

DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO CONSTRUÍDOS PARA A MOLÉCULA H_2O COM MÉTODOS MONTE CARLO QUÂNTICO

Leandro de Abreu^a (PG)* (leaabreu@iqm.unicamp.br), Rogério Custodio^a (PQ)

^aDepartamento de Físico-Química, Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas

13083-970 Campinas, São Paulo

Palavras Chave: Diagramas de Correlação, energia de ionização, correlação eletrônica, Monte Carlo Quântico.

Introdução e Objetivos

A idéia de relacionar ângulo de ligação (θ) e uma propriedade genérica denominada *binding energy* é antiga. Várias propriedades foram relacionadas a esta *binding energy* até os dias de hoje, sendo que o negativo da energia Hartree-Fock de um orbital é a mais difundida (diagramas de Walsh).

Esta associação é devida ao trabalho pioneiro de Mulliken, que utilizou energia de ionização (EI) no que foi denominado diagrama de correlação.

O objetivo deste trabalho foi resgatar a idéia de Mulliken, estudando o comportamento dos diagramas de correlação para a molécula H_2O através das energias de ionização obtidas de métodos Monte Carlo Quântico.

Resultados e Discussão

Os diagramas de correlação foram construídos utilizando-se 4 metodologias diferentes: Monte Carlo Quântico Variacional (MCQV) e Monte Carlo Quântico de Difusão, utilizando-se a função de onda da molécula neutra na simulação de todos os estados e utilizando-se funções de onda relaxadas nas simulações dos íons. A base utilizada na construção das funções de onda era do tipo STO-DZ com polarização(p,d).

Observou-se um comportamento qualitativo similar entre os diagramas obtidos através das diferentes metodologias empregadas. O mesmo comportamento foi observado em um diagrama de correlação construído com utilização de teorema de Koopmans, empregando cálculo Hartree-Fock, com base aug-cc-pVTZ. O diagrama obtido com o método MCQD, onde foram utilizadas funções de onda Hartree-Fock relaxadas para os íons, e o diagrama construído com o teorema de Koopmans são apresentados na figura 1.

O comportamento similar entre os diagramas construídos nos mostrou que a energia de relaxação que se ganha com uma ionização simples e a variação da energia de correlação eletrônica entre o estado neutro e os estados simplesmente ionizados da molécula H_2O não

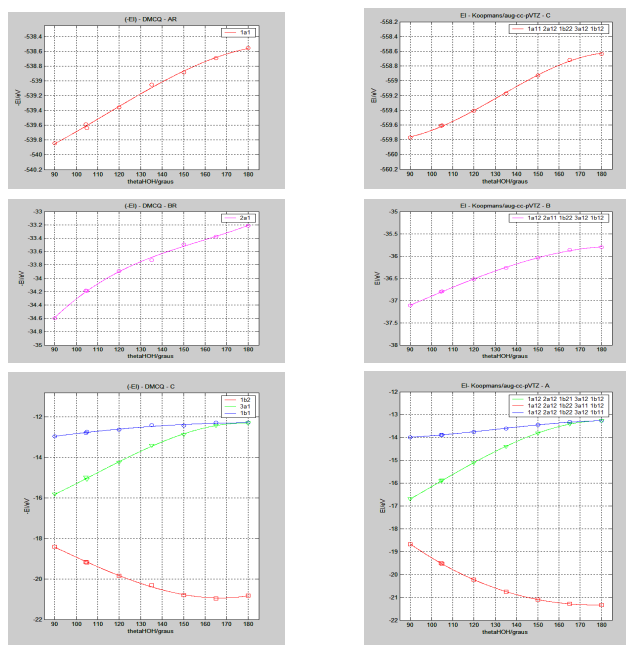


Figura 1. Diagramas de correlação obtidos através do métodos MCQD (esquerda) e teorema de Koopmans (direita)

afetam qualitativamente o comportamento de EI com θ para esta molécula, permitindo que estes diagramas sejam interpretados através de interações Coulombicas e propriedades qualitativas dos orbitais moleculares.

Conclusões

Nota-se que a inclusão de efeitos de correlação e relaxação eletrônicas não alteram a tendências das energias de ionização com θ . Além disso, é possível interpretar essas tendências através de conceitos simples.

Agradecimentos

A Deus e também ao CNPq, FAPESP, CAPES, CENAPAD e UNICAMP.