

Avaliação dos métodos G3 e CCSD nos cálculos de potenciais de ionização sucessivos para átomos do 1º, 2º e 3º período [H-Ar].

Douglas Henrique Pereira – UNICAMP (PG)*, Rogério Custodio – UNICAMP (PQ), Paulo F. B. Gonçalves – UFRGS (PQ). douglasquimica@yahoo.com.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Barão Geraldo, 13083-970 – Campinas, São Paulo, Brasil
Palavras Chave: Potencias de ionizações sucessivas, G3, CCSD.

Introdução

Nas últimas décadas uma incessante busca por métodos quânticos com uma elevada precisão, tem sido o tema de muitos estudos, dentre os quais se destacam os de certas propriedades, como o potencial de ionização (PI). O estudo de potenciais de ionização por estes métodos são freqüentemente usados em muitas áreas da ciência, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, o que é crucial para a interpretação de diferentes espectros fotoeletrônicos.^{1,2} Com o objetivo de estudar os potenciais de ionizações sucessivos dos átomos do 1º, 2º e 3º período, propõe-se utilizar dois métodos de cálculos nestes estudos os quais são o *Coupled Cluster* com triplas excitações e função de base aug-cc-pVQZ (CCSD(T,E4T,full)/aug-cc-pVQZ) e o método composto *Gaussian - 3* (G3). O Método G3 embora muito utilizado para cálculos de potenciais de ionização nunca foi testado para ionizações sucessivas.

Resultados e Discussão

Foram calculados os potenciais de ionização sucessivos para todos os átomos do 1º, 2º e 3º período da tabela periódica. Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa gaussian 03.

Os desvios médios absolutos (MAD) dos métodos estão representados na figura 1, sendo que os desvios do 1º e 2º período foram analisados como pertencente a um único conjunto.

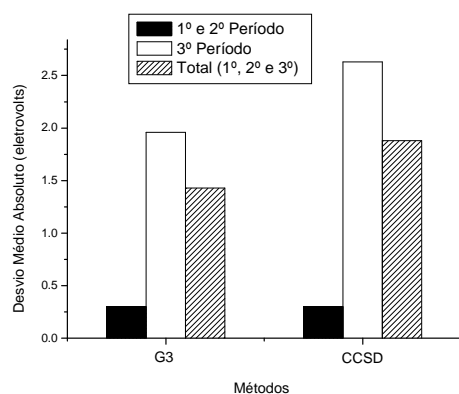


Figura 1. Desvios Médios Absolutos (MAD) em eletrovolts (eV)

Com os resultados apresentados na figura 1, observamos pelos valores dos desvios médios absolutos do primeiro conjunto (1º e 2º período), $G3 = 0.298$ eV e $CCSD = 0.302$ eV, que os valores são praticamente iguais. Já os potenciais de ionização para o 3º período, $G3 = 1.964$ eV e $CCSD = 2.626$ eV, apresentam uma maior diferença entre os métodos, e também maiores desvios.

Com os resultados apresentados acima pode-se notar que, no caso de elementos mais leves, o erro associado é menor, enquanto que há um aumento no erro com o aumento do número atômico. Outro ponto importante é o aumento do erro quando lidamos com ionizações mais internas (ionizações de caroço), principalmente para o terceiro período, essas que podem chegar a 18, 19 eletrovolts, como é o caso da 18ª ionização do argônio, resultados estes dos métodos G3 e CCSD respectivamente. O significativo desvio das ionizações mais interna pode ser atribuído à ausência dos efeitos relativísticos ou função de base mais apropriada.

Quando analisamos os desvios médios totais do 1º, 2º e 3º períodos para ambos os métodos, 1.428 eV para o G3 e 1.879 eV para o CCSD(T), observamos que o método G3 apresenta uma vantagem sobre o método CCSD para os cálculos de potenciais de ionização sucessivos. Embora haja poucos estudos na literatura a comparação entre os métodos mostrou a grande eficiência do método composto G3.

Conclusões

Foram calculados os potenciais de ionização sucessiva para todos os átomos do 1º, 2º e 3º período. Os resultados mostram que o método G3 apresenta um desvio médio absoluto, de 0.45 eV menor do que o CCSD(T,E4T,full)/aug-cc-pVQZ.

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPESP

¹ Angelotti, W.F.D.; Streit, L.; Fonseca, A.F.; Custodio, R. *Int. J. Quantum Chem.* 108, 2008.

² Ellis, A.; Feher, M.; Wright, T. *Electronic and Photoelectron Spectroscopy – Fundamentals and case Studies*; Cambridge University Press: United Kingdom, 2005.