

Método Multiconfiguracional de Camada Interna IS-CASSCF: Aplicação ao cálculo de energias de transição e ionização de pequenas moléculas

Carlos E. V. De Moura* (PG), Alexandre B. Rocha (PQ)

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química

E-mail: carlosevmoura@iq.ufrj.br

Avenida Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco A – sala 304 – CEP 21941-909 – Cidade Universitária – Rio de Janeiro

Palavras Chave: Espectroscopia Teórica, Métodos Multiconfiguracionais, Estados de Camada Interna

Introdução

Estados eletrônicos excitados de camada interna possuem uma importância cada vez maior no estudo da química, por serem característicos da composição elementar ainda que sensíveis ao ambiente. Métodos espectroscópicos modernos permitem a obtenção destes por emissão de fotoelétrons (XPS), absorção ou espalhamento de elétrons (XAS e EELS).

Fenômenos espectroscópicos, por sua vez, tem seu entendimento dado a partir da mecânica quântica, sendo áreas colaborativas em seus desenvolvimentos. A descrição de sistemas de estados de camada interna, no entanto, representa um grande desafio pois se tratam de funções de ondas de difícil obtenção e altas energias.

Recentemente foi proposto o método multiconfiguracional de camada interna, chamado de IS-CASSCF. Este permite a descrição de estados de camada interna através de uma função de onda multiconfiguracional.¹

O método faz uso de uma função do tipo ORMAS, utilizando dois espaços ativos distintos: um contendo os orbitais de camada interna estudados e outro contendo os demais orbitais utilizados para o cálculo CASSCF do estado fundamental. Ao espaço relativo a camada interna é imposta a restrição da ocupação em menos um elétron.

Para possibilitar a convergência, os orbitais de cada um dos grupos ORMAS são otimizados em passos distintos do cálculo, utilizando de um *loop* duplo. O algoritmo de diagonalização de Jacobi é utilizado pois combina os orbitais dois a dois, evitando o colapso da função de onda.

Este trabalho tem como objetivo estudar extensivamente este método e sua capacidade de descrição de energias de transição eletrônica. Foram realizados cálculos com diferentes conjuntos de funções de base, para se analisar o efeito do tamanho da mesma e da recuperação da correlação caroço-valência. Também foi estudado o efeito da recuperação da energia de correlação eletrônica através do uso da Teoria de Perturbação multireferencial, do tipo GCM-QDPT.

Resultados e Discussão

Os cálculos foram realizados utilizando-se o pacote GAMESS juntamente com um script desenvolvido para a realização e gerenciamento do *loop* duplo do cálculo.

Nas tabelas a seguir pode-se observar os resultados obtidos para a molécula de monóxido de carbono (CO), na base aug-cc-pVTZ. O estado fundamental foi calculado no nível CASSCF(6,6).

Tabela 1. Energias de transição de camada interna da molécula de CO em elétron-volts (eV).

Estado	IS-CASSCF	IS-GMCPT	Experimental
(O $1s^{-1} \pi^*$) 1π	535.7	533.5	534.2
(C $1s^{-1} \pi^*$) 1π	288.7	286.8	287.4

Tabela 2. Energias de ionização de camada interna da molécula de CO em elétron-volts (eV).

Estado	IS-CASSCF	IS-GMCPT	Experimental
(O $1s^{-1}$) 2Σ	541.6	542.3	542.5
(C $1s^{-1}$) 2Σ	295.5	295.8	296.1

O uso da teoria de perturbação para obtenção de correlação eletrônica apresenta, tanto nos casos de excitação quanto ionização, uma melhor descrição quantitativa da energia envolvida com o processo. A melhora proporcionada por este tipo de cálculo independe do conjunto de funções de base utilizado.

Conclusões

O método multiconfiguracional IS-CASSCF é muito eficiente na obtenção de energias de transição e ionização de camada interna. Combinado com o uso da teoria de perturbação multireferencial do tipo GCM-QDPT, o resultado quantitativo para estas energias se torna mais eficiente na reprodução do resultado experimental.

Agradecimentos

À FAPERJ e ao CNPq pelo apoio financeiro.