD2 da literatura.³ O desvio absoluto médio é de 1,33 eV, da mesma ordem que o obtido por método SD2.

As energias Auger obtidas por DQMC para as duas moléculas estudadas estão bem separadas, não havendo maiores dúvidas quanto a sua atribuição. Algumas transições não observadas nos espectros podem ser identificadas através dos resultados obtidos por DQMC.

Conclusões

A alta precisão obtida no cálculo das energias das duplas ionizações da água e amônia pode ser melhorada e aponta para a potencialidade do método de Monte Carlo Quântico de Difusão na determinação de energias de dupla ionização. A simplicidade do algoritmo utilizado contrasta com as exigências de outros métodos de cálculo de alto nível, resultando em uma metodologia relativamente simples e rápida, considerando-se a precisão alcançada.

Agradecimentos

Fapesp, CAPES, CNPq.

1. W. F. D. Angelotti, L. Streit, A. L. da Fonseca, R. Custodio, Int. J. Quantum Chem. 108 (2008) 2459.

2. H. Agren, S. Svensson, U. Wahlgren, Chem. Phys. Lett. 35 (1975) 336.

3. T. Ida, J. V. Ortiz, J. Chem. Phys. 129 (2008) 084105.