

Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física

Propriedades eletrônicas e estruturais
de clusters metálicos via métodos *ab initio*.

JOSÉ HIGINO DAMASCENO JÚNIOR

Orientador: Prof. Dr. Ladir Cândido da Silva

*Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação do Instituto de Física da
Universidade Federal de Goiás para obtenção
do título de **Doutor em Física**.*

Goiânia
2015

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Damasceno Junior, Jose Higino

Propriedades eletrônicas e estruturais de clusters metálicos via métodos ab initio [manuscrito] / Jose Higino Damasceno Junior. - 2015.

xxii, 178 f.

Orientador: Prof. Dr. Ladir Cândido da Silva.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2015.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Monte Carlo quântico de difusão. 2. Potencial de ionização e afinidade eletrônica. 3. Clusters metálicos. 4. Aromáticos. 5. Energia de correlação eletrônica. I. Cândido da Silva, Ladir, orient. II. Título.



JOSE HIGINÓ DAMASCENO JUNIOR

Propriedades eletrônicas e estruturais de
clusters metálicos via métodos *ab initio*

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás como
parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Ladir Cândido da Silva
Instituto de Física – Universidade Federal de Goiás
Orientador

Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello
Instituto de Física Gleb Wataghin – Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Milton Massumi Fujimoto
Departamento de Física – Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. Marcos Antônio de Castro
Instituto de Física – Universidade Federal de Goiás

Prof. Dr. Leandro Felix de Sousa Bufaiçal
Instituto de Física – Universidade Federal de Goiás

Goiânia, 25 de setembro de 2015

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Ladir Cândido da Silva, pela dedicação e imensa colaboração nessa pesquisa.

Ao professor e colaborador nessa pesquisa Dr. José Nicodemos Teixeira Rabelo.

À FAPEG, pelo auxílio financeiro concedido.

À secretaria de pós-graduação, pela seriedade em suas atividades.

À minha esposa Suy-May, pelo apoio incondicional nesses quatro anos de doutorado.

Aos meus pais, irmãs, sogros e sogras que ajudaram na criação da minha filha Marina e nos cuidados da casa.

Aos meus avós “adotivos” Oscalina e Marcolino, por me oferecerem estadia em Goiânia nos primeiros meses do doutorado.

Dedicatória

Primeiramente dedico essa tese a minha pequenininha, Marina Alves Higino, que nasceu durante o meu doutorado e que atualmente tem 3 aninhos de idade. Aproveito e dedico também esse trabalho a minha querida esposa Suy-May Alves Borges, que foi minha grande companheira nesses últimos quatro anos. Finalmente, dedico esse estudo aos futuros “herdeirinhos” que, por enquanto, estão ainda no plano das ideias.

Dedico também essa Tese ao meu pai, José Higino Damasceno, que nesses últimos meses sofreu imensos problemas de saúde, mas que felizmente recuperou-se.

*“Se em algum cataclismo todo o conhecimento científico for destruído e só uma frase puder ser passada para a próxima geração, qual seria a afirmação que conteria maior quantidade de informação na menor quantidade de palavras? Eu acredito que seria a hipótese atômica de que **todas as coisas são feitas de átomos...**”*

Richard Feynman (1918-1988)

Resumo

Clusters são sistemas bastante diferentes de moléculas e sólidos, pois exibem propriedades bastante peculiares. Por exemplo, a ligação em um cluster metálico tem intensidade intermediária entre as ligações covalentes e metálicas. Em geral, as propriedades eletrônicas e estruturais desses sistemas são bastante difíceis de serem medidas experimentalmente e, portanto, uma modelagem teórica é muito importante na caracterização desses. Nesta Tese, utilizamos métodos *ab initio* para estudar clusters metálicos, tal como clusters de hidretos de alumínio assim como também alguns clusters metálicos aromáticos. As estruturas geométricas dos clusters estudados foram otimizadas via DFT. A estrutura eletrônica desses clusters foi investigada usando o método de Monte Carlo Quântico Variacional (MCQD) e de difusão (MCQD) com aproximação de nós fixos. Os cálculos também foram realizados a partir da aproximação de Hartree-Fock, afim de se analisar o impacto da energia de correlação eletrônica. Para os hidretos de alumínio, a energia de correlação eletrônica tem impacto na energia total de ligação variando de 20% a 50%. Da mesma maneira, a energia de ligação de um elétron ao cluster tem grande contribuição da energia de correlação eletrônica, variando de 1% a 73%. A decomposição da energia de ligação mostra claramente que a relaxação e a correlação eletrônica são importantes na determinação da afinidade eletrônica, enquanto que a interação de troca eletrostática é responsável pelo potencial de ionização. Para os clusters aromáticos, a presença do dopante desempenha um importante papel nas propriedades desses clusters, uma vez que otimiza a energia de ligação, a afinidade eletrônica, a dureza e a energia de ressonância.

Abstract

Clusters systems are very different from molecules or their bulk materials, since they exhibit many specific properties. As example, the bond in metallic clusters of metallic atoms is intermediate between metallic and covalent bonding. In general, the structural and electronic properties of these systems are very difficult to measure experimentally, and therefore theoretical modeling is very important in characterizing them. In this thesis, we employed *ab initio* methods to study metallic clusters such as the aluminum hydride clusters as well as a few aromatic metal clusters. The optimized geometries of the studied clusters have been determined using DFT. The electronic structures of these systems were investigated using the QMC methods. The calculations were carried out within the Variational (VMC) and fixed-node diffusion (DMC) quantum Monte Carlo methods. The calculations are also performed in the Hartree-Fock (HF) approximation in order to analyze the impact of electron correlation. With regards the aluminum hydride clusters, the total atomic binding energy impact varies from ~20% up to about ~50%, whereas for the electron binding energy it ranges from ~1% up to ~73%. The decomposition of the electron binding energies clearly shows that both charge redistribution and electron correlation are important in determining the detachment energies, whereas electrostatic and exchange interactions are responsible for the ionization potential. For the aromatic metal clusters, the presence of a dopant plays important role in their electronic properties enhancing their binding energy, electron affinity, hardness and resonance energy.

Conteúdo

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xvii
Capítulo 1. Introdução	1
1.1 Clusters metálicos.	1
1.2 Hidretos de alumínio.	3
1.3 Clusters Aromáticos.	4
1.4 Correlação eletrônica e detalhes computacionais.	6
1.5 Divisão dos capítulos.	7
Capítulo 2. Clusters metálicos	8
2.1 Produção dos clusters metálicos e espectroscopia foto-eletrônica.	8
2.2 Potencial de ionização e afinidade eletrônica.	10
2.3 Parâmetros termodinâmicos.	13
Capítulo 3. Metodologia	18
3.1 Método de Hartree-Fock.	19
3.1.1 Equação de Hartree-Fock.	26
3.1.2 Teorema de Koopmans.	32
3.1.3 Energia de correlação.	35
3.1.4 Conjunto de funções bases.	37
3.2 Teoria do funcional da densidade.	43
3.2.1 Modelo de Thomas-Fermi.	43
3.2.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn.	44

3.2.3 Equações de Kohn-Sham.	46
3.2.4 Funcionais de troca.	49
3.3 Monte Carlo Quântico.	51
3.3.1 Números aleatórios e cadeia de Markov.	51
3.3.2 Algoritmo de Metropolis.	53
3.3.3 Integração no método de Monte Carlo.	55
3.3.4 Amostragem por preferência.	56
3.3.5 Monte Carlo Quântico Variacional - Amostragem da energia local. .	57
3.3.6 Função de onda tentativa.	60
3.3.7 Termos de Jastrow.	61
3.3.8 Pseudopotencial.	63
3.3.9 Monte Carlo Quântico de Difusão.	64
Capítulo 4. Clusters de hidretos de alumínio	72
4.1 Orbitais moleculares.	78
4.2 Energias de Hartree-Fock e de Monte Carlo Quântico de Difusão.	81
4.3 Resultados para o Potencial de ionização e afinidade eletrônica.	91
4.4 Resultados para a Energia de ligação.	99
4.5 Estudo de funcionais e impacto do conjunto de funções base nos resultados de MCQD.	105
Capítulo 5. Clusters aromáticos	115
5.1 Clusters Li_3^+ e Li_3^- com aromaticidade σ	116
5.2 Clusters Mg_3^{2-} e $NaMg_3^-$ com aromaticidade π	125

5.3 Clusters multi-aromáticos X_3^- ($X = Al e Ga$).	132
5.4 Cluster multi-aromático NaX_4^- ($X = Al, Ga, In$).	137
5.5 Clusters multi-aromáticos XAl_3^- ($X = Si, Ge and Sn$).	148
Capítulo 6. Conclusões e perspectivas	158
Apêndice A	161
Apêndice B	162
Referências Bibliográficas	167

Lista de Figuras

- 2.1 Processo de produção dos clusters metálicos $Al_nH_m^-$ (vide texto). Imagem adaptada da referência [42]..... 8
- 2.2 Em (a) um cluster $Al_nH_m^-$ selecionado recebe um pulso de laser e tem um dos seus elétrons ejetado. Em (b) o elétron é capturado por uma gaiola magnética e conduzido ao detector. Ambas as figuras foram extraídas das referências [42] e [43] e adaptadas para conteúdo deste capítulo. 9
- 2.3 Elétron ejetado de um cluster após a absorção de um fóton. 11
- 2.4 Curva de potencial E , e os respectivos níveis de vibração, em função da distância interatômica R de um cluster qualquer. Em (a) a diferença de energia entre o estado neutro relaxado (X^0) e os estados cátion relaxado (X^+) e não relaxado ($X^{+,0}$) correspondem ao potencial de ionização adiabático (PIA) e vertical (PIV) respectivamente. Em (b) as afinidades eletrônica adiabática (AEA) e vertical (AEV) são representadas pela diferença de energia entre o estado ânion relaxado (X^-) e os estados neutro relaxado (X^0) e não relaxado ($X^{0,-}$). 12
- 2.5 Variação da energia total E em função do número N elétrons. A dureza η e o potencial químico μ são dados, respectivamente, pela convexidade e inclinação da reta tangente à curva. 15
- 2.6 Eletrofilicidade ω representada na curva $E(N)$ 17

3.1	A energia de HF no limite de um conjunto de base completa é obtida com um único determinante de Slater, porém utilizando um conjunto infinito K de funções base para descrever o estado fundamental. Se por outro lado o número de determinantes utilizados for infinito, temos a aproximação de <i>Full CI</i> . Se os dois limites forem atingidos teremos o resultado exato.	37
3.2	Esquema representativo do conjunto de funções base cc-pvXz onde $X = D, T, Q, 5$ e 6	42
3.3	Exemplo de uma energia total obtida a partir de HF para um conjunto de bases cc-pvXz onde $X = D, T, Q$ e 5 . Conforme mostra a figura, tais energias apresentam uma queda exponencial quando em função da cardinalidade X	42
3.4	Figura adaptada da referência [102] mostra na parte superior a flutuação no tamanho da população de <i>walkers</i> . Na parte inferior tem-se as energia local (linha preta), energia de referência (linha vermelha) e melhor estimativa da energia (linha verde).	69
3.5	Na aproximação de nós-fixos a função de onda ϕ_0^{nf} possui o mesmo nó da função tentativa $\psi(q)$	70
4.1	Estruturas geométricas de equilíbrio para os hidretos de alumínio Al_nH_m optimizadas via DFT.	72
4.2	Estruturas neutras e carregadas de equilíbrio para os hidretos de alumínio Al_nH_m . Os valores representados referem-se aos comprimentos de ligação em Å. As esferas maiores representam os átomos de alumínio, enquanto que os átomos de hidrogênio são representados pelas esferas menores.	75

4.3	Orbitais moleculares do cluster AlH .	79
4.4	Orbitais moleculares do cluster AlH_2 .	79
4.5	Orbitais moleculares do cluster AlH_3 .	80
4.6	Módulo da energia de correlação ϵ dos hidretos de alumínio AlH , AlH_2 e AlH_3 para os estados cátion $(Al_nH_m^+)$, cátion na estrutura do neutro $(Al_nH_m^{+,0})$, neutro $(Al_nH_m^0)$, neutro na estrutura do ânion $(Al_nH_m^{0,-})$ e ânion $(Al_nH_m^-)$. Os parênteses na figura correspondem aos índices (n,m) . A barra de erro é suficientemente pequena para não ser observada.	84
4.7	Módulo da energia de correlação ϵ dos hidretos de alumínio Al_6H_2 , Al_7H , Al_7H_3 e Al_8H_4 para os estados cátion $(Al_nH_m^+)$, cátion na estrutura do neutro $(Al_nH_m^{+,0})$, neutro $(Al_nH_m^0)$, neutro na estrutura do ânion $(Al_nH_m^{0,-})$ e ânion $(Al_nH_m^-)$. Os parênteses na figura correspondem aos índices (n,m) . A barra de erro é suficientemente pequena para não ser observada.	85
4.8	Módulo da energia de correlação ϵ dos hidretos de alumínio $Al_{13}H$ e $Al_{14}H_2$ para os estados cátion $(Al_nH_m^+)$, cátion na estrutura do neutro $(Al_nH_m^{+,0})$, neutro $(Al_nH_m^0)$, neutro na estrutura do ânion $(Al_nH_m^{0,-})$ e ânion $(Al_nH_m^-)$. Os parênteses na figura correspondem aos índices (n,m) . A barra de erro é suficientemente pequena para não ser observada.	86
4.9	Módulo da energia de correlação por elétron dos clusters AlH , AlH_2 e AlH_3 . Os parênteses na figura correspondem aos índices (n,m) . A barra de erro é suficientemente pequena para não ser observada.	88

4.10	Módulo da energia de correlação por elétron dos clusters Al_2H_6 e Al_4H_6 . Os parênteses na figura correspondem aos índices (n, m) . A barra de erro é suficientemente pequena para não ser observada.	89
4.11	Módulo da energia de correlação por elétron dos clusters maiores (vide texto) nos estados ânion $Al_nH_m^-$, neutro $Al_nH_m^0$ e cátion $Al_nH_m^+$. A barra de erro é suficientemente pequena para não ser observada.	90
4.12	Superfície de potencial para um cluster qualquer em função da distância interatômica R . A seta vermelha representa a transição que corresponde ao potencial de ionização vertical (PIV) enquanto que o potencial de ionização adiabático (PIA) é representado pela seta verde. A seta azul representa a relaxação dos orbitais.	92
4.13	Orbitais moleculares HOMO para os clusters Al_8H_4 e $Al_{13}H$	94
4.14	Superfície de potencial para um cluster qualquer em função da distância interatômica R . Em (a) e (b) a seta verde representa a afinidade eletrônica adiabática (AEA), enquanto que a afinidade eletrônica vertical (AEV) é representada pela seta vermelha em (b).	98
4.15	Resultados de HF e MCQD para o módulo da energia de ligação E_{Al} dividido pela quantidade n de átomos de alumínio num cluster Al_nH_m	103
4.16	Energias totais para o estado neutro de AlH_2 obtidas a partir de DFT e MCQD utilizando diversos conjunto de funções bases.	108
4.17	Energias totais para o estado ânion de AlH_2 obtidas a partir da DFT e MCQD utilizando diversos conjunto de funções bases.	109

4.18	Para diversos valores de <i>timestep</i> τ , a figura mostra a energia total do cluster AlH_2 neutro via MCQD utilizando orbitais obtidos a partir de DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p).	111
4.19	Para diversos valores de <i>timestep</i> τ , a figura mostra a energia total do cluster AlH_2^- ânion via MCQD utilizando orbitais obtidos a partir de DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p).	112
4.20	Para diversos valores de <i>timestep</i> τ , a figura mostra a energia total do cluster AlH_2 neutro via MCQD utilizando orbitais obtidos a partir de DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p).	113
4.21	Para diversos valores de <i>timestep</i> τ , a figura mostra a energia total do cluster AlH_2^- ânion via MCQD utilizando orbitais obtidos a partir de DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p).	114
5.1	Representação esquemática dos níveis de energia do cluster Li_3	116
5.2	Representação do orbital HOMO no cluster Li_3^+	116
5.3	Estruturas otimizadas e orbitais moleculares para o Li_3^+	117
5.4	Desintegração do cluster aromático Li_3Cl em subprodutos não aromáticos.	120
5.5	Representação dos níveis de energia do cluster Li_3^- linear (a) e cíclico (b) respectivamente.	122
5.6	Estruturas otimizadas e orbitais moleculares para o Li_3^-	123

5.7	Estruturas otimizadas para os clusters de Mg_n	125
5.8	Energia dos cluster de Mg_n obtidos a partir de DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p).	126
5.9	Orbitais moleculares de Mg_3^-	128
5.10	Orbitais moleculares de $NaMg_3^-$	130
5.11	Estruturas otimizadas dos clusters Al_3^- e Ga_3^-	132
5.12	Orbitais moleculares do cluster Al_3^-	133
5.13	Diagrama representativo da energia de ressonância em X_3^-	136
5.14	Estruturas otimizadas para o cluster X_4^{2-} obtidos a partir de DFT/BPW91.	137
5.15	Orbitais HOMO do cluster Al_4^{2-} . Em (a) os orbitais atômicos $3p$ estão perpendiculares ao plano do cluster. Em (b) e (c) os orbitais atômicos $3p$ estão paralelos ao plano do cluster.	138
5.16	Orbital LUMO do cluster Al_4^{2-}	139
5.17	Estruturas otimizadas dos clusters NaX_4^{-2} , com $X = Al, Ga$ e In	140
5.18	Orbitais HOMO do cluster $NaAl_4^-$	143

5.19	Diagrama representativo da energia de ressonância da estrutura quadrada X_4^{2-} ...	144
5.20	Estrutura otimizada nas formas plana e piramidal de $SiAl_3^-$.	148
5.21	Estruturas otimizadas dos clusters XAl_3^- com $X = Si, Ge$ e Sn .	149
5.22	Orbital LUMO σ anti-ligante para o cluster $SiAl_3^-$.	150
5.23	Orbitais HOMO para o cluster $SiAl_3^-$. Em (a) e (b) os orbitais atômicos $3p$ de cada átomo estão paralelos ao plano do cluster. Em (c) os orbitais atômicos $3p$ estão perpendiculares.	150

Lista de tabelas

- 4.1 Potencial de ionização (adiabático e vertical) em eV obtido via DFT usando o conjunto de funções base 6-311++G[2d,2p] e diferentes funcionais..... 76
- 4.2 Afinidade eletrônica (adiabático e vertical) em eV obtido via DFT usando o conjunto de funções base 6-311++G[2d,2p] e diferentes funcionais. Os resultados experimentais estão disponíveis em [14] [19]. 77
- 4.3 Energias totais em eV obtidas via HF e MCQD para as estruturas Al_n , cátion na estrutura do neutro $Al_n H_m^{+,0}$, cation $Al_n H_m^+$, neutro na estrutura do ânion $Al_n H_m^{0,-}$, neutro $Al_n H_m^0$ e ânion $Al_n H_m^-$ da figura 4.2..... 82
- 4.4 Variação do módulo da energia de correlação eletrônica ϵ , em eV, nas transições entre os estados cátion e neutro (segunda coluna) e neutro e ânion (terceira coluna). 83
- 4.5 Resultados obtidos a partir de HF e MCQD para o PIA (Potencial de ionização adiabático), PIV (Potencial de ionização vertical), AEA (Afinidade eletrônica adiabática) e AEV (Afinidade eletrônica vertical) em eV para os clusters $Al_n H_m$. Resultados experimentais e outros obtidos via CCSD(T) estão disponíveis em [13,14,15,19, 101-103]..... 95

4.6	Decomposição do potencial de ionização adiabático e vertical. Os termos ΔE_{ex}^{HF} e ΔE_{relax}^{HF} são contribuições do cálculo de HF referente à interação eletrostática e relaxação, respectivamente. As contribuições da energia de correlação eletrônica para o potencial de ionização adiabático e vertical são dadas respectivamente pelos termos ΔE_{PIA}^{corr} e ΔE_{PIV}^{corr} . Todos os resultados estão em eV.	96
4.7	Decomposição da afinidade eletrônica adiabática e vertical. Os termos ΔE_{ex}^{HF} e ΔE_{relax}^{HF} são contribuições do cálculo de HF referente à interação eletrostática e relaxação, respectivamente. As contribuições da energia de correlação eletrônica para a afinidade eletrônica adiabática e vertical são dadas respectivamente pelos termos ΔE_{AEA}^{corr} e ΔE_{AEV}^{corr} . Todos os resultados estão em eV.	99
4.8	Na terceira coluna temos a energia total de ligação E_T . Na quarta coluna E_{Al} representa a energia de ligação entre os átomos de alumínio. Finalmente, E_H é a energia de ligação dos átomos de hidrogênio. Os resultados foram obtidos via HF, DFT e MCQD. Alguns resultados experimentais e outros obtidos pelo método PWM (<i>plane waves method</i>) estão disponíveis em [99,14,105,106].	100
4.9	Na segunda, terceira e quarta coluna temos, respectivamente, os termos E_T^{corr} , E_{Al}^{corr} e E_H^{corr} , que são as contribuições da energia de correlação eletrônica nas energias E_T , E_{Al} e E_H da tabela 4.8.	101
4.10	Energias totais em eV para o cluster AlH_2 obtidas via DFT para diferentes bases e funcionais.	106
4.11	Energias totais em eV para o cluster AlH_2 obtidas via DFT/BPW91 e MCQD para diferentes conjuntos de funções bases..	107

4.12	Energias totais em eV para o cluster AlH_2 obtidas via MCQD utilizando orbitais obtidos a partir de diferentes métodos.	109
4.13	Energias totais em eV para o cluster AlH_2 obtidas via MCQD para diferentes <i>timesteps</i> τ (a.u.) utilizando orbitais obtidos a partir de DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p).	110
5.1	Energias totais em eV obtidas a partir de HF e MCQD para as estruturas linear e cíclica dos clusters di-cátion na estrutura do cátion $Li_3^{2+,+}$, cátion Li_3^+ e neutro na estrutura do cátion $Li_3^{0,+}$. A correlação por elétron é dada pela diferença entre os resultados de MCQD e de HF dividido pela quantidade total de elétrons presentes no cluster.	119
5.2	Energias totais e de ressonância (ER) em eV obtidas a partir de HF e DFT. O resultado de CCSD(T) pode ser encontrado em [115].	120
5.3	Energias totais E e parâmetros termodinâmicos η e ω (em eV) para o cluster Li_3^+ obtidos usando HF, DFT e MCQD.	121
5.4	Energias totais em eV obtidas a partir de HF e MCQD para as estruturas linear e cíclica dos clusters neutro na estrutura do ânion $Li_3^{0,-}$, ânion Li_3^- e di-ânion na estrutura do ânion $Li_3^{2-,-}$	123
5.5	Energias totais e parâmetros termodinâmicos E , η e ω (em eV) para o cluster Li_3^- obtidos usando HF, DFT e MCQD.	124
5.6	Energia total em eV obtidas a partir de DFT para os clusters neutro Mg_n , ânion Mg_n^- e di-ânion Mg_n^{2-} , onde $n = 1, 2$ e 3	127

5.7	Energias totais em eV obtida a partir dos métodos HF e MCQD para os cluster neutro na estrutura de ânion $Mg_3^{0,-}$ e ânion Mg_3^- . A energia de correlação eletrônica é obtida através da diferença entre os resultado de MCQD e HF.	128
5.8	Afinidade eletrônica vertical em eV para o cluster Mg_3^- obtida a partir de diferentes métodos. O resultado de MCQD está em acordo com o obtido experimentalmente em [130].	129
5.9	Energia total em eV obtida a partir de HF e MCQD para os clusters neutro na estrutura do ânion $NaMg_3^{0,-}$ e ânion $NaMg_3^-$. O resultado de MCQD para a afinidade eletrônica vertical (AEV) é próximo do valor 1,29 eV obtido via CCSD(T)/6-311+G* em [27].	130
5.10	Energia total em eV obtidas a partir de HF e MCQD para os clusters de alumínio e de gálio.	134
5.11	Afinidades eletrônicas em eV dos clusters Al_3^- e Ga_3^- obtidas a partir de HF e MCQD. Para o cluster de Al_3^- o resultado de MCQD concorda com o obtido experimentalmente em [131].	135
5.12	Energia total para os clusters de alumínio e gálio em eV. A energia de ressonância (ER), também em eV, é dada pela expressão (5.11).	136
5.13	Energia total em eV obtidas a partir de HF e MCQD para os clusters relaxados ânion X_4^- e di-ânion X_4^{-2} , com $X = Al, Ga e In$. As afinidades eletrônicas adiabáticas obtidas (AEA) são negativas devido a instabilidade de X_4^{-2}	140

- 5.14 Energia total em eV obtidas a partir de HF e MCQD para os clusters neutro na estrutura do ânion $NaX_4^{0,-}$, ânion NaX_4^- e di-ânion na estrutura do ânion. Os resultados de MCQD para a afinidade eletrônica vertical (AEV) em eV concordam com os obtidos experimentalmente em [26] [138]. 141
- 5.15 Energia total de ligação E_T em eV obtida a partir de HF e MCQD. A contribuição da energia de correlação eletrônica ΔE_T^{corr} na energia total de ligação é dada pela diferença entre o resultado de HF e MCQD. 142
- 5.16 Parâmetros termodinâmicos μ , η e ω (em eV) para os clusters XAl_4^- ($X = Al, Ga$ e In) obtidos usando HF, DFT e MCQD. 144
- 5.17 Energia total para os clusters de alumínio. A energia de ressonância (ER), também em eV, é dada pela expressão (5.13). 145
- 5.18 Energia total para os clusters de gálio e índio. As energias de ressonância (ER), também em eV, são dadas pela expressões (5.14) e (5.15). 146
- 5.19 Energia total em eV a partir de HF e MCQD para os clusters neutro na estrutura do ânion $XAl_3^{0,-}$, ânion XAl_3^- e di-ânion na estrutura do ânion $XAl_3^{2,-}$ (com $X = Si, Ge$ e Sn). 152
- 5.20 Energia total de ligação E_T e energia de ligação do dopante X ao cluster Al_3^- em eV obtidos a partir de HF e MCQD. A contribuição da energia de correlação eletrônica ΔE^{corr} , também em eV, é dada pela diferença entre o resultado de HF e MCQD. 153

5.21	Afinidade eletrônica vertical em eV obtida a partir de HF, DFT e MCQD. Os resultados de MCQD concordam com os obtidos experimentalmente em [30]. A contribuição da energia de correlação eletrônica ΔE^{corr} na afinidade é dada pela diferença entre o resultado de HF e MCQD.	154
5.22	Energia de correlação em eV obtidos a partir da diferença entre os resultados de HF e MCQD apresentados na tabela 5.19.	154
5.23	Parâmetros termodinâmicos μ , η e ω (em eV) para os clusters XAl_3^- ($X = Si, Ge e Sn$) obtidos usando HF, DFT e MCQD.	155
5.24	Energia total para os clusters de silício, germânio e estanho. As energias de ressonância (ER), também em eV, é dada pela expressão (5.18).	156
B.1	Energia total em eV para os clusters Al_n e Al_nH_m obtidas a partir da DFT//6-311G++(2d,2p) usando diferentes funcionais.	162
B.2	Distâncias interatômicas $Al-H$ e $Al-Al$ nos clusters Al_nH_m em Å obtidas usando DFT//6 311G++(2d,2p).	165

Capítulo 1. Introdução.

1.1 Clusters metálicos

Desde a Antiguidade os artesãos já conheciam a diversidade de cores que o vidro poderia apresentar quando dopado por pequenos aglomerados (ou *clusters*, do inglês) metálicos [1]. Da mesma maneira, clusters do tipo *AgBr* eram utilizados já com os primeiros fotógrafos para modificar a qualidade da imagem produzida. Nesses dois exemplos a técnica não era acompanhada de um entendimento teórico. A primeira especulação acerca da existência de clusters só foi feita em 1908, por Mie, [2] quando estudava as propriedades ópticas de um cluster metálico. Os primeiros estudos eram feitos em clusters depositados em superfícies. Mas com o avanço da tecnologia de lasers nas últimas décadas, clusters livres foram finalmente produzidos e, conseqüentemente, estudados.

Uns dos clusters mais conhecidos são os formados por gases nobres, os quais se acomodam em diferentes estruturas geométricas, dependendo da quantidade de átomos presentes. Neles a interação é predominantemente do tipo van der Waals, pois como os orbitais atômicos estão totalmente preenchidos não ocorre ligação química por troca ou compartilhamento de elétrons [3]. Elementos químicos que formam semicondutores no estado sólido também podem formar clusters de mesma natureza. Em tais exemplos a interação é predominantemente covalente. Além desses, clusters formados por átomos de carbono são bastante estudados devido suas propriedades e aplicações. Grandes exemplos são os fulerenos C_{60} , previstos na década de 70 e descobertos experimentalmente no início da década de 80 do século passado [4] [5], sendo a sua síntetização um marco.

Além da importância dos exemplos citados acima, os clusters metálicos também vêm se destacando do contexto atual. Sendo maioria na tabela periódica, os metais podem apresentar uma grande variedade de propriedades, tais como reatividade e magnetismo, entre outras observadas [6] [7]. Mais precisamente, os clusters de alumínio estão sendo

bastante estudados, pois podem ser usados como catalisadores em combustíveis ou cristais supercondutores. Isto sugere a existência de uma nova classe de materiais com grandes aplicações tecnológicas [8] [9] [10]. Mas apesar das perspectivas apresentadas, esses novos materiais ainda não são possíveis de serem sintetizados. Uma das dificuldades está na forma de separar e tratar os clusters formados no vapor de um metal aquecido. Outro problema é que os clusters perdem muita de suas propriedades quando são tomados em conjunto [11].

Em oposição ao senso comum, clusters não podem ser entendidos como moléculas. Um dos motivos é que para um cluster há, em geral, inúmeros isômeros com energias muito próximas. Essa quantidade de isômeros aumenta com o tamanho do sistema. Para os clusters metálicos essa quantidade de isômeros geralmente chega a um número ainda maior devido a flexibilidade da ligação metálica. Por conta disso, achar a estrutura mais estável constitui um grande desafio devido à proximidade na energia destes isômeros, uma vez que a superfície de energia potencial torna-se, nestes casos extremos, quase plana.

Clusters também não podem ser confundidos com pequenos sólidos, uma vez que clusters pequenos apresentam níveis de energia discretos, muito semelhantes às moléculas. Os níveis tornam-se contínuos na medida em que o tamanho do cluster aumenta consideravelmente. Além disto, diferentemente do que ocorre nas moléculas e nos sólidos, nos clusters a maior parte dos átomos está distribuída na superfície. Resumindo, clusters seriam um ente intermediário entre moléculas e sólidos. É o tamanho do cluster que o torna mais próximo de um destes extremos, e a sua forma é determinada pela estrutura eletrônica. Por exemplo, clusters metálicos tendem a ser esféricos na medida em que se tornam grandes devido à tensão superficial elétrica. A ligação eletrônica nestes clusters também tende a ser menos intensa do que a observada nos clusters compostos por não metais, que apresentam ligação covalente. Diante de tudo isto, não é surpresa que os clusters apresentem propriedades exclusivas, permitindo-nos ainda reconhecer esta nova área de estudo como sendo um novo ramo da Física e da Química.

Nesse trabalho analisamos as propriedades eletrônicas e estruturais de clusters metálicos a partir de métodos *ab initio* de simulação computacional. Numa primeira etapa estudamos clusters de hidretos de alumínio Al_nH_m . Em seguida apresentamos os resultados

referentes aos clusters metálicos aromáticos Li_3^+ , Li_3^- , $NaMg_3^-$, X_3^- ($X = Al, Ga$), NaX_4^- ($X = Al, Ga, In$) e XAl_3^- ($X = Si, Ge, Sn$).

1.2 Hidretos de alumínio

Os clusters Al_nH_m podem ser divididos em duas classes. Na primeira delas estão aqueles onde $n \leq m$, cujos exemplos são AlH , AlH_2 , AlH_3 , Al_2H_6 e Al_4H_6 . A segunda classe é composta pelos clusters em que $n > m$, ou seja, Al_6H_2 , Al_7H , Al_7H_3 , Al_8H_4 , $Al_{13}H$ e $Al_{14}H_2$. Essa divisão é natural pelo fato de a estrutura eletrônica em cada caso ser bastante diferente, pois enquanto que na primeira classe a ligação química predominante é covalente, o segundo caso é descrito pelo modelo de *Jellium* [12]. Chamaremos arbitrariamente de “clusters menores” e “clusters maiores”, respectivamente, essa primeira e segunda classes.

Os clusters menores foram intensamente estudados a partir de métodos teóricos e experimentais [13] [14] [15]. Dentre eles destaca-se o AlH_3 , por ser bastante estável e susceptível de aplicações tecnológicas. Esse cluster, diferentemente do que ocorre para a maior parte dos outros, pode interagir com outro de mesma natureza e produzir compostos tais como $(AlH_3)_n$, dos quais o mais estável é o Al_2H_6 . Este último apresenta uma grande variação em sua geometria caso receba um novo elétron. Esses dois clusters, AlH_3 e Al_2H_6 , são considerados mágicos pelo fato de suas estruturas apresentarem maior abundância em medidas utilizando espectrômetro de massa. Como consequência eles possuem baixa afinidade eletrônica e alto potencial de ionização, o que caracteriza uma larga diferença entre os níveis energéticos HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Esses hidretos de alumínio possuem análogos nos quais o metal é substituído pelo átomo de boro, os chamados *boranes* (em inglês), como por exemplo BH_3 e B_2H_6 [16] [17]. Entretanto, o contrário nem sempre ocorre, pois é possível existir algum composto B_xH_y , tal como B_4H_5 e B_4H_7 , sem que haja o análogo Al_xH_y na forma estável. Por outro lado, resultados de espectroscopia foto-

eletrônica mostram que o hidreto de alumínio Al_4H_6 é estável, havendo a possibilidade, teoricamente, deste ser análogo de algum *borane* B_4H_6 [18].

Os clusters maiores têm sua estabilidade prevista a partir de uma regra de contagem [19] na qual Al_nH_m pode ser separado como $Al_{n-i}(AlH)_iH_{m-i}$, onde i é o número de ligações radiais do tipo $Al-H$. O termo Al_{n-i} corresponde a um cluster de alumínio puro, que apresenta 3 elétrons na camada de valência de cada átomo. O dímero AlH possui em sua camada de valência 2 elétrons não ligantes. Os átomos de hidrogênio H_{m-i} possuem, cada um, um único elétron. A quantidade de elétrons total num cluster Al_nH_m é dada por $3(n-i) + 2i + m - i = N$, com as condições extras de que $i \leq n$ e $i \leq m$. Esse número N representa o número de partículas que constituem um sistema de elétrons que obedecem ao modelo de Jellium, no qual níveis de energia do tipo $1s^2, 1p^6, 1d^{10}, 2s^2, 1f^{14}, 2p^6, \dots$ são preenchidos obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli. Quando $N = 2, 8, 18, 20, 40, 58 \dots$, temos um sistema de camada fechada, o qual é bastante estável uma vez que nessa condição, de camada fechada, o cluster apresenta pico maior de intensidade quando sujeito a um espectrômetro de massa [20]. Para $N = 20$ obtém-se os clusters Al_6H_2, Al_7H, Al_7H_3 e Al_8H_4 . Apenas no primeiro deles não se observa a presença do dímero AlH , o que significa que o átomo de hidrogênio não se liga a um átomo de alumínio em especial, mas à parte metálica do cluster como um todo. Por outro lado, nos clusters Al_7H e Al_8H_4 os átomos de hidrogênio se ligam diretamente ao átomo de alumínio vizinho. Para $N = 40$, tem-se os clusters $Al_{13}H$ e $Al_{14}H_2$, nos quais o dímero AlH só ocorre nesse último caso.

1.3 Clusters Aromáticos

Assim como os hidretos de alumínio Al_nH_m , os clusters metálicos aromáticos têm atraído a atenção de muitos pesquisadores por conta de suas propriedades e pelo grande potencial desses materiais em aplicações tecnológicas. O conceito de aromaticidade foi inicialmente proposto em 1865 por August Kekulé [21] para explicar a estabilidade de compostos orgânicos tais como os anulenos C_nH_n , que são hidrocarbonetos monocíclicos

conjugados. Nesse grupo destaca-se o benzeno C_6H_6 , que é a base de outros compostos aromáticos tais como os hidrocarbonetos policíclicos [22]. Há ainda outros hidrocarbonetos formados por anéis que não são benzênicos, tais como o naftaleno e o azuleno. Conforme o próprio nome menciona, esses grupos são formados por carbono e hidrogênio, e, além disso, todos eles possuem uma estrutura geométrica plana. Dentro de um conceito mais rigoroso da Mecânica Quântica, a aromaticidade corresponde à capacidade de uma molécula sustentar um anel de corrente induzido por um campo magnético externo [23]. No início da década de oitenta observou-se propriedades aromáticas em anéis benzênicos interligados à átomos metálicos, chamados organometálicos [24]. Na década seguinte foi possível a sintetização de anéis aromáticos compostos só por átomos metálicos [25]. Porém apenas recentemente é que foi possível observar propriedades aromáticas em clusters metálicos isolados [26].

A pesquisa acerca dos clusters metálicos aromáticos inicia-se com a verificação de que a estrutura cíclica quadrada Al_4^{2-} possui aromaticidade σ e π (múltipla aromaticidade), uma vez que as quantidades de elétrons que participam das ligações σ e π obedecem a regra de Huckel ($4n+2$), além de apresentar susceptibilidade de anel de corrente similares à do benzeno [27] [28]. Em seguida verificou-se que os outros elementos da coluna 3A (Ga, In, \dots) da tabela periódica também eram capazes de formar a mesma base quadrada aromática [29]. Outras espécies isoeletrônicas de Al_4^{2-} , tais como XAl_3^- ($X = Si, Ge, Sn$) também despertaram a atenção devido seu potencial em aplicações tecnológicas [30]. Em geral, nos sistemas aromáticos o orbital HOMO é ligante e totalmente preenchido. Assim sendo, os clusters metálicos aromáticos costumam apresentar alta estabilidade, muitas vezes superior ao observado em compostos orgânicos. Porém nem todos os clusters metálicos apresentam múltipla aromaticidade. Em alguns sistemas pequenos, compostos por metais alcalinos por exemplo, a aromaticidade pode ser exclusivamente do tipo σ ou π [31] [32] [33].

1.4 Correlação eletrônica e detalhes computacionais

Apesar dos clusters metálicos acima, aromáticos ou não, terem atraído a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos, nenhum trabalho observou o impacto que a energia de correlação eletrônica tem nas propriedades desses clusters. A energia de correlação eletrônica é uma fração muito pequena da energia absoluta do estado fundamental. Métodos que descrevem a interação eletrônica a partir de um campo médio ou usando orbitais atômicos, como Hartree-Fock (HF), são capazes de fornecer, em alguns casos, até 99% da energia total. Porém muitas propriedades, tais como a afinidade eletrônica, a dureza, a energia de ressonância, etc, são obtidas a partir da diferença de energia entre dois estados, por exemplo. É nessa diferença de energia que a correlação eletrônica tem impacto considerável. Por esse motivo a metodologia empregada para estudar os clusters metálicos é de extrema relevância.

Para conhecer a estrutura eletrônica de um cluster deve-se primeiramente obter a sua configuração de equilíbrio. Essas configurações têm papel crucial na concordância entre o resultado teórico e o experimental. Obtê-las não é uma tarefa fácil, visto que são dependentes do tamanho e do tipo de átomo que compõe o cluster. Além disso, uma boa condição inicial (geometria inicial) é muito importante para que a estrutura correta seja encontrada, uma vez que ela determina o sucesso dos métodos de otimização local. Utilizamos para a otimização das estruturas o método DFT (*density functional theory*) a partir do pacote Gaussian 03 [34] com (na maior parte dos cálculos) o funcional BPW91 devido a Becke, Perdew, and Wang [35] [36] [37], tanto para a troca quanto para a correlação. Os orbitais da base da função de onda foram expandidos em um conjunto de funções gaussianas obtidas a partir do banco de bases EMSL (*basis set Exchange*) [38], impondo a condição de que as energias e as forças para os átomos dos clusters fossem convergidas até atingir precisão de 0,0005 u.a. e 0,0002 u.a./Å respectivamente. Utilizamos também um pseudopotencial de Trail e Needs [39] [40], que prevê efeitos relativísticos e de polarização para descrever os elétrons do caroço. A interação coulombiana é considerada somente para os elétrons de valência, o que em grande parte dos casos é uma boa aproximação, pois elétrons de camada de valência são os que influenciam mais fortemente nas características dessas estruturas. As estruturas otimizadas por meio da DFT são

utilizadas nos cálculos de Hartree-Fock (HF) e Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD). Para esse último usamos o pacote CASINO [41].

1.5 Divisão dos capítulos

Os detalhes do desenvolvimento do trabalho serão vistos como se segue. No Capítulo 2 apresentamos algumas características gerais de clusters de hidretos de alumínio e aromáticos. No Capítulo 3 descrevemos a metodologia computacional empregada, a qual corresponde aos métodos de Hartree-Fock (HF), teoria do funcional da densidade (DFT) e Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD). Neste capítulo 3 chamamos a atenção para alguns aspectos particulares de cada método. Nos Capítulos 4 e 5 apresentamos e discutimos os resultados obtidos para os hidretos de alumínio e clusters aromáticos, respectivamente. Finalmente no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e perspectivas desse trabalho.

Capítulo 2. Clusters metálicos.

2.1 Produção dos clusters metálicos e espectroscopia foto-eletrônica

Muito do progresso no estudo de clusters metálicos ocorreu por conta do desenvolvimento de técnicas capazes de sintetizá-los, selecioná-los e medi-los. Nessa seção, descrevemos sucintamente como alguns clusters metálicos são produzidos.

Basicamente, a técnica deve produzir um gás de clusters isolados, semelhante a um plasma, e em seguida realizar a medição [42]. As diversas maneiras de produzir esse gás se diferenciam pelo tamanho, carga e temperatura dos clusters produzidos. Os clusters metálicos $Al_nH_m^-$ são sintetizados a partir de uma descarga elétrica sobre um eletrodo de alumínio (figura 2.1). Um gás nobre transporta os clusters Al_n^- produzidos pela descarga elétrica até um extensor que contém gás hidrogênio, produzindo os clusters $Al_nH_m^-$ [43].

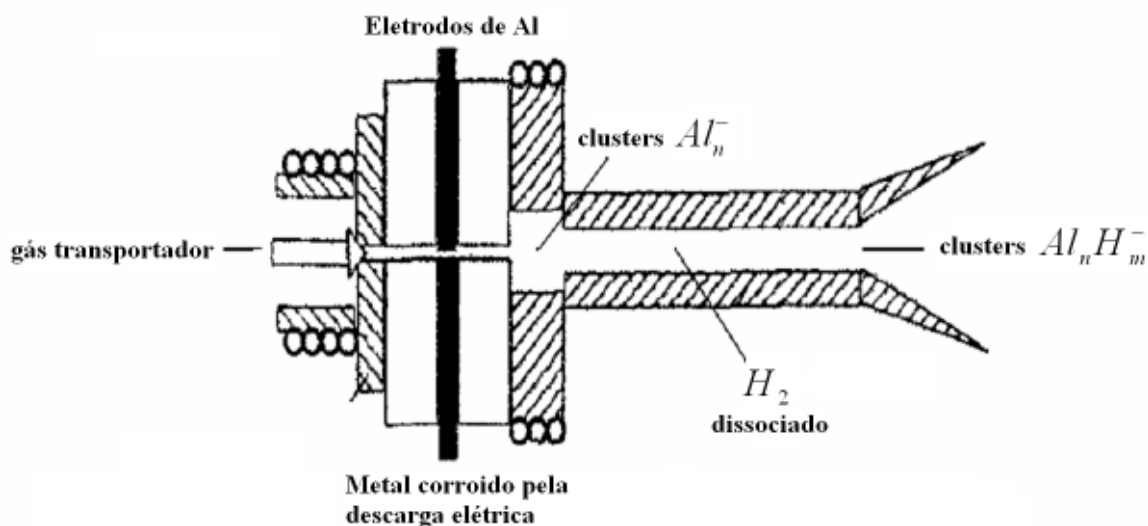


Figura 2.1. Processo de produção dos clusters metálicos $Al_nH_m^-$ (vide texto). Imagem adaptada da referência [42].

Nesse procedimento, clusters de diversos tamanhos são produzidos, sendo necessário separá-los. Para tanto utiliza-se um tubo no qual os clusters são acelerados por um campo elétrico. O tempo de vôo dentro do tubo está relacionado com a aceleração adquirida por cada partícula. Pela segunda lei de Newton, essa aceleração é uma medida da massa e, portanto, do tamanho do cluster.

Os clusters selecionados são guiados para um tubo de entrada e são bombardeados por um laser de alta resolução que emite radiação com comprimento de onda λ (figura 2.2a). Conseqüentemente, o elétron em excesso em $Al_nH_m^-$ é ejetado e conduzido ao detector por meio de uma gaiola magnética (figura 2.2b). Uma vez que o campo magnético não realiza trabalho, a energia cinética do elétron não se altera durante o percurso até o detector. Fazendo a diferença entre a energia da radiação incidente no cluster e a energia cinética do elétron, obtém-se a medida da afinidade eletrônica.

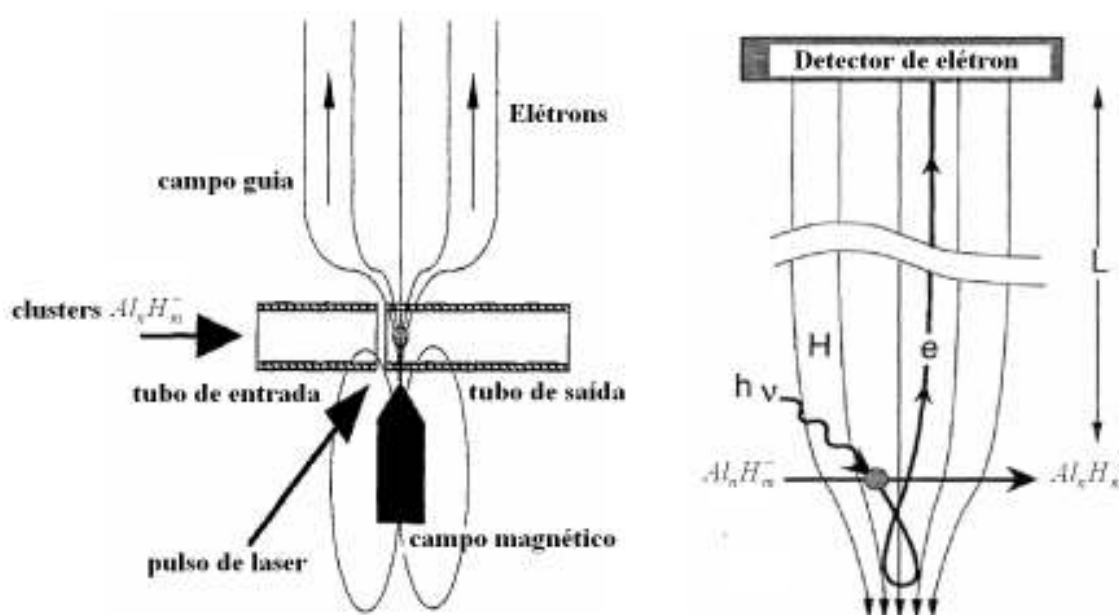


Figura 2.2. Em (a) um cluster $Al_nH_m^-$ selecionado recebe um pulso de laser e tem um dos seus elétrons ejetado. Em (b) o elétron é capturado por uma gaiola magnética e conduzido ao detector. Ambas as figuras foram extraídas das referências [42] e [43] e adaptadas para conteúdo deste capítulo.

A técnica acima é razoavelmente precisa. Os espectros emitidos podem ser bastante ricos em informações sobre a estrutura eletrônica dos orbitais moleculares de maior energia

presentes no cluster. A produção de clusters aromáticos é muito semelhante à apresentada, se diferenciando apenas pelo uso de laser em vez de descarga elétrica para vaporizar o metal [44] [45].

2.2 Potencial de ionização e afinidade eletrônica

Nessa seção definimos duas grandezas de interesse no estudo dos clusters metálicos. Para tanto, considere um cluster metálico onde os elétrons estão presos num estado de mínima energia (estado fundamental). Caso absorvam uma radiação de comprimento de onda λ , esses elétrons poderão ser excitados para níveis de energia mais altos ou, se a energia da radiação incidente for suficientemente alta, poderão ser ejetados do material definitivamente. A energia mínima necessária E para arrancar um elétron do material é dada pela diferença entre a energia da radiação incidente e a energia cinética E_C do elétron após sua colisão com o fóton em questão. Pela equação de Einstein do efeito foto-elétrico temos

$$E = \frac{hc}{\lambda} - E_C. \quad (2.1)$$

Se o orbital ocupado pelo elétron for o de maior energia (orbital HOMO) e se o cluster estiver inicialmente no estado neutro, a energia E corresponde exatamente ao potencial de ionização. Caso o cluster esteja no estado anion, a diferença em (2.1) é a conhecida afinidade eletrônica.

Após a ejeção do elétron o cluster está num nível de energia acima do estado fundamental. Naturalmente haverá um re-ordenamento dos níveis de energia do cluster afim de que o estado de mínima energia seja atingido. A esse processo damos o nome de relaxação dos orbitais. Para entendermos melhor esse efeito, e seus desdobramentos, devemos conhecer a energia do cluster em estudo, mas antes é interessante definirmos uma nomenclatura, que irá ser utilizada em todo o trabalho.

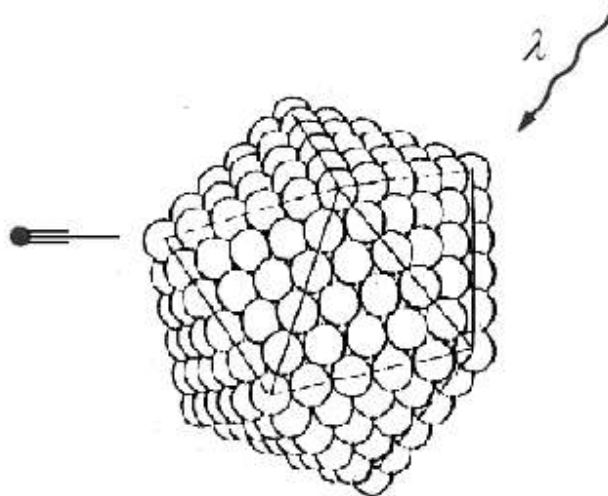


Figura 2.3. Elétron ejetado de um cluster após a absorção de um fóton.

O estado fundamental de um dado cluster X será sempre representado por X^0 quando este for neutro. Caso o estado fundamental seja de um cátion, ou de um ânion, utilizaremos X^+ e X^- respectivamente. De acordo com o princípio de Franck-Condon [46], se um cluster no estado X^0 absorver um fóton, conforme figura 2.3, o elétron será ejetado tão rapidamente, em comparação ao movimento de vibração nuclear, que após a ejeção do elétron os núcleos atômicos do cluster ainda permanecerão na mesma posição em que estavam antes da colisão com o fóton. Isso significa que o cluster tem um elétron a menos, e por isso já é um cátion, mas ainda possui a geometria do estado neutro. Representamos esse estado não relaxado por $X^{+,0}$. Finalmente, após a relaxação dos orbitais, o estado fundamental do cátion X^+ é atingido. A partir disso, a definição de potencial de ionização depende se o estado final do cluster for $X^{+,0}$ (não relaxado) ou X^+ (relaxado). No primeiro caso temos o potencial de ionização vertical (PIV) dado abaixo.

$$PIV = X^{+,0} - X^0. \quad (2.2)$$

O nome “vertical” se deve ao fato de que no diagrama de energia da figura 2.4a a transição $X^0 \rightarrow X^{+,0}$ é representada por uma seta vertical, uma vez que a distância R entre os

núcleos é inalterada nesse processo. Se na expressão (2.2) considerarmos X^+ como o estado final, teremos o potencial de ionização adiabático

$$PIA = X^+ - X^0. \quad (2.3)$$

Utilizando o princípio de Franck-Condon no fenômeno de absorção de um fóton por um cluster no estado fundamental ânion X^- , teremos que definir o estado não relaxado $X^{0,-}$ (que é neutro, mas possui a geometria do anion) para definir a afinidade eletrônica vertical e adiabática conforme abaixo.

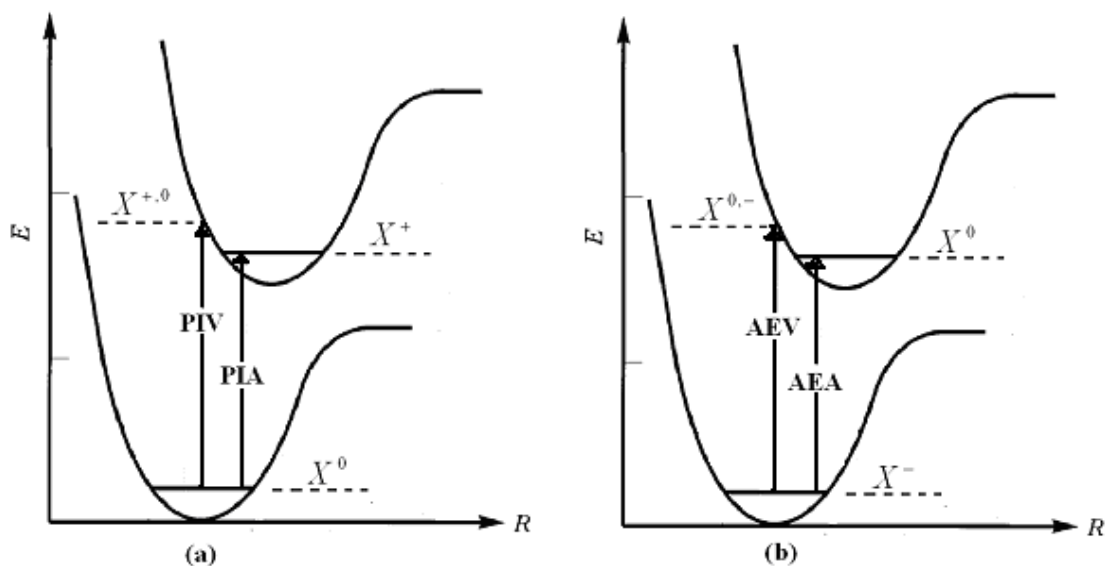


Figura 2.4. Curva de potencial E , e os respectivos níveis de vibração, em função da distância interatômica R de um cluster qualquer. Em (a) a diferença de energia entre o estado neutro relaxado (X^0) e os estados cátion relaxado (X^+) e não relaxado ($X^{+,0}$) correspondem ao potencial de ionização adiabático (PIA) e vertical (PIV) respectivamente. Em (b) as afinidades eletrônica adiabática (AEA) e vertical (AEV) são representadas pela diferença de energia entre o estado ânion relaxado (X^-) e os estados neutro relaxado (X^0) e não relaxado ($X^{0,-}$).

$$AEV = X^{0,-} - X^{-} \quad (2.4)$$

e

$$AEA = X^0 - X^{-}. \quad (2.5)$$

Ambos os processos estão representados na figura 2.4b.

Se o potencial de ionização de um cluster é alto significa que é necessária muita energia para a sua ionização. Portanto, é difícil transformar esse cluster em um cátion. Da mesma forma a baixa eletroafinidade faz com que o cluster não “segure” com tanta intensidade um elétron recebido. Por esse motivo clusters com alto potencial de ionização e baixa afinidade eletrônica são bastante estáveis.

2.3 Parâmetros termodinâmicos

Além do potencial de ionização e da afinidade eletrônica, outras grandezas tratam da estabilidade dos clusters metálicos. Para apresentá-las, considere que cada estado atingido pelo cluster, relaxado ou não, possui uma energia bem definida. Essa energia é dependente da geometria apresentada pelo cluster. Porém se relacionarmos a energia do cluster com o número N de elétrons presentes obteremos alguns parâmetros termodinâmicos importantes. Por exemplo, com a perda de um elétron, um composto neutro X^0 torna-se um cátion X^+ . Neste processo há um aumento na energia E do cluster, afinal este aumento é o potencial de ionização. Para que o cátion monovalente perca mais elétrons ainda é necessário o ganho de energia pelo cluster. Este aumento da energia frente a uma perda de partículas corresponde ao potencial químico μ [47] dado por

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right). \quad (2.6)$$

Por outro lado, se um composto neutro ganha um elétron tornando-se um ânion X^- haverá uma perda de energia. Resumindo, o potencial químico é negativo nas seguintes transições: $X^+ \rightarrow X^0$ e $X^0 \rightarrow X^-$. Entretanto μ não pode ter sinal constante, pois um átomo não pode perder energia indefinidamente na medida que em que ganha elétrons. Ocorre que a curva da energia E em função do número de elétrons N apresenta uma convexidade sempre positiva. A essa concavidade está relacionada a dureza η [48] do sistema dada por

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right). \quad (2.7)$$

Isto obriga um ânion X^- a aumentar sua energia na aquisição de um novo elétron conforme exemplo da figura 2.5. Quanto maior for a dureza do composto, mais estável ele é, pois será necessário muita energia para alterar a quantidade de elétrons presentes. Tanto o potencial químico quanto a dureza do composto podem ser estimados por [49]

$$\mu = -\frac{I + A}{2} \quad (2.8)$$

e

$$\eta = \frac{I - A}{2}, \quad (2.9)$$

onde

$$I = X^{0,-} - X^- \quad (2.10)$$

e

$$A = X^- - X^{2,-}. \quad (2.11)$$

O estado X^{2-} corresponde a um di-ânion com a mesma estrutura geométrica do ânion. Na figura 2.5 estão representados os estados não relaxados, pois conforme o princípio de Franck-Condon aponta, se um cluster no estado ânion alterar sua energia, tornando-se neutro ou um di-ânion, a estrutura aniônica permanecerá por um tempo. Evidentemente que poderíamos definir a dureza e o potencial químico usando apenas estados relaxados. Mas a forma apresentada em (2.8) e (2.9) é a que será utilizada no capítulo 5.

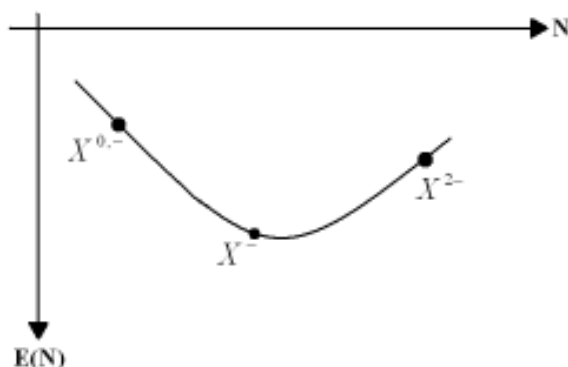


Figura 2.5. Variação da energia total E em função do número N elétrons. A dureza η e o potencial químico μ são dados, respectivamente, pela convexidade e inclinação da reta tangente à curva.

Uma outra grandeza de interesse é a chamada *eletrofilicidade* ω [50] definida por

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}. \quad (2.12)$$

Em termos gerais podemos dizer que a *eletrofilicidade* é uma medida que tende a zero caso o sistema apresente uma grande dureza, devido a relação inversa entre essas duas grandezas. Entretanto, podemos ter uma noção mais clara dessa quantidade se analisarmos a convexidade da função $E(N)$. Para tanto, admitimos que o estado do ânion X^- corresponde a um sistema com N elétrons, de maneira que sua energia $E(N)$ pode ser escrita conforme abaixo se desprezarmos termos de ordem maior.

$$E(N) = aN^2 + bN + c. \quad (2.13)$$

Pela definição (2.7), vemos que

$$\eta = a > 0. \quad (2.14)$$

Sendo a função $E(N)$ uma parábola com concavidade voltada para cima, ela possui um vértice num ponto N_0 , o qual é dado por

$$N_0 = -\frac{b}{2a}. \quad (2.15)$$

Nesse vértice, a energia E_0 é escrita como

$$E_0 = -\frac{b^2 - 4ac}{4a} = c - \frac{b^2}{4a} \quad \rightarrow \quad \frac{b^2}{4a} = c - E_0. \quad (2.16)$$

Usando (2.6) e (2.7) em (2.12), temos

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{1}{2} \left(\frac{dE}{dN} \right)^2 \frac{1}{\left(\frac{1}{2} \frac{d^2E}{dN^2} \right)} = (2aN + b)^2 \frac{1}{(2a)} = \frac{4a^2N^2 + b^2 + 4aNb}{2a} \rightarrow$$

$$\frac{\omega}{2} = aN^2 + bN + \underbrace{\frac{b^2}{4a}}_{c-E_0} = aN^2 + bN + c - E_0 \rightarrow$$

$$\frac{\omega}{2} = E(N) - E_0. \quad (2.17)$$

Conforme podemos ver, a *eletrofilicidade* representa o dobro da distância entre a energia do estado ânion $E(N)$ com o ponto de mínimo E_0 . Esse ponto de mínimo é, a princípio, fictício, pois conforme figura 2.5, ele ocorre entre os estados X^- e X^{2-} . Entretanto, o vértice da parábola representa o caso em que o potencial químico é nulo, ou seja, uma condição de saturação do sistema

$$\left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{E=E_0} \equiv 0. \quad (2.18)$$

Olhando por esse prisma, a eletrofilicidade representa o quão próximo está o estado ânion X^- de um sistema saturado.

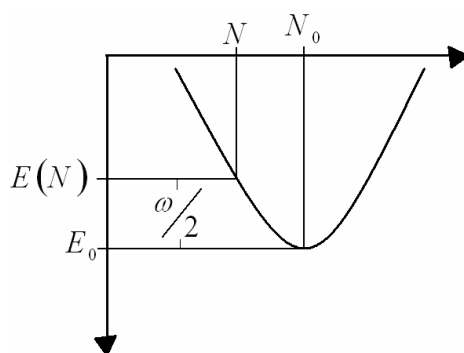


Figura 2.6. Eletrofilicidade ω representada na curva $E(N)$.

Os parâmetros termodinâmicos η e ω obedecem à princípios de máxima dureza e mínima *eletrofilicidade*, respectivamente [51], e serão utilizados nos clusters metálicos aromáticos do Capítulo 5.

Capítulo 3. Metodologia.

Desde o surgimento da teoria quântica, diversos sistemas atômicos e moleculares puderam ser precisamente estudados. Entretanto, a solução analítica da equação de Schrödinger só é possível em poucos casos. O átomo de hidrogênio constitui o exemplo mais simples de estrutura atômica. O fato deste apresentar apenas um único elétron torna sua estrutura eletrônica analiticamente descritível a partir da equação de Schrödinger. Até mesmo usando modelo de Bohr, que não respeita princípios básicos das teorias eletromagnética e quântica, é possível conhecer a energia eletrônica total. Com a mesma simplicidade pode-se tratar o átomo de hélio ionizado (sem um elétron), porque também neste caso o elétron tem apenas o núcleo para interagir. Mas quando o número de elétrons presentes na eletrosfera é maior que a unidade, surge uma interação entre essas cargas negativas, o que impede de se obter uma solução fechada para a estrutura eletrônica de um átomo ou molécula. Por conta disto, se fez necessário o uso de abordagens aproximativas para estudo de sistemas mais complexos. Métodos como os de Heitler-London, Hartree, Fock e Slater [52] motivaram o surgimento da teoria do orbital molecular de Hund e Mulliken [53]. Assim, o estudo da estrutura eletrônica é um grande desafio na descrição de sólidos devido a grande quantidade de elétrons presentes.

Com o surgimento dos computadores os métodos aproximativos ganharam mais força na medida em que sistemas maiores puderam ser estudados. Entretanto o aumento do sistema acarretava um inevitável aumento no tempo de processamento da simulação. Na segunda metade do século anterior, o método da DFT [54] tornou-se bastante difundido por ser uma alternativa capaz de produzir resultados mais precisos com um custo computacional menor. Entretanto, o método possui certas limitações, como a dificuldade em descrever as forças de van der Waals e efeitos de correlação eletrônica.

Uma alternativa para se ter um método bastante poderoso, com precisão arbitrária, seria a solução da equação de Schrödinger e a consequente obtenção da função de onda do sistema. Isto é possível transformando a equação de Schrödinger em uma integral. Tal procedimento é realizado pelo método de Monte Carlo Quântico (MCQ). Esta técnica

apresenta algumas vertentes bastante difundidas. Na primeira delas, o MCQV (Monte Carlo Quântico Variacional) [55] [56], usa-se uma função de onda tentativa para determinar a média de propriedades dos sistemas em estudo, tais como energia, momento de dipolo, etc. A precisão do resultado está intimamente ligada ao tipo de função de onda utilizada, sendo isso uma desvantagem da técnica. Já na segunda vertente, o MCQD (Monte Carlo Quântico de Difusão) [57] [58], a equação de Schrödinger é resolvida a partir de um processo estocástico. Outras linhas de Monte Carlo Quântico são o campo-auxiliar e a integral de trajetória [59]. Este último é muito usado para estudar gases moleculares a altas temperaturas. Um dos métodos que competem com o MCQ em precisão é o Coupled-cluster [60] [61] [62], porém a sua convergência cresce com a sexta potência com o tamanho do sistema, enquanto o MCQ cresce com a terceira potência [63].

Iniciamos este Capítulo apresentando os três métodos que serão utilizados no restante do trabalho. O primeiro deles, o método de Hartree-Fock (HF), constitui-se na aproximação mais simples para o estado fundamental do sistema pelo fato de não levar em consideração a correlação eletrônica entre dois elétrons de spins opostos. Em seguida, os princípios básicos e as formulações da teoria do funcional da densidade são apresentados. E, finalmente, os métodos de Monte Carlo Quântico Variacional e Difusão encerram o capítulo.

3.1 Método de Hartree-Fock

Para o conhecimento da dinâmica eletrônica de um sistema atômico ou molecular deve-se resolver a equação de Schrödinger não relativística independente do tempo

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle, \quad (3.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano do sistema que, em unidades atômicas, é dado por

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3.2)$$

Na expressão acima há diferentes termos referentes à energia do sistema. Os dois primeiros correspondem às energias cinéticas de cada um dos i -elétrons e A -núcleos atômicos (de massa M_A), em relação a um sistema de coordenadas esféricas. Os próximos três termos referem-se à energia potencial elétrica devido às interações Coulombiana entre dois corpos. Essa interação não depende da origem do sistema de coordenadas adotada, mas tão somente da distância entre os corpos envolvidos na interação. Assim sendo, r_{ij} é o módulo da distância de um elétron i ao elétron j , enquanto que r_{iA} é o módulo da distância de um elétron i ao núcleo atômico A . Finalmente a interação entre dois núcleos A e B é inversamente proporcional à distância R_{AB} entre eles. Os números atômicos Z_A e Z_B definem a quantidade de núcleos A e B . No total, tem-se M núcleos e N elétrons. Como a massa M_A é cerca de 5 ordens de grandeza superior à massa do elétron, o segundo termo cinético em (3.2) pode ser desprezado. Tal procedimento é conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer [64]. Essa aproximação nos leva inevitavelmente a supor que os núcleos estão em posições fixas, fazendo com que seja uma constante o último termo em (3.2). Se a interação entre os núcleos atômicos também for desprezada, a Hamiltoniana conterá informações apenas da parte eletrônica do sistema. A partir do que foi exposto, reescrevemos o hamiltoniano

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.3)$$

Uma vez especificado o operador hamiltoniano da parte eletrônica do sistema (3.3), se faz necessário saber as características da função de onda correspondente. Para cada elétron i há um conjunto de coordenadas espaciais e de spin, as quais serão representadas simplesmente por x_i . Então, escrevemos $\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N)$ como a função de onda dos N elétrons do sistema, a qual deve ser antissimétrica com respeito a troca de posições entre dois elétrons quaisquer, ou seja

$$\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N). \quad (3.4)$$

O caso mais simples de uma função de onda ocorre quando apenas um único elétron (num dado estado i) é descrito por ela, ou seja $\Psi = \chi_i(x)$. Tal função tem papel relevante na Física atômica e molecular e é chamada de spin-orbital. Para os diversos estados i assumidos pela partícula, esses spin-orbitais χ_i devem ser ortonormalizados

$$\int \chi_i(x)\chi_j(x)dx = \delta_{ij} . \quad (3.5)$$

No caso de um sistema com N elétrons a função de onda $\chi = \chi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N)$ não é conhecida, mas a sua forma seria facilmente obtida caso a interação entre os elétrons pudesse ser desprezada. Nesse caso o Hamiltoniano seria formado apenas por operadores de um único elétron (energia cinética e energia potencial devido a interação elétron-núcleo). Como consequência a função de onda resultante seria composta pelo produto dos spin-orbitais de todos os N elétrons. Um exemplo é o produto de Hartree, definido como

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N) = \chi_i(x_1) \dots \chi_j(x_i) \dots \chi_k(x_N). \quad (3.6)$$

Tal formulação acima é solução da equação de Schrödinger (3.1), mas não satisfaz o princípio da antissimetria da função de onda e, portanto, deve ser revista. A inconsistência de (3.6) com os princípios básicos da Mecânica Quântica pode ser corrigida se sobre ela aplicarmos um operador antissimetrizador capaz de gerar todas as permutações possíveis com as devidas paridades. Isso é equivalente a reescrever a função de onda como um único determinante conforme abaixo

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} . \quad (3.7)$$

A forma determinantal da função de onda é devida a Slater [65]. Observamos que Ψ se anula caso duas linhas (ou duas colunas) sejam idênticas. Isso indica que a posição espacial assumida por um dado elétron não pode ser atingida por outro de mesmo spin. Chamamos isso de correlação de troca. Porém, o movimento de dois elétrons de spins opostos é totalmente descorrelacionado. Esta é a grande limitação ao se utilizar um único determinante de Slater para descrever uma função de onda.

Uma das propriedades da função de onda Ψ é que ela é normalizada. Para que isto seja observado, ela deve primeiramente ser reescrita numa forma mais compacta, conforme abaixo

$$\Psi_0 = (N!)^{-1/2} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} P_n \{ \chi_i(1) \chi_j(2) \dots \chi_k(N) \} \quad (3.8)$$

onde P_n é um operador que gera a n -ésima permutação na posição dos elétrons. O número de transposições necessárias para se obter a permutação desejada é dada pela variável p_n . Fazendo o produto $\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle$ temos.

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = & (N!)^{-1} \sum_{n=1}^{N!} \sum_{m=1}^{N!} (-1)^{p_n} (-1)^{p_m} \int P_n \{ \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \dots \chi_k^*(N) \} \times \\ & \times P_m \{ \chi_i(1) \chi_j(2) \dots \chi_k(N) \} dx_1 \dots dx_N. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Na expressão (3.9) há um produto entre os spin-orbitais gerados pelos operadores P_n e P_m . Esse produto só não será ortogonal quando as partes geradas por cada operador forem idênticas ($n = m$). Assim,

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = (N!)^{-1} \sum_{n=1}^{N!} \underbrace{\int P_n \{ \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \dots \chi_k^*(N) \} \times P_n \{ \chi_i(1) \chi_j(2) \dots \chi_k(N) \} dx_1 \dots dx_N}_1. \quad (3.10)$$

Consequentemente, um total de $N!$ integrais de norma 1 serão somadas em (3.10). Por esse motivo o fator $(N!)^{-1}$ é utilizado em (3.7).

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = (N!)^{-1} N! = 1. \quad (3.11)$$

Da mesma maneira, podemos determinar a média E da energia do sistema fazendo $\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$. Para tanto, observamos que o operador hamiltoniano (3.3) pode ser dividido em duas partes. Nele a energia cinética e a interação elétron-núcleo formam um operador de uma única partícula, enquanto o termo de interação elétron-elétron é um operador de duas partículas. Esses dois tipos de operadores podem ser separados conforme abaixo

$$\hat{H} = O_1 + O_2 \quad (3.12)$$

onde

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (3.13)$$

com

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.14)$$

e

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.15)$$

Devido à indistinguibilidade dos elétrons, o valor esperado para a energia cinética de um dos elétrons deve ser igual ao de todos os outros. Com isto, basta determinarmos a média de $h(1)$, por exemplo, e multiplicarmos o resultado por N . Assim,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle &= N \langle \Psi_0 | h(1) | \Psi_0 \rangle = [(N-1)!]^{-1} \times \\ &\times \sum_{n=1}^{N!} \sum_{m=1}^{N!} \int (-1)^{P_m + P_n} P_m \{ \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \dots \chi_k^*(N) \} h(1) P_n \{ \chi_i(1) \chi_j(2) \dots \chi_k(N) \} dx_1 \dots dx_N \end{aligned} \quad (3.16)$$

Para os elétrons 2, 3, ..., N, a integral acima é igual à (3.9). Por esse motivo os operadores P_n e P_m devem ser iguais. Além disso, a única integral que resta ser calculada é aquela que possui os spin-orbitais do primeiro elétron, pois os spin-orbitais dos demais elétrons estão automaticamente normalizados. Além disso, para cada orbital n ocupado pelo elétron 1, há $(N-1)!$ possibilidades dos demais elétrons ocuparem os spin-orbitais restantes. Com isto

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle &= [(N-1)!]^{-1} \times (N-1)! \times \int \{ \chi_1^*(1) h(1) \chi_1(1) + \chi_2^*(1) h(1) \chi_2(1) + \chi_N^*(1) h(1) \chi_N(1) \} dx_1 \dots dx_N \\ &= \sum_{a=1}^N \langle \chi_a^*(1) h(1) \chi_a(1) \rangle. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Utilizando a seguinte notação

$$\langle a | h | a \rangle = \chi_a^*(1) h(1) \chi_a(1), \quad (3.18)$$

podemos escrever a média do operador de um única partícula como

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle. \quad (3.19)$$

Para determinarmos a média do operador de dois elétrons, O_2 , devemos mais uma vez utilizarmos o fato de os elétrons serem indistinguíveis. Assim, para um total de N elétrons há $\binom{N}{2}$ diferentes pares que produzem o mesmo operador $\frac{1}{r_{ij}}$. Determinamos então a interação entre os elétrons 1 e 2 somente

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \binom{N}{2} \times \frac{1}{N!} \sum_{n=1}^{N!} \sum_{m=1}^{N!} \int (-1)^{p_m + p_n} P_m \{ \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \dots \chi_k^*(N) \} \frac{1}{r_{12}} P_n \{ \chi_i(1) \chi_j(2) \dots \chi_k(N) \} dx_1 \dots dx_N \quad (3.20)$$

Para que a integral acima não se anule, os elétrons 3, 4, ..., N, devem ocupar os mesmos spin-orbitais em ambas as permutações. Para isso existem (N-2)! maneiras diferentes de arranjá-los nos orbitais não ocupados pelos outros dois elétrons (1 e 2). Para os elétrons 1 e 2 sobram dois spin-orbitais, a e b, por exemplo, de maneira que podemos ter $\chi_a(1)\chi_b(2)$ ou $\chi_b(1)\chi_a(2)$. Assim,

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = (N-2)! \times \frac{N(N-1)}{2} \times \frac{1}{N!} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \int \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \{ \chi_a(1) \chi_b(2) - \chi_a(1) \chi_b(2) \} d\chi_1 d\chi_2 \cdot \quad (3.21)$$

Definindo a notação

$$\langle ab|ab \rangle = \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle, \quad (3.22)$$

podemos escrever

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle. \quad (3.23)$$

Finalmente a média do operador hamiltoniano será

$$E = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle. \quad (3.24)$$

A energia obtida acima não é exata, a princípio, uma vez que os spin-orbitais ($\chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N$) utilizados compõem um único determinante de Slater. Além disto, a

energia E depende desses spin-orbitais, sendo por isso um funcional de χ , ou seja $E(\chi)$. De acordo com o princípio variacional, esta energia é um limite superior para um conjunto de spin-orbitais utilizados. A energia apresenta um mínimo quando a função de onda Ψ_0 torna-se exata. É importante salientarmos que o termo “exata” nesse caso refere-se à melhor função de onda dentro da aproximação de um único determinante. O conjunto de spin-orbitais $(\chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N)$ que minimizam E é dado pelo método de Hartree-Fock.

3.1.1 Equação de Hartree-Fock

Inicialmente escrevemos a energia (3.24) em função dos spin-orbitais $(\chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N)$.

$$E[\chi] = \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle). \quad (3.25)$$

Tais orbitais guardam uma relação de vínculo, a qual corresponde à ortonormalidade

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0. \quad (3.26)$$

Para determinarmos os spin-orbitais que minimizam a energia em (3.25) utilizamos um conjunto de coeficientes ε_{ba} denominados multiplicadores de Lagrange no funcional

$$L[\chi] = E[\chi] - \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} (\langle \chi_a | h | \chi_a \rangle - \delta_{ab}). \quad (3.27)$$

Além disto, impomos que os coeficientes ε_{ba} sejam elementos de uma matriz hermitiana. O método dos multiplicadores de Lagrange consiste em minimizar o funcional (3.27). Para tanto consideramos apenas os termos de primeira ordem dessa variação.

$$\begin{aligned}
\delta L = & \sum_a \left\{ \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta \chi_a \rangle \right\} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \left\{ \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \delta \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle \right\} + \\
& + \langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \delta \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \delta \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \\
& - \langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \delta \chi_a \rangle - \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} \left\{ \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta \chi_b \rangle \right\}. \quad (3.28)
\end{aligned}$$

A quantidade de termos acima pode ser reduzida pela metade. Para isso usamos o fato que os elétrons são indistinguíveis, o que nos permite trocar os índices (1) e (2) nos orbitais χ_a e χ_b . Além disto, em (3.28) é realizada uma soma sobre uma variável muda, o que nos permite ainda trocar a ordem dos índices a e b quando necessário. A consequência disso é que os dois primeiros termos no duplo somatório são iguais entre si, ou seja,

$$\begin{aligned}
\sum_{a,b} \langle \chi_a \delta \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle &= \sum_{a,b} \left\langle \chi_a(1) \delta \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle = \sum_{a,b} \left\langle \delta \chi_b(1) \chi_a(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle \\
&= \sum_{a,b} \langle \delta \chi_b \chi_a | \chi_b \chi_a \rangle = \sum_{a,b} \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle. \quad (3.29)
\end{aligned}$$

Com o mesmo raciocínio os demais termos podem ser simplificados. Assim,

$$\begin{aligned}
\delta L = & \sum_a \left\{ \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta \chi_a \rangle \right\} + \sum_{a,b} \left\{ \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_a \chi_b \rangle \right\} \\
& - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_b \chi_s \rangle - \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} \left\{ \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta \chi_b \rangle \right\}. \quad (3.30)
\end{aligned}$$

Sendo o operador hamiltoniano e os multiplicadores de Lagrange hermitianos, podemos realizar as seguintes trocas:

$$\langle \chi_a | h | \delta \chi_a \rangle = \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle^* , \quad (3.31)$$

$$\langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_a \chi_b \rangle = \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle^* , \quad (3.32)$$

$$\langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_b \chi_s \rangle = \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_s \rangle^* , \quad (3.33)$$

$$\langle \chi_a | \delta \chi_b \rangle = \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle^* . \quad (3.34)$$

A partir disto, o funcional δL passa a ter uma parte real e outra complexa bastante explicita.

$$\begin{aligned} \delta L = & \sum_a \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle^* + \sum_{a,b} \left\{ \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle^* \right\} \\ & - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_s \rangle^* - \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} \left\{ \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \langle \delta \chi_a | \delta \chi_b \rangle^* \right\} . \end{aligned} \quad (3.35)$$

A parte complexa pode ser deslocada momentaneamente tornando (3.35) mais enxuta.

$$\begin{aligned} \delta L = & \sum_a \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a,b} \left\{ \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \right\} \\ & - \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \text{complexo conjugado} . \end{aligned} \quad (3.36)$$

Os dois termos no primeiro duplo somatório podem ser reescritos em função dos operadores de Coulomb $J_b(1)$ e de troca $K_b(1)$ definidos abaixo.

$$J_b(1)\chi_a(1) = \delta \chi_a(1) \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1) \quad (3.37)$$

$$K_b(1)\chi_a(1) = \delta\chi_a(1) \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_b(1). \quad (3.38)$$

Com isso,

$$\begin{aligned} \delta L = \sum_a \langle \delta\chi_a(1) | \left\{ \left[h(1) + \sum_b [J_b(1) - K_b(1)] \right] \chi_a(1) \right\rangle - \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} | \chi_b(1) \rangle \right\} + \\ + \text{complexo conjugado} . \end{aligned} \quad (3.39)$$

A condição de mínimo é obtida impondo que $\delta L = 0$. Isto equivale a anularmos o termo entre colchetes em (3.39) de maneira que chegamos a um importante resultado

$$\left\{ h(1) + \sum_b [J_b(1) - K_b(1)] \right\} \chi_a(1) = \sum_b \varepsilon_{ba} \chi_b(1). \quad (3.40)$$

Aqui definimos o operador de Fock F , dado por

$$F(1) = h(1) + \sum_b [J_b(1) - K_b(1)]. \quad (3.41)$$

o qual satisfaz a equação abaixo.

$$F(1)\chi_a(1) = \sum_b \varepsilon_{ba} \chi_b(1). \quad (3.42)$$

Como podemos observar, a expressão (3.42) não é uma equação de autovalores. Porém os multiplicadores de Lagrange são elementos de uma matriz hermitiana, a qual pode ser escrita como uma matriz diagonal, de maneira que

$$\varepsilon_{ba} = \varepsilon_b \delta_{ba} \rightarrow \sum_b \varepsilon_b \delta_{ba} \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1). \quad (3.43)$$

Assim,

$$F(x_1)\chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1). \quad (3.44)$$

e portanto temos uma equação de autovalores denominada *equação canônica de Hartree-Fock*. De acordo com (3.37), (3.38) e (3.41) o operador de Fock depende dos spin-orbitais $(\chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N)$. Por outro lado esses spin-orbitais devem ser autofunções desse operador. Isso significa que temos um conjunto de equações acopladas. Para resolvê-las é necessário que se faça um processo iterativo autoconsistente até que os spin-orbitais que constituem o operador de Fock sejam iguais às autofunções desse operador. Os autovalores ε_a correspondem ao valor médio do operador de Fock, ou seja,

$$\varepsilon_a = \left\langle \chi_a(1) \left| h(1) + \sum_b [J_b(1) - K_b(1)] \right| \chi_a(1) \right\rangle. \quad (3.45)$$

Substituindo em (3.45) as definições dos operadores de Coulomb e de troca (3.37) e (3.38) obtemos

$$\begin{aligned} \varepsilon_a = & \left\langle \chi_a(1) \left| h(1) \right| \chi_a(1) \right\rangle + \\ & + \sum_b \left\{ \left\langle \chi_a(1)\chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1)\chi_b(2) \right\rangle - \left\langle \chi_a(1)\chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1)\chi_a(2) \right\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Finalmente, utilizando a notação (3.18) chegamos a

$$\varepsilon_a = \langle a|h|a \rangle + \sum_b \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle. \quad (3.47),$$

Os autovalores ε_a são as energias orbitais do operador de Fock. O somatório \sum_b acima corresponde à energia de interação entre o elétron que está alocado no orbital a e os demais. Se somarmos todos os autovalores ε_a , essa energia de interação será levada em consideração duas vezes, pois a soma é feita N vezes, e não $N/2$ vezes, que corresponde ao número de pares de elétrons. Assim, reescrevendo a energia (3.24) em função de (3.47) temos

$$E = \sum_a^N \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle. \quad (3.48)$$

No método de Hartree-Fock restrito (RHF) [66] observa-se uma mesma função espacial para cada par de elétrons com spin opostos. Nesse caso a equação canônica (3.44) é composta apenas por orbitais espaciais (sem a parte de spin). No apêndice A reescrevemos a expressão (3.25) nessa formulação de Hartree-Fock restrito para camada fechada. Existe outra formulação em que não se observa a mesma função espacial para dois elétrons de spin opostos muito próximos. Esse é o chamado de *Hartree-Fock Não Restrito* (UHF) [67], no qual há n_α e n_β spin-orbitais (onde α e β representam os spins para cima e para baixo, respectivamente). O fato de se utilizar duas funções espaciais para um par de elétrons resulta em dois operadores de Fock \hat{F}^α e \hat{F}^β , os quais constituem as equações de Hartree-Fock-Pople-Nesbet

$$\hat{F}^\alpha \chi_a^\alpha = \varepsilon_a^\alpha \chi_a^\alpha, \quad (3.49)$$

$$\hat{F}^\beta \chi_a^\beta = \varepsilon_a^\beta \chi_a^\beta, \quad (3.50)$$

onde ε_a^α , $a = 1, 2, \dots, n_\alpha$ e ε_a^β , $a = 1, 2, \dots, n_\beta$ são os autovalores dos correspondentes operadores de Fock. Essas $n_\alpha + n_\beta$ equações podem ser resolvidas por um método autoconsistente, semelhante ao utilizado para resolver (3.44). Uma das vantagens no método UHF é que as energias obtidas são, em geral, menores do que as observadas em

RHF. Uma das desvantagens é que as autofunções dos operadores de Fock não são autofunções do operador momento angular \hat{S}^2 , pois possuem contaminação de spin [68].

3.1.2 Teorema de Koopmans

No estado fundamental a função de onda descrita por um único determinante possui N spin-orbitais ocupados $(\chi_1, \dots, \chi_r, \dots, \chi_N)$, cada um contendo um único elétron. Caso um elétron seja removido de χ_r não podemos afirmar que o estado dos demais elétrons permaneçam inalterados. Entretanto, se admitirmos que os spin-orbitais permanecem inalterados caso N varie, podemos escrever a energia E de um estado com N elétrons e outro com $N-1$ elétrons conforme abaixo

$$E_{N-1} = \sum_a \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle - \left\{ \langle r|h|r \rangle + \sum_a \langle ar|ar \rangle - \langle ar|ra \rangle \right\} \quad (3.51)$$

$$E_N = \sum_a \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle \quad (3.52)$$

Assim sendo, a diferença entre (3.51) e (3.52) é dada por

$$E_{N-1} - E_N = - \left\{ \langle r|h|r \rangle + \sum_a \langle ar|ar \rangle - \langle ar|ra \rangle \right\} = -\varepsilon_r \quad (3.53)$$

onde ε_r é o autovalor do operador de Fock correspondente ao orbital χ_r do qual o elétron foi retirado.

Se considerarmos que o estado com N elétrons é o estado neutro, e que o elétron é retirado de algum orbital χ_s , por exemplo, podemos usar a definição (2.2) e o resultado (3.53) para escrever o potencial de ionização vertical (PIV) devido HF conforme abaixo

$$PIV^{HF} = -\varepsilon_s. \quad (3.54)$$

Caso o estado com N elétrons seja o estado ânion, e que o elétron é retirado de algum orbital χ_t , por exemplo, podemos usar a definição (2.4) e o resultado (3.53) para escrever o afinidade eletrônica vertical (AEV) devido HF conforme abaixo

$$AEV^{HF} = -\varepsilon_t. \quad (3.55)$$

Os resultados (3.54) e (3.55) representam o teorema de Koopmans, que relaciona os autovalores do operador de Fock (3.44) com a diferença de energia entre um sistema neutro e outro carregado. Para que se obtenha o potencial de ionização e a afinidade eletrônica adiabática, é necessário considerar a relaxação dos orbitais quando o sistema torna-se carregado. Com a relaxação dos orbitais a energia do estado do cátion diminui. Consequentemente o potencial de ionização também será reduzido, pois o estado neutro (N) já está relaxado. Na expressão abaixo temos o resultado de HF para o potencial de ionização adiabático (PIA)

$$PIA^{HF} = -\varepsilon_s + \Delta E_{relax}^{HF} \quad (3.56)$$

onde $\Delta E_{relax}^{HF} < 0$. Uma vez que a correlação eletrônica cresce com o número de elétrons, o estado do cátion recebe menor contribuição da correlação comparada ao estado neutro. Isto implica que a contribuição da correlação eletrônica no potencial de ionização seja positiva. Como consequência, essa contribuição de correlação cancela a contribuição devida à relaxação dos orbitais. Isto explica o fato do teorema de Koopmans ser capaz de fornecer resultados para o potencial de ionização bastante próximo dos obtidos por outros métodos mais precisos, tais como o de MCQD. A expressão completa para o PIA é dada por

$$PIA = -\varepsilon_r + \Delta E_{relax}^{HF} + \Delta E_{PIA}^{corr}. \quad (3.57)$$

onde ΔE_{PIA}^{corr} é a contribuição da energia de correlação eletrônica no potencial de ionização adiabático. Para o resultado do potencial de ionização vertical deve-se somar à expressão

(3.54) a contribuição da energia de correlação eletrônica no potencial de ionização vertical

$$\Delta E_{PIV}^{corr}.$$

Para a afinidade eletrônica observam as mesmas conclusões acima. Primeiramente a relaxação dos orbitais diminui a energia do estado neutro, de maneira que a afinidade eletrônica adiabática (AEA) é escrita conforme expressão abaixo.

$$AEA^{HF} = -\varepsilon_t + \Delta E_{relax}^{HF}. \quad (3.58)$$

A energia de correlação eletrônica é maior no estado ânion, de maneira que a contribuição da correlação eletrônica na afinidade é positiva, assim como ocorreu para potencial de ionização. E assim como no caso anterior (3.57), a energia de relaxação ΔE_{relax}^{HF} é parcialmente cancelada por conta da correlação eletrônica, e a afinidade eletrônica adiabática exata é dada por

$$AEA = -\varepsilon_t + \Delta E_{relax}^{HF} + \Delta E_{AEA}^{corr}. \quad (3.59)$$

onde ΔE_{AEA}^{corr} é a contribuição da energia de correlação eletrônica na afinidade eletrônica adiabática. Para o resultado da afinidade eletrônica vertical deve-se somar à expressão (3.55) a contribuição da energia de correlação eletrônica na afinidade eletrônica vertical

$$\Delta E_{AEV}^{corr}.$$

Apesar da similaridade dos resultados acima, o teorema de Koopman não produz bons resultados para a afinidade eletrônica. Isso ocorre porque $-\varepsilon_t$ é tão pequeno quanto a diferença entre ΔE_{relax}^{HF} e ΔE_{AEA}^{corr} . Já para o potencial de ionização, o termo $-\varepsilon_s$ é muito maior que a diferença entre as energias de relaxação e de correlação.

3.1.3 Energia de correlação

A função de onda $|\Psi_0\rangle = |\chi_1, \dots, \chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N\rangle$ do estado fundamental na aproximação de HF é composta apenas pelos N spin-orbitais ocupados. Entretanto sendo infinito o número de spin-orbitais virtuais ($\chi_{N+1}, \dots, \chi_r, \chi_s, \dots$) é possível construir infinitos determinantes de Slater combinando N spin-orbitais, dos quais uma parte esta ocupada. A forma mais simples ocorre quando troca-se apenas um spin-orbital ocupado χ_a por um virtual χ_r . Representamos esse determinante por $|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1, \dots, \chi_r, \chi_b, \dots, \chi_N\rangle$. Da mesma maneira podemos ter um outro determinante dado por $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1, \dots, \chi_r, \chi_s, \dots, \chi_N\rangle$, no qual os spin-orbitais ocupados χ_a e χ_b foram substituídos pelos spin-orbitais virtuais χ_r e χ_s . Como nesses determinantes um ou dois orbitais ocupados foram substituídos por orbitais virtuais, dizemos que são determinantes excitados. Mais precisamente $|\Psi_a^r\rangle$ é dito mono-excitado, enquanto $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ é a forma duplamente excitada. Existem outros determinantes, tais como os triplamente excitados $|\Psi_{abc}^{rst}\rangle$, etc. Esses determinantes são ortogonais entre si, pois pelo menos um spin-orbital excitado de um determinante não é comum no outro. Assim sendo, esse conjunto de determinantes forma uma base na qual qualquer estado, excitado ou não, pode ser representado conforme abaixo.

$$|\Phi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (3.60)$$

A expansão acima é chamada de função de estado CI (*configuration interaction*) e é exata desde que a quantidade de spin-orbitais utilizados seja infinita. Dessa forma, a energia exata do estado fundamental corresponde ao menor autovalor da expressão abaixo.

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E_0^{exata}|\Phi\rangle. \quad (3.61)$$

Na prática utiliza-se um conjunto finito de, por exemplo, $2K$ spin-orbitais, os quais produzem $\binom{2K}{N}$ determinantes. Se para esse conjunto finito de spin-orbitais forem utilizados todos os determinantes possíveis, temos o cálculo denominado *full CI*. A função de onda obtida não é exata, mas é a melhor função dentro do subespaço definido pelos $2K$ spin-orbitais.

A energia de HF do estado fundamental E_0 é dada pela expressão abaixo.

$$\hat{H}|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle. \quad (3.62)$$

Essa energia também guarda uma relação com a quantidade de funções base K utilizadas para construir os spin-orbitais. Isso acontece porque essa energia depende dos autovalores do operador de Fock, que por sua vez depende desses orbitais. Assim, quanto mais funções bases forem utilizadas, mais próximo será o resultado de HF para um conjunto de base infinita. Na figura 3.1 mostramos esquematicamente a relação entre os resultados (3.61) e (3.62).

A partir da energia exata do estado fundamental E_0^{exata} e da energia de HF no limite de um conjunto de bases completa para esse mesmo estado E_0 , definimos a energia de correlação eletrônica como sendo a diferença entre elas conforme abaixo.

$$E_{correlação} = E_0^{exata} - E_0. \quad (3.63)$$

A energia exata, e consequentemente a energia de correlação, não é obtida apenas pelo método de interação de configurações (CI, do inglês *configuration interaction*), mas também a partir de métodos perturbativos, como Coupled Cluster, e estocásticos, como Monte Carlo Quântico de Difusão.

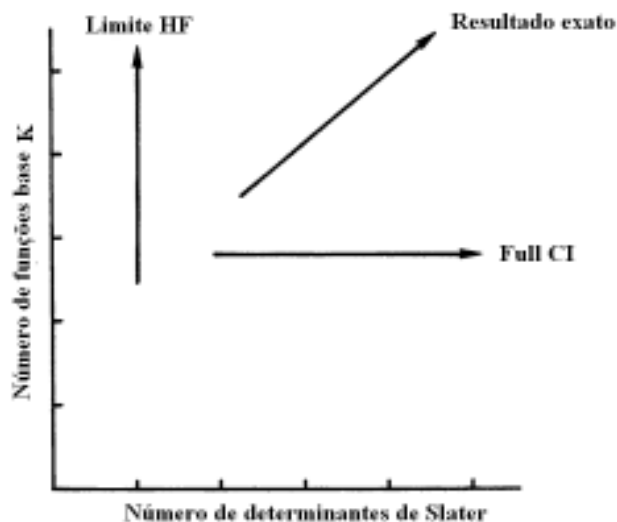


Figura 3.1. A energia de HF no limite de um conjunto de base completa é obtida com um único determinante de Slater, porém utilizando um conjunto infinito K de funções base para descrever o estado fundamental. Se por outro lado utilizarmos todos os determinantes possíveis para um conjunto K de funções base, temos a aproximação de *Full CI*. A aproximação de *Full CI* conduz ao resultado exato caso o conjunto K seja infinito.

3.1.4 Conjunto de funções bases

Os átomos monoelétrônicos constituem-se os únicos sistemas sujeitos a um potencial Colombiano totalmente solúveis analiticamente. Como resultado obtemos funções de um único elétron, o qual chamamos de orbitais. A impossibilidade de se resolver exatamente a equação de Schrödinger, até mesmo para o átomo de hélio, ocorre devido a existência do termo de interação elétron-elétron no Hamiltoniano. Soluções aproximadas ou com um grau razoável de precisão podem ser obtidas aproveitando as soluções obtidas para o átomo de hidrogênio. Por exemplo, o estado fundamental da molécula de H_2 é composto por um orbital molecular que se desmembra em dois orbitais $1s$ quando os dois átomos de hidrogênio se afastam entre si. Isso sugere que, pelo menos em princípio, orbitais atômicos podem produzir orbitais moleculares se devidamente combinados. Por outro lado, os orbitais que descrevem átomos pesados não são exatamente orbitais hidrogenoide, mas

devem conter algumas semelhanças. Em 1928 J. C. Slater [69] escreveu orbitais gerais monoelétrônicos de forma simplificada

$$\phi_{\zeta,n,l,m}^{STO}(r,\theta,\phi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)r^{n-1}e^{-\zeta r}, \quad (3.64)$$

os quais formam uma base de orbitais primitivos do tipo Slater (STO – do inglês *Slater Type Orbitals*). Nestes orbitais observamos, assim como para o átomo de hidrogênio, a presença dos harmônicos esféricos e de um polinômio em r . O fator N corresponde à constante de normalização. Porém, diferentemente dos orbitais hidrogenoides, o argumento do expoente não se refere ao número atômico Z , mas sim à carga efetiva do núcleo ζ observada pelos elétrons. Funções mais difusas, com quedas mais suaves, possuem pequenos valores de ζ . Já as funções mais estreitas (*tight functions*) possuem um alto valor de ζ . Um resultado importante é que uma combinação linear destas funções é capaz de descrever corretamente os comportamentos de longo e curto alcance de um orbital atômico, assim como as condições de cúspide [70], que é quando a distância entre dois elétrons tende a zero. Um orbital $1s$, por exemplo, tem a forma

$$\phi_{\zeta,n,l,m}^{STO}(r,\zeta) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta r}. \quad (3.65)$$

Uma grande desvantagem das bases STO's deve-se ao fato da queda exponencial ser uma função da variável r , que é a raiz quadrada das coordenadas cartesianas (x, y, z) do elétron. Isso torna sua integração bastante complexa. Uma forma de contornar esse obstáculo foi proposta por Boys em 1950, que tenta representar um orbital de Slater usando funções orbitais do tipo gaussianas primitivas (GTO - *Gaussian type orbitals*) [71]

$$\phi_{\zeta,n,l,m}^{GTO}(r,\theta,\phi) = f(\zeta)Y_{l,m}(\theta,\phi)r^l e^{-\zeta r^2}. \quad (3.66)$$

Um orbital $1s$, por exemplo, tem a forma

$$\phi_{\zeta,n,l,m}^{GTO}(r,\zeta) = \left(\frac{2\zeta}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\zeta r^2}. \quad (3.67)$$

Fazendo uma combinação linear de (3.67) constrói-se funções gaussianas contraídas (CGTO – *contrated gaussian type orbitals*) e com elas pode-se representar um orbital de Slater.

$$\phi_{\zeta,n,l,m}^{CGTO}(r,\theta,\phi) = \sum_i c_i f(\zeta_i) Y_{l,m}(\theta,\phi) r^l e^{-\zeta_i r^2}. \quad (3.68)$$

O conjunto de funções base mínima (*minimal basis set*) constitui o caso mais simples de funções base, no qual usa-se apenas uma função de Slater para representar um orbital atômico. Porém cada função de Slater é representada por uma combinação linear de funções gaussianas primitivas.

Se o número de gaussianas for muito grande teremos uma boa descrição de uma função de Slater. Entretanto nem sempre uma única função de Slater é suficiente para descrever um orbital atômico. Por exemplo, para descrever propriedades mais específicas, como uma ligação química num mesmo átomo, pode-se usar funções do tipo *Double-zeta* (DZ), nas quais cada orbital atômico é descrito por duas funções. Evidentemente o número de funções para cada orbital atômico pode ser maior: três, quatro, cinco ou seis, para as quais temos as funções *Triple-Zeta* (TZ), *Quadruple-Zeta* (QZ), (5Z) e (6Z). Em muitas propriedades químicas a camada de valência tem maior relevância em comparação aos orbitais mais internos. Por esse motivo ela pode ser descrita por um número maior de funções, enquanto as camadas mais internas (o caroço) são representadas com menos flexibilidade. Uma base com essas características são as *Split valence*, proposta por R. Ditchfield, [72]. Nelas um conjunto de gaussianas primitivas compõem uma única função que descreve o caroço. A camada de valência, por sua vez, é separada (*split*) em duas ou mais partes. Como exemplo temos as bases *split-valence double-zeta*, cujo exemplo é a base 6-31G. Nessa base o caroço central do átomo é representado por uma contração de 6 gaussianas primitivas. A camada de valência mais interna é descrita por 3 gaussianas, enquanto apenas 1 gaussiana é utilizada na camada de valência mais externa. Para os

clusters metálicos hidretos Al_nH_m e aromáticos utilizamos funções *split-valence triple-zeta* do tipo 6-311G. Nelas, com exceção do átomo de hidrogênio, o caroço central é descrito igualmente ao caso anterior. Porém a camada de valência é agora separada em três partes (interna, meio e externa). A camada interna é representada por uma contração de 3 gaussianas primitivas. A camada do meio e a externa são descritas, cada uma, por 1 gaussiana primitiva.

A polarização em um dado átomo sempre ocorre por um agente externo, deslocando os orbitais atômicos para uma dada direção. Em um aglomerado atômico é provável que os orbitais de um átomo perturbe a simetria dos demais. Por isso, termos de polarização podem ser importantes na descrição da estrutura eletrônica, uma vez que torna o sistema eletrônico mais próximo do real. Em geral, a polarização de uma base de momento angular l é feita adicionando uma função de momento angular $l + 1$. Por exemplo, para elementos de número atômico maior que 2, adiciona-se um orbital d ao orbital p . Esse tipo de polarização é representada por um asterisco (*) no nome da função base, como por exemplo 6-311G*. No átomo de hidrogênio o orbital s não descreve bem esse efeito de polarização devido sua simetria esférica. Esse problema é resolvido adicionando a ele um orbital p . Nesse caso, um segundo asterisco (*) é utilizado no nome da função. Por exemplo, 6-311G**.

As funções difusas permitem descrever os elétrons que permanecem ligados ao núcleo mesmo estando um pouco mais distantes. Para tanto, as funções gaussianas que representam as funções difusas devem conter um expoente pequeno, a fim de que a queda da função de onda seja “lenta”, ou em outras palavras, tenha uma cauda mais acentuada. As funções difusas são fundamentais na descrição de ânions, devido o excesso de elétrons, ou de átomos muito eletronegativos, pois esses tendem a capturar os elétrons da vizinhança. Funções que contém termos difusos apenas nos átomos pesados possuem um (+) em sua nomenclatura, como por exemplo 6-311+G. Caso o átomo de hidrogênio também receba um termo de difusão, um outro (+) é utilizado na representação da função. Por exemplo, 6-311++G.

Uma das desvantagens dessas bases *split-valence* é que elas não possuem uma lei de convergência com o tamanho da base. Uma das razões para isso é que essas bases são aumentadas para satisfazer propriedades físicas, como polarização e difusão.

Os métodos CBS (*complete basis set*) constituem-se em estratégias nas quais obtêm-se resultados muito próximos daqueles fornecidos por uma base completa utilizando apenas bases menores com algum grau de hierarquia. As bases do tipo *correlation-consistent*, propostas por Dunning [73], constituem um conjunto de funções bases construídas a fim de terem uma convergência suave no limite de uma base completa. Isso é conseguido pela adição de funções com quantidades equivalentes de correlação eletrônica à medida que a função cresce. Por exemplo, para os elementos da segunda linha da tabela periódica, a base cc-pVDZ consiste de [4s3p1d]. Nesse exemplo há três funções de momento angular p , cada uma contribuindo para a correlação eletrônica, porém com pesos decrescentes. Por exemplo, a segunda função p tem menor impacto que a primeira, e assim por diante. Por outro lado essa atenuação é compensada pela contribuição dada pelos termos de maior momento angular que são somados em seguida (d , por exemplo).

Na figura 3.2, cada coluna contém funções que contribuem com quantidades aproximadamente iguais de correlação eletrônica de valência. Mas diferentemente do que a figura 3.2 pode sugerir, as bases cc-pvXz não se distinguem apenas pelos termos de valência, pois a cada nova etapa hierárquica uma nova contração de gaussianas é realizada (há alteração nos coeficientes e nos argumentos das funções gaussianas internas à camada de valência). Esse conjunto de funções base obedecem a um modelo exponencial de convergência [74], dado por

$$E_X = E_\infty + Be^{-\alpha X} . \quad (3.69)$$

onde E_∞ é o valor limite da energia quando $X \rightarrow \infty$. O expoente α não precisa ser conhecido. Na prática ajusta-se a equação (3.69) aos dados das energias obtidas E_X em função de X ($= 2, 3, 4$ e 5) conforme figura 3.3. O conjunto de funções base completa (CBS) é uma estimativa extrapolada do resultado que seria obtido caso usasse um conjunto de funções infinitamente grande. Portanto, o limite do conjunto de funções base completa não é um conjunto de funções base embora muitas vezes seja escrito como tal.

Adicionando um termo de difusão (s, p, d, \dots) para cada momento angular da base cc-pVXZ obtemos aug-cc-pVXZ. Nesse trabalho o modelo exponencial de convergência

(3.69) será aplicado para se obter a energia de Hartree-Fock no limite de um conjunto de base completa.

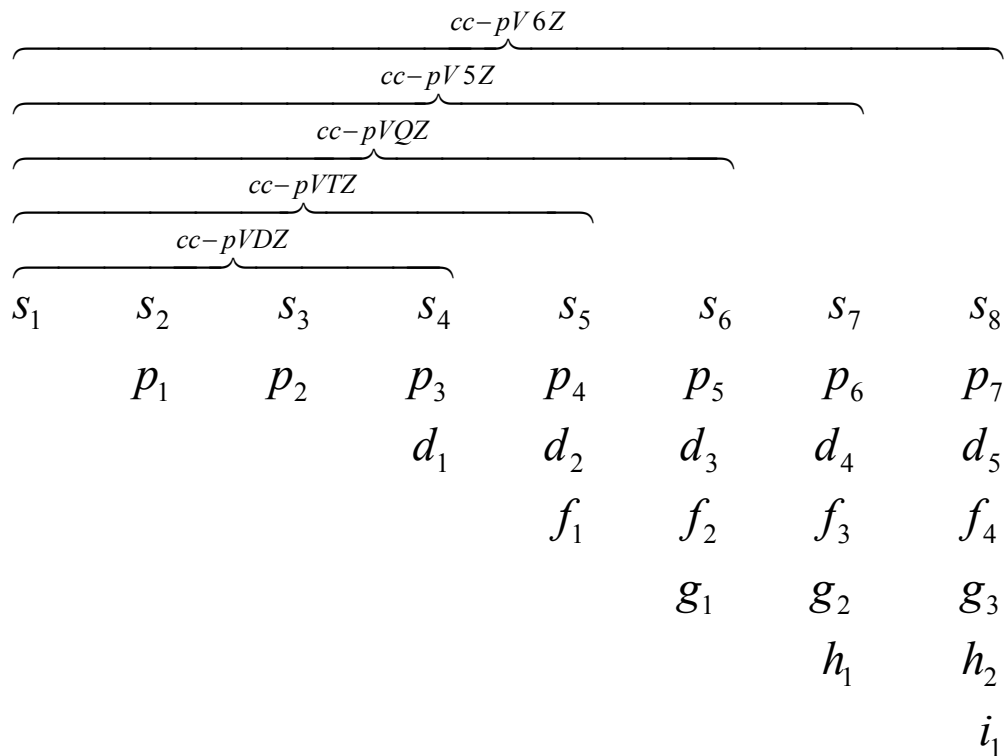


Figura 3.2. Esquema representativo do conjunto de funções base cc-pvXz onde $X = D, T, Q, 5$ e 6 .

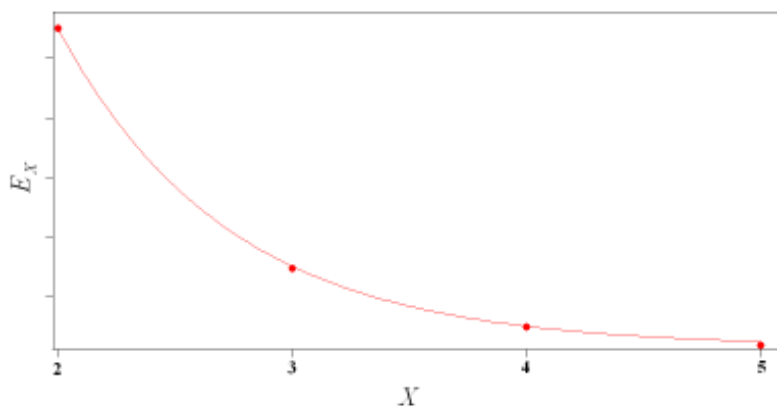


Figura 3.3. Exemplo de uma energia total E_x obtida a partir de HF para um conjunto de bases cc-pvXz onde $X = D, T, Q$ e 5 . Conforme mostra a figura, tais energias apresentam uma queda exponencial quando em função da cardinalidade X .

3.2 Teoria do funcional da densidade

3.2.1 Modelo de Thomas-Fermi

Em um sistema eletrônico composto por N elétrons a função de onda Ψ é multidimensional, pois possui $3N$ variáveis. Entretanto é possível descrever o sistema substituindo a função de onda pela respectiva densidade eletrônica ρ , o que é bastante vantajoso uma vez que essa última é de dimensão três. Essa abordagem, a partir da qual estuda-se um sistema através de sua densidade eletrônica, remonta ao início dos anos 20 do século anterior com Thomas e Fermi que consideram os elétrons como distribuídos uniformemente sob ação de um potencial elétrico efetivo. A partir da estatística de Fermi-Dirac mostra-se que a energia cinética do sistema guarda uma relação com a densidade eletrônica, dada por [49]

$$E_{TF}[\rho] = \lambda \int \rho^{5/3} d^3r \quad (3.70)$$

onde $\lambda = (3h^2 / 10m)(3/8\pi)^{2/3}$. O funcional (3.70) torna-se mais completo se adicionarmos os termos referentes às energias potenciais elétricas. O resultado é o funcional de Thomas-Fermi-Dirac [75].

$$E_{TFD}[\rho] = \lambda \int \rho^{5/3} d^3r - e \int \rho v_N d^3r - \frac{1}{2} e \int \rho v_e d^3r + U_{NN} - \frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3r \quad (3.71).$$

A segunda e terceira integrais acima representam respectivamente as energias devido a interação elétron-núcleo e elétron-elétron (integral de Coulomb), onde v_N é o potencial devido aos núcleos e v_e é o potencial devido aos elétrons. A interação entre os núcleos é dada por U_{NN} . Finalmente, o último termo, proposto por Dirac, corresponde à integral não clássica de *troca* de um gás de elétrons livres. Esse modelo admite ainda a existência de um princípio variacional, no qual a energia do estado fundamental é minimizada pela densidade

eletrônica. O modelo de Thomas-Fermi, entretanto, é bastante simples e produz resultados um tanto imprecisos, além de apresentar algumas falhas da descrição de moléculas [76]. Apesar disso esse modelo é uma aproximação de uma teoria mais completa e exata: a teoria do funcional da densidade.

3.2.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A distribuição dos elétrons num certo volume depende da interação desses entre si, devido a repulsão coulombiana, e também da ação de algum potencial externo, tais como núcleos atômicos localizados. Para um sistema de elétrons livres a densidade eletrônica é uma constante, pois não há nenhum agente para produzir alguma distribuição não uniforme dessas cargas.

Vamos mostrar que o potencial externo $v(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Para tanto consideramos dois potenciais externos $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$, para os quais associamos dois hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' , cujas funções de onda para o estado fundamental são ψ e ψ' , respectivamente. Assim, para um sistema composto por N elétrons de energia cinética \hat{T} temos

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (3.72)$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' \quad (3.73)$$

onde

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (3.74)$$

$$\hat{V}' = \sum_{i=1}^N v'(\vec{r}_i) \quad (3.75)$$

De acordo com o princípio variacional,

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \Rightarrow$$

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] dr. \quad (3.76)$$

Da mesma forma,

$$E'_0 = \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle \Rightarrow$$

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] dr. \quad (3.77)$$

Somando (3.76) e (3.77) encontramos que

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (3.78)$$

A inconsistência do resultado acima ocorre por admitirmos uma mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para dois potenciais $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ diferentes. O conflito deixa de existir caso os potenciais sejam iguais. A conclusão disso é que a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ exerce o mesmo papel que a função de onda ψ . Assim, qualquer observável O pode ser escrito como um funcional da densidade $O = O[\rho(\vec{r})]$, em especial, a energia $E = E(\rho)$. Este é o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn [54].

Uma vez que a função de onda pode ser substituída pela densidade eletrônica é de se esperar que essa última obedeça aos mesmos princípios satisfeitos pela primeira, em particular o princípio variacional. Para tanto definimos um *funcional universal* $F[\rho]$, que depende apenas da energia cinética e potencial de interação elétron-elétron.

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle. \quad (3.79)$$

A energia total $E[\rho]$ é dada pela soma do funcional universal com o termo de interação elétron-núcleo $V[\rho] = \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$, que depende do sistema em particular.

$$E[\rho] = F[\rho] + V[\rho]. \quad (3.80)$$

Quando a função de onda é exata (ψ_0) temos,

$$E[\psi_0] < E[\psi]. \quad (3.81)$$

Conseqüentemente,

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (3.82)$$

$$F[\rho_0] + V[\rho_0] < F[\rho] + V[\rho] \quad (3.83)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (3.84)$$

Este resultado corresponde ao segundo teorema de Hohenberg-Kohn, no qual a energia do estado fundamental é mínima quando a densidade eletrônica é exata.

3.2.3 Equações de Kohn e Sham

Os dois teoremas de Hohenberg e Kohn apenas colocam a teoria do funcional da densidade dentro de um rigor matemático mais completo. Entretanto não há nenhuma orientação acerca da forma como um funcional $E[\rho_0]$ possa ser obtido. Em 1965, Kohn e Sham apresentam uma estratégia para obter ρ_0 [77]. Para tanto, no funcional *universal*

(3.79) o termo $\langle \psi | \hat{U} | \psi \rangle$ é dado pela soma das energias $V_H[\rho]$ e $E_{xc}[\rho]$. O primeiro deles é o termo clássico da interação coulombiana,

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (3.85)$$

também chamado termo de Hartree. O segundo termo é a energia de *troca*

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r})) d^3r \quad (3.86)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca-correlação por elétron. A proposta de Kohn e Sham parte do funcional abaixo

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho] \quad (3.87)$$

onde $T_0[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, o qual deve ter a mesma densidade do sistema de elétrons que interagem. Assim, os orbitais ψ_i que descrevem a energia cinética $T_0[\rho]$ de um sistema fictício sem interação através da expressão

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r, \quad (3.88)$$

deve fornecer a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ do sistema real (com elétrons interagentes) a partir da relação abaixo.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.89)$$

Minimizando o funcional (3.87) e usando o vínculo de que o número de partículas deve ser constante

$$N = \int \rho(\vec{r}) d^3 r, \quad (3.90)$$

temos

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d^3 r - N \right] \right\} = 0 \quad (3.91)$$

onde μ é um multiplicador de Lagrange. O termo entre colchetes acima fica então

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta E}{\delta \rho} - \mu = \frac{\delta T_0}{\delta \rho} + \frac{\delta V_H}{\delta \rho} + \frac{\delta V}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} - \mu \\ &= \frac{\delta T_0}{\delta \rho} + v_H(\vec{r}) + v(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) - \mu \end{aligned} \quad (3.92)$$

onde os potenciais de Hartree e de troca-correlação são

$$v_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad (3.93)$$

e

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (3.94)$$

Os três potenciais em (3.92) definem o potencial efetivo v_{ef} ao qual os elétrons estão sujeitos

$$v_{ef} = v_H(\vec{r}) + v(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}). \quad (3.95)$$

A equação de Schrödinger correspondente

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef} \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.96)$$

fornece os orbitais ψ_i que reproduzem a densidade (3.89). Assim como na equação canônica de Hartree-Fock, as equações de Kohn e Sham (3.96) e (3.89) devem ser resolvidas de forma autoconsistente. Ou seja, o potencial efetivo é escrito a partir de uma densidade inicial, o que permite obter, através de (3.96), as funções de onda que irão fornecer uma nova densidade usando (3.89). O processo é iterativo até o momento em que a diferença entre a densidade inicial e final atinge um limite previamente estipulado. As equações de Kohn e Sham são, a princípio, exatas. Entretanto o funcional $E_{xc}[\rho]$ não é conhecido exatamente, de maneira que as equações de Kohn e Sham se tornam aproximadas. A eficiência do método da DFT está diretamente relacionada à precisão com que se descreve o termo $E_{xc}[\rho]$. Por esse motivo, muito esforço foi despendido ao longo das últimas décadas para melhorar a acurácia de $E_{xc}[\rho]$.

3.2.4 Funcionais de troca

Nas equações de Kohn e Sham acima o funcional E_{xc} carrega toda a energia de troca e correlação não levada em conta pela energia potencial e cinética dos elétrons. A qualidade dos resultados de DFT depende essencialmente da precisão com o qual esses funcionais são capazes de descrever a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos. Apesar da forma exata de $E_{xc}[\rho]$ não ser conhecida, muito se progrediu no campo da matéria condensada usando apenas simples aproximações para esse termo. Basicamente, tais aproximações se dão pela forma como esses funcionais dependem da densidade,

podendo ser local ou não-local. A forma mais simples de funcional troca-correlação é aquela onde há uma relação linear com a densidade eletrônica.

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r})) d^3 r. \quad (3.97)$$

Tal aproximação é denominada LDA (*Local Density Approximation*) onde ε_{xc}^h é a energia de *troca-correlação* por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$ igual a do sistema não-homogêneo em estudo. O termo ε_{xc}^h pode ser separado, contendo uma parte de troca $\varepsilon_x(\rho(\vec{r}))$ e outra de correlação $\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))$. Enquanto a primeira parte é obtida analiticamente (gás homogêneo), a segunda só foi determinada numericamente a partir do método de Monte Carlo Quântico [78]. Devido a simplicidade da aproximação, o funcional LDA descreve melhor sistemas homogêneos, tais como sólidos, pelo fato de apresentar uma densidade quase uniforme. Para sistemas não homogêneos, moléculas e clusters, a descrição devido LDA é bastante falha. Para esses casos desenvolveu-se uma aproximação não-local que expressa $E_{xc}[\rho]$ em termos de $\rho(\vec{r})$ e do gradiente de $\rho(\vec{r})$. Tal aproximação não-local é denominada GGA (*generalized gradient approximation*)

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d^3 r. \quad (3.98)$$

Apesar de certa liberdade no desenvolvimento de alguns funcionais, essas aproximações devem obedecer a certas restrições, tais como a regra da soma (onde a densidade de carga de troca integrada por todo o espaço deve ser $-N$), o limite de um único elétron (onde o termo de correlação se anula, enquanto a parte de troca se cancela com o termo de Hartree) e o limite de Lieb-Oxford [79] (que impõe um limite inferior a integral de troca-correlação). Na prática os funcionais nem sempre obedecem a todos esses vínculos.

No capítulo 4 e 5 utilizaremos os funcionais não locais BPW91 e PBE, além do funcional híbrido B3LYP [80] [81] [82].

3.3 Monte Carlo Quântico

3.3.1 Números aleatórios e cadeia de Markov

O método de Monte Carlo é uma ferramenta computacional tradicionalmente utilizada em sistemas de natureza estocástica. Esse caráter estatístico está intimamente relacionado ao uso de números aleatórios em sua rotina, os quais devem obedecer a uma distribuição de probabilidade bem definida. O tipo de distribuição poderá variar de acordo com o sistema, mas em geral utiliza-se a uniforme ou gaussiana. Na prática não se tem um algoritmo capaz de produzir números totalmente aleatórios, mas sim pseudo-aleatórios condicionados a terem a mesma distribuição de probabilidade da sequência que se quer obter [83]. Embora os fenômenos aleatórios pareçam evoluir ao acaso é importante saber se há convergência em seus valores médios. Graças a certos resultados matemáticos, tais como a lei dos grandes números [84], podemos afirmar a estabilidade de seus resultados. Os números aleatórios são fundamentais na construção de uma sequência numérica extremamente importante na física estocástica: as cadeias de Markov [85]. Essas cadeias desempenham um papel fundamental, pois são capazes de descrever inúmeros modelos com eficiência e simplicidade. Matematicamente, uma cadeia de Markov é uma sequência de números aleatórios $(x_0, x_1, \dots, x_{n-1}, x_n)$ tomados por uma variável $X(t)$ em cada instante discreto t ($t = 0, 1, \dots, n-1, n$). A realização de uma cadeia de Markov não é única, pois depende do problema a ser estudado. Assim, o valor recebido pela variável pode ser pensado também como um estado atingido pela cadeia. A mudança nos valores da variável também é vista como uma transição, que é probabilística, devido ao caráter aleatório do processo, e pode depender do instante considerado. Assim, definimos a probabilidade condicional de transição para o valor x_n , dado que os valores x_0, x_1, \dots, x_{n-1} tenham sido tomados nos instantes anteriores, como:

$$T(x_n | x_0, x_1, \dots, x_{n-1}). \quad (3.99)$$

A característica mais importante de uma cadeia de Markov é que a transição acima é reduzida à seguinte forma:

$$T(x_n | x_0, x_1, \dots, x_{n-1}) = T(x_n | x_{n-1}). \quad (3.100)$$

Ou seja, o valor tomado por x no instante t depende apenas do valor tomado por essa variável no instante anterior, sendo os demais esquecidos pelo sistema naturalmente. Isso explica o porquê dos processos markovianos terem grande aplicabilidade, pois a falta de memória de um sistema frente aos seus estados passados é comum em exemplos da biologia, das ciências atuariais e outros [86].

As probabilidades de transição acima são elementos de uma matriz T que possui duas propriedades.

$$T(x_n | x_{n-1}) \geq 0 \quad (3.101)$$

e

$$\sum_{x_n} T(x_n | x_{n-1}) = 1. \quad (3.102)$$

Evidentemente, a primeira condição refere-se ao fato da probabilidade ser uma grandeza não negativa. A segunda, a sua normalização. Essas duas características fazem de T uma matriz estocástica, ou não negativa [87].

É conveniente nesse momento expressar a probabilidade de transição em um número de passos. Para isso utilizamos a equação de Chapman-Kolmogorov [88],

$$T^{(n+m)} = \sum_{x_m} T^{(n)}(x_{n+m} | x_m) T^{(m)}(x_m | x_0). \quad (3.103)$$

O resultado acima mostra que a matriz de transição após $n + m$ passos é o produto da n -ésima potência da matriz T pela sua m -ésima potência. Essa interpretação fica mais clara fazendo $n = m = 1$, pois

$$T^{(2)} = \sum_{x_1} T(x_2 | x_1) T(x_1 | x_0) \quad (3.104)$$

é claramente o produto de duas matrizes.

Agora somos capazes de encontrar a probabilidade $P_n(x_n)$ de a cadeia atingir um dado valor x_n após n passos partindo de um dado x_0 qualquer. Para isso precisamos apenas de T e da probabilidade inicial $P_0(x_0)$. Então,

$$P_n(x_n) = \sum_{x_0} T^{(n)}(x_n | x_0) P_0(x_0). \quad (3.105)$$

Esse resultado nos mostra que a probabilidade inicial pode influenciar no resultado. Mas dependendo da topologia das cadeias de markov a probabilidade no limite $n \rightarrow \infty$, que também é chamada de probabilidade estacionária, é independente da condição inicial. A implicação desse resultado é que nas matrizes regulares a probabilidade estacionária independe da probabilidade inicial. Assim,

$$\lim_{l \rightarrow \infty} P_l = T^l P_0 = P \quad \forall P_0 \quad (3.106)$$

Tal resultado é conhecido como o teorema de Perron-Frobenius [89] [90], o qual nos mostra que a probabilidade estacionária é única.

3.3.2 Algoritmo de Metropolis

Uma maneira de se realizar uma cadeia de markov até que se atinja um estado estacionário é a partir do algoritmo de Metropolis [91]. Para tanto precisamos da probabilidade de transição $T(x_n | x_m)$ de um estado m para n . Essa probabilidade sozinha não nos garante que a cadeia realizará essa transição. Seria necessário saber a probabilidade estacionária $P(x_m)$ de ocorrência do estado m . Porém a probabilidade estacionária é a princípio desconhecida. Por outro lado, é possível definir a população de um determinado

estado m como ν_m . Assim $B(x_n | x_m)T(x_n | x_m)\nu_m$ representa o aumento da população do estado n , onde $B(x_n | x_m)$ é a probabilidade de aceitação do movimento. Num sentido inverso $B(x_m | x_n)T(x_m | x_n)\nu_n$ seria a redução da população do estado n . No estado estacionário a variação da população deve ser nula, de maneira que

$$B(x_n | x_m)T(x_n | x_m)\nu_m = B(x_m | x_n)T(x_m | x_n)\nu_n. \quad (3.107)$$

Essa é a condição de equilíbrio, também conhecida como balanceamento detalhado, que é atingida naturalmente pelo sistema caso a matriz estocástica T seja hermitiana [92]. É nesse estado estacionário que se pode relacionar a probabilidade de cada estado com as respectivas populações usando

$$\frac{P(x_n)}{P(x_m)} = \frac{\nu_n}{\nu_m}. \quad (3.108)$$

Com isso a probabilidade de aceitação de uma dada transição deve satisfazer a igualdade abaixo

$$\frac{B(x_m | x_n)}{B(x_n | x_m)} = \frac{T(x_n | x_m)P(x_m)}{T(x_m | x_n)P(x_n)}. \quad (3.109)$$

A razão acima compara qual transição ocorrerá com mais chance. Caso a passagem de n para m seja mais provável a expressão (3.109) será maior que 1. Assim sendo podemos definir a probabilidade de aceitação de uma dada transição como sendo

$$B(x_m | x_n) = \min[1, q(m | n)] \quad (3.110)$$

onde

$$q(m | n) = \frac{T(x_n | x_m)P(x_m)}{T(x_m | x_n)P(x_n)}. \quad (3.111)$$

Esse resultado pode ser estendido para o caso em que o tempo é contínuo, e não discreto, tornando-se

$$B(y | x; \Delta t) = \min[1, q(y | x; \Delta t)] \quad (3.112)$$

onde

$$q(y | x; \Delta t) = \frac{T(x | y; \Delta t)P(y)}{T(y | x; \Delta t)P(x)} \quad (3.113)$$

O algoritmo de Metropolis será uma ferramenta complementar à outras técnicas que serão apresentadas adiante.

3.3.3 Integração no método de Monte Carlo

Apesar do uso de números aleatórios compor a essência do método de MC, a sua aplicação tem tido bastante sucesso no cálculo de integrais, sobretudo para as de multidimensão. Para integrais em uma dimensão como

$$F = \int_a^b f(x)dx. \quad (3.114)$$

podemos usar o teorema do valor médio e aproximar o resultado acima como

$$F = \lim_{N \rightarrow \infty} F_N \quad (3.115)$$

onde

$$F_N = (b-a) \sum_{i=1}^N \frac{f(x_i)}{N}. \quad (3.116)$$

O termo no somatório pode ser substituído por uma média da função f , assim

$$F_N = (b-a) \langle f \rangle_N \quad (3.117)$$

de maneira que o índice N indica que a média é avaliada para esse conjunto de pontos.

A expressão (3.117) permite obter o valor da integral (3.114) com precisão arbitrária escolhendo pontos x_i dentro do intervalo em questão ao acaso e com a mesma probabilidade. Métodos como a regra de Simpson e a quadratura gaussiana [93] competem e são bem mais eficientes que o método de MC na avaliação de uma integral unidimensional. Entretanto para integrais de dimensões d o número de pontos num dado intervalo vai com N^d . Com isso o custo computacional cresce na mesma proporção se escolhermos pontos distribuídos com a mesma probabilidade num espaço de configurações de dimensão d . É nesse ponto que o método de MC torna-se mais atrativo que as outras técnicas mencionadas, porque pode-se utilizar o algoritmo de Metropolis para avaliar a integral nos pontos que contribuem com mais peso para o valor médio da função integrando, reduzindo assim o tempo de simulação. Ao procedimento, que otimiza o cálculo de uma integral avaliando-a nos pontos em que ela é mais intensa, damos o nome de amostragem por preferência [94]

3.3.4 Amostragem por preferência

Uma das formas de implementar a amostragem por preferência nos pontos do intervalo $[a,b]$ da integral (3.114) é admitir que estes pontos apresentam uma certa densidade de probabilidade dada por

$$g(x) = \frac{w(x)}{\int_a^b w(x)} \quad (3.118)$$

com a condição de que $w(x)$ corresponda a uma boa aproximação de $f(x)$. Assim,

$$F = \int_a^b f(x) dx \approx \int_a^b \frac{f(x)}{g(x)} g(x) dx = \left\langle \frac{f}{g} \right\rangle_g. \quad (3.119)$$

onde a função f/g é amostrada com peso dado pela função g . Esse resultado não aparenta grandes vantagens a primeira vista, pois a princípio estaríamos trocando uma integral por outra do mesmo tipo. Entretanto há algumas diferenças quando se usa (3.119). Quanto melhor for a aproximação entre as funções f e w , menos flutuação ocorrerá na média acima. Isso é vantajoso, pois a variância da média encontrada será muito próxima de zero. Outro ponto importante nessa última integral é que a média amostrada pela densidade de probabilidade $g(x)$ pode ser avaliada para limites de integração que tendem ao infinito.

3.3.5 Monte Carlo Quântico Variacional - Amostragem da função de onda tentativa

Em um sistema atômico tem-se para cada elétron i um vetor posição r_i e uma coordenada de spin ε_i que compõem a configuração eletrônica do vetor posição $q = \{r_1\varepsilon_1, r_2\varepsilon_2, \dots, r_i\varepsilon_i, \dots, r_N\varepsilon_N\}$. A mais completa descrição desse sistema sujeito a um potencial coulombiano V se dá pela função de onda exata $\psi_0(q)$ obtida pela solução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$H\psi_0(q) = E_0\psi_0(q). \quad (3.120)$$

O autovalor E_0 pode ser determinado fazendo uso da média de H sobre todo o espaço de configurações conforme abaixo

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^*(q) H \psi_0(q) dq}{\int \psi_0^*(q) \psi_0(q) dq}. \quad (3.121)$$

A média (3.121) não possui variância, pois é obtida a partir da função exata do sistema. Entretanto, funções de onda de sistema de muitos elétrons não são obtidas analiticamente resolvendo a equação (3.120), de maneira que $\psi_0(q)$ é quase sempre uma informação desconhecida. Por esse motivo métodos aproximativos são implementados para a resolução da equação de Schrödinger. Nas seções anteriores apresentamos dois desses métodos: Hartree-Fock e DFT. Em ambos os casos o que se tem é uma função de onda tentativa $\psi_T(q)$ que está tão próxima da exata quanto a acurácia da aproximação pode fornecer. O preço que se paga por ter uma função tentativa (e não exata) é o resultado do princípio variacional [95], que impõe um limite superior no autovalor da Hamiltoniana H . Por isso

$$E = \frac{\int \psi_T^*(q) H \psi_T(q) dq}{\int \psi_T^*(q) \psi_T(q) dq} \geq E_0. \quad (3.122)$$

A média acima é mais bem realizada a partir da amostragem por preferência apresentada na seção anterior. Para tanto definimos a densidade de probabilidade

$$g(q) = \frac{\psi_T^*(q) \psi_T(q)}{\int \psi_T^*(q) \psi_T(q) dq} \quad (3.123)$$

e a energia local

$$E_L = \frac{\hat{H} \psi_T(q)}{\psi_T(q)}. \quad (3.124)$$

Com isso, a expressão (3.123) fica

$$E = \int g(q)E_L dq = \langle E_L \rangle. \quad (3.125)$$

A princípio a energia local deveria ser avaliada em todos os pontos do espaço de configurações. Entretanto a função de onda pode conter regiões com baixa densidade de probabilidade, sendo desnecessário utilizá-las no cálculo da média. Assim, as configurações tem peso maior quanto mais provável elas forem. O algoritmo de Metropolis é quem decide se o sistema aceitará uma transição de uma configuração q para outra q' . Isso é feito com probabilidade dada por

$$P_{aceitação}(q \rightarrow q') = \min\left(1, \frac{g(q')}{g(q)}\right). \quad (3.126)$$

Para um conjunto de M amostras, podemos avaliar a média da energia local

$$\langle E_L \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(q_i) \quad (3.127)$$

cujo erro pode ser estimado pelo desvio padrão

$$\sigma = \sqrt{\frac{\langle E_L^2 \rangle - \langle E_L \rangle^2}{M-1}}. \quad (3.128)$$

A largura da variância (3.128) guarda uma relação com as flutuações ocorridas no valor da energia local nos diferentes pontos do espaço de configurações. Essas flutuações por sua vez são a resposta que o sistema dá por usarmos uma função de onda tentativa diferente da exata. Assim, quanto melhor for a função de onda utilizada, menor será a flutuação da energia local e consequentemente a variância será reduzida. No limite em que a função de onda tentativa for igual à exata, a energia local será constante por todo espaço de configurações e a variância totalmente nula.

A expressão (3.128) sugere que os dados são estatisticamente independentes. Na realidade essa independência só é alcançada se os dados estão descorrelacionados. Caso contrário a variância é dada por

$$\hat{\sigma}^2 = \sigma^2 \left(1 + 2 \sum_{k=1}^M \rho_k \right). \quad (3.129)$$

Na expressão acima ρ_k é o coeficiente de correlação, cujo valor máximo $\rho_k=1$ decai exponencialmente com k (quantidade de passos tomado pelo sistema entre uma medida e outra). O comprimento de correlação k_0 é definido como a quantidade mínima de passos para que se anule o coeficiente de correlação. Esse comprimento será tão pequeno quanto maior for o tempo entre duas medidas consecutivas. Por esse motivo é comum fazer a medida em blocos cuja “distância” entre si seja maior que o comprimento de correlação conforme abaixo

$$\langle E_L \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^{(i+1)m} E_L(q_j) \right) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \langle E_L(q) \rangle_i. \quad (3.130)$$

Na média acima m é o tamanho do bloco, ou o número de passos, e M a quantidade de blocos. Assim, as médias entre dois blocos diferentes estarão descorrelacionadas se $m > k_0$. E para que a taxa de aceitação de um movimento não fique pequena, pode-se dentro de um bloco realizar várias medidas com intervalos de tempos pequenos.

3.3.6 Função de onda tentativa

Uma função de onda que descreve um sistema fermiônico pode ser escrita como uma combinação linear de determinantes de Slater. Entretanto, quanto maior for a expansão, tão maior será o tempo de simulação. Dessa forma se faz necessário uma forma mais compacta afim de que o custo computacional seja reduzido. No método de Monte

Carlo Quântico Variacional (MCQV) a função de onda tentativa é do tipo Slater-Jastrow [96]

$$\psi_T(q) = D_{\uparrow}(\phi(q))D_{\downarrow}(\phi(q))\exp(J(q)). \quad (3.131)$$

onde $J(q)$ é o termo de *Jastrow* definido logo abaixo. Nesse tipo de função as coordenadas dos N_{\uparrow} elétrons de spin para cima ficam alocadas no primeiro determinante, enquanto que para os demais elétrons (de spin para baixo) as posições permanecem no segundo determinante. Os orbitais $\phi(q)$ são obtidas a partir da teoria da DFT.

3.3.7 Termos de Jastrow

O princípio de exclusão de Pauli impede que dois elétrons ocupem o mesmo orbital caso tenham a mesma orientação de spin. Entretanto dois elétrons de mesmo spin podem ser encontrados muito próximos. Evidentemente que a posição de um elétron não poderá coincidir com a de outro, nem ser infinitamente próxima, uma vez que isso provocaria um aumento ou até mesmo uma divergência no potencial coulombiano de repulsão. Em uma função de onda exata as posições dos elétrons estão correlacionadas de forma que não há sobreposição entre elas. Percebe-se com isso que funções de onda aproximadas, sobretudo em HF, tendem a elevar o valor médio da energia do sistema uma vez que as devidas restrições nas coordenadas dos elétrons não são totalmente impostas.

Por esse motivo adiciona-se na função de onda tentativa um fator de Jastrow dado por

$$J(q) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u(r_{ij}) + \sum_{I=1}^{Nions} \sum_{i=1}^N \chi_I(r_{iI}). \quad (3.132)$$

onde os termos u e χ_I são polinômios dados por

$$\begin{aligned}
u(r_{ij}) &= \\
&= (r_{ij} - L_u)^C \times \Theta(L_u - r_{ij}) \times \left(\alpha_0 + \left[\frac{\Gamma_{ij}}{(-L_u)^C} + \frac{\alpha_0 C}{L_u} \right] r_{ij} + \sum_{l=2}^{N_u} \alpha_l r_{ij}^l \right) \quad (3.133)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_I(r_{il}) &= \\
&= (r_{il} - L_{\chi_I})^C \times \Theta(L_{\chi_I} - r_{il}) \times \left(\beta_{0I} + \left[\frac{-Z_I}{(-L_{\chi_I})^C} + \frac{\beta_{0I} C}{L_{\chi_I}} \right] r_{il} + \sum_{m=2}^{N_{\chi_I}} \beta_{mI} r_{il}^m \right), \quad (3.134)
\end{aligned}$$

os quais são, respectivamente, expansões em potências de r_{ij} e r_{il} . Nas expressões acima, α e β são parâmetros variacionais, Θ é a função de Heaviside (função degrau) [97] e Γ_{ij} toma os valores 1/2 ou 1/4 caso os spins dos elétrons i e j estejam desemparelhados ou emparelhados respectivamente. Para que os gradientes de u e χ_I sejam contínuos, assim como a energia local, usamos $C = 3$. O termo Z_I em (3.134) é a carga elétrica do íon I . Para o termo u utilizamos uma expansão até a oitava ordem, enquanto que para χ_I truncamos a série até a sexta potência.

Em termos gerais, o termo u trata da correlação entre pares de elétrons, excluindo evidentemente a correlação de um elétron consigo mesmo. Ele é importante para reduzir a probabilidade de se encontrar dois elétrons muito próximos, diminuindo assim a energia de interação elétron-elétron. Por outro lado o termo u perturba a densidade eletrônica obtida pela parte determinantal de $\psi_T(q)$, pois na medida em que dificulta a aproximação dos elétrons acaba conduzindo-os para as regiões menos densas. Esse problema é contornado, ou reduzido, usando o termo χ de correlação elétron-núcleo entre o N -ésimo elétron com o N_{ions} -ésimo núcleo atômico, que restabelece a densidade eletrônica original. Esses termos por si só não garantem que durante uma simulação não haja superposição entre as partículas. Eles devem satisfazer certas condições adicionais, denominadas condições de cúspides [98]

$$\left(\frac{\partial J}{\partial r_i}\right)_{r_i=0} = -Z, \quad \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} \Big|_{r_{ij}=0} = -\frac{1}{2}, \quad \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} \Big|_{r_{ij}=0} = -\frac{1}{4}, \quad (3.135)$$

a fim de que a divergência do potencial coulombiano seja cancelada pela correspondente energia cinética do sistema. Como consequência dessa condição, o valor da variância da energia local fica reduzido.

No MCQV os termos u e χ são otimizados pela minimização da variância da energia $\sigma^2 = \langle \psi_T | \hat{H}^2 | \psi_T \rangle / \langle \psi_T | \psi_T \rangle - E_{VMC}^2$, onde E_{VMC} denota a energia variacional do sistema. A parte determinantal da função de onda tentativa fica inalterada. A partir disso faz-se a amostragem da função de onda. Além dos dois termos apresentados acima, há outros que são utilizados quando o sistema apresenta simetrias específicas. A inhomogeneidade de sistemas atômicos e moleculares permite em alguns casos o uso de um termo adicional, que expressa a correlação entre um par de elétrons com um núcleo específico. Em sistemas periódicos, tais como sólidos, outros termos também são utilizados justamente para acomodar essa periodicidade do sistema. Em nossa pesquisa apenas os termos u e χ serão suficientes.

A energia de correlação corresponde a uma pequena fração da energia total. Assim sendo o termo de Jastrow representa uma pequena correção na função de onda. Ocorre que a energia de correlação corresponde quase que totalmente a energia de ligação química. Dessa maneira a descrição feita pelo fator de Jastrow é de extrema importância no completo entendimento do sistema atômico.

3.3.8 Pseudopotencial

As primeiras aplicações do MCQV foram feitas em sistemas atômicos de poucos elétrons [99]. Anos após, átomos do segundo período da tabela periódica passaram a ser estudados por essa técnica. Entretanto o aumento no número de elétrons torna o sistema muito interagente e como consequência o custo computacional fica altíssimo. Além disso, nas proximidades do núcleo atômico há grandes variações no potencial e na energia

cinética, de maneira que a função de onda precisa ser capaz de satisfazer todas as condições de cuspide necessárias para diminuir as flutuações no valor da energia local. Sabendo que grande parte das propriedades de interesse dos sistemas atômicos está relacionada com o comportamento dos elétrons de valência, torna-se razoável substituir todo o sistema atômico por um caroço (formado pelo núcleo atômico e pelos elétrons mais internos) que interage com os elétrons mais externos. Essa nova energia potencial não será mais esférica conforme a interação coulombiana e poderá depender do momento angular do sistema. Os elétrons da camada de valência estão agora sujeitos a um pseudo-potencial que é composto por uma parte local, que é a mesma para qualquer momento angular do sistema, e por outra não local, que corresponde a uma dependência com o momento angular [100]. O uso de pseudos-potenciais permitiu aplicar o método de Monte Carlo Quântico em sistemas de átomos pesados a um custo menor. Evidentemente que a acurácia dos resultados obtidos está totalmente relacionada ao uso de uma função de onda tentativa mais próxima possível da exata e de um pseudo-potencial que descreva adequadamente a interação elétron-caroço.

Uma das vantagens do MCQV está na possibilidade de encontrar o valor da energia a partir de uma amostragem da densidade da função de onda. A desvantagem é que os resultados são tão piores quanto menos precisa for a função de onda inicial. Por isso iremos apresentar uma modalidade do método de Monte Carlo Quântico que permite amostrar a função de onda associada ao menor autovalor da equação de Schrödinger. Esse é o método de Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD) [101].

3.3.9 Monte Carlo Quântico de Difusão

O método de Monte Carlo não pode resolver a equação de Schrödinger diretamente uma vez que ela não representa uma integral. Esse obstáculo pode ser contornado aplicando o operador \hat{H}^{-1} na equação eletrônica (3.120) para obtermos

$$|\phi_0\rangle = E_0 \hat{H}^{-1} |\phi_0\rangle. \quad (3.136)$$

Multiplicando o conjunto completo de estados $\int_{-\infty}^{+\infty} |q\rangle\langle q| dq$ na expressão acima, encontramos a função de onda num estado qualquer q' dado por

$$\phi_0(q') = E_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle q' | \hat{H}^{-1} | q \rangle \langle q | \phi_0 \rangle dq, \quad (3.137)$$

onde o termo $\langle q' | \hat{H}^{-1} | q \rangle$ representa a função de Green $G(q', q)$. Dessa forma transformamos a equação diferencial (3.120) em uma integral capaz de fornecer a função de onda num estado particular q' a partir de todos os demais estados. Evidentemente essa integral só será exata caso a função de onda ϕ_0 for um autoestado do Hamiltoniano \hat{H} . Caso contrário a integral poderá ser utilizada como um processo iterativo que fornece uma função de onda mais acurada $\phi^{(n+1)}$ a partir de uma tentativa $\phi^{(n)}$ conforme abaixo

$$\phi^{(n+1)}(q') = E_T \int_{-\infty}^{+\infty} G(q', q) \phi^{(n)}(q) dq. \quad (3.138)$$

A energia obtida E_T (denominada *energia de referência*) se aproxima de E_0 na medida em que $\phi^{(n)}$ se aproxima de ϕ_0 . Para encontrarmos a solução da função de Green devemos trocar a variável temporal na equação de Schrödinger por $\tau = it$ tornando-a

$$-\frac{\partial \phi(q, \tau)}{\partial \tau} = -D \nabla^2 \phi(q, \tau) + (V(q) - E_T) \phi(q, \tau). \quad (3.139)$$

Reconhece-se que se trata da equação de difusão de Fokker-Planck [92], onde D é a constante de difusão $\hbar^2 / 2m_e = 1/2$ em unidades atômicas. A primeira parte da equação acima é o termo de difusão, cuja solução é

$$G_{diff}(q', q, \tau) = (4\pi D \tau)^{-3N/2} \exp\left[-(q' - q)^2 / 4D \tau\right]. \quad (3.140)$$

A segunda parte do lado direito corresponde a uma equação de taxa de criação e destruição de partículas

$$G_B(q', q, \tau) = \exp\left[-\frac{1}{2}(V(q) + V(q') - E_T)\tau\right]. \quad (3.141)$$

A solução de Green é dada por

$$G \equiv G_{diff} G_B + \frac{1}{2}[\hat{V}, \hat{T}]\tau^2 + O(\tau^3) \quad (3.142)$$

onde os operadores energia potencial \hat{V} e \hat{T} não comutam entre si. Para intervalos de tempos curtos $\delta\tau$ a solução de Green é dada por

$$G \equiv G_{diff} G_B. \quad (3.143)$$

A equação de taxa (3.141) vai a zero na medida em que se utiliza uma função de onda $\phi^{(n)}$ mais próxima da real. Entretanto pode haver grandes flutuações na diferença $(E_T - V)$ por conta de possíveis singularidades do potencial V , de maneira que a equação (3.140) não é adequada para o nosso objetivo. Para contornarmos esse problema podemos utilizar uma função densidade de probabilidade $f(q, \tau) = \phi(x, \tau)\psi(q)$ e determinar a equação de Fokker-Planck dada por

$$\frac{\partial f(q, \tau)}{\partial \tau} = D\nabla^2 f(q, \tau) - D\nabla \cdot (f(q, \tau)\vec{F}_Q(q)) + (E_T - E_L(q))f(q, \tau), \quad (3.144)$$

onde $E_L = \hat{H}\psi/\psi$ é a energia local e $\vec{F}_Q = 2\nabla\psi/\psi$ é conhecida como força quântica de difusão. Como esse vetor se trata de um gradiente, ele aponta na direção em que a função apresenta valores máximos. Resolvendo a equação da mesma maneira que a anterior (3.139) obtemos

$$G_{diff}(q', q, \tau) = (4\pi D\tau)^{-3N/2} \exp\left[-\frac{(q' - q - D\delta\tau\vec{F}_Q(q'))^2}{4D\delta\tau}\right] \quad (3.145)$$

e

$$G_B(q', q, \delta\tau) = \exp\left[-\frac{1}{2}(E_L(q) + E_L(q') - E_T)\right] \delta\tau. \quad (3.146)$$

A vantagem no uso das funções de Green logo acima é que podemos utilizar a amostragem por preferência, pois esta suaviza as singularidades do potencial, reduz a variância da grandeza local, aumenta a eficiência da convergência do método e não interfere no valor da energia.

Diante dos resultados acima somos capazes de otimizar uma dada função de onda inicial tornando-a mais próxima da exata. Para tanto, utiliza-se inicialmente $f(q, 0) = |\psi(q)_{MCQV}|^2$, uma função de onda obtida pelo método de Monte Carlo Quântico Variacional como densidade de probabilidade inicial. Após, faz-se uma mudança de coordenada dos elétrons a partir da equação de Langevin

$$q' = q + D\vec{F}(q)\delta\tau + \zeta, \quad (3.147)$$

uma vez que ela é capaz de reproduzir o movimento da equação de Fokker-Planck. Nessa equação estocástica o termo ζ possui média zero e variância igual a $2D\delta\tau$. Com isso encontra-se uma função de onda melhor que a inicial usando a integral abaixo

$$f(q', \tau + \delta\tau) = E_T \int_{-\infty}^{+\infty} G(q', q; \delta\tau) f(q, \tau) dq \quad (3.148)$$

no limite temos $f(q', \tau \rightarrow \infty) = \psi\phi_0$. A partir da densidade f podemos determinar a média da energia local usando a amostragem por preferência.

A função obtida por (3.148) é bastante precisa. Porém a função de onda dada pelo método variacional tem custo computacional menor, podendo ser utilizada para guiar o

sistema na direção das regiões mais prováveis. Assim, utiliza-se a função de onda mais exata ϕ_0 apenas em certos pontos do espaço de configurações. Esse procedimento reduz o tempo de simulação, uma vez que se usa uma função variacional mais simples durante quase todo o tempo. Além disso, a correlação entre os dados também diminui, uma vez que a energia não é avaliada em todos os passos, o que poderia aumentar a variância da medida. Os estados utilizados na média da energia são escolhidos com probabilidade de aceitação dada por

$$A(q', q; \delta\tau) = \min[1, P(q', q; \delta\tau)], \quad (3.149)$$

onde

$$P(q', q; \delta\tau) = \frac{|\psi(q')|^2 G(q, q'; \delta\tau)}{|\psi(q)|^2 G(q', q; \delta\tau)}, \quad (3.150)$$

sendo que as funções de Green são avaliadas com (3.145) e (3.146).

A grande vantagem do MCQD frente ao MCQV é que a precisão dos resultados não deve depender da função de onda inicial. Evidentemente, uma função de onda tentativa de baixíssima precisão seria otimizada com um tempo de simulação muito maior. Assim sendo é interessante iniciar o processo de difusão com a função de onda tentativa mais adequada possível.

A convergência dos resultados de MCQD ocorre por meio de três etapas: Variacional, difusão e estatística. Nessas etapas a função de onda é representada por um ensemble de partículas fictícias, denominados *walkers*. Esses *walkers* definem uma população de partículas que flutua no tempo, uma vez que eles podem ser aniquilados ou produzidos durante o processo. É dessa dinâmica que se constrói a forma da densidade da função de onda dos elétrons presentes no sistema.

A população inicial de *walkers* é determinada pela função de onda tentativa do cálculo de MCQV. Nos nossos cálculos utilizamos um total de 10000 configurações. O próximo passo consiste em difundir os *walkers* até que estes estejam distribuídos de acordo com a função de onda do estado fundamental, mantendo os mesmos nós da função de onda

tentativa. Nesse processo pode ocorrer aniquilação ou produção de novos *walkers*. No estado estacionário a população permanece equilibrada e uma boa estimativa da energia já pode ser obtida. Finalmente, atingido o estado de equilíbrio, a média da energia é acumulada até que se atinja a precisão requerida.

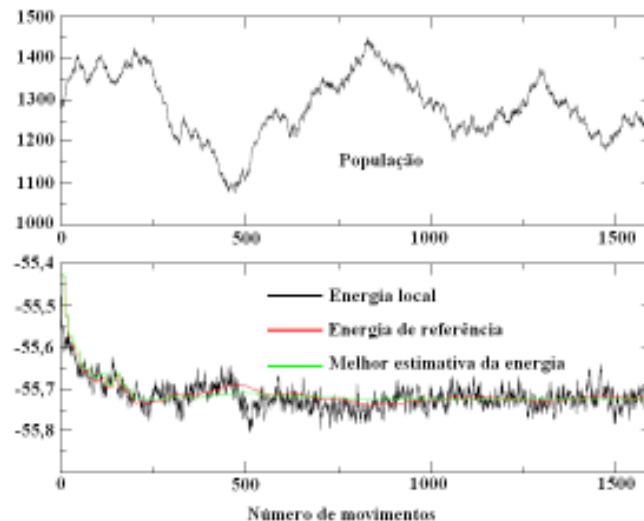


Figura 3.4. Figura adaptada da referência [102] mostra na parte superior a flutuação no tamanho da população de *walkers*. Na parte inferior tem-se as energia local (linha preta), energia de referência (linha vermelha) e melhor estimativa da energia (linha verde).

Na figura 3.4, a linha preta refere-se ao valor instantâneo da energia local correspondente à população de *walkers* do momento. A linha vermelha representa a energia de referência em (3.138), usada para controlar a população de *walkers*. A melhor estimativa da energia do sistema é dada pela linha verde.

Uma das dificuldades na implementação do método de MCQD é o fato da função de onda de muitos elétrons obedecer ao princípio de antissimetria dado por (3.4). Assim sendo, as funções de onda $\phi(x, \tau)$ e $\psi(q)$ possuem regiões positivas e negativas. Se ambas as funções possuírem os mesmo nós (pontos no espaço de coordenadas onde a função se anula) elas trocam de sinal conjuntamente, e a densidade de walkers $f(q, \tau)$ será sempre positiva. Para que essa condição seja sempre satisfeita utilizamos a aproximação de nós

fixos (nf), na qual a solução $\phi(x, \tau)$ deve apresentar os mesmos nós da função de onda tentativa $\psi(q)$.

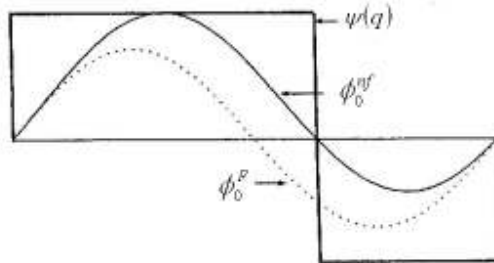


Figura 3.5. Na aproximação de nós-fixos a função de onda ϕ_0^{nf} possui o mesmo nó da função tentativa $\psi(q)$.

De acordo com a figura 3.5, no limite para tempo infinito a função $\phi(x, \tau \rightarrow \infty) = \phi_0^{nf}$ torna-se uma aproximação da solução exata ϕ_0^F do estado fundamental do sistema. Assim sendo, podemos expandir a solução exata fermiônica ϕ_0^F em função de termos perturbativos ϕ_1^{nf} , ϕ_2^{nf} , ..., etc, ortogonais a ϕ_0^{nf} , ou seja

$$\phi_0^F = \phi_0^{nf} + \lambda \phi_1^{nf} + \lambda \phi_2^{nf} + \dots \quad (3.151)$$

Um resultado bastante importante é o fato da correção $E^{(1)}$ de ordem 1 na energia se anular conforme abaixo

$$E^{(1)} = \langle \lambda \phi_1^{nf} | \hat{H} | \phi_0^{nf} \rangle + \langle \phi_0^{nf} | \hat{H} | \lambda \phi_1^{nf} \rangle = 2\lambda E^{nf} \langle \phi_1^{nf} | \phi_0^{nf} \rangle = 0 \quad (3.152)$$

onde E^{nf} é energia de ordem zero devido ϕ_0^{nf} . A consequência de (3.152) é que se os nós da função de onda tentativa estiverem muito próximos aos da função de onda exata, a correção de segunda ordem $E^{(2)}$ na energia será muito pequena, e com isso ϕ_0^{nf} será uma ótima solução para o sistema eletrônico independente da qualidade da função de onda

tentativa $\psi(q)$. A aproximação de nós fixos obedece ainda um princípio variacional, pois caso os nós presentes em $\psi(q)$ não forem exatos o resultado de MCQD será sempre um limite superior da energia exata [103].

Capítulo 4. Clusters de hidretos de alumínio.

Os clusters metálicos AlH , AlH_2 , AlH_3 , Al_2H_6 e Al_4H_6 apresentam apenas uma única estrutura geométrica de equilíbrio. Entretanto para Al_6H_2 , Al_7H , Al_7H_3 , Al_8H_4 , $Al_{13}H$ e $Al_{14}H_2$ mais de um mínimo na energia potencial desses clusters pode ser observado, de maneira que duas ou mais estruturas geométricas de equilíbrio podem ser encontradas. Em ambos os casos as estruturas foram determinadas usando o método DFT. Como aproximação para o termo de troca e correlação E_{xc} utilizamos os funcionais BPW91, PBE e B3LYP. Para a expansão da função de onda, empregamos o conjunto de funções base 6-311++G[2d,2p]. Utilizamos também o pseudopotencial desenvolvido por Trail e Needs [39] [40] para descrever os elétrons do caroço. Na figura 4.1 apresentamos as estruturas geométricas otimizadas utilizadas nesse trabalho.

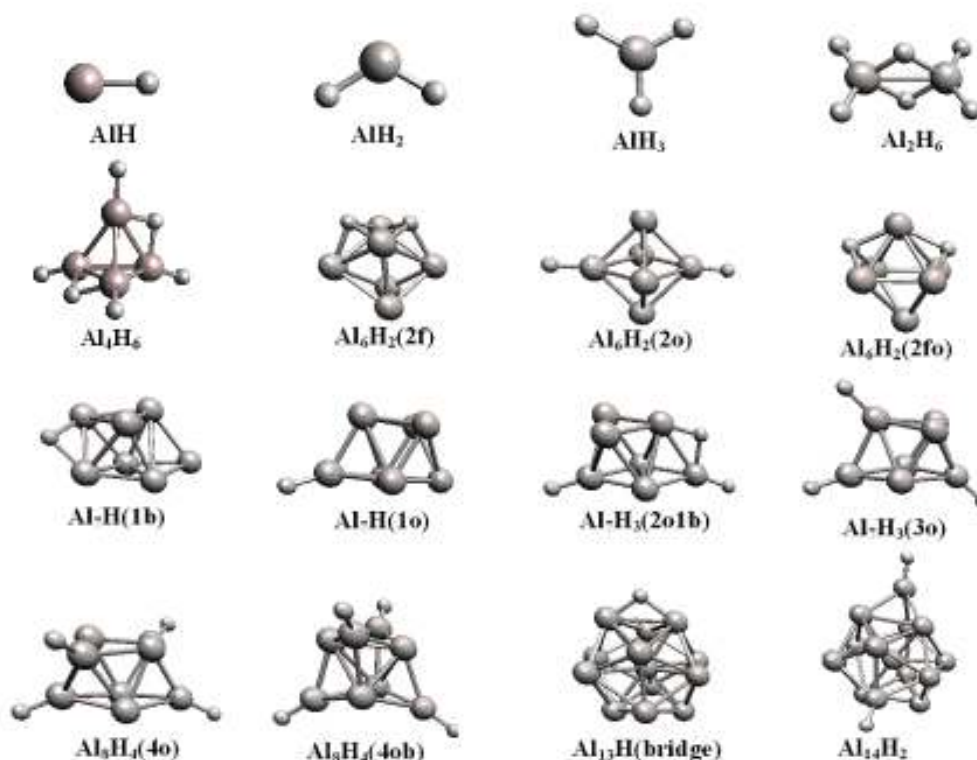


Figura 4.1. Estruturas geométricas de equilíbrio para os hidretos de alumínio $Al_n H_m$ otimizadas via DFT.

De acordo com a tabela A1 (Apêndice B), as energias absolutas obtidas a partir dos diferentes funcionais diferem entre si. Para o estado neutro do cluster AlH , por exemplo, o funcional BPW91 é o que fornece a menor energia, enquanto que o PBE exibe um valor maior em $0,3 \text{ eV}$. Nos demais estados essa diferença de energia entre os dois funcionais permanece em aproximadamente $0,3 \text{ eV}$. Como consequência, esses dois funcionais exibem valores de potenciais de ionização (vertical e adiabático) e afinidades eletrônicas (vertical e adiabática) bastante próximos entre si (tabela 4.1). Entretanto, para esse mesmo cluster, os funcionais BPW91 e B3LYP apresentam energias muito próximas entre si no estado neutro, porém diferindo de $0,1 \text{ eV}$ nos estados carregados. Isso faz com que o potencial de ionização e a afinidade eletrônica obtida por esse último funcional sejam bem diferentes dos observados pelos demais funcionais.

Nos clusters AlH_2 , AlH_3 e Al_2H_6 a energia é menor para B3LYP, seguida de BPW91 e PBE. Para os demais clusters, o funcional B3LYP apresenta as maiores energias. Em todos os casos, a diferença entre as energias absolutas de dois funcionais são inferiores a 1% . Porém essa pequena diferença nas energias absolutas pode se tornar significativa nas medidas de potencial de ionização e afinidade eletrônica.

Conforme figura 4.1, para alguns clusters Al_nH_m , com $(n > m)$, há diferentes isômeros. Por exemplo, para o cluster Al_7H observa-se as estruturas $Al_7H(1b)$ e $Al_7H(1o)$. Escolhemos como a estrutura mais estável aquela que apresenta a menor energia na tabela A1 (Apêndice B). Isso significa que, por exemplo, um estado neutro não tenha a mesma estrutura do estado carregado. Esse é o caso dos clusters Al_6H_2 e Al_7H_3 , nos quais o estado ânion é dado por $Al_6H_2(2o)$ e $Al_7H_3(3o)$, enquanto que os demais estados (cátion e neutro) possuem as simetrias $Al_6H_2(2f)$ e $Al_7H_3(2o1b)$. No caso de Al_8H_4 utilizamos o isômero $Al_8H_4(4o)$ tanto no estado neutro quanto nos carregados. Conforme pode ser observado na tabela A1, todos os funcionais conduzem à mesma escolha feita acima. Por exemplo, para qualquer um dos três funcionais (BPW91, PBE e B3LYP) o isômero $Al_8H_4(4o)$ tem energia menor que $Al_8H_4(4ob)$. Para os clusters $Al_{13}H$ e $Al_{14}H_2$ há outros isômeros conhecidos na literatura [104] [19], mas escolhemos os

apresentados na figura 4.1 uma vez que são essas as estruturas observadas nos experimentos de espectroscopia foto-eletrônica.

Uma vez definidas as estruturas mais estáveis, apresentamos na tabela A2 (Apêndice B) as distâncias interatômicas $Al-H$ e $Al-Al$ desses clusters para os mesmos três funcionais anteriores. Em todos os clusters, independente de o estado ser neutro ou carregado, o funcional PBE fornece um comprimento de ligação $Al-H$ maior que os demais funcionais. No outro extremo, o funcional B3LYP exibe os menores valores para o mesmo comprimento de ligação, com cerca de $0,02 \text{ \AA}$ de diferença. Entre os funcionais PBE e BPW91, a diferença é pequena, sendo aproximadamente $0,004 \text{ \AA}$. Para a distância $Al-Al$, entretanto, as variações nos resultados dos diferentes funcionais dependem do estado do cluster (neutro ou carregado) e do seu tamanho. Nas tabelas 4.1 e 4.2 apresentamos o potencial de ionização (vertical e adiabático) e a afinidade eletrônica (vertical e adiabática) das estruturas de equilíbrio, assim como alguns resultados experimentais disponíveis na literatura. Observamos que o método da DFT é capaz de reproduzir valores de afinidade eletrônica em acordo com o experimento.

Para darmos prosseguimento a nossa investigação, escolhemos os resultados obtidos usando BPW91 em razão desse funcional fornecer energias mais baixas para a maior parte dos clusters, além de apresentar valores para a afinidade eletrônica bastante próximos aos experimentais. Ainda utilizando esse funcional e o conjunto de bases citada no primeiro parágrafo, determinamos também as estruturas geométricas dos clusters Al_n , cujas energias também se encontram na tabela A1 (Apêndice B). Abaixo temos as estruturas que serão utilizadas nesse capítulo.

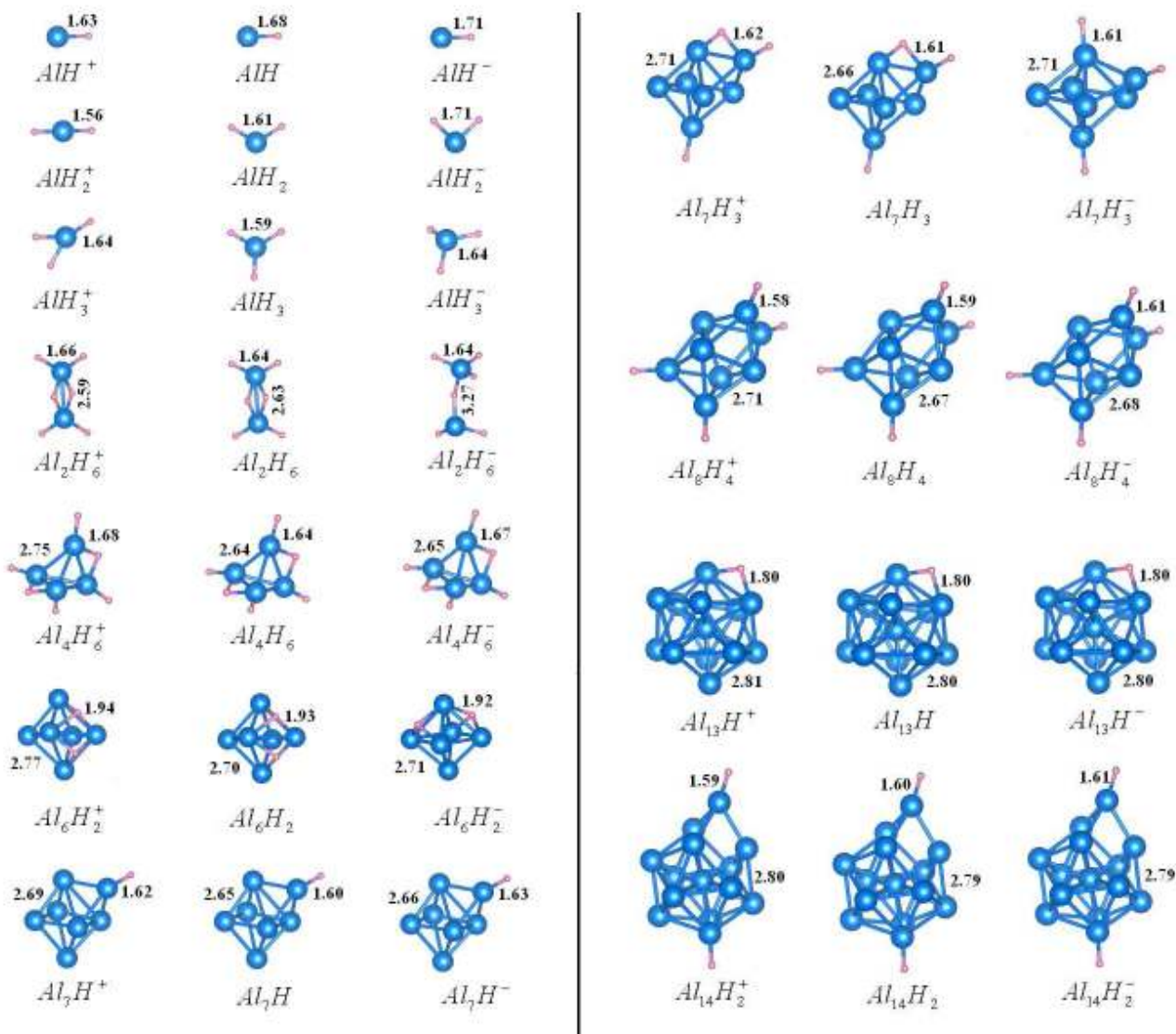


Figura 4.2. Estruturas neutras e carregadas de equilíbrio para os hidretos de alumínio $Al_n H_m$. Os valores representados referem-se aos comprimentos de ligação em Å. As esferas maiores representam os átomos de alumínio, enquanto que os átomos de hidrogênio são representados pelas esferas menores.

Tabela 4.1: Potencial de ionização (adiabático e vertical) em eV obtido via DFT usando o conjunto de funções base 6-311++G[2d,2p] e diferentes funcionais.

Adiabático			
Al_nH_m	BPW91	B3LYP	PBEPBE
AlH	8,08	8,14	8,05
AlH ₂	7,17	7,12	7,16
AlH ₃	10,24	10,43	10,19
Al ₂ H ₆	10,03	10,49	10,11
Al ₄ H ₆	7,58	7,54	7,60
Al ₆ H ₂	6,76	6,66	6,78
Al ₇ H	6,81	6,73	6,83
Al ₇ H ₃	6,82	6,74	6,84
Al ₈ H ₄	6,63	6,54	6,66
Al ₁₃ H	6,72	6,60	6,76
Al ₁₄ H ₂	6,63	6,38	6,43
Vertical			
Al_nH_m	BPW91	B3LYP	PBEPBE
AlH	8,09	8,15	8,06
AlH ₂	7,95	7,96	7,94
AlH ₃	11,18	11,20	11,26
Al ₂ H ₆	10,11	10,58	10,08
Al ₄ H ₆	8,01	8,06	8,05
Al ₆ H ₂	6,88	6,93	6,89
Al ₇ H	6,98	6,87	7,01
Al ₇ H ₃	7,01	6,95	7,02
Al ₈ H ₄	6,69	6,61	6,71
Al ₁₃ H	6,56	6,37	6,61
Al ₁₄ H ₂	6,46	6,57	6,63

Tabela 4.2: Afinidade eletrônica (adiabático e vertical) em eV obtido via DFT usando o conjunto de funções base 6-311++G[2d,2p] e diferentes funcionais. Os resultados experimentais estão disponíveis em [14] [19].

Adiabático				
Al_nH_m	BPW91	B3LYP	PBEPBE	Experimental
AlH	0,30	0,22	0,32	-
AlH ₂	0,93	0,97	0,96	~0,9(1)
AlH ₃	0,45	0,35	0,48	~0,3(1)
Al ₂ H ₆	0,45	0,41	0,42	-
Al ₄ H ₆	1,29	1,22	1,33	1,25(15)
Al ₆ H ₂	1,77	1,80	1,78	-
Al ₇ H	1,84	1,81	1,86	1,85(5)
Al ₇ H ₃	1,94	1,94	1,94	-
Al ₈ H ₄	2,00	1,90	2,03	1,95(5)
Al ₁₃ H	1,99	2,04	1,99	2,00(5)
Al ₁₄ H ₂	2,32	2,25	2,32	2,4(1)
Vertical				
AlH	0,30	0,23	0,32	-
AlH ₂	1,26	1,29	1,27	~1,5(1)
AlH ₃	0,98	0,91	1,00	~0,9(1)
Al ₂ H ₆	2,42	2,41	2,39	2,40(15)
Al ₄ H ₆	1,42	1,35	1,45	1,35(5)
Al ₆ H ₂	2,04	2,07	2,05	1,66(15)
Al ₇ H	2,10	2,08	2,12	-
Al ₇ H ₃	2,26	2,22	2,26	2,0(2)
Al ₈ H ₄	2,28	2,22	2,31	-
Al ₁₃ H	2,24	2,34	2,23	2,2(1)
Al ₁₄ H ₂	2,47	2,42	2,46	-

4.1 Orbitais moleculares

Para um cluster Al_nH_m , os orbitais atômicos $1s$ dos átomos de hidrogênio combinam com os orbitais atômicos $3s$ e $3p$ dos átomos de alumínio. Isto ocorre porque os níveis de energia destes orbitais estão próximos, de maneira que não se espera que os orbitais $2p$ dos átomos de alumínio participem da interação. Para os clusters pequenos existem moléculas com estruturas análogas. Por exemplo, os orbitais moleculares de AlH , AlH_2 e AlH_3 são semelhantes aos observados em CO , H_2O e NH_3 respectivamente. Como nos nossos cálculos usamos um pseudopotencial para descrever os elétrons do caroço, trataremos apenas dos orbitais moleculares que contêm os elétrons de valência.

Para o cluster AlH há 4 elétrons de valência em dois orbitais moleculares. O orbital de menor energia é composto principalmente pelos orbitais s de cada átomo, de maneira que o orbital molecular resultante é do tipo σ . O orbital molecular de maior energia, HOMO, tem em sua composição o orbital atômico $3p$ (na direção z , por exemplo) que está apontado na direção do eixo do cluster. Por esse motivo observamos dois lóbulos assimétricos, devido a diferença de eletronegatividade entre os átomos presentes (figura 4.3). O lóbulo é maior no elemento menos eletronegativo, no caso o alumínio. Os dois orbitais $3p$ perpendiculares ao eixo do cluster (direção x e y , por exemplo) formam dois orbitais LUMO degenerados não ligantes, pois mantém a forma dos orbitais atômicos originais. Esses orbitais LUMO são do tipo π e estão concentrados no átomo de alumínio, uma vez que H não possui orbitais np , onde n é o número quântico principal. Como não há nenhum orbital semipreenchido, o cluster AlH é de camada fechada.

Conforme foi dito anteriormente, o cluster AlH_2 tem seus orbitais moleculares bastante semelhantes aos observado na molécula da água. Da mesma forma que no cluster anterior, o orbital molecular de menor energia é formado pelos orbitais atômicos $1s$ e $3s$. Os demais orbitais são preponderantemente compostos pelo orbital $3p$, sendo dois deles ligados (formado pelos orbitais $3p$ que estão paralelos ao plano do cluster) e um não ligado (perpendicular ao plano do cluster). O orbital HOMO está semipreenchido conforme figura 4.4, sendo o cluster AlH_2 de camada aberta.

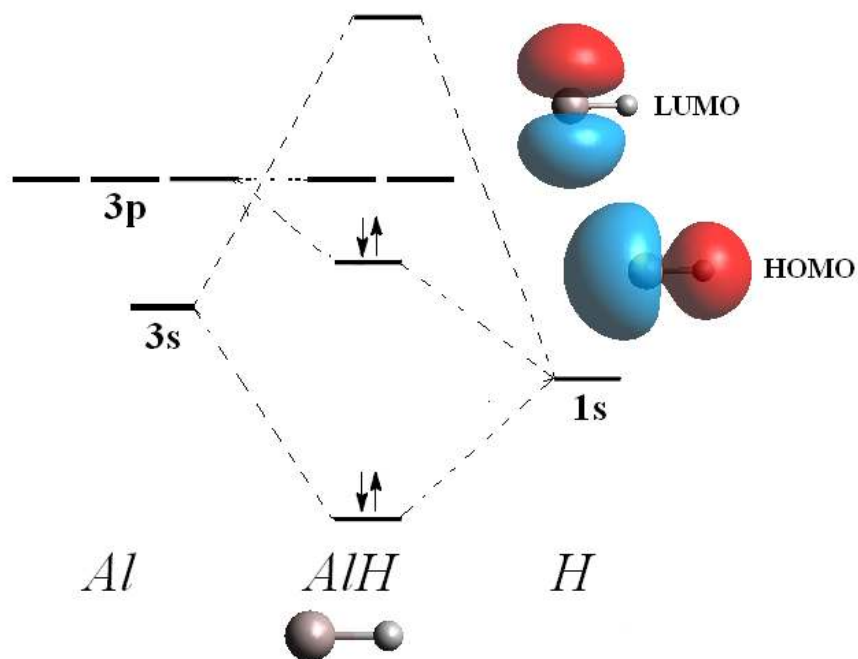


Figura 4.3. Orbitais moleculares do cluster AlH .

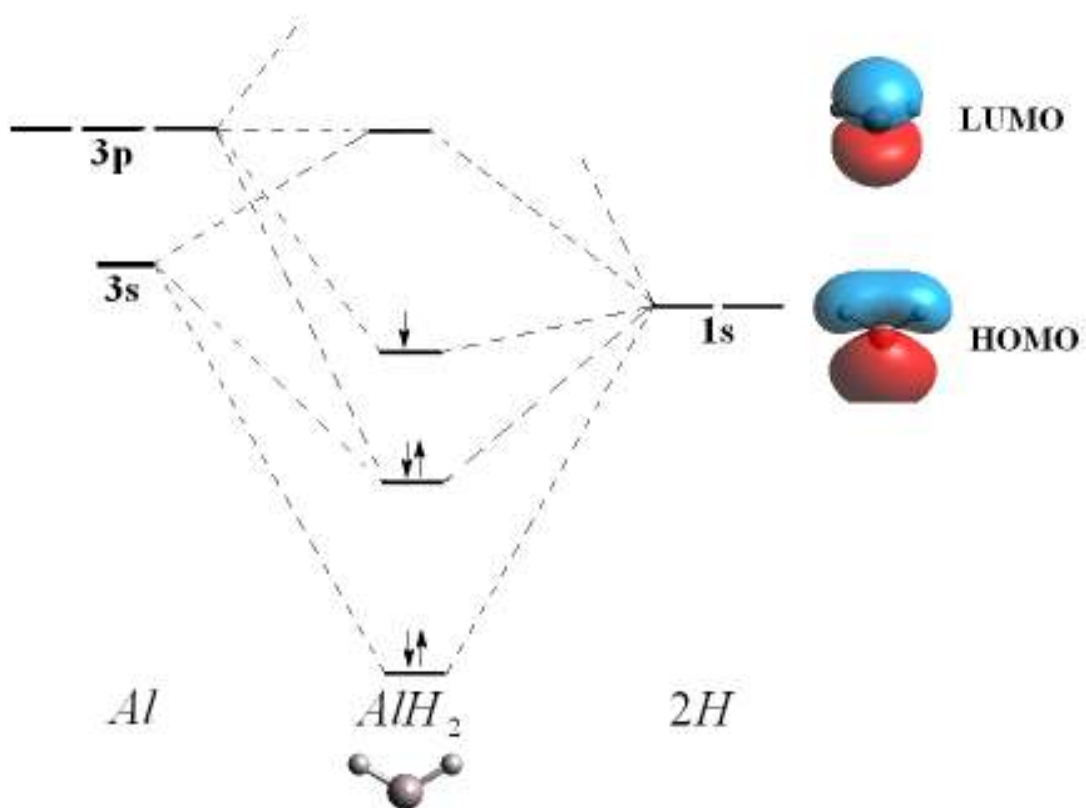


Figura 4.4. Orbitais moleculares do cluster AlH_2 .

Para o cluster AlH_3 a formação dos orbitais moleculares é semelhante àquela ocorrida nos clusters anteriores. A grande diferença é que o orbital HOMO é composto por dois orbitais degenerados (figura 4.5). Os três orbitais moleculares estão totalmente preenchidos, de maneira que AlH_3 também é um sistema de camada fechada. Dessa família de clusters com um único átomo de alumínio, AlH_3 é o mais estável uma vez que possui alto potencial de ionização (~ 10 eV) e baixa afinidade eletrônica ($\sim 0,3$ eV).

Os orbitais moleculares dos demais clusters são mais complexos devido o aumento da quantidade de orbitais atômicos. Entretanto, observa-se serem eles de camada fechada. Conhecer os orbitais moleculares de um cluster, mesmo que de forma qualitativa, é importante para entendermos bem o efeito da energia de correlação neste. Por esse motivo, as observações nos parágrafos anteriores, e, sobretudo as figuras 4.3-5, têm grande contribuição nesse trabalho.

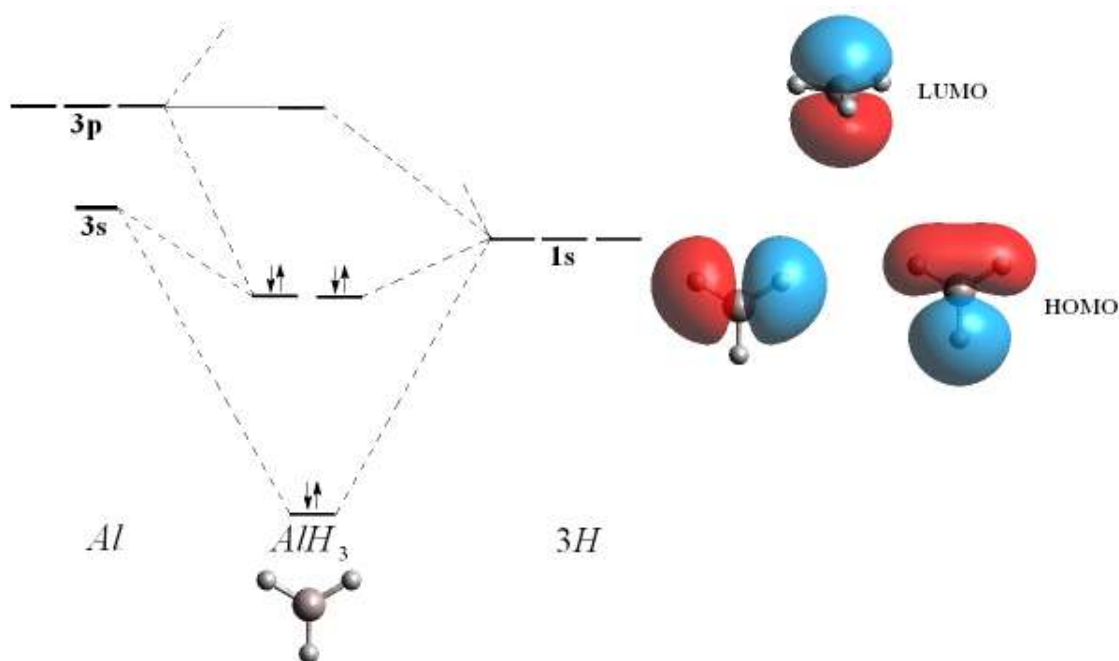


Figura 4.5. Orbitais moleculares do cluster AlH_3 .

4.2 Energias de Hartree-Fock e de Monte Carlo Quântico de Difusão

Como parte imprescindível para a obtenção da correlação eletrônica, determinamos as energias das estruturas da figura 4.2 a partir do método de HF. Para os clusters pequenos utilizamos um conjunto de funções bases do tipo aug-cc-pvXz ($X = 2,3,4,5$) para que o resultado de HF no limite de um conjunto de base infinita seja obtido a partir da lei de convergência (3.69). Devido ao alto custo computacional dessas bases, para clusters maiores, onde ($n > m$), utilizamos a base 6-311++G[2d,2p] no cálculo de HF, uma vez que o erro obtido é muito pequeno, da ordem de 0,2 %. No cálculo de Monte Carlo Quântico de difusão utilizou-se um *timestep* de 0,001 a.u., o qual produziu uma taxa de aceitação de 99,999%. Para as médias foram utilizados 10^5 passos de Monte Carlo, cada qual realizado num ensemble de 10000 *walkers*.

A energia de correlação, conforme definida em (3.63), é dada pela diferença entre o resultado exato da solução da equação de Schrödinger não relativística e a aproximação monodeterminantal de Hartree-Fock no limite de um conjunto de base infinita. Admitimos como exato o resultado obtido via método de Monte Carlo de Difusão dados pela tabela 4.3.

Nesse momento é mais proveitoso realizarmos a discussão em termos do módulo da energia de correlação, a qual chamaremos de ϵ . A partir da tabela 4.3, de maneira geral, o valor de ϵ é monotonicamente crescente com o número N de elétrons do sistema e, a princípio, ilimitado. A energia de correlação é uma fração da energia total absoluta. Para o menor cluster estudado aqui, AlH , essa fração é cerca de 3% da energia total quando o cluster se encontra no estado cátion. No estado neutro ela aumenta para 4%, chegando a 4,5% no estado ânion. Para os outros clusters pequenos, AlH_2 e AlH_3 , observamos um leve aumento do valor percentual de ϵ no estado cátion (3,7%), enquanto que nos estados neutro e ânion permanecem os observados anteriormente.

Ainda pela tabela 4.3, no cluster Al_2H_6 o valor de ϵ é da ordem de 4% para todos os estados (carregados, neutros, relaxados ...). Para os demais clusters também se observa um valor percentual de ϵ quase uniforme para todos os estados. Essa porcentagem, entretanto, cresce com o tamanho do sistema, chegando a 6% em $Al_{14}H_2$.

Tabela 4.3: Energias totais em eV obtidas via HF e MCQD para as estruturas Al_n , cátion na estrutura do neutro $Al_nH_m^{+,0}$, cation $Al_nH_m^+$, neutro na estrutura do ânion $Al_nH_m^{0,-}$, neutro $Al_nH_m^0$ e ânion $Al_nH_m^-$ da figura 4.2.

Método	(n, m)	Al_n	$Al_nH_m^{+,0}$	$Al_nH_m^+$	$Al_nH_m^{0,-}$	$Al_nH_m^0$	$Al_nH_m^-$
HF	(1,1)	-51,18	-59,72	-59,75	-66,96	-67,06	-66,90
	(1,2)		-74,91	-75,90	-82,19	-82,64	-82,61
	(1,3)		-88,54	-89,41	-98,54	-99,19	-99,07
	(2,6)	-102,71	-188,50	-188,61	-197,58	-199,66	-199,72
	(4,6)	-206,40	-297,22	-297,98	-304,32	-304,51	-305,21
	(6,2)	-311,21	-336,68	-337,06	-342,61	-342,81	-343,58
	(7,1)	-364,66	-374,87	-375,07	-380,60	-380,90	-382,46
	(7,3)		-406,78	-406,97	-412,57	-412,83	-414,58
	(8,4)	-416,06	-476,48	-476,56	-481,69	-482,14	-483,52
	(13,1)	-678,65	-688,95	-689,70	-694,83	-695,02	-696,85
(14,2)	-731,91	-758,61	-759,14	-764,52	-764,75	-766,82	
MCQD	(1,1)	-53,21	-61,67(1)	-61,74(1)	-69,97(1)	-70,01(1)	-70,18(1)
	(1,2)		-77,91(1)	-78,78(1)	-85,43(1)	-85,85(1)	-86,90(1)
	(1,3)		-91,73(1)	-92,70(1)	-102,71(1)	-103,31(1)	-103,63(1)
	(2,6)	-107,67(1)	-196,90(1)	-196,97(1)	-206,11(1)	-208,29(1)	-208,58(1)
	(4,6)	-218,42(2)	-310,64(2)	-311,20(2)	-318,84(1)	-319,11(1)	-320,24(2)
	(6,2)	-330,92(1)	-356,89(2)	-356,92(1)	-363,85(2)	-363,92(2)	-365,44(2)
	(7,1)	-387,43(2)	-397,13(2)	-397,25(1)	-403,98(2)	-404,33(1)	-406,13(2)
	(7,3)		-429,80(2)	-429,86(2)	-436,63(2)	-436,90(2)	-438,71(2)
	(8,4)	-442,78(2)	-502,82(2)	-502,82(2)	-509,73(2)	-509,69(2)	-511,66(2)
	(13,1)	-724,31(9)	-733,77(3)	-733,91(2)	-740,33(2)	-740,64(2)	-742,67(3)
(14,2)	-780,59(9)	-806,51(1)	-807,14(1)	-813,41(1)	-813,66(1)	-815,96(1)	

Nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8 ilustramos o comportamento de ϵ , em eV, para os diversos estados carregados e neutro (relaxados e não relaxados). Observamos que a energia de correlação apresenta um aumento muito maior na passagem $Al_nH_m^+ \rightarrow Al_nH_m$ do que em $Al_nH_m \rightarrow Al_nH_m^-$. O cluster AlH_2 é uma exceção, pois o salto no valor de ϵ ocorre quando $Al_nH_m \rightarrow Al_nH_m^-$. Veremos em seguida que esse fato está relacionado à forma como os orbitais moleculares estão preenchidos em cada cluster.

Para uma análise mais quantitativa apresentamos na tabela 4.4 a variação da energia de correlação eletrônica ϵ nas transições $Al_nH_m^+ \rightarrow Al_nH_m$ e $Al_nH_m \rightarrow Al_nH_m^-$. Observamos que o cluster Al_2H_6 é o único que apresenta a mesma variação de ϵ em ambas as transições. Interessante observar, conforme figura 4.2, que esse cluster não apresenta mudança significativa em sua estrutura geométrica entre o estado cation e o neutro. Conforme veremos adiante, as variações apresentadas na tabela 4.4 têm grande impacto nos resultados de potencial de ionização e afinidade eletrônica.

Tabela 4.4: Variação do módulo da energia de correlação eletrônica ϵ , em eV, nas transições entre os estados cátion e neutro (segunda coluna) e neutro e ânion (terceira coluna) . Entre parênteses estão as incertezas das energias.

(n,m)	$Al_nH_m^+ \rightarrow Al_nH_m$	$Al_nH_m \rightarrow Al_nH_m^-$
(1,1)	0,96(1)	0,33(2)
(1,2)	0,31(1)	1,08(1)
(1,3)	0,82(1)	0,44(1)
(2,6)	0,27(1)	0,34(2)
(4,6)	1,36(2)	0,48(2)
(6,2)	1,25(2)	0,76(3)
(7,1)	1,25(2)	0,25(3)
(7,3)	1,17(3)	0,06(3)
(8,4)	1,29(3)	0,60(3)
(13,1)	1,42(3)	0,20(4)
(14,2)	0,91(3)	0,24(7)

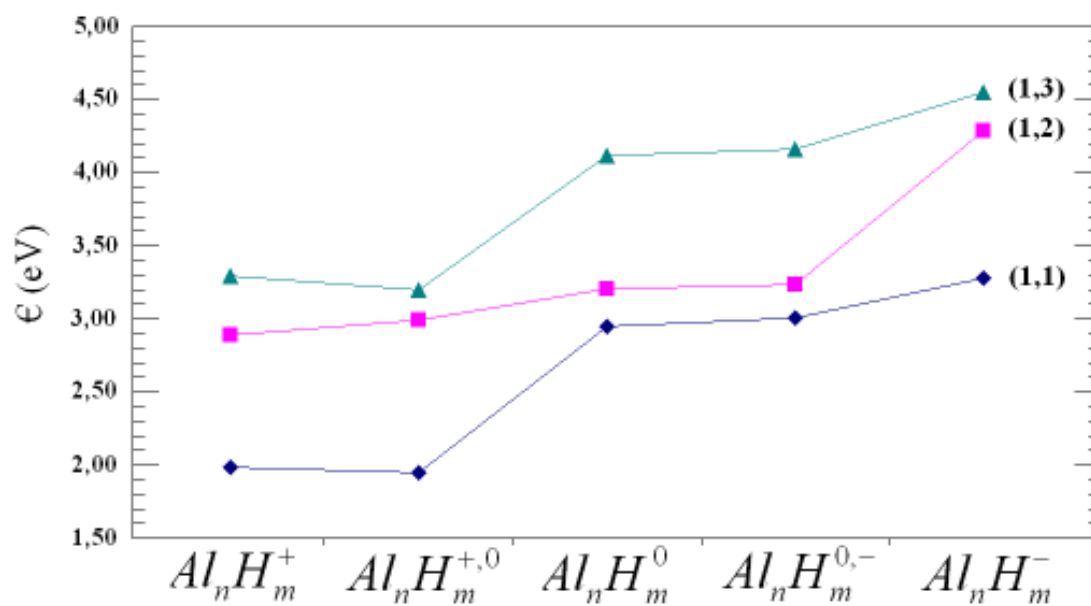


Figura 4.6. Módulo da energia de correlação ϵ dos hidretos de alumínio AlH , AlH_2 e AlH_3 para os estados cátion ($Al_n H_m^+$), cátion na estrutura do neutro ($Al_n H_m^{+,0}$), neutro ($Al_n H_m^0$), neutro na estrutura do ânion ($Al_n H_m^{0,-}$) e ânion ($Al_n H_m^-$). Os parênteses na figura correspondem aos índices (n, m) . A barra de erro é suficientemente pequena para não ser observada.

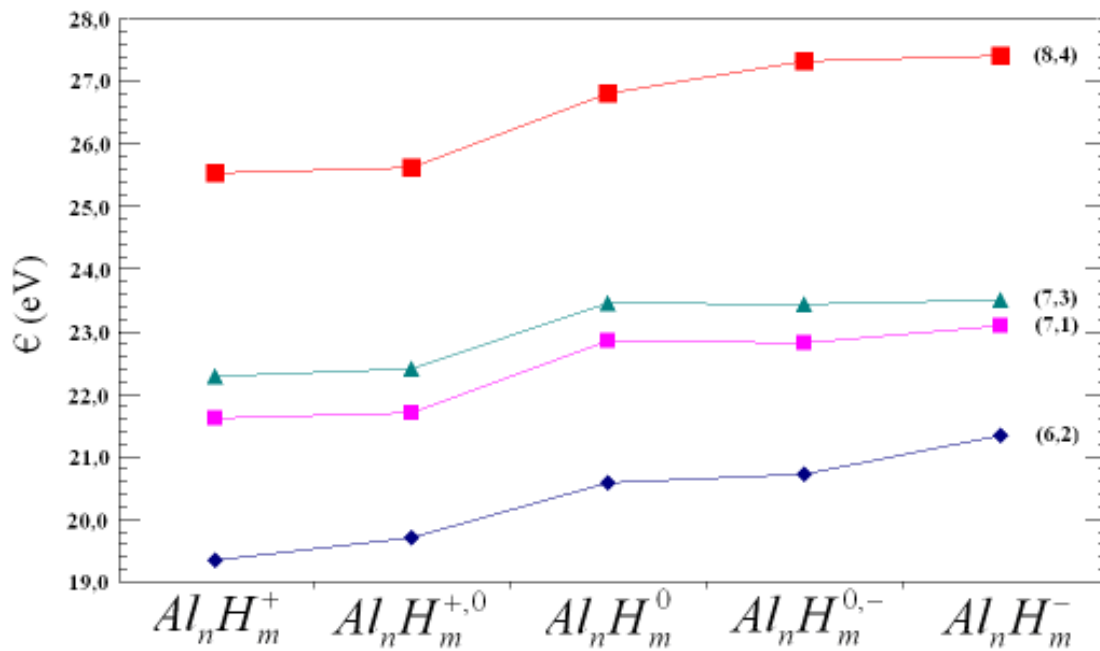


Figura 4.7. Módulo da energia de correlação ϵ dos hidretos de alumínio Al_6H_2 , Al_7H , Al_7H_3 e Al_8H_4 para os estados cátion ($Al_nH_m^+$), cátion na estrutura do neutro ($Al_nH_m^{+,0}$), neutro ($Al_nH_m^0$), neutro na estrutura do ânion ($Al_nH_m^{0,-}$) e ânion ($Al_nH_m^-$). Os parênteses na figura correspondem aos índices (n, m) . A barra de erro é suficientemente pequena para não ser observada.

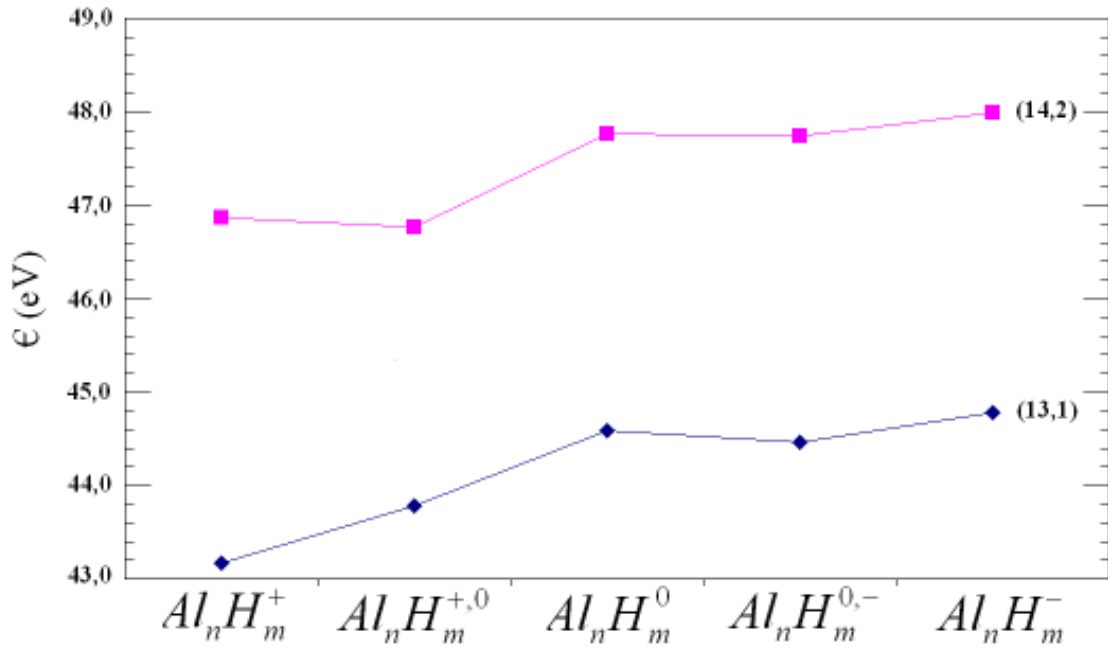


Figura 4.8. Módulo da energia de correlação ϵ dos hidretos de alumínio $Al_{13}H$ e $Al_{14}H_2$ para os estados cátion ($Al_n H_m^+$), cátion na estrutura do neutro ($Al_n H_m^{+,0}$), neutro ($Al_n H_m^0$), neutro na estrutura do ânion ($Al_n H_m^{0,-}$) e ânion ($Al_n H_m^-$). Os parênteses na figura correspondem aos índices (n, m) . A barra de erro é suficientemente pequena para não ser observada.

O impacto da energia de correlação também pode ser observado a partir de uma outra grandeza de mesma natureza: a energia de correlação por elétron. Para isso, definimos ϵ como sendo o módulo da energia de correlação por elétron definida abaixo

$$\epsilon = \frac{|E_{MCQD} - E_{HF}|}{N} \quad (4.1)$$

onde N é o número de elétrons de valência do sistema. Em termos gerais o módulo da energia de correlação por elétron ϵ cresce com o tamanho do sistema, com algumas flutuações, até atingir um limite da ordem de 1 eV . Entretanto, uma análise mais precisa e atenciosa revela que o comportamento de ϵ não é tão trivial conforme indica a frase

anterior. Assim sendo, vamos estudar como varia o comportamento de ϵ dos diversos clusters nos estados neutro e carregado, relaxados ou não.

Para um dado cluster pequeno AlH_m ($m = 1, 2$ ou 3) ϵ tem uma grande flutuação para os diversos estados atingidos (figura 4.9). Para os clusters AlH e AlH_3 o valor de ϵ tende a ser mínimo nos estados ânion e cátion, sendo máximo no estado neutro relaxado e não relaxado. Para o cluster AlH_2 observamos exatamente o contrário, pois o máximo valor de ϵ ocorre nos estados ânion e cátion. Se retomarmos às figuras 4.3 e 4.5 veremos que esse comportamento de ϵ coincide com o fato de que AlH e AlH_3 serem sistemas de camada fechada, enquanto que AlH_2 é de camada aberta. Isso sugere que para clusters pequenos a energia de correlação por elétron ϵ é máxima quando o sistema tem seus orbitais moleculares completamente ocupados. Assim explica-se o fato de AlH_2 ter ϵ mínimo no estado neutro, uma vez que nesse estado o orbital HOMO possui um elétron desemparelhado. Os estados carregados, por outro lado, são de camada fechada.

Outro fato interessante que podemos observar é que enquanto a energia de correlação ϵ sempre aumenta com o número de elétrons o mesmo não ocorre para ϵ . Por exemplo, para todos os estados, ϵ é maior em AlH do que em AlH_3 , mesmo tendo esse último 2 elétrons a mais. Utilizando os dados da tabela 4.3 e a expressão 4.1, verificamos que o máximo valor de ϵ para AlH_2 ($0,748 \pm 0,001$ eV) é também inferior ao máximo observado em AlH ($0,752 \pm 0,001$ eV). Isso sugere que a presença do átomo de hidrogênio nesses clusters pequenos altera a distribuição eletrônica do sistema de tal maneira que um elétron passa a ter menos impacto na energia de correlação.

Na figura 4.10 analisamos o comportamento de ϵ para os clusters Al_2H_6 e Al_4H_6 . Da mesma maneira que observado nos clusters pequenos do parágrafo anterior, o Al_4H_6 é máximo no estado que corresponde aquele de camada fechada; entretanto, o cluster Al_2H_6 não obedece essa mesma tendência, sendo necessário estudar com mais cuidado a estrutura eletrônica desse cluster para compreender esse fato. Ainda na figura 4.10, observamos que o valor de ϵ é superior no cluster de maior tamanho (Al_4H_6), conforme poderíamos esperar.

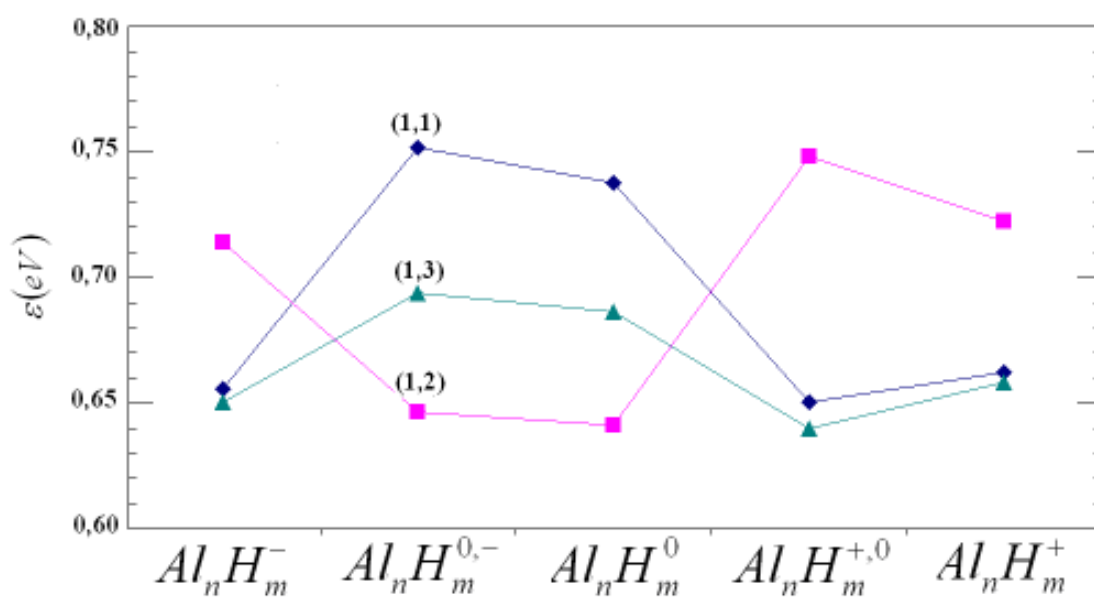


Figura 4.9. Módulo da energia de correlação por elétron dos clusters AlH , AlH_2 e AlH_3 . Os parênteses na figura correspondem aos índices (n, m) . A barra de erro é suficientemente pequena para não ser observada.

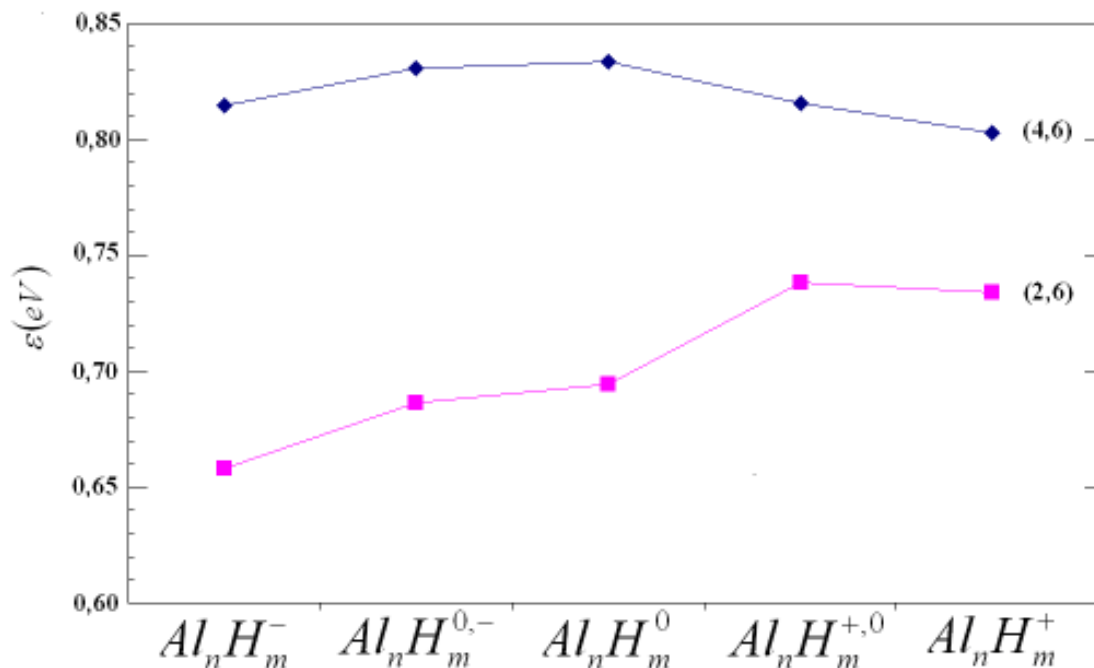


Figura 4.10. Módulo da energia de correlação por elétron dos clusters $Al_2 H_6$ e $Al_4 H_6$. Os parênteses na figura correspondem aos índices (n, m) . A barra de erro é suficientemente pequena para não ser observada.

Na figura 4.11 mostramos os resultados do comportamento de ϵ para os demais clusters, consideramos apenas os estados relaxados para facilitar a observação. Para ambos os estados neutro e carregado o cluster $Al_7 H_3$ apresenta valor de ϵ inferior ao observado em $Al_7 H$, Da mesma maneira como ocorreu nos clusters pequenos, o átomo de hidrogênio diminui a energia de correlação por elétron. Por outro lado, se compararmos os resultados de $Al_7 H$ e $Al_{13} H$ concluiremos que o átomo de alumínio contribui para o aumento de ϵ . Entretanto a presença do metal no cluster tem pouco impacto. Por exemplo, no estado neutro dos clusters $Al_7 H$ e $Al_{13} H$ a diferença no valor de ϵ é de apenas 7%, sendo que a quantidade de átomos de alumínio entre um caso e outro é quase o dobro. Ainda na figura 4.11 observamos que o valor de ϵ também é diminuído nas seqüências $Al_6 H_2 \rightarrow Al_7 H_3 \rightarrow Al_8 H_4$ e $Al_{13} H \rightarrow Al_{14} H_2$, o que significa que o dímero AlH também reduz a energia de correlação por elétron de um cluster $Al_{n-1} H_{m-1}$. Assim sendo, enquanto

que a energia de correlação sempre cresce com o número de elétrons, o valor de ε parece depender também dos átomos presentes no cluster.

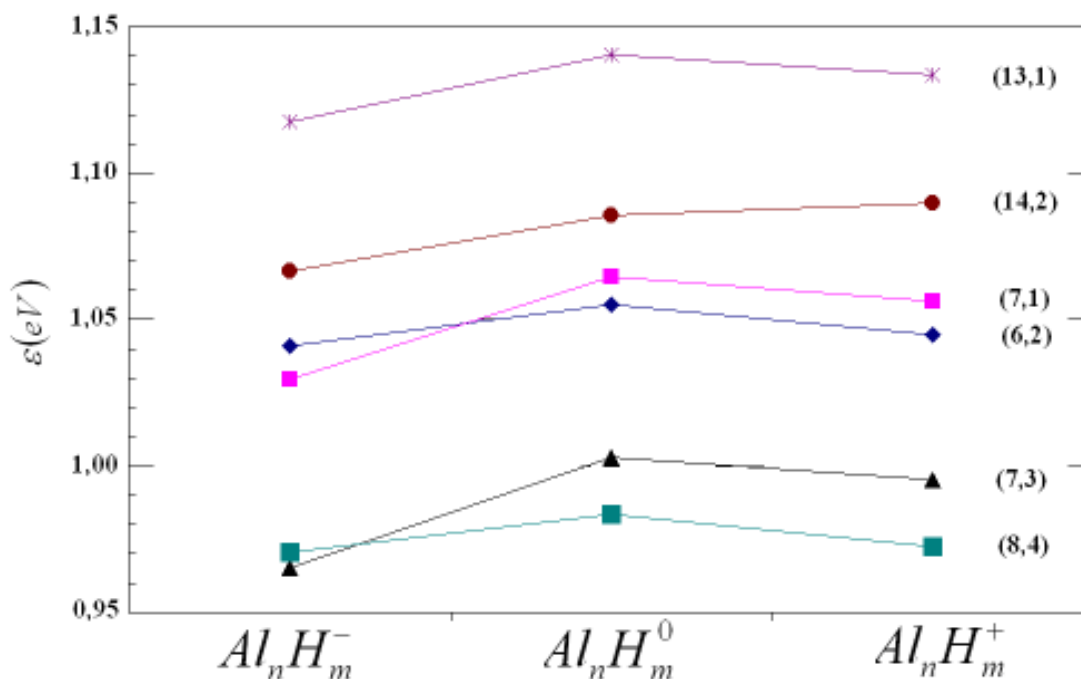


Figura 4.11. Módulo da energia de correlação por elétron dos clusters maiores (vide texto) nos estados ânion $Al_n H_m^-$, neutro $Al_n H_m^0$ e cátion $Al_n H_m^+$. A barra de erro é suficientemente pequena para não ser observada.

Os clusters da figura 4.11 são todos de camada fechada. Com exceção de $Al_{14}H_2$, os demais clusters apresentam um valor máximo de ε para o estado neutro. Com os resultados apresentados até o momento não é possível entender o motivo pelo qual os clusters Al_2H_6 e $Al_{14}H_2$ apresentam um comportamento de ε diferente dos demais. Pretendemos em trabalhos futuros analisar essa questão com mais rigor, pois acreditamos que a energia de correlação por elétron é uma grandeza que, se bem conhecida, pode fornecer importantes informações sobre a estrutura eletrônica do sistema.

4.3 Resultados para o Potencial de ionização e afinidade eletrônica

Tanto o potencial de ionização quanto a afinidade eletrônica tornam-se mais precisos quando a energia de correlação eletrônica é levada em consideração. A afinidade é ainda mais dependente dessa acurácia uma vez que sua magnitude é pequena diante das energias absolutas dos orbitais atômicos. Assim sendo é interessante analisar a contribuição que a energia de correlação oferece a essas diferenças de energia entre um estado neutro e outro carregado.

Conforme foi observado anteriormente, a correlação eletrônica aumenta com a adição de elétrons sofrida por um cluster. É exatamente essa diferença na correlação eletrônica entre um estado neutro e outro carregado que tem impacto na energia de ligação de um elétron na camada de valência. Resumidamente podemos separar o potencial e a afinidade eletrônica em parcelas que correspondem às contribuições devida HF e MCQD. De acordo com [105] o método de HF contribui com um termo de interação eletrostática ΔE_{ex}^{HF} (autovalor do orbital ocupado de maior energia do operador de Fock) e outro devido a relaxação ΔE_{relax}^{HF} dos orbitais.

Para o potencial de ionização o termo de interação eletrostática refere à transição vertical do estado neutro relaxado X_{HF}^0 para o estado cátion $X_{HF}^{+,0}$ não relaxado, que ainda se encontra na mesma estrutura geométrica do estado neutro inicial. Destacamos em vermelho essa transição na figura 4.12. Concluímos que essa transição se trata do potencial de ionização vertical obtido via HF, ou seja, $PIV^{HF} = \Delta E_{ex}^{HF}$. Já o termo de relaxação refere-se à transição (destacada em azul) entre o estado $X_{HF}^{+,0}$ para o estado cátion relaxado X_{HF}^+ . Como no processo de relaxação o sentido da transição no diagrama é para baixo, concluímos que essa grandeza é sempre negativa. Para clusters pequenos quanto maior for a energia de relaxação tão maior serão as variações geométricas na estrutura quando $Al_nH_m \rightarrow Al_nH_m^+$; como exemplo temos AlH_2 e AlH_3 , nos quais as ligações químicas mudam drasticamente de orientação (4.2). Para clusters maiores pode-se observar valores altos de energia de relaxação mesmo para sutis variações geométricas. Isso se deve ao fato de que clusters com maior número de átomos têm mais grau de liberdade. A relaxação dos

orbitais reduz a diferença de energia entre o estado neutro e o cátion. Conforme pode ser claramente observado na figura 4.12, a soma $\Delta E_{ex}^{HF} + \Delta E_{relax}^{HF}$ é exatamente o potencial de ionização adiabático devido ao HF. A partir do que foi exposto temos que as contribuições de HF para o potencial de ionização são:

$$\Delta E_{ex}^{HF} = E_{HF}^{+,0} - E_{HF}^0 \quad (4.2)$$

$$\Delta E_{relax}^{HF} = E_{HF}^+ - E_{HF}^{+,0} \quad (4.3)$$

$$PIA^{HF} = \Delta E_{ex}^{HF} + \Delta E_{relax}^{HF} \quad (4.4)$$

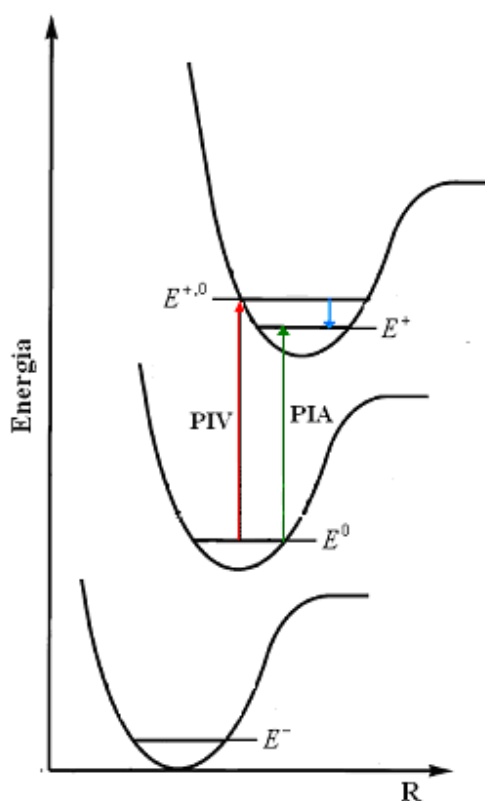


Figura 4.12. Superfície de potencial para um cluster qualquer em função da distância interatômica R . A seta vermelha representa a transição que corresponde ao potencial de ionização vertical (PIV) enquanto que o potencial de ionização adiabático (PIA) é representado pela seta verde. A seta azul representa a relaxação dos orbitais.

A contribuição da correlação eletrônica ΔE^{corr} no potencial de ionização é facilmente obtida fazendo simplesmente a diferença entre os resultados de MCQD e HF. Para os potenciais de ionização adiabático e vertical temos

$$\Delta E_{PIA}^{corr} = PIA^{MCQ} - PIA^{HF} \quad (4.5)$$

$$\Delta E_{PIV}^{corr} = PIV^{MCQ} - PIV^{HF} . \quad (4.6)$$

A partir de (4.3) e (4.4) obtemos a expressão que contempla os três tipos de contribuição.

$$PIA^{MCQ} = \Delta E_{ex}^{HF} + \Delta E_{relax}^{HF} + \Delta E_{PIA}^{corr} . \quad (4.7)$$

Para o potencial de ionização vertical o termo de relaxação não existe,

$$PIA^{MCQ} = \Delta E_{ex}^{HF} + \Delta E_{PIV}^{corr} . \quad (4.8)$$

Na terceira e quarta colunas da tabela 4.5 apresentamos os resultados obtidos a partir de HF e MCQD para o potencial de ionização adiabático e vertical.

A contribuição da correlação eletrônica no potencial de ionização indica, em outras palavras, a diferença de correlação existente entre os estados neutro e cátion. De acordo com a tabela 4.6, essa diferença é da ordem de 1 eV na maior parte dos casos. Quando a correlação de um cluster quase não se altera quando um novo elétron é adquirido significa que há pouca interação deste com o restante dos elétrons. Em geral isso ocorre quando o elétron em excesso ocupa um orbital anteriormente vazio. Ainda pela tabela 4.6, os resultados de HF para o potencial de ionização adiabático têm erro pequeno, da ordem de 10%. Isso ocorre porque ΔE_{PI}^{corr} e ΔE_{relax}^{HF} têm sinais opostos e mesma magnitude, de maneira que se cancelam mutuamente. Para o potencial de ionização vertical o erro é um pouco maior, da ordem de 15%. Nesse caso a correlação exerce um papel fundamental, uma vez que não é cancelada, ou reduzida, pela ação da relaxação. De acordo com o

teorema de Koopmans, esses valores de potencial de ionização vertical correspondem aos autovalores do operador de Fock para os orbitais HOMO do estado neutro de Al_nH_m .

De acordo com a figura 4.2, as estruturas geométricas dos clusters Al_8H_4 e $Al_{13}H$ nos estados cátion é muito semelhante às observadas no estado neutro. Entretanto, de acordo com os resultados da tabela 4.6, esses dois clusters possuem, respectivamente, a menor e a maior energia de relaxação para o caso ($n > m$). Isto significa que as alterações nos orbitais moleculares na transição $Al_nH_m^{+,0} \rightarrow Al_nH_m^+$ deve ser maior em $Al_{13}H$ do que em Al_8H_4 . Na figura 4.13, observamos a alteração no orbital HOMO nesses dois clusters entre os estados neutro $Al_nH_m^0$, cátion na estrutura do neutro $Al_nH_m^{+,0}$ e cátion $Al_nH_m^+$. Como era de se esperar, no cluster Al_8H_4 quase não se observa alteração no orbital HOMO, o que explica um energia de relaxação tão baixa. Já no cluster $Al_{13}H$ observamos grandes variações no orbital HOMO entre os estados mencionados.

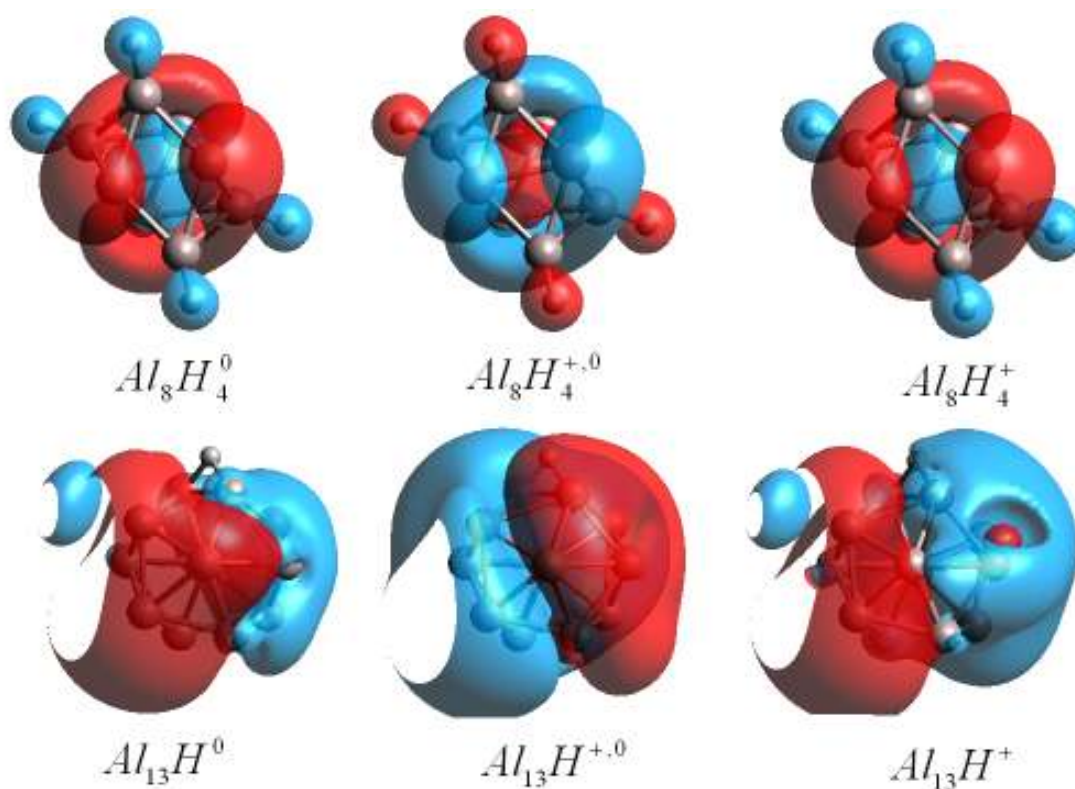


Figura 4.13. Orbitais moleculares HOMO para os clusters Al_8H_4 e $Al_{13}H$.

Tabela 4.5: Resultados obtidos a partir de HF e MCQD para o PIA (Potencial de ionização adiabático), PIV (Potencial de ionização vertical), AEA (Afinidade eletrônica adiabática) e AEV (Afinidade eletrônica vertical) em eV para os clusters Al_nH_m . Resultados experimentais e outros obtidos via CCSD(T) estão disponíveis em [13,14,15,19, 106-108].

Método	(n, m)	PIA	PIV	AEA	AEV
HF	(1,1)	7,31	7,34	-0,16	-0,06
	(1,2)	6,75	7,73	-0,03	0,42
	(1,3)	9,78	10,66	-0,12	0,53
	(2,6)	11,05	11,16	0,06	2,14
	(4,6)	6,55	7,33	0,66	0,87
	(6,2)	5,75	6,14	0,76	0,97
	(7,1)	5,83	6,03	1,56	1,86
	(7,3)	5,86	6,05	1,75	2,01
	(8,4)	5,58	5,66	1,38	1,84
	(13,1)	5,32	6,06	1,83	2,02
(14,2)	5,61	6,14	2,07	2,30	
MCQD	(1,1)	8,27(1)	8,34(1)	0,17(2)	0,21(2)
	(1,2)	7,06(1)	7,94(1)	1,05(1)	1,47(1)
	(1,3)	10,61(2)	11,58(1)	0,32(1)	0,92(1)
	(2,6)	11,32(2)	11,39(2)	0,40(2)	2,39(2)
	(4,6)	7,91(2)	8,47(3)	1,13(2)	1,40(2)
	(6,2)	7,00(2)	7,02(2)	1,53(3)	1,60(3)
	(7,1)	7,08(2)	7,20(2)	1,81(3)	2,15(3)
	(7,3)	7,03(3)	7,10(3)	1,81(3)	2,08(3)
	(8,4)	6,87(3)	6,87(3)	1,93(3)	1,98(3)
	(13,1)	6,74(3)	6,83(4)	2,03(4)	2,34(4)
(14,2)	6,52(3)	7,16(4)	2,30(7)	2,55(8)	
CCSD(T)	(1,1)	-	-	0,179	0,193
	(1,2)	-	-	1,039	1,406
	(1,3)	-	-	0,314	0,974
	(2,6)	-	-	0,321	2,417
Exp.	(1,2)	-	-	-0,9(1)	~1,5(1)
	(1,3)	-	-	-0,3(1)	~0,9(1)
	(2,6)	-	-	-	2,40(15)
	(4,6)	-	-	1,25(15)	1,35(5)
	(6,2)	-	-	-	1,66(15)
	(7,1)	-	-	1,85(5)	-
	(7,3)	-	-	-	2,0(2)
	(8,4)	-	-	1,95(5)	-
	(13,1)	-	-	2,00(5)	2,2(1)
(14,2)	-	-	2,4(1)	-	

Tabela 4.6: Decomposição dos potenciais de ionização adiabático e vertical. Os termos ΔE_{ex}^{HF} e ΔE_{relax}^{HF} são contribuições do cálculo de HF referente à interação eletrostática e relaxação, respectivamente. As contribuições da energia de correlação eletrônica para o potencial de ionização adiabático e vertical são dadas respectivamente pelos termos ΔE_{PIA}^{corr} e ΔE_{PIV}^{corr} . Todos os resultados estão em eV .

Cátion	ΔE_{ex}^{HF}	ΔE_{relax}^{HF}	ΔE_{PIA}^{corr}	ΔE_{PIV}^{corr}	PIA	PIV
(1,1)	7,34	-0,03	0,96(1)	1,00(1)	8,27(1)	8,34(1)
(1,2)	7,73	-0,98	0,31(1)	0,21(1)	7,06(1)	7,94(1)
(1,3)	10,66	-0,87	0,82(1)	0,92(1)	10,61(1)	11,58(1)
(2,6)	11,16	-0,11	0,27(1)	0,23(1)	11,32(1)	11,39(1)
(4,6)	7,33	-0,78	1,36(2)	1,14(3)	7,91(2)	8,47(3)
(6,2)	6,14	-0,39	1,25(2)	0,88(2)	7,00(2)	7,02(2)
(7,1)	6,03	-0,20	1,25(2)	1,17(2)	7,08(2)	7,20(2)
(7,3)	6,05	-0,19	1,17(3)	1,05(3)	7,03(3)	7,10(3)
(8,4)	5,66	-0,08	1,29(3)	1,21(3)	6,87(3)	6,87(3)
(13,1)	6,06	-0,74	1,42(3)	0,77(4)	6,74(3)	6,83(4)
(14,2)	6,14	-0,53	0,91(3)	1,02(4)	6,52(3)	7,16(4)

Da mesma forma que para o potencial de ionização, a afinidade eletrônica é composta pelos mesmos três termos descritos acima. O estado carregado passa a ser o ânion. Ainda de acordo com [105], o termo ΔE_{ex}^{HF} é definido como a transição do estado X^{-0} anion não relaxado (na estrutura neutra) para o estado neutro relaxado X^0 . Essa transição está destacada em vermelho na figura 4.14a. Em módulo, essa transição corresponde à grandeza VAE – *vertical attachment energy*, que corresponde à medida instantânea da energia perdida por um sistema neutro quando este adquire um elétron. Nesse processo o sistema não relaxa os orbitais durante a medida, de maneira que o estado final é um anion ainda com a estrutura geométrica do neutro. A relaxação ΔE_{relax}^{HF} é obtida na transição entre o estado anion relaxado X^- e o estado X^{-0} (destacada em azul). Pela

figura 4.14a a soma $\Delta E_{ex}^{HF} + \Delta E_{relax}^{HF}$ é a afinidade adiabática calculada via HF. A forma apresentada para essas duas contribuições à afinidade eletrônica não é única e foge um pouco do nosso propósito, uma vez que os resultados experimentais utilizados nesse trabalho não advêm de experimentos que “ataçam” elétrons em moléculas ou clusters neutros, mas sim retiram-no a partir de um efeito fotoelétrico. Por esse motivo tomamos a liberdade para redefinirmos a relaxação e a contribuição eletrostática dentro de um processo que contempla os fenômenos físicos que ocorrem durante uma medida de *espectroscopia foto-eletrônica*. Para tanto a relaxação deverá corresponder a uma transição apenas entre os níveis vibracionais (sem alteração de carga) enquanto a contribuição eletrostática deverá ocorrer entre dois estados com cargas diferentes, sendo um dos dois estados não relaxado.

A contribuição ΔE_{ex}^{HF} passa a ser a transição do estado relaxado X^- para o não relaxado $X^{0,-}$ (indicada pela seta vermelha na figura 4.14b). Vemos claramente que ΔE_{ex}^{HF} corresponde à medida da afinidade eletrônica vertical (*vertical detachment energy*). Agora, naturalmente, a energia de relaxação corresponde a transição do estado de energia $E^{0,-}$ para o E^0 (em azul na figura 4.14b). A soma $\Delta E_{ex}^{HF} + \Delta E_{relax}^{HF}$ é novamente a afinidade eletrônica adiabática (AEA), da mesma forma que no parágrafo anterior (o que é necessário para que o princípio da conservação de energia seja satisfeito). Nessa nova redefinição a energia de relaxação é negativa.

A contribuição autoconsistente para o termo eletrostático nos dá uma ideia da capacidade do método de HF descrever a afinidade eletrônica numa transição sem relaxação dos orbitais. Para *AlH* ela é bastante falha, mas para os demais clusters o erro torna-se cada vez menor com o aumento do sistema. De acordo com a tabela 4.7, para os clusters maiores ΔE_{ex}^{HF} é cerca de 90% da afinidade eletrônica vertical obtida por Monte Carlo Quântico. Essa melhora nos resultados de HF é devido um menor impacto da energia de correlação na afinidade eletrônica. A princípio isso parece estranho, pois a correlação eletrônica deve aumentar com o tamanho do cluster. De fato a correlação cresce, entretanto o que está sendo levado em consideração não é a correlação de um orbital, mas sim a diferença de correlação entre os orbitais que descrevem a transição eletrônica. Um elétron em excesso pode ter maior influência na correlação eletrônica de um sistema pequeno. Por

exemplo, enquanto na transição $Al_2H_6^0 \rightarrow Al_2H_6^-$ o aumento na correlação eletrônica é de $0,22(2) eV$, observa-se em $AlH_3^{0,-} \rightarrow AlH_3^-$ um valor $0,43(1) eV$, quase o dobro.

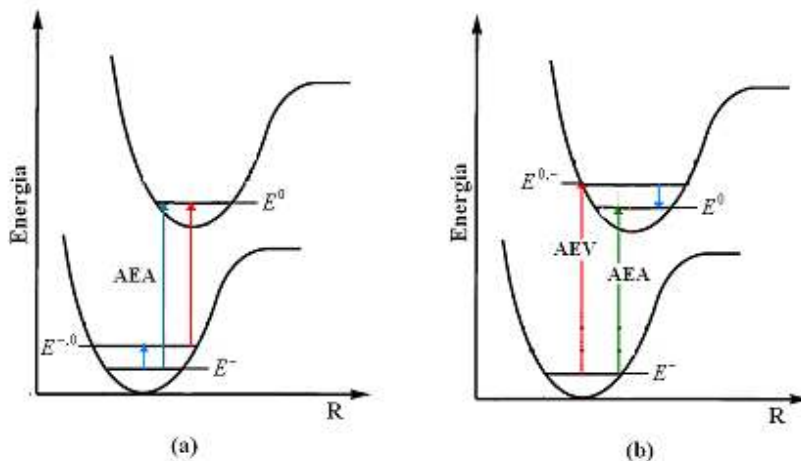


Figura 4.14. Superfície de potencial para um cluster qualquer em função da distância interatômica R . Em (a) e (b) a seta verde representa a afinidade eletrônica adiabática (AEA), enquanto que a afinidade eletrônica vertical (AEV) é representada pela seta vermelha em (b).

Conforme a figura 4.14b, a relaxação é sempre negativa, pois retorna o sistema para um estado de mínima vibração. Em geral a relaxação é acompanhada de uma mudança na estrutura do cluster. Em alguns casos essa mudança é significativa, como ocorre nos clusters AlH_3 e Al_2H_6 . No primeiro caso, diferentemente do que se esperava em [14], nossos resultados mostram uma diferença de $\sim 0,6 eV$ entre os resultados da afinidade eletrônica vertical e adiabática (tabelas 4.2 e 4.5), a qual está em total acordo com o experimento [109]. Essa diferença entre as afinidades é causada pela diferença geométrica de AlH_3 entre a estrutura neutra, que é plana, e a aniônica, que é piramidal. No cluster Al_2H_6 essa diferença é de $\sim 2 eV$, o que está totalmente relacionado à grande mudança geométrica durante a transição $Al_2H_6^- \rightarrow Al_2H_6^0$. Observando a tabela 4.7, vemos que outro efeito da relaxação é reduzir a contribuição da correlação eletrônica na afinidade adiabática. Conforme pode ser observado, a relaxação é menor nos clusters maiores ($n > m$).

Tabela 4.7: Decomposição das afinidades eletrônica adiabática e vertical. Os termos ΔE_{ex}^{HF} e ΔE_{relax}^{HF} são contribuições do cálculo de HF referente à interação eletrostática e relaxação, respectivamente. As contribuições da energia de correlação eletrônica para a afinidade eletrônica adiabática e vertical são dadas respectivamente pelos termos ΔE_{AEA}^{corr} e ΔE_{AEV}^{corr} . Todos os resultados estão em eV. Em parênteses estão as incertezas das energias.

Ânion	ΔE_{ex}^{HF}	ΔE_{relax}^{HF}	ΔE_{AEA}^{corr}	ΔE_{AEV}^{corr}	AEA	AEV
(1,1)	-0,06	-0,10	0,33(2)	0,27(2)	0,17(2)	0,21(2)
(1,2)	0,42	-0,45	1,08(1)	1,05(1)	1,05(1)	1,47(1)
(1,3)	0,53	-0,65	0,44(1)	0,39(1)	0,32(1)	0,92(1)
(2,6)	2,14	-2,08	0,34(2)	0,24(2)	0,40(2)	2,39(2)
(4,6)	0,87	-0,22	0,48(2)	0,52(2)	1,13(2)	1,40(2)
(6,2)	0,97	-0,20	0,76(3)	0,63(3)	1,53(3)	1,60(3)
(7,1)	1,86	-0,30	0,25(3)	0,29(3)	1,81(3)	2,15(3)
(7,3)	2,01	-0,26	0,06(3)	0,07(3)	1,81(3)	2,08(3)
(8,4)	1,84	-0,46	0,60(3)	0,10(3)	1,98(3)	1,93(3)
(13,1)	2,02	-0,19	0,20(4)	0,32(4)	2,03(4)	2,34(4)
(14,2)	2,30	-0,24	0,24(7)	0,25(8)	2,30(7)	2,55(8)

Apesar do que foi exposto acima, a correlação eletrônica é extremamente importante na descrição da afinidade eletrônica vertical, pois nesse caso não há relaxação no sistema.

4.4 Resultados para a Energia de ligação

Na tabela 4.8 apresentamos as energias de ligação dos clusters Al_nH_m estudados nessa seção. A energia total de ligação é dada por

$$E_T = E(Al_nH_m) - nE(Al) - mE(H). \quad (4.9)$$

Os resultados mostram que a energia total E_T cresce com o tamanho do sistema. Mais precisamente, o método de Monte Carlo Quântico exibe resultados bastante próximos dos obtidos por outros métodos. O impacto da energia de correlação em E_T , dado pela diferença entre a energia obtida por meio de HF e MCQD, varia de 20% a 30%, quando $n < m$, e chega a 52% para $n > m$ (tabela 4.9).

Tabela 4.8: Na terceira coluna temos a energia total de ligação E_T . Na quarta coluna E_{Al} representa a energia de ligação entre os átomos de alumínio. Finalmente, E_H é a energia de ligação dos átomos de hidrogênio. Os resultados foram obtidos via HF, DFT e MCQD. Alguns resultados experimentais e outros obtidos pelo método PWM (*plane waves method*) estão disponíveis em [104,14,110,111].

Método	$Al_n H_m (n, m)$	E_T	E_{Al}	E_H
HF	(1,1)	-2,27	-	-2,27
	(1,2)	-4,35	-	-4,35
	(1,3)	-7,31	-	-7,31
	(2,6)	-15,93	-0,34	-15,62
	(4,6)	-18,03	-1,99	-16,04
	(6,2)	-8,93	-4,53	-4,40
	(7,1)	-9,51	-6,87	-2,63
	(7,3)	-14,23	-6,87	-7,35
	(8,4)	-18,82	-7,16	-11,67
	(13,1)	-16,95	-14,63	-2,32
(14,2)	-21,97	-16,34	-5,63	
DFT/BPW91	(1,1)	-3,09	-	-3,09
	(1,2)	-5,46	-	-5,46
	(1,3)	-9,11	-	-9,11
	(2,6)	-19,74	-1,51	-19,04
	(4,6)	-24,09	-5,43	-18,66
	(6,2)	-17,37	-11,40	-5,97
	(7,1)	-17,91	-14,73	-3,18
	(7,3)	-23,19	-14,73	-8,47
	(8,4)	-29,00	-16,79	-12,21
	(13,1)	-34,87	-31,89	-2,98
	(14,2)	-39,72	-34,74	-4,98

Continuação da Tabela 4.8:				
MCQD	(1,1)	-3,19(1)	-	-3,19(1)
	(1,2)	-5,42(1)	-	-5,42(1)
	(1,3)	-9,28(1)	-	-9,28(1)
	(2,6)	-20,04(2)	-1,36(1)	-18,99(2)
	(4,6)	-24,62(2)	-5,56(2)	-19,06(2)
	(6,2)	-17,43(2)	-11,63(2)	-5,79(2)
	(7,1)	-18,23(2)	-14,93(5)	-3,29(2)
	(7,3)	-23,59(3)	-14,94(4)	-8,65(3)
	(8,4)	-29,56(3)	-17,07(3)	-12,49(3)
	(13,1)	-35,25(3)	-32,53(9)	-2,73(9)
(14,2)	-41,46(4)	-35,6(1)	-5,86(9)	
PWM	(1,1)	-3,150	-	-3,150
	(1,2)	-5,405	-	-5,405
	(2,6)	-	-1,38	-
	(4,6)	-	-5,83	-
	(6,2)	-18,761	11,65	-5,898
	(7,1)	-19,612	-16,435	-3,177
	(8,4)	-	-18,977	-
	(13,1)	-37,866	-34,847	-3,020

Tabela 4.9: Na segunda, terceira e quarta coluna temos, respectivamente, os termos E_T^{corr} , E_{Al}^{corr} e E_H^{corr} , que são as contribuições da energia de correlação eletrônica nas energias E_T , E_{Al} e E_H da tabela 4.8.

$Al_n H_m (n, m)$	E_T^{corr}	E_{Al}^{corr}	E_H^{corr}
(1,1)	-0,92(1)	-	-0,92(1)
(1,2)	-1,07(1)	-	-1,07(1)
(1,3)	-1,97(1)	-	-1,97(1)
(2,6)	-4,11(2)	-0,57(2)	-3,51(2)
(4,6)	-6,59(2)	-3,57(2)	-3,02(2)
(6,2)	-8,50(2)	-7,10(2)	-1,39(2)
(7,1)	-8,72(2)	-8,06(5)	-0,66(2)
(7,3)	-9,36(3)	-8,07(4)	-1,30(3)
(8,4)	-10,74(3)	-9,91(3)	-0,82(3)
(13,1)	-18,30(3)	-17,90(9)	-0,41(9)
(14,2)	-19,49(4)	-19,3(1)	-0,23(9)

Essa diferença ocorre porque a presença do átomo de hidrogênio tende a reduzir o impacto percentual da energia de correlação na energia de ligação total do cluster. Por exemplo, na sequência $AlH \rightarrow AlH_2 \rightarrow AlH_3$ o impacto percentual cai de 29% para 20%. Da mesma forma como ocorreu para a energia de correlação por elétron ε , o impacto percentual da correlação na energia de ligação total diminui caso um dado cluster $Al_{n-1}H_{m-1}$ reaja com o dímero AlH . Por exemplo, nas sequências $Al_6H_2 \rightarrow Al_7H_3 \rightarrow Al_8H_4$ e $Al_{13}H \rightarrow Al_{14}H_2$ a porcentagem vai de 49% a 36%, no primeiro caso, e passa de 52% para 47% no segundo.

A energia de ligação na interação $Al - Al$, entre os átomo de alumínio, é dada por

$$E_{Al} = E(Al_n) - nE(Al). \quad (4.10)$$

Para os casos em que $n > m$, grande parte da energia total E_T se deve à energia de ligação E_{Al} , conforme quarta coluna da tabela 4.8. Na figura 4.15 mostramos que $|E_{Al}/n|$ é crescente em n , sendo $0,680(5) eV$ para Al_2 e $2,543(7) eV$ no caso de Al_{14} . Esse aumento é esperado, mas há um limite de *bulk*, num cristal de alumínio cúbico de face centrada, que é de $3,43 eV$ [111]. Pela diferença entre os resultados de HF e Monte Carlo Quântico observamos que o impacto da energia de correlação em $|E_{Al}/n|$ é maior para Al_{14} . Entretanto, em termos percentuais, a correlação eletrônica na interação $Al - Al$ é decrescente, sendo de 75% em Al_2 e 54% em Al_{14} .

Para a energia de ligação dos átomos de hidrogênio utilizamos a expressão abaixo

$$E_H = E(Al_nH_m) - E(Al_n) - mE(H). \quad (4.11)$$

Diferentemente do que ocorre entre os átomos de alumínio, a energia E_H/m é da ordem de $-3eV$ para todos os casos, e o impacto da energia de correlação nessa medida não é superior a 30%.

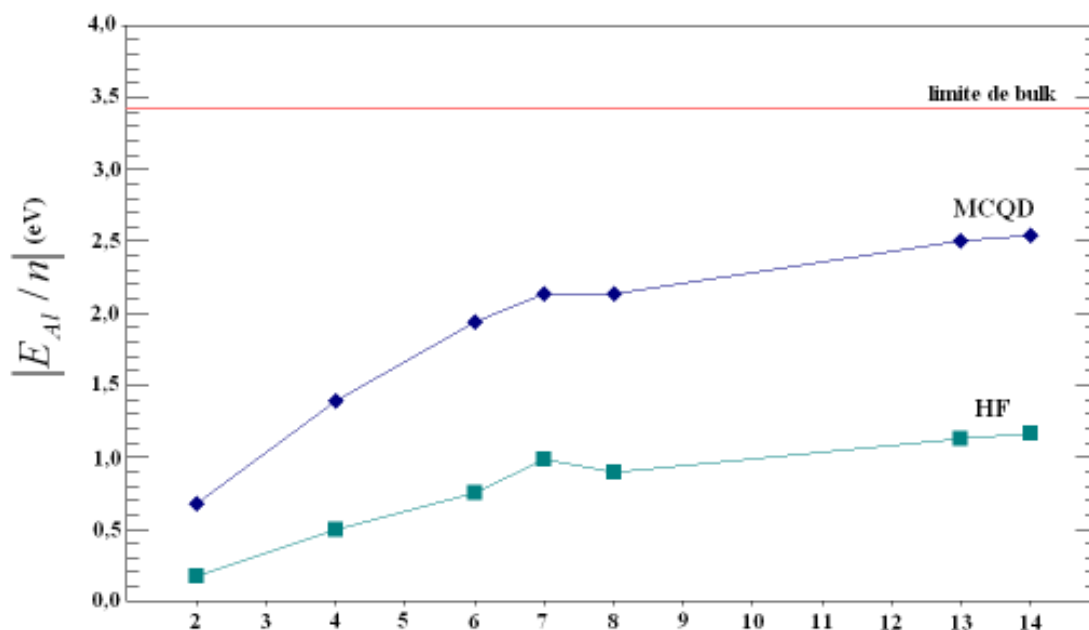


Figura 4.15. Resultados de HF e MCQD para o módulo da energia de ligação E_{Al} dividido pela quantidade n de átomos de alumínio num cluster $Al_n H_m$.

As energias de ligação da tabela 4.8 e os comprimentos de ligação apresentados na figura 4.2 nos ajudam a entender a distribuição eletrônica nesses clusters $Al_n H_m$. O fato do potencial de ionização do hidrogênio ser alto ($13,6 eV$) impede que seu elétron seja arrancado com facilidade. Por esse motivo esse elemento realiza ligações covalentes com outros compostos na maior parte dos casos. Conforme vimos na tabela 4.5, nos clusters ricos em alumínio ($n > m$) o potencial de ionização é da ordem de $7 eV$, de maneira que a ligação eletrônica mais provável desses clusters com o hidrogênio poderá ser aquela em que há compartilhamento do elétron do hidrogênio. A molécula de hidrogênio H_2 possui também um alto potencial de ionização ($\sim 15 eV$, a partir da DFT), mas é a energia de dissociação $4,76(1) eV$ que mantém a molécula coesa. Além disso, nessa molécula a distância entre os núcleos é de $0,75 \text{ \AA}$. A molécula de hidrogênio será dissociada por um cluster metálico Al_n sempre que a energia de ligação dos átomos de hidrogênio for superior a energia de dissociação do H_2 . Nesses casos a distância entre os átomos de hidrogênio será sempre superior a $0,75 \text{ \AA}$, o que evidencia a dissociação. De acordo com a tabela 4.8,

no cluster Al_6H_2 a energia de ligação dos átomos de hidrogênio é de $-5,79(2) eV$ (MCQD), que sendo superior a $4,76(1) eV$ nos mostra que os dois átomos de hidrogênio não estão ligados entre si. Assim, resta saber se os átomos de hidrogênio estão doando ou compartilhando seus elétrons com os átomos de alumínio vizinhos. De acordo com [19] os átomos de hidrogênio doam seus elétrons para a parte metálica tornando-a uma estrutura de camada fechada. Isso garante a estabilidade do cluster. Por outro lado, o potencial de ionização de Al_6 é mais baixo que o do hidrogênio [112], o que diminui a chance de uma ligação iônica. Observamos na tabela A2 (Apêndice B) que o comprimento da ligação $Al-H$ no cluster Al_6H_2 é maior do que o encontrado no cluster AlH . Isso se dá pelo fato do átomo de hidrogênio estar interagindo não mais com um único átomo de alumínio, mas atraindo os elétrons dos átomos de alumínio vizinhos. Esse tipo de ligação é encontrada na interação do hidrogênio com uma superfície de alumínio [113]. De acordo com [114], clusters menores que o Al_6 não são capazes de dissociar o gás hidrogênio. Por outro lado, nossos resultados juntamente com os obtidos em [104] mostram que o cluster AlH_2 é capaz de dissociar o gás hidrogênio uma vez que a energia de ligação do hidrogênio é $-5,44(1) eV$ (MCQD), maior que a energia de dissociação do H_2 .

Os clusters estáveis sempre apresentam uma baixa afinidade eletrônica e um alto potencial de ionização, além de uma larga energia de ligação. Desse modo dois clusters devem interagir muito fracamente entre si a partir de interações de van der Waals. De acordo com [110] a fraca interação entre clusters estáveis é uma condição para que esses sejam usados como superátomos na formação de novos materiais. Pois para que um material seja formado por um conjunto de clusters é necessário que este seja estável assim como quimicamente inerte. Entretanto, clusters AlH_3 interagem-se muito fortemente podendo formar compostos como Al_2H_6 , Al_3H_9 , Al_4H_{12} . Esses dois últimos são pouco estáveis, conforme [109], uma vez que apresentam uma afinidade eletrônica muito alta ($\sim 3 eV$). Os resultados apresentados nesse capítulo até aqui foram publicados em [115].

4.5 Estudo de funcionais e impacto do conjunto de funções base nos resultados de MCQD

Na tabela 4.10 apresentamos os resultados para o cluster AlH_2 obtidos a partir da DFT usando diferentes bases e funcionais. Como pode ser observado, para qualquer funcional o valor absoluto da energia decresce com o aumento da base; entretanto, não se observa nenhuma tendência de convergência nas diferenças de energia quando os termos de polarização e difusão são levados em conta na base. Para o funcional B3LYP, a diferença entre as afinidades eletrônicas adiabáticas obtidas pelo conjunto de funções base 6-311G** e 6-311++G** é de $0,1 \text{ eV}$. Para esse mesmo funcional, os resultados para a afinidade vertical diferem entre si de $0,07 \text{ eV}$ quando as bases 6-311G e 6-311G** são utilizadas. Essas diferenças diminuem quando os funcionais PBE e BPW91 descrevem o termo de troca-correlação. Por esse motivo, utilizaremos o funcional BPW91 nos próximos cálculos de DFT.

Na tabela 4.11 apresentamos as energia dos estados $AlH_2^{0,-}$, AlH_2 e AlH_2^- obtidas a partir da DFT/BPW91 utilizando um conjunto de funções bases do tipo *triple split-valence*, as quais se diferenciam por conterem termos de difusão e polarização. No cálculo de MCQD apenas os nós na função de onda expandida por esse conjunto de funções base é que influenciam no resultado.

Observa-se nos resultados de DFT que a energia do estado neutro sofre pouquíssima variação quando termos difusos são adicionados na base. Nos resultados de MCQD, entretanto, observa-se uma pequena queda na energia nas sequências 6-311G* \rightarrow 6-311+G* \rightarrow 6-311++G* e 6-311G** \rightarrow 6-311+G** \rightarrow 6-311++G**. Essas pequenas variações nos resultados de MCQD indicam que há pequenas correções na energia de correlação devido a inclusão de termos de difusão nos orbitais. O funcional BPW91 no cálculo de DFT, entretanto, não é capaz de descrever esse efeito. As energias do estado neutro obtidas por DFT sofrem maiores quedas quando termos de polarização são adicionados ao átomo de alumínio, conforme pode ser observado a queda na energia quando 6-311++G \rightarrow 6-311G* na figura 4.16. Quando termos de polarização são adicionados ao átomo de hidrogênio, a queda na energia devido DFT é mais discreta. Nos resultados de MCQD essas quedas na energia são bastante reduzidas. Comparando a

energia do estado neutro obtida entre o conjunto de funções base mais simples, 6-311G, e outra mais completa, 6-311++G(3df,3pd), os resultados de DFT mostram uma variação de aproximadamente $0,40 eV$, enquanto que em Monte Carlo Quântico de Difusão essa diferença não chega a $0,10 eV$.

Tabela 4.10: Energias totais em eV para o cluster AlH_2 obtidas via DFT para diferentes bases e funcionais.

Funcional	BASE	AlH_2^0	AlH_2^-	AEA
B3LYP	6-311G	-85,11	-86,08	0,97
	6-311G**	-85,50	-86,41	0,90
	6-311++G**	-85,51	-86,51	1,00
	6-311++G(2d,2p)	-85,58	-86,55	0,97
PBE	6-311G	-84,71	-85,65	0,94
	6-311G**	-85,03	-85,92	0,89
	6-311++G**	-85,04	-86,02	0,98
	6-311++G(2d,2p)	-85,10	-86,06	0,96
BPW91	6-311G	-85,17	-86,10	0,93
	6-311G**	-85,48	-86,37	0,88
	6-311++G**	-85,50	-86,46	0,96
	6-311++G(2d,2p)	-85,56	-86,49	0,93

Diferentemente do estado neutro, para o estado ânion AlH_2^- os termos difusos nas funções base têm maior impacto na energia de DFT, conforme pode ser observado na figura 4.17, onde há uma queda na energia a cada (+) adicionado. Os termos de polarização (*) também reduzem a energia de DFT. Nos resultados de MCQD, apenas os termos de polarização diminuem o valor da energia absoluta, enquanto os termos de difusão tendem a aumentá-la. A grande consequência disso é que a afinidade eletrônica adiabática tende a ficar menor quanto mais termos de difusão forem usados na função de onda equilibrada

pelo método de MCQD. Da mesma maneira, quanto mais termos de polarização estiverem presentes no cálculo de Monte Carlo Quântico de Difusão, maior será a afinidade eletrônica adiabática. Por exemplo, na tabela 4.11 vemos que na sequência 6-311G \rightarrow 6-311G* \rightarrow 6-311G**, a afinidade adiabática foi de 1.02(1), 1.08(1) e 1.12(1) eV, respectivamente. Por conta desse efeito, o conjunto de funções base 6-311G, que é a mais simples, fornece um resultado para a afinidade adiabática melhor (mais próximo do experimental) do que 6-311G**, que é um pouco mais completa.

Tabela 4.11: Energias totais em eV para o cluster AlH_2 obtidas via DFT/BPW91 e MCQD para diferentes conjuntos de funções bases.

DFT				
	Conjunto de funções base	AlH_2^0	AlH_2^-	AEA
1	6-311G	-85,168	-86,098	0,93
2	6-311+G	-85,177	-86,178	1,00
3	6-311++G	-85,178	-86,185	1,01
4	6-311G*	-85,419	-86,318	0,90
5	6-311+G*	-85,432	-86,398	0,97
6	6-311++G*	-85,434	-86,409	0,97
7	6-311G**	-85,485	-86,369	0,88
8	6-311+G**	-85,495	-86,447	0,95
9	6-311++G**	-85,496	-86,456	0,96
10	6-311++G(2d,2p)	-85,557	-86,490	0,93
11	6-311++G(3df,3pd)	-85,563	-86,499	0,94
MCQD ($\tau = 0,007$)				
	Conjunto de funções base	AlH_2^0	AlH_2^-	AEA
1	6-311G	-85,76(1)	-86,78(1)	1,02(1)
2	6-311+G	-85,77(1)	-86,71(1)	0,94(1)
3	6-311++G	-85,74(1)	-86,75(1)	1,01(1)
4	6-311G*	-85,76(1)	-86,84(1)	1,08(1)
5	6-311+G*	-85,79(1)	-86,86(1)	1,07(1)
6	6-311++G*	-85,80(1)	-86,81(1)	1,01(1)
7	6-311G**	-85,77(1)	-86,90(1)	1,12(1)
8	6-311+G**	-85,78(1)	-86,87(1)	1,09(1)
9	6-311++G**	-85,80(1)	-86,84(1)	1,05(1)
10	6-311++G(2d,2p)	-85,85(1)	-86,87(1)	1,02(1)
11	6-311++G(3df,3pd)	-85,83(1)	-86,88(1)	1,05(1)

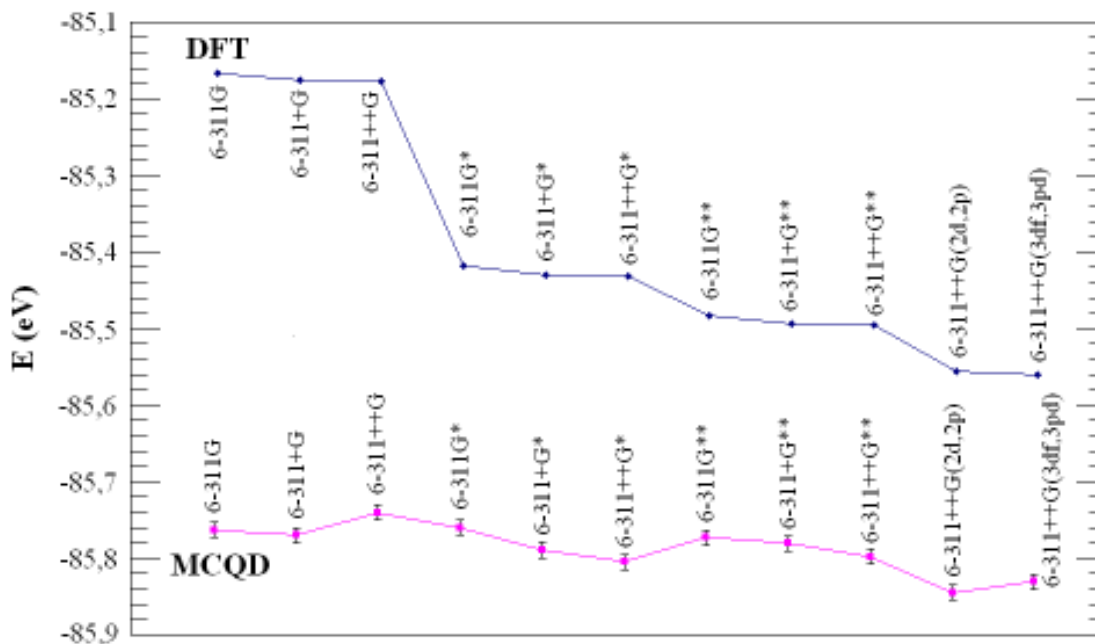


Figura 4.16. Energias totais para o estado neutro de AlH_2 obtidas a partir de DFT e MCQD utilizando diversos conjunto de funções bases.

Podemos concluir que uma boa base para a descrição da estrutura eletrônica dos nossos clusters é aquela que contém tanto os termos de difusão quanto os de polarização, como por exemplo o conjunto de funções base 6-311++G(2d,2p), utilizada para otimizar os clusters da figura 4.2. Uma base mais completa, por outro lado, não é totalmente suficiente para exibir bons resultados, uma vez que o funcional que descreve o termo de troca-correlação interfere na precisão da função de onda tentativa. Na tabela 4.12 apresentamos as energias obtidas por MCQD usando diferentes funcionais para descrever a função de onda inicial. No caso UHF utilizou-se o método de Hartree-Fock irrestrito para descrever a função de onda tentativa. Conforme podemos ver, há uma melhora na afinidade eletrônica adiabática com a mudança de funcional, onde BPW91 apresenta o resultado que mais se aproxima do valor experimental de $\sim 0,9(1) eV$.

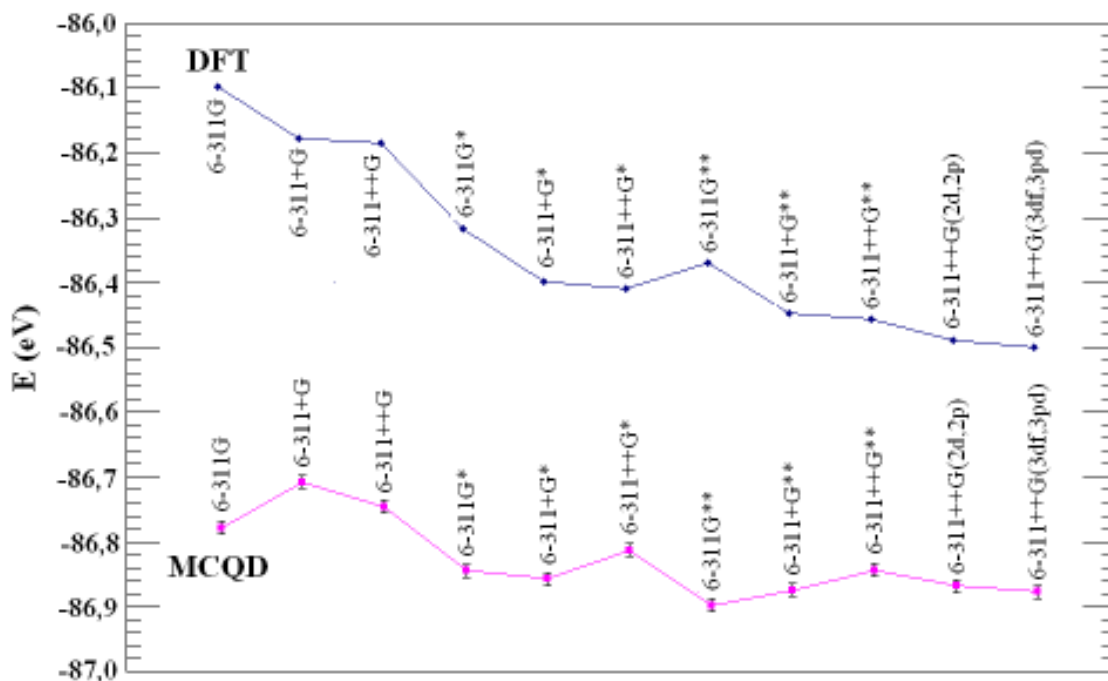


Figura 4.17. Energias totais para o estado ânion de AlH_2 obtidas a partir da DFT e MCQD utilizando diversos conjunto de funções bases.

Tabela 4.12. Energias totais em eV para o cluster AlH_2 obtidas via MCQD utilizando orbitais obtidos a partir de diferentes métodos.

Funcional	AlH_2^0	AlH_2^-	AEA
UHF//6-311++G(2d,2p)	-85,77(1)	-86,87(1)	1,09(1)
DFT/PBE//6-311++G(2d,2p)	-85,82(1)	-86,89(1)	1,07(1)
DFT/B3LYP//6-311++G(2d,2p)	-85,83(1)	-86,88(1)	1,06(1)
DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p)	-85,85(1)	-86,87(1)	1,02(1)

Como era de se esperar, os funcionais DFT e o conjunto de funções base usadas para expandir a função de onda tentativa têm pequeno impacto nos valores das energias absolutas de MCQD. Entretanto, para diferentes bases e funcionais, os resultados de Monte Carlo Quântico de Difusão sofrem desvios quando se avalia diferenças de energia, como por exemplo a afinidade eletrônica.

Tendo em mãos um bom conjunto de funções base (6-311++G(2d,2p)) e um bom funcional (BPW91), apresentamos uma última análise sobre os resultados de Monte Carlo Quântico de Difusão para o cluster AlH_2 . De acordo com (3.141), o *timestep* τ deve tender a zero a fim de que a formulação de Green seja válida. Na tabela 4.13 apresentamos as energias para o estado neutro e ânion em função de τ .

Tabela 4.13: Energias totais em eV para o cluster AlH_2 obtidas via MCQD para diferentes *timesteps* τ (a.u.) utilizando orbitais obtidos a partir de DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p).

τ	AlH_2^0	AlH_2^-	AEA
0,0005	-85,83(1)	-86,90(1)	1,07(1)
0,0007	-85,85(1)	-86,87(1)	1,02(1)
0,0010	-85,81(1)	-86,84(1)	1,03(1)

Conforme podemos observar as energias do estado neutro parecem não convergir enquanto τ diminui. Isso ocorre porque nas proximidades de τ muito pequeno há grande flutuação no valor da energia, tanto no estado neutro como no estado ânion, conforme pode ser visto nas figuras 4.18. e 4.19. Entretanto para $\tau > 0,005$ a energia tem um comportamento quase linear com o *timestep* em ambos os estados. Fazendo uma regressão linear nesse intervalo onde a energia cresce aproximadamente proporcional à τ , conforme figuras 4.20 e 4.21, temos as energias $E(\tau \rightarrow 0) = -85,806(3) eV$ e $E(\tau \rightarrow 0) = -86,854(2) eV$ para os estados neutro e ânion respectivamente. Esse limite fornece para a afinidade eletrônica o valor de $1,048(4) eV$, que está bastante próximo do valor experimental.

Apesar de os nossos resultados de Monte Carlo apresentados na tabela 4.3 não terem sido extrapolados para $\tau \rightarrow 0$, vale a pena ressaltar que tomamos o cuidado de escolher o *timestep* pequeno, suficientemente para produzir uma aceitação maior que 99,99%. Por esse motivo nossos resultados para a afinidade eletrônica estão em acordo com os obtidos por outros métodos e também pelos verificados experimentalmente. Isso sugere que as flutuações ocorridas nas energias dos estados neutros e carregados quando

utilizamos $\tau = 0,001$ a.u. tiveram seus efeitos reduzidos no momento em que se calculou a diferença entre as energias desses estados.

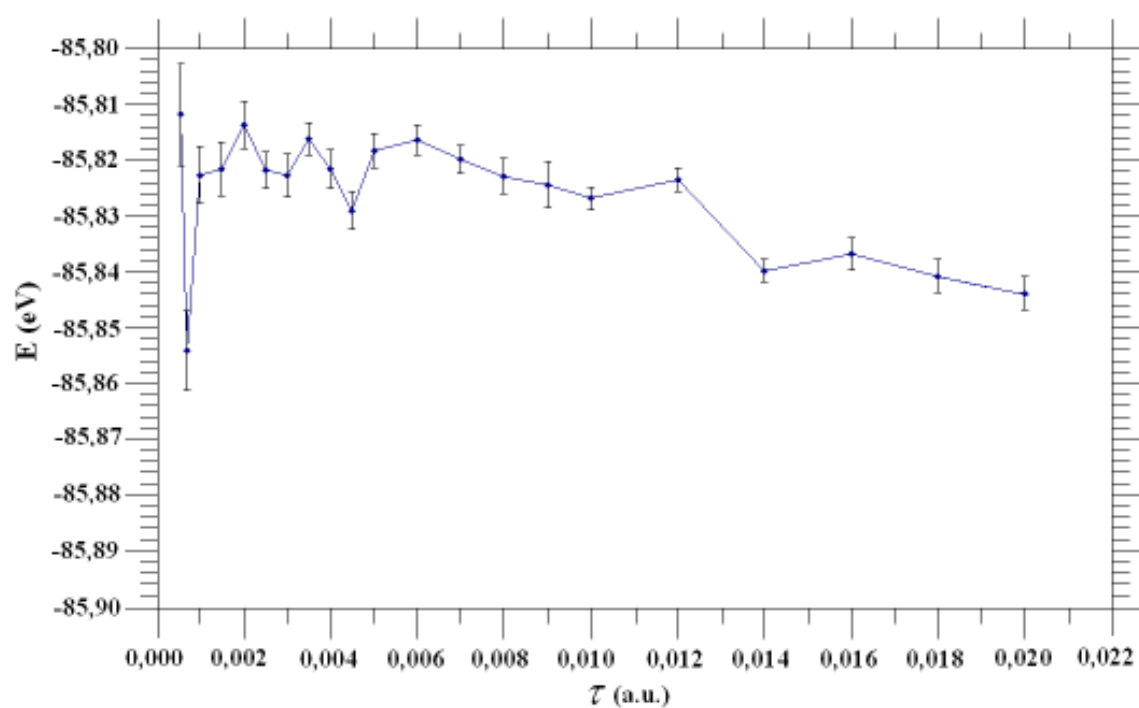


Figura 4.18. Para diversos valores de *timestep* τ , a figura mostra a energia total do cluster AlH_2 neutro via MCQD utilizando orbitais obtidos a partir de DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p).

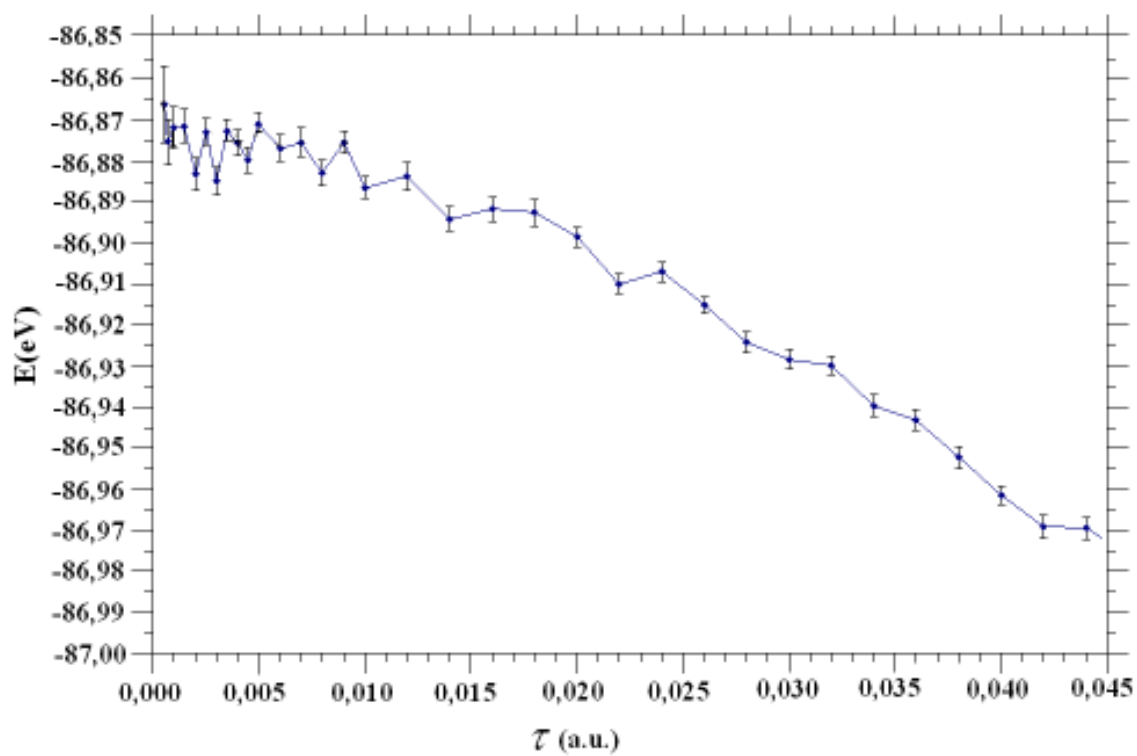


Figura 4.19. Para diversos valores de *timestep* τ , a figura mostra a energia total do cluster AIH_2^- ânion via MCQD utilizando orbitais obtidos a partir de DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p).

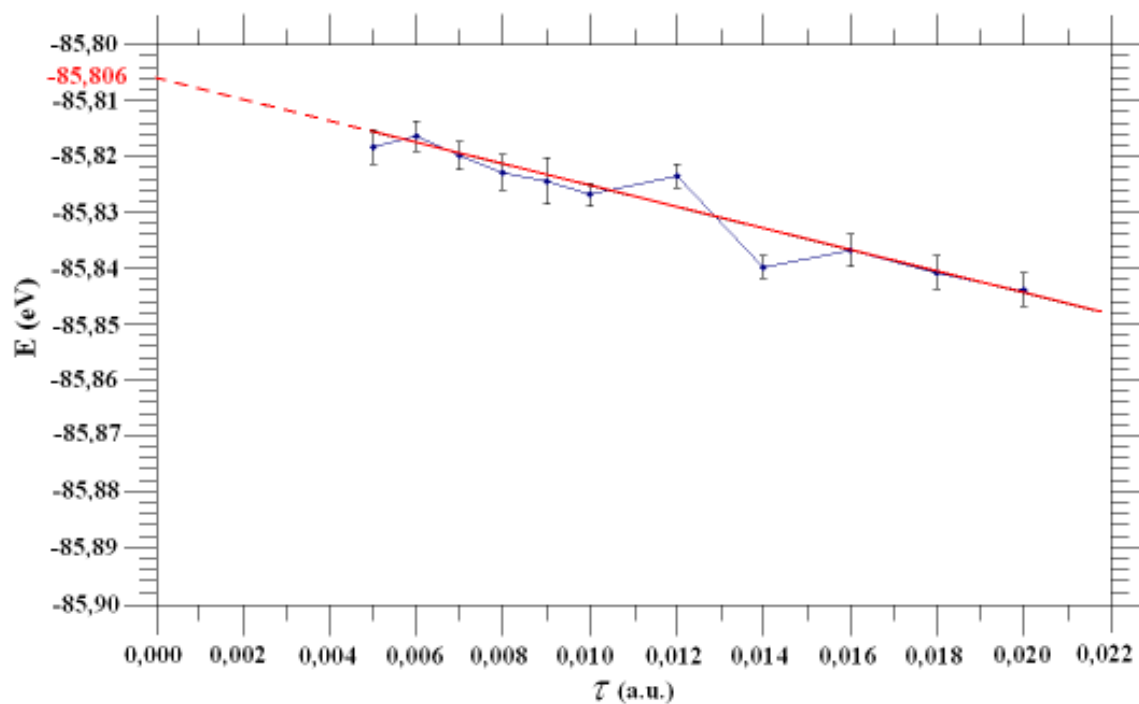


Figura 4.20. Para diversos valores de *timestep* τ , a figura mostra a energia total do cluster AlH_2 neutro via MCQD utilizando orbitais obtidos a partir de DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p).

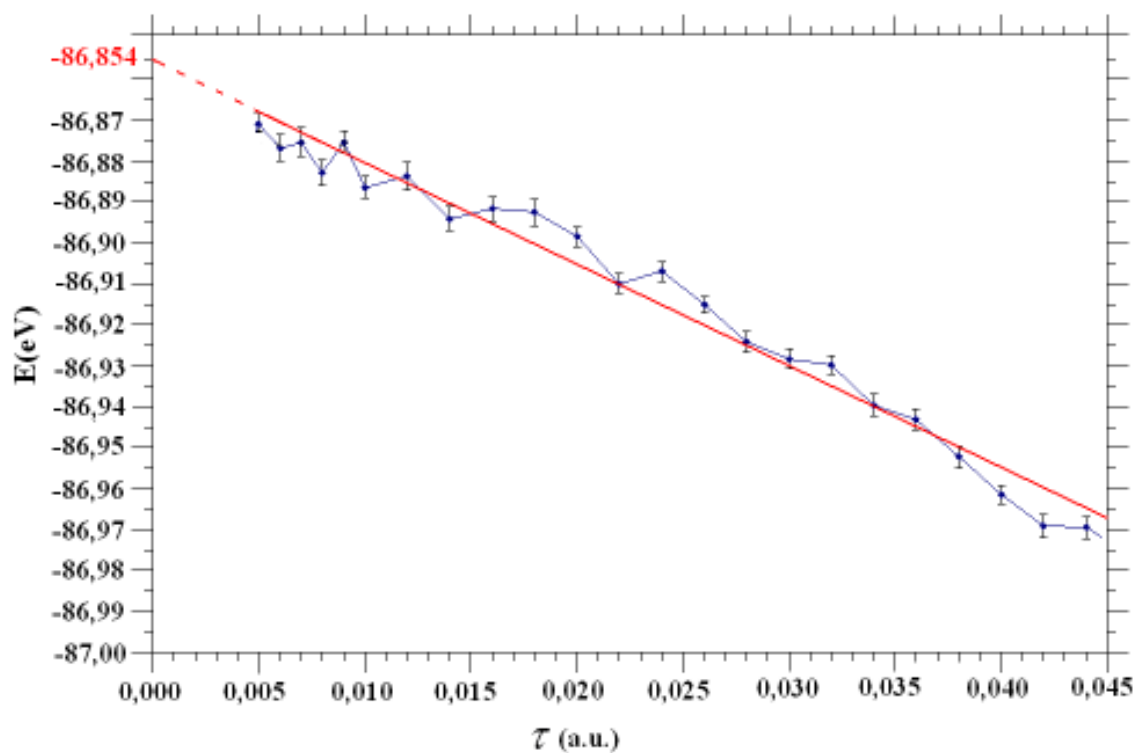


Figura 4.21. Para diversos valores de τ , a figura mostra a energia total do cluster AIH_2^- ânion via MCQD utilizando orbitais obtidos a partir de DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p).

Capítulo 5. Clusters aromáticos.

Os clusters aromáticos estudados nesse capítulo são conhecidos na literatura e alguns resultados estão disponíveis. Entretanto nenhuma análise mais rigorosa que permitisse uma comparação entre os diversos tipos de aromaticidade foi realizada até o momento. Além disto, alguns resultados de interesse não foram ainda determinados, dentre os quais destacamos a energia de ressonância em certos clusters multiaromáticos, assim como a estabilidade termodinâmica. A afinidade eletrônica também precisa de um tratamento especial uma vez que a medida experimental dessa grandeza tem, em alguns casos, erro considerável. Finalmente, uma análise do impacto da correlação eletrônica nos resultados acima necessita ser realizada, uma vez que certas propriedades eletrônicas de sistemas aromáticos são bastante sensíveis a pequenas variações de energia.

Na maior parte dos casos estudados nesse capítulo o resultado de HF no limite de um conjunto de base infinito foi obtido a partir da lei de convergência (3.69) utilizando um conjunto de funções bases do tipo aug-cc-pvXz ($X = 2,3,4,5$). E no cálculo de Monte Carlo Quântico de difusão utilizou-se um *timestep* de 0,001 u.a., o qual produziu uma taxa de aceitação de 99,999%. Para as médias foram utilizados 10^5 passos de Monte Carlo, cada qual realizado num ensemble de 10000 *walkers*.

5.1 Clusters Li_3^+ e Li_3^- com aromaticidade σ

Os clusters formados por átomos de lítio estão entre os sistemas mais simples a serem estudados devido a pequena quantidade de elétrons presente nesse elemento químico. Diversos trabalhos têm dado atenção às propriedades eletrônicas e estruturais destes sistemas [116] [117] [118]. As formas carregadas Li_3^+ e Li_3^- representam, respectivamente, os clusters metálicos mais primários que exibem propriedades aromáticas e antiaromáticas. Nesses sistemas a camada $1s$ de cada átomo está totalmente preenchida, portanto não devemos nos preocupar com ela. Os elétrons de valência estão presentes nos orbitais $2s$ e são estes que se combinam na formação dos orbitais moleculares. Na molécula Li_2 temos classicamente a formação de dois orbitais ligante e antiligante σ_{2s} e σ_{2s}^* respectivamente. Esses orbitais moleculares se combinam com o orbital $2s$ de um terceiro átomo de lítio na formação de Li_3 . Os três níveis de energia resultantes dessa combinação estão representados na figura 5.1.

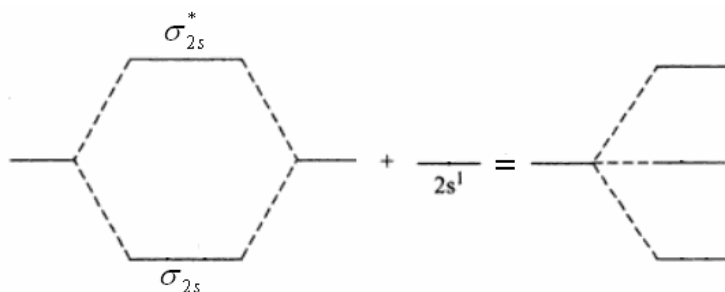


Figura 5.1. Representação esquemática dos níveis de energia do cluster Li_3 .

No cluster Li_3^+ a distribuição eletrônica dos dois elétrons de maior energia é mostrada na figura 5.2.

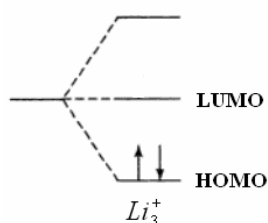


Figura 5.2. Representação do orbital HOMO no cluster Li_3^+ .

Mesmo sabendo que os orbitais da figura 5.1 são combinações lineares dos orbitais atômicos $2s$, a forma desses orbitais moleculares depende da geometria adotada pelo cluster. Para tanto, otimizamos as estruturas de equilíbrio cíclica e linear de Li_3^+ , $Li_3^{2+,+}$ e $Li_3^{0,+}$ a partir de DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p). Como esse sistema contém poucos elétrons, não foi utilizada nenhuma aproximação de pseudopotencial.

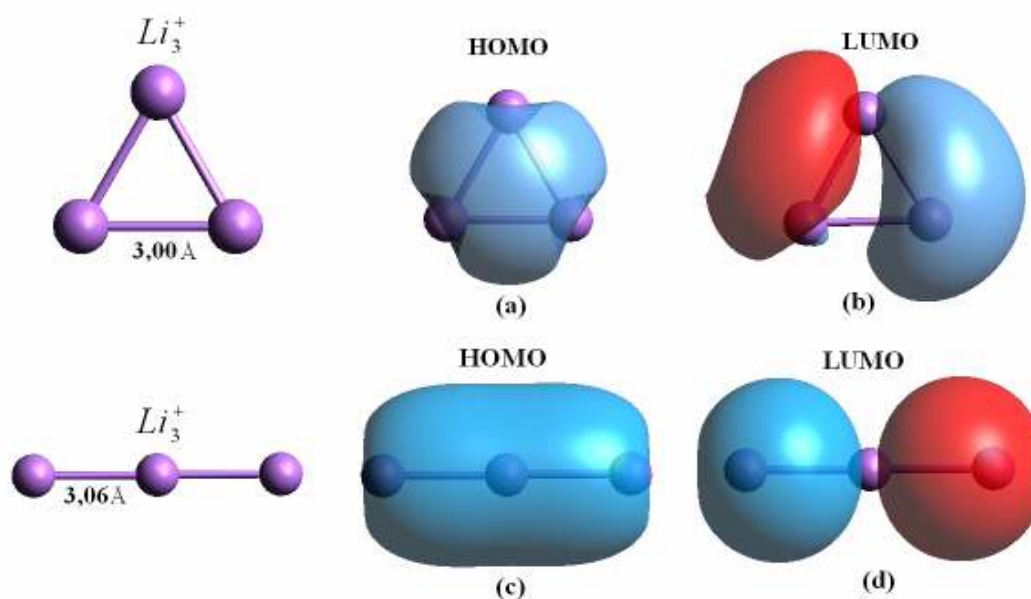


Figura 5.3. Estruturas otimizadas e orbitais moleculares para o Li_3^+ .

As estruturas representadas na figura 5.3 são estáveis, uma vez que sua energia de dissociação é positiva, ou seja:



Em todos os casos da figura 5.3 os orbitais moleculares são do tipo σ , uma vez que os orbitais atômicos $2s$ são esféricos. O cluster Li_3^+ é aromático, pois os dois elétrons que participam da ligação σ satisfazem a regra de Hückel ($4n + 2$), com n igual a zero. Para as

estruturas triangular e linear, o orbital ocupado de maior energia (HOMO) corresponde a um orbital σ ligante (Figura 5.3a-c), enquanto que num nível acima de energia o orbital não ocupado de menor energia (LUMO) é a forma antiligante do orbital σ (Figura 5.3b-d). A fim de estudarmos a estabilidade do cátion Li_3^+ , apresentamos na tabela 5.1 as energias das estruturas da figura 5.3, assim como as energias das estruturas não-relaxadas $Li_3^{2+,+}$ e $Li_3^{0,+}$, ambas na mesma estrutura do cátion Li_3^+ . No cálculo de MCQD foi utilizado um *timestep* igual 0,0001 u.a., uma vez que não foi utilizado um pseudopotencial para a descrição do caroço. Conforme pode ser observado, Li_3^+ não é a configuração de menor energia, mas seu valor diminui em ~ 3 eV com a aquisição de um elétron, sem levar em conta a relaxação do cluster. Ainda pela tabela 5.1, a estrutura geométrica mais estável para esse cluster é a forma cíclica, pois ela apresenta valores de energia menor do que a forma linear. [31]. Observamos ainda que a energia de correlação eletrônica por elétron é máxima em Li_3^+ , que corresponde à condição de camada fechada.

Diferentemente de H_3^+ , o cluster Li_3^+ não apresenta um anel de corrente quando sob um campo magnético externo [33]. Isso mostra a simplicidade do cluster Li_3^+ , cuja aromaticidade é devida apenas ao par de elétrons delocalizados responsáveis pela ligação σ , as quais se encontram em ressonância. Para que essa energia seja calculada é necessário compararmos a energia do cluster aromático Li_3^+ com a de outra estrutura não aromática. Porém há uma dificuldade em estudar metais alcalinos isolados uma vez que esses reagem facilmente com outros compostos (não metais, por exemplo), podendo resultar numa perda das propriedades aromáticas do cluster metálico. Felizmente isso não ocorre quando Li_3^+ reage com o ânion Cl^- , pois a estrutura relaxada Li_3Cl é plana e semelhante a um losango irregular (figura 5.4) de maneira que os orbitais moleculares iniciais sofrem pouca interação do ânion Cl^- [32]. Assim sendo podemos determinar a energia de ressonância a partir da expressão (5.3), a qual representa a quebra da ligação aromática uma vez que o cluster Li_2 corresponde a uma ligação química clássica $Li - Li$. Verificaremos nas próximas seções que o cálculo da energia de ressonância em clusters contendo um número maior de átomos

pode ser feito a partir de diferentes critérios. Escolheremos aquele que for mais adequado para o estudo dos clusters metálicos aromáticos.

Tabela 5.1: Energias totais em eV obtidas a partir de HF, DFT e MCQD para as estruturas linear e cíclica dos clusters di-cátion na estrutura do cátion $Li_3^{2+,+}$, cátion Li_3^+ e neutro na estrutura do cátion $Li_3^{0,+}$. A correlação por elétron é dada pela diferença entre os resultados de MCQD e de HF dividido pela quantidade total de elétrons presentes no cluster. Entre parênteses estão as incertezas da energia.

Método	Estrutura	$Li_3^{2+,+}$	Li_3^+	$Li_3^{0,+}$
HF	linear	-593,797	-602,278	-607,060
	Cíclica	-594,032	-603,409	-607,218
DFT	linear	-597,794	-607,188	-612,067
	Cíclica	-597,804	-608,080	-612,267
MCQD	linear	-597,33(4)	-607,00(1)	-611,50(1)
	Cíclica	-597,59(1)	-607,85(1)	-611,80(2)
Energia de correlação por elétron	linear	-0,50(4)	-0,59(1)	-0,49(1)
	Cíclica	-0,51(1)	-0,56(1)	-0,51(2)

Devido a grande quantidade de elétrons presentes em Li_3Cl , utilizamos para o cálculo da energia de ressonância o pseudopotencial desenvolvido por Trail e Needs [39] [40].

$$ER(Li_3Cl) = E(Li_2) + E(LiCl) - E(Li_3Cl). \quad (5.3)$$

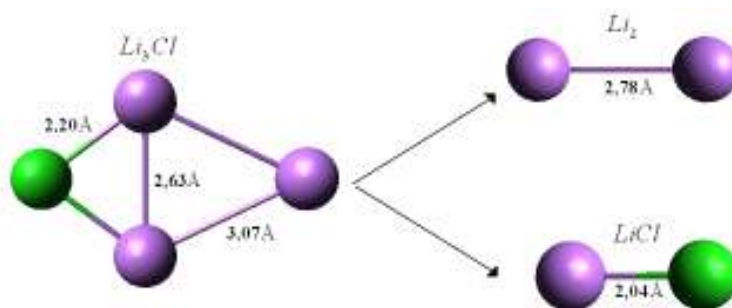


Figura 5.4. Desintegração do cluster aromático Li_3Cl em subprodutos não aromáticos.

Como podemos observar na tabela 5.2, a energia de ressonância da ligação σ é em grande parte devido a contribuição de HF. O resultado de DFT para a energia de ressonância é bastante próximo ao obtido via Coupled Cluster (CC) [32]. A contribuição da correlação eletrônica nessa grandeza, portanto, é bastante pequena se compararmos os resultados de HF com os de CC (cerca de 10% do valor total). Por outro lado a energia de ressonância é alta se comparada a obtida para compostos orgânicos como o benzeno (0,88 eV [119]). Porém ela é bem inferior ao valor encontrado para $C_3H_3^+$ (12,78 eV [120]), mesmo sendo os orbitais moleculares de maior energia de Li_3^+ e $C_3H_3^+$ semelhantes. O composto orgânico também apresenta 2 elétrons delocalizados, porém a aromaticidade deste não é do tipo σ , mas sim do tipo π .

Tabela 5.2: Energias totais e de ressonância (ER) em eV obtidas a partir de HF e DFT. O resultado de CCSD(T) pode ser encontrado em [121].

	Li_3Cl	Li_2	$LiCl$	ER
HF	-419,890	-10,798	-407,666	1,425
DFT	-427,984	-11,622	-414,842	1,520
CCSD(T)	-	-	-	1,554

Outra característica da aromaticidade de Li_3^+ também pode ser verificada a partir dos parâmetros termodinâmicos E , η e ω (Capítulo 2), os quais podem ser divididos em dois grupos (E_C, η_C, ω_C) e (E_L, η_L, ω_L) , de acordo com a simetria cíclica e linear do cluster. Analisamos a variação desses parâmetros usando $\Delta E = E_C - E_L$, $\Delta\eta = \eta_C - \eta_L$ e

$\Delta\omega = \omega_C - \omega_L$. Tais variações serão representadas simplificadamente nas tabelas 5.3 e 5.5 por $\Delta A = A_C - A_L$. Usando mão de dois princípios que tratam da estabilidade de um sistema [122] [123], os quais afirmam que um sistema de equilíbrio mais estável deve apresentar a menor energia, a maior dureza e a menor *eletrofilicidade*. De acordo com os resultados de Monte Carlo Quântico de Difusão da tabela 5.3, observamos que $\Delta E < 0$, $\Delta\eta > 0$ e $\Delta\omega < 0$. Isso nos mostra que a estrutura triangular é mais estável, o que é previsto pelo fato de Li_3^+ ser aromático. Isso também está em acordo ao fato de que clusters com aromaticidade σ optam pela estrutura cíclica. Sendo mais estável, a estrutura triangular necessita de maiores variações de energia para alterar seu estado de equilíbrio, e por esse motivo a dureza η é maior quando Li_3^+ é um triângulo. Além disso, um cluster mais estável está menos suscetível à variações no número de seus elétrons (estando menos “disposto” a doar ou receber cargas). Isso implica que a estrutura cíclica está mais próxima da condição de saturação ($dE(N)/dN = 0$), na qual ω é menor. Os resultados de HF também nos conduzem às mesmas conclusões anteriores, porém fica claro que a energia de correlação reforça a estabilidade do cluster aromático na medida em que aumenta a dureza e diminui a *eletrofilicidade*.

Tabela 5.3: Energias totais E e parâmetros termodinâmicos η e ω (em eV) para o cluster Li_3^+ obtidos usando HF, DFT e MCQD. Entre parênteses estão as incertezas dos parâmetros.

Método	Parâmetro	Linear	Cíclica	ΔA
HF	E	-602,28	-603,41	-1,23
	η	1,85	2,78	0,93
	ω	11,93	7,81	-4,12
DFT	E	-607,188	-608,080	-0,89
	η	2,26	3,04	0,78
	ω	11,28	8,59	-2,69
MCQD	E	-607,00(1)	-607,85(1)	-0,85(2)
	η	2,46(1)	3,16(1)	0,70(2)
	ω	9,9(1)	8,00(5)	-1,9(1)

Para o cluster Li_3^- observamos, utilizando novamente DFT/6-311++G(2d,2p), que a estrutura cíclica de menor energia é um tripleto, uma vez que a repulsão Coulombiana devido as cargas em excesso privilegiam o ordenamento de spin. Já a estrutura linear é um singlete (figura 5.5). A ligação σ é realizada pelos 4 elétrons presentes no orbital de maior energia, e portanto obedecem a regra de antiaromaticidade $4n$.

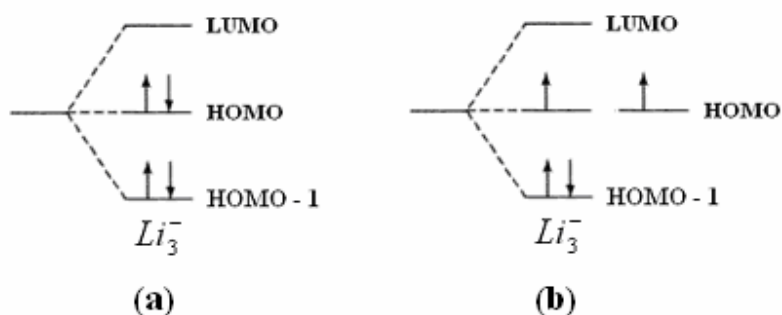


Figura 5.5. Representação dos níveis de energia do cluster Li_3^- linear (a) e cíclico (b) respectivamente.

Da mesma forma que em Li_3^+ , a energia de dissociação de Li_3^- é positiva, pois



Na tabela 5.4 apresentamos os resultados de HF e MCQD das energias da estrutura relaxada Li_3^- e de outras duas não relaxadas $Li_3^{0,-}$ e $Li_3^{2,-}$, ambas na estrutura do ânion.

De acordo com a tabela 5.4, a estrutura linear é mais estável que a cíclica devido o excesso de cargas. Esse resultado está relacionado à antiaromaticidade do cluster, que pode ser reforçada pelos resultados da tabela 5.5, nos quais observamos que $\Delta E > 0$, $\Delta\eta < 0$ e $\Delta\omega > 0$ conforme os resultados de MCQD. Observamos ainda que os resultados de DFT não são capazes de confirmar a antiaromaticidade de Li_3^- .

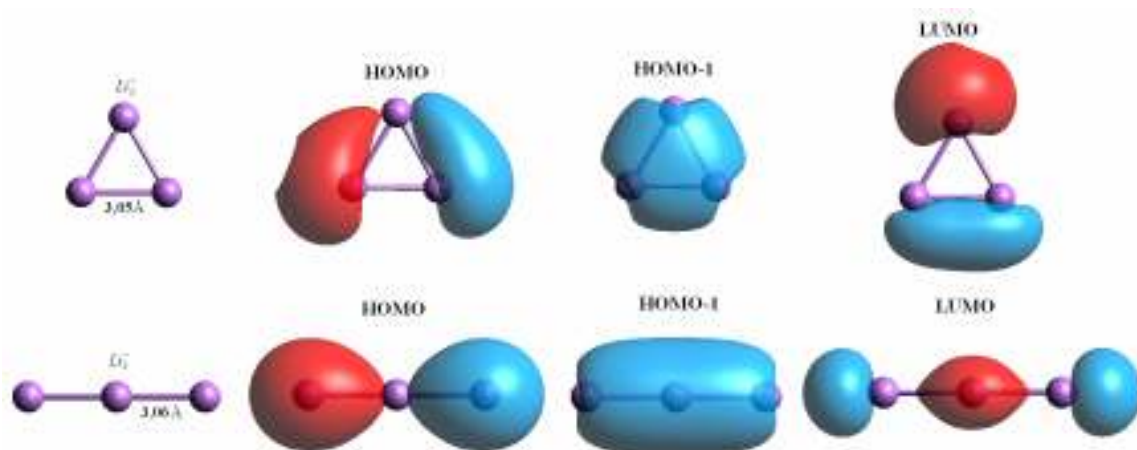


Figura 5.6. Estruturas otimizadas e orbitais moleculares para o Li_3^- .

Tabela 5.4: Energias totais em eV obtidas a partir de HF, DFT e MCQD para as estruturas linear e cíclica dos clusters neutro na estrutura do ânion $Li_3^{0,-}$, ânion Li_3^- e di-ânion na estrutura do ânion $Li_3^{2-,-}$. Entre parênteses estão as incertezas da energia.

Método	Estrutura	$Li_3^{0,-}$	Li_3^-	$Li_3^{2-,-}$
HF	linear	-607,068	-607,477	-605,952
	Cíclica	-607,272	-607,814	-605,599
DFT	linear	-612.067	-613.118	-611.834
	Cíclica	-612.255	-613.109	-611.579
MCQD	linear	-611,57(1)	-612,76 (2)	-610,583 (1)
	Cíclica	-611,75(1)	-611,73(1)	-610,779(1)
Energia de correlação por elétrons	linear	-0,500(1)	-0,528(2)	-0,421(1)
	Cíclica	-0,498(1)	-0,392(1)	-0,471(1)

Comparando os parâmetros termodinâmicos obtidos para Li_3^- e Li_3^+ , vemos que a dureza e a *eletrofilicidade* tendem a ser bem maiores neste último. Isto acontece porque as variações de energia tendem a ser maiores quando o sistema tem poucos elétrons, o que aumenta a convexidade da função $E(N)$ descrita em (2.13). Da mesma maneira, um sistema com poucos elétrons pode sofrer grandes variações de energia até saturar ($dE(N)/dN = 0$).

Estas propriedades aromáticas e antiaromáticas apresentadas pelos clusters Li_3^+ e Li_3^- se dão exclusivamente pela ligação σ . Este tipo de aromaticidade é também observada em outros metais alcalinos tais como Mg_4^{2+} , e também em misturas como Mg_2Li_2 [32]. A aromaticidade σ , por outro lado, não é exclusiva de metais alcalinos, mas se observa também em metais de transição, tais como ouro, prata, zinco cobre [124] [125] [126]. Em todos os casos conhecidos a estrutura plana é a mais estável.

Tabela 5.5: Energias totais E e parâmetros termodinâmicos η e ω (em eV) para o cluster Li_3^- obtidos usando HF, DFT e MCQD. Entre parênteses estão as incertezas dos parâmetros.

Método	Parâmetro	Linear	Cíclica	ΔA
HF	E	-607,477	-607,814	-0,34
	η	0,97	1,38	0,41
	ω	0,16	0,25	0,09
DFT	E	-613,118	-613,109	0,01
	η	1,17	1,19	0,02
	ω	0,01	0,05	0,04
MCQD	E	-612,76(2)	-611,73(2)	1,03(3)
	η	0,61(2)	0,45(2)	-0,16(3)
	ω	0,16(2)	0,26(2)	0,10(3)

5.2 Clusters Mg_3^{2-} e $NaMg_3^-$ com aromaticidade π .

Diferentemente dos casos estudados na secção anterior, há outros clusters que apresentam aromaticidade devido exclusivamente à ligação π , como é o caso dos clusters Mg_3^{2-} e $NaMg_3^-$. É interessante observar que tais clusters são também compostos por metais alcalinos, da mesma forma que na secção anterior, nos quais ocorria apenas aromaticidade σ . No átomo neutro de magnésio as camadas $1s$, $2s$, $2p$ e $3s$ estão completas. Por esse motivo espera-se que a interação interatômica num cluster Mg_n seja pequena. Para que isso seja verificado, otimizamos as estruturas neutras e carregadas (ânions e di-ânions) de Mg_n com $n = 1, 2$ e 3 usando DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p) e o pseudopotencial desenvolvido por Trail e Needs [39] [40] para descrição do caroço interno à camada de valência de cada átomo. Também otimizamos a estrutura Mg_3^{0-} , que é neutra, mas possui os mesmos comprimentos de ligação da estrutura ânion. Para $n = 2$ e 3 a configuração de equilíbrio corresponde a de menor valor de spin, com exceção de Mg_3^{2-} , que é um tripleto devido ao excesso de cargas.

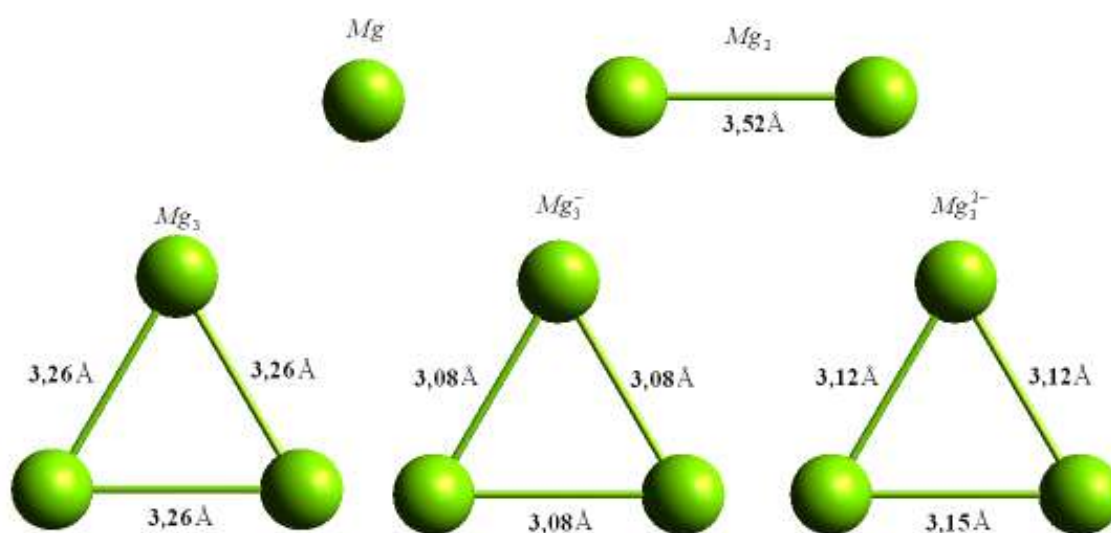


Figura 5.7. Estruturas otimizadas para os clusters de Mg_n .

Na figura 5.8 temos as energias obtidas para os três primeiros clusters da figura 5.7. Nele podemos observar que a variação na energia entre dois clusters é praticamente a energia atômica de Mg , o que indica que a energia de ligação é bastante pequena. Por exemplo, para o cluster Mg_3 as energias de dissociação abaixo, por diferentes métodos, deixam claro o exposto acima.

$$Mg_3 \rightarrow 3Mg \rightarrow \Delta E = 0,52 \text{ eV (DFT)} \quad (5.6)$$

$$Mg_3 \rightarrow 3Mg \rightarrow \Delta E = 0,27(1) \text{ eV (MCQD)} \quad (5.7)$$

Para efeito de comparação, nossos resultados de MCQD apontam para Al_3 uma energia de ligação de $3,39(2) \text{ eV}$.

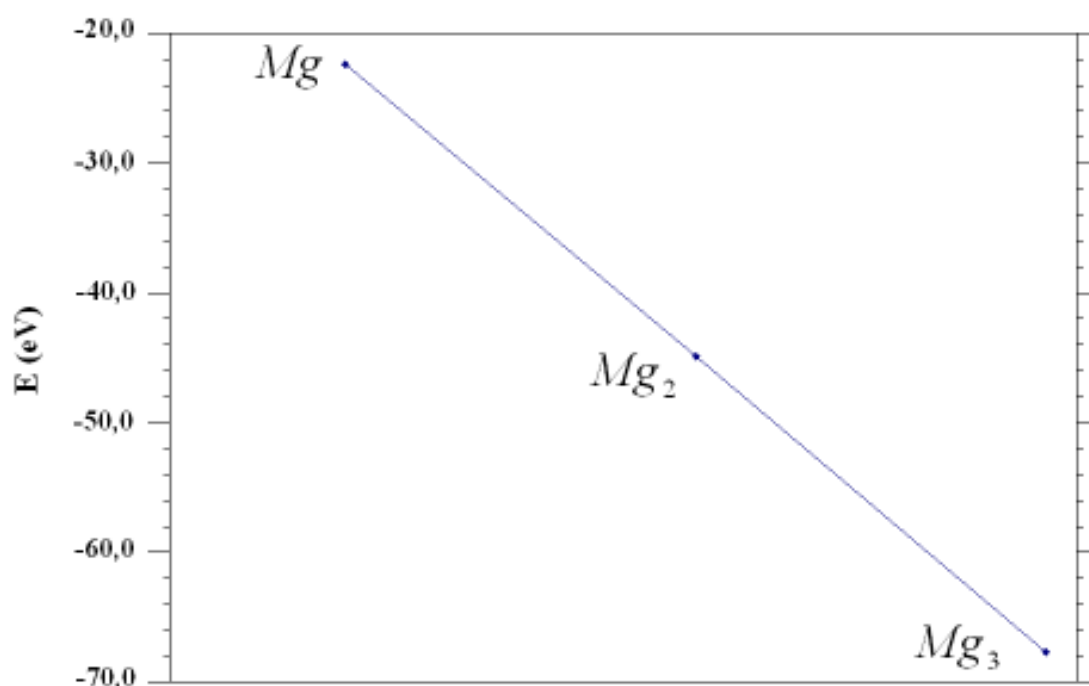


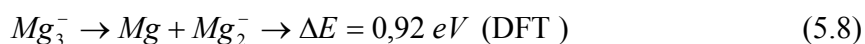
Figura 5.8. Energia dos clusters de Mg_n obtidos a partir de DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p).

O fato dos orbitais s estarem preenchidos dificulta não apenas a ligação química, mas também a formação de ânions. Sabe-se que diferentemente de outros elementos químicos, o átomo de magnésio possui afinidade eletrônica negativa, uma vez que a Mg^- é instável [127]. Para os clusters Mg_2 e Mg_3 há a possibilidade de formação de ânions, uma vez que a energia diminui com a aquisição de um novo elétron, conforme mostra a tabela abaixo.

Tabela 5.6. Energia total em eV obtidas a partir de DFT para os clusters neutro Mg_n , ânion Mg_n^- e di-ânion Mg_n^{2-} , onde $n = 1, 2$ e 3 .

Cluster	E (eV)		Cluster	E (eV)		Cluster	E (eV)
Mg	-22,4		Mg_2	-44,9		Mg_3	-67,6
Mg^-	-22,3		Mg_2^-	-45,2		Mg_3^-	-68,5
			Mg_2^{2-}	-42,9		Mg_3^{2-}	-66,3

A energia de ligação de um ânion estável é bem maior que a de um neutro. Para o cluster Mg_3^- , por exemplo, temos



Por esse motivo o cluster Mg_3^- apresenta comprimento de ligação menor que os demais exemplos. Nesse cluster temos 6 elétrons oriundos dos orbitais $3s$ de cada átomo e mais 1 em excesso, os quais estão alocados em 4 orbitais moleculares HOMO's (3 preenchidos e 1 semipreenchido de maior energia) [128].

O orbital HOMO semipreenchido (figura 5.9a) é formado pelos orbitais $3p$ de cada átomo de magnésio. Esses orbitais atômicos estão perpendiculares ao plano da molécula e por isso a ligação resultante é do tipo π . O orbital seguinte de menor energia (figura 5.9b representa apenas um deles) são compostos pela combinação linear dos orbitais atômicos mais internos. A interação entre esses orbitais é fraca, de maneira que não se forma uma ligação σ . Dessa forma o cluster Mg_3^- é um exemplo onde a ligação π pode formar-se sem

a ocorrência da ligação σ . Outro sistema semelhante é o Be_3^- [129]. Na figura 5.9c observamos que o orbital LUMO corresponde a um orbital σ , o qual é formado pela combinação dos orbitais atômicos $3p$ paralelos ao plano da molécula. Mas este orbital só receberá elétrons após a saturação do orbital HOMO.

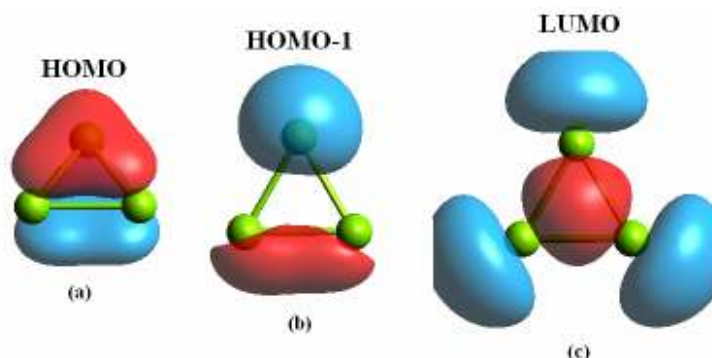


Figura 5.9. Orbitais moleculares de Mg_3^- .

Na tabela 5.7 apresentamos as energias das estruturas $Mg_3^{0,-}$ e Mg_3^- obtidas a partir de HF e MCQD.

Tabela 5.7: Energias totais em eV obtida a partir dos métodos HF e MCQD para os cluster neutro na estrutura de ânion $Mg_3^{0,-}$ e ânion Mg_3^- . A energia de correlação eletrônica é obtida através da diferença entre os resultado de MCQD e HF. Entre parênteses estão as incertezas da energia.

Método	$Mg_3^{0,-}$	Mg_3^-
HF	-63,31	-63,66
DFT	-67,60	-68,52
MCQD	-67,27(1)	-68,14(1)
Energia de correlação eletrônica	-3,96(1)	-4,48(1)

De acordo com a tabela 5.7, a energia de correlação eletrônica é, em módulo, $3,96(1) eV$ para o estado neutro e aumenta para $4,48(1) eV$ para o ânion. Assim o elétron em

excesso contribuiu em aproximadamente $0,5 \text{ eV}$ na correlação eletrônica. O pequeno aumento da correlação eletrônica nesse processo se dá pelo fato de o elétron em excesso ocupar um orbital inicialmente vazio (orbital π). O aumento de correlação eletrônica é maior quando o orbital se encontra semipreenchido inicialmente. Por exemplo, para a energia do cátion Mg_3^+ nossos resultados de HF e MCQ são respectivamente $-58,23 \text{ eV}$ e $-60,93(1) \text{ eV}$. Portanto a correlação eletrônica é em módulo $2,70(1) \text{ eV}$. Quando $Mg_3^+ \rightarrow Mg_3$, a energia de correlação torna-se $3,96(1) \text{ eV}$, o que corresponde a um aumento de $1,26(1) \text{ eV}$. Isso é quase três vezes o efeito de correlação na transição $Mg_3 \rightarrow Mg_3^-$.

Com os resultados da tabela 5.7 podemos determinar a afinidade eletrônica do cluster (tabela 5.8). Nosso resultado está em total acordo com o experimento. Observamos ainda que a contribuição da correlação eletrônica nessa medida corresponde a 60% do valor obtido.

Tabela 5.8: Afinidade eletrônica vertical em eV para o cluster Mg_3 obtida a partir de diferentes métodos. O resultado de MCQD está em acordo com o obtido experimentalmente em [130]. Entre parênteses está a incerteza da afinidade eletrônica.

	AEV	Experimental
HF	0,35	0,85(5)
DFT	0,92	
MCQ	0,87(1)	

Iremos agora analisar o cluster Mg_3^{2-} , que é o sistema mais simples capaz de exibir uma aromaticidade π , pois o orbital HOMO da figura 5.9(a) passa a ter 2 elétrons que obedecem a regra de Hückel. Entretanto, de acordo com a tabela 5.6, o cluster Mg_3^{2-} não é estável, pois sua energia é maior do que aquela observada para os átomos de magnésio isolado. Porém a instabilidade do cluster Mg_3^{2-} deixa de ocorrer quando este reage com o cátion Na^+ , produzindo $NaMg_3^-$. Utilizando a mesma metodologia do primeiro parágrafo dessa seção, determinamos a estrutura geométrica de $NaMg_3^-$. Encontramos que a estrutura

de equilíbrio é piramidal (figura 5.10). Além disso os orbitais moleculares obtidos são semelhante à Mg_3^- (figura 5.9).

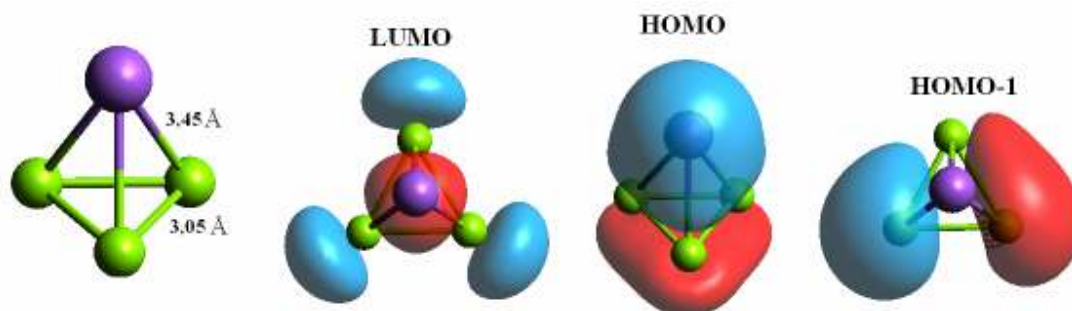


Figura 5.10. Orbitais moleculares de $NaMg_3^-$.

Nossos resultados obtidos a partir de MCQD para a afinidade eletrônica concordam com o previsto por outros métodos (tabela 5.9). Além disso, o fato da afinidade eletrônica de $NaMg_3^-$ ser maior que a obtida para Mg_3^- indica que a presença do sódio ajuda na estabilidade da base metálica de magnésio.

Tabela 5.9: Energia total em eV obtida a partir de HF, DFT e MCQD para os clusters neutro na estrutura do ânion $NaMg_3^{0,-}$ e ânion $NaMg_3^-$. O resultado de MCQD para a afinidade eletrônica vertical (AEV) é próximo do valor 1,29 eV obtido via CCSD(T)/6-311+G* em [27]. Entre parênteses está a incerteza na afinidade eletrônica.

Método	$NaMg_3^{0,-}$	$NaMg_3^-$	AEV
HF	-68,53	-68,93	0,40
DFT	-73,50	-74,75	1,25
MCQD	-73,00(1)	-74,34(1)	1,33(1)

Uma outra forma dessa estabilidade ser verificada é a partir da energia de ligação do cátion Na^+ à base Mg_3^{2-} , a qual pode ser avaliada a partir da seguinte expressão

$$E_{Na^+} = E(NaMg_3^-) - E(Mg_3^{2-}). \quad (5.9)$$

Na expressão (5.9) não precisamos da energia do cátion Na^+ uma vez que na aproximação de pseudopotencial sua energia é zero. Nosso resultado de MCQD apontam para uma energia ligação de $8,27(1) eV$, onde 12% é devido a correlação eletrônica. Conforme veremos nas próximas seções esse alto valor na energia de ligação é comum em sistemas aromáticos piramidais. O orbital molecular π é fundamental para esse resultado.

Na seção anterior a energia de ligação em Li_3^+ é de $2,68 eV$ (DFT), um valor muito baixo comparado ao observado em (5.9). A partir dessa observação poderíamos concluir que a aromaticidade π é mais intensa do que a do tipo σ , o que pode ser verdade para os cluster $NaMg_3^-$ e Li_3^+ . Entretanto, enquanto que a ligação π é devida a interação entre os orbitais atômicos np (pelo menos os que serão considerados nessa Tese), a ligação σ não é devida os orbitais ns necessariamente. Isso implica, conforme mostraremos na próxima seção, que as aromaticidades σ e π podem ter impactos diferentes nos compostos multi-aromáticos.

5.3 Clusters multiaromáticos X_3^- ($X = Al$ e Ga)

Nas seções anteriores estudamos clusters que exibem aromaticidade dos tipos σ ou π . Nessa seção apresentamos os clusters Al_3^- e Ga_3^- (chamados aqui de X_3^-), os quais possuem ambas aromaticidades e por isso dizemos que tais clusters são multiaromáticos. Tal evidência ocorre pela similaridade entre esses clusters e o composto orgânico $C_3H_3^+$. Esse hidrocarboneto possui 20 elétrons dos quais 14 são o total de contribuições das camadas de valência dos átomos isolados. Assim, temos 7 orbitais moleculares de maior energia (HOMO). O orbital $2p$ de cada átomo de carbono que está perpendicular ao plano da molécula se superpõem formando um orbital molecular π ligante. Os demais orbitais $2s$ e $2p$ apresentam hibridização sp^2 e se combinam entre si (para formar a ligação $C-C$) ou com o orbital $1s$ de H (na ligação $C-H$). Nos compostos X_3^- , que serão estudados nessa seção, algo similar ocorre. Para entendermos isso, otimizamos as estruturas relaxadas X_3^- e não relaxada $X_3^{0,-}$ (neutro com a mesma estrutura do ânion) usando DFT com o funcional BPW91 e o pseudopotencial desenvolvido por Trail e Needs [39] [40] para descrever o caroço interno à camada de valência. Utilizamos o conjunto de funções bases 6-311++G(2d,2p) e 6-311G** respectivamente para os átomos de alumínio e gálio. Abaixo tem-se a representação dos comprimentos de ligação de cada cluster relaxado.

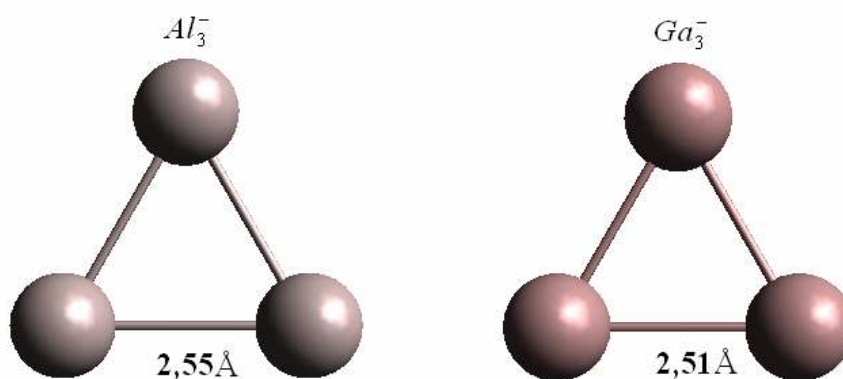


Figura 5.11. Estruturas otimizadas dos clusters Al_3^- e Ga_3^- .

As estruturas obtidas correspondem a triângulos equiláteros no estado de menor multiplicidade. No cluster Al_3^- os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$ de cada átomo estão completos e não fazem parte da camada de valência. Os orbitais $3s$ formam três orbitais moleculares. Tais orbitais moleculares quase não interagem entre si, da mesma maneira que no átomo de magnésio. Os orbitais $3p$ de cada átomo dividem-se em radiais (aqueles que estão paralelos ao plano da molécula) e perpendiculares (ao mesmo plano). Os orbitais radiais formam o orbital molecular σ (figura 5.12a), enquanto o orbital molecular π é composto pelos orbitais atômicos perpendiculares (figura 5.12b). Em ambos os casos os orbitais são ligantes e as ligações químicas ocorrem exclusivamente devido a esses dois orbitais moleculares de maior energia. A regra de Hückel ($4n + 2$) é obedecida simultaneamente em ambos os pares de elétrons presentes nos orbitais σ e π , o que caracteriza uma múltipla-aromaticidade. O mesmo resultado é observado para Ga_3^- .

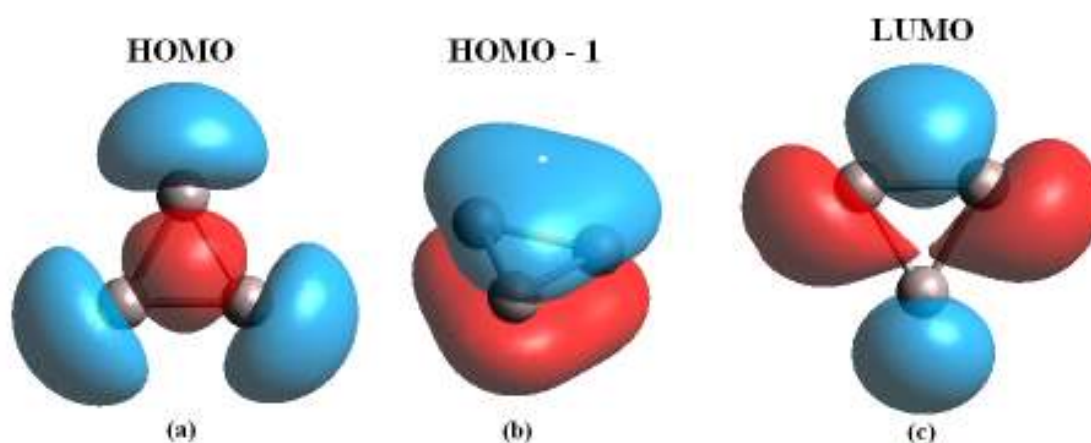


Figura 5.12. Orbitais moleculares do cluster Al_3^- .

A partir das estruturas otimizadas acima, determinamos as energias na aproximação de HF e Monte Carlo Quântico de Difusão. Com os resultados da tabela 5.10 determinamos a energia de ligação de cada um dos clusters e observamos se estes são estáveis. Para tanto devemos calcular a variação da energia na seguinte expressão



Os resultados de Monte Carlo Quântico de Difusão fornecem 5,52(2) e 4,87(2) eV para os clusters de alumínio e gálio respectivamente. Esses resultados nos mostram o quanto uma estrutura fica mais estável na medida em que os orbitais ligantes são preenchidos. No estado neutro, por exemplo, o orbital molecular σ da figura 5.12a está semipreenchido. A consequência disso é uma menor energia de ligação, obtida usando $X_3 \rightarrow 2X + X$. Os resultados de Monte Carlo são 3,39(2) eV para alumínio e 3,22(2) eV para o gálio.

Ainda a partir da tabela 5.10 determinamos a afinidade eletrônica de cada cluster e apresentamos os resultados na tabela 5.11. Nosso resultado para Al_3^- concorda com o esperado, entretanto o erro no resultado de Ga_3^- é considerável, da ordem de 10%. Outros métodos reconhecidos pela sua precisão, tais como Coupled Cluster, também apresentam o mesmo erro para essa grandeza [131]. Acreditamos que um dos motivos dessa incongruência seja uma descrição precária da energia no estado ânion, uma vez que o conjunto de funções base utilizada para esse cluster (6-311G**) não contém termos de difusão, que são essenciais na descrição de sistemas com elétrons ligados. As bases utilizadas em [131] também carecem desse detalhe. Infelizmente não se tem disponível uma base do tipo split-valence mais completa para esse elemento químico. Assim sendo, os próximos resultados de Ga_3^- serão observado de forma qualitativa.

Tabela 5.10: Energias totais em eV obtidas a partir de HF e MCQD para os clusters de alumínio e de gálio. Em parênteses estão as incertezas das energias.

Método	Al	Al^-	$Al_3^{0,-}$	Al_3^-
HF	-51,18	-51,20	-155,17	-155,83
DFT	-52,89	-53,39	-162,44	-164,12
MCQD	-53,16(1)	-53,47(1)	-163,17(1)	-165,31(1)
Método	Ga	Ga^-	$Ga_3^{0,-}$	Ga_3^-
HF	-54,17	-54,12	-163,20	-163,98
DFT	-	-	-171,75	-173,30
MCQD	-57,25(1)	-57,40(1)	-175,11(1)	-176,76(1)

Tabela 5.11: Afinidades eletrônicas em eV dos clusters Al_3 e Ga_3 obtidas a partir de HF e MCQD. Para o cluster de Al_3 o resultado de MCQD concorda com o obtido experimentalmente em [131]. Em parênteses estão as incertezas das afinidades eletrônicas.

X_3^-	HF	DFT	MCQ	Experimental
Al_3^-	0,67	1,68	2,14(1)	2,08(6)
Ga_3^-	0,78	1,55	1,65(2)	1,95(10)

Para Al_3^- , a contribuição da energia de correlação eletrônica na afinidade eletrônica chega a 70%. Esse valor é muito alto para um cluster não tão pequeno (com 10 elétrons nos orbitais de valência). Um impacto dessa magnitude na afinidade eletrônica ocorreu apenas para os clusters pequenos AlH_n ($n = 1$ e 2); nos clusters maiores estudados no Capítulo 4 desse trabalho, a contribuição não passava de 50% e despencava para $\sim 10\%$ a partir de Al_7H . Isso nos dá uma ideia da importância da correlação eletrônica nesses clusters multiaromáticos e do uso de métodos para obtê-la com precisão.

Uma das propriedades marcantes nos compostos aromáticos é a presença de ressonância nas ligações químicas delocalizadas. A energia de ressonância é também uma medida da estabilidade de um cluster aromático, e para que ela seja avaliada devemos compará-la com uma outra estrutura na qual a ressonância não ocorre (figura 5.13). Isso significa que determinar a energia de ressonância não é algo trivial por conta da dificuldade em definir um modelo de moléculas clássicas, além do fato de que o resultado obtido não é absoluto. Entretanto é bem estabelecida a definição de energia de ressonância dada por Dewar [132]. Analisamos agora a energia de ressonância de cada um dos clusters. Para tanto seguimos a equação de reação abaixo e os dado da tabela 5.12.

$$ER(X_3^-) = 2E(X) + E(X^-) - E(X_3^-) - 2[2E(X) - E(X_2)]. \quad (5.11)$$

Nosso resultado de MCQD para a energia de ressonância em Al_3^- está em total acordo com o obtido por outros métodos [133]. Esse valor é aproximadamente o dobro da energia de

ressonância de Li_3^+ . Um dos motivos para esse resultado é a dupla aromaticidade presente em Al_3^- . Observamos também que a correlação eletrônica tem 50% de impacto nessa grandeza. Para o cluster Ga_3^- observamos uma energia de ressonância de mesma magnitude, o que nos permite concluir que as espécies X_3^- dessa seção têm praticamente o mesmo grau de aromaticidade. Mostraremos na próxima seção como essa múltipla aromaticidade pode ser alterada com a presença de um dopante ou com a mudança na geometria do cluster.

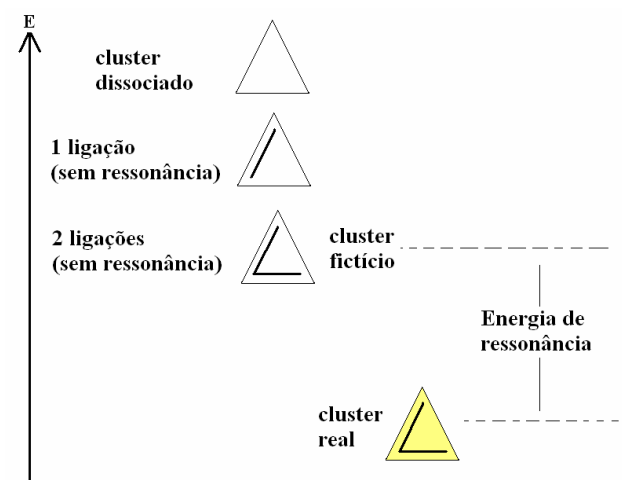


Figura 5.13. Diagrama representativo da energia de ressonância em X_3^- .

Tabela 5.12. Energia total para os clusters de alumínio e gálio em eV. A energia de ressonância (ER), também em eV, é dada pela expressão (5.11).

Método	Al	Al^-	Al_2	Al_3^-	ER
HF	-51,18	-51,20	-102,71	-155,84	1,58
DFT	-52,89	-53,39	-107,30	-164,12	1,93
MCQD	-53,16(1)	-53,47(1)	-107,67(1)	-165,31(1)	2,80(4)
Método	Ga	Ga^-	Ga_2	Ga_3^-	ER
HF	-54,17	-54,12	-108,65	-163,98	0,90
DFT	-56,11	-56,42	-113,67	-173,30	1,74
MCQD	-57,25(1)	-57,40(1)	-115,54(1)	-176,76(1)	2,78(4)

5.4 Cluster multiaromático NaX_4^- ($X = Al, Ga, In$).

Nesta seção estudamos a aromaticidade de clusters do tipo NaX_4^- ($X = Na, Ga, In$), os quais são compostos por uma base X_4^{2-} e um dopante Na^+ . Inicialmente analisamos as propriedades eletrônicas da base X_4^{2-} isolada. Para tanto, utilizamos o pseudopotencial desenvolvido por Trail e Needs [39] [40] para descrição efetiva do caroço atômico interno ao qual os elétrons de valência estão sujeitos, e um termo de troca-correlação aproximado pelo funcional DFT/BPW91. Para a expansão da função de onda de cada elemento químico selecionamos o conjunto de funções base mais completa disponível. Optamos pelas bases do tipo *split-valence 6-311++G(2d,2p)*, *6-311G*** e *6-21G* respectivamente para os clusters Al_4^{2-} , Ga_4^{2-} e In_4^{2-} , uma vez que elas fornecem razoável precisão na descrição dos orbitais moleculares, assim como um baixo custo computacional.

É observado que Al_4^{2-} possui diferentes estruturas planas de equilíbrio [134] [135], sendo a de menor energia aquela na qual os átomos formam, no estado singlete, um quadrado perfeito. Esse resultado já é uma das características de sistemas aromáticos, pois lembremos que a uniformidade no comprimento de ligação do benzeno é explicada pela sua aromaticidade. Para os demais clusters Ga_4^{2-} e In_4^{2-} observa-se o mesmo resultado.

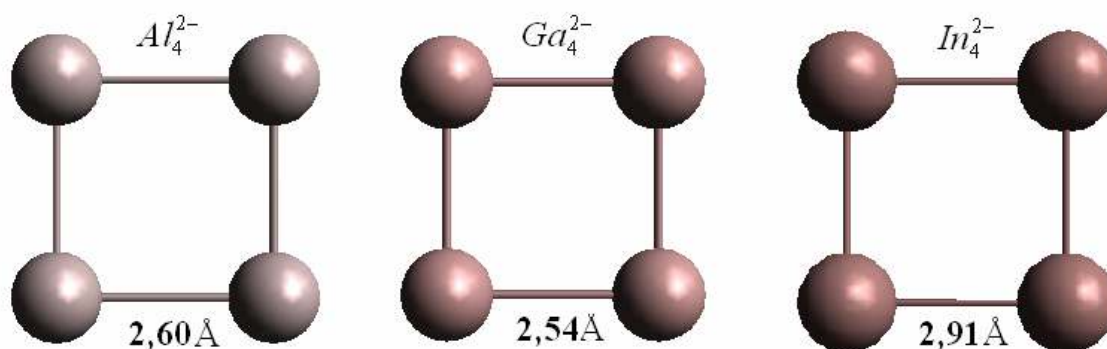


Figura 5.14. Estruturas otimizadas para o cluster X_4^{2-} obtidos a partir de DFT/BPW91.

Os comprimentos de ligação apresentados na figura 5.14 estão em acordo com os obtidos por outros métodos [27] [28] [134]. Para entendermos mais a estrutura eletrônica

desses clusters, vamos analisar os orbitais moleculares exibidos inicialmente por Al_4^{2-} . Devido a baixa eletronegatividade do átomo de alumínio, os 2 elétrons presentes nos orbitais $3s$ de cada átomo têm pouca interação com os orbitais $3p$ logo acima. Por conta desse efeito, o átomo de alumínio deixa de ser trivalente, tornando-se monovalente, uma vez que cada átomo contribuirá com apenas um elétron. Assim sendo, há um total de 8 elétrons nesses orbitais $3s$ mais internos, os quais produzem 4 σ -orbitais moleculares. Os 6 elétrons de valência restantes estão alocados em três orbitais moleculares representados na figura abaixo, os quais são compostos exatamente pelos orbitais $3p_x$, $3p_y$ e $3p_z$ de cada átomo.

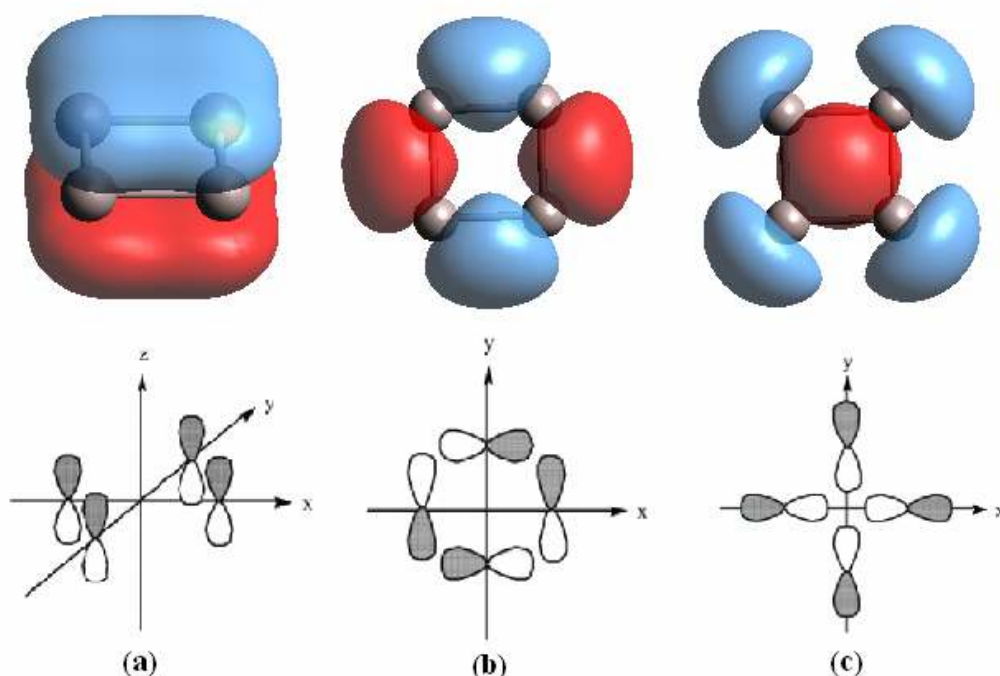


Figura 5.15. Orbitais HOMO do cluster Al_4^{2-} . Em (a) os orbitais atômicos $3p$ estão perpendiculares ao plano do cluster. Em (b) e (c) os orbitais atômicos $3p$ estão paralelos ao plano do cluster.

Os orbitais atômicos perpendiculares ao plano da molécula originam o orbital molecular π ligante (Figura 5.15a). Já os orbitais atômicos paralelos ao plano da molécula formam dois orbitais moleculares σ , conforme esses orbitais atômicos estejam orientados (Figuras 5.15b-c). A base Al_4^{2-} é portanto multiaromática, pois tem uma ligação π e outras duas σ delocalizadas, nas quais os elétrons que as compõem obedecem simultaneamente a

regra de Hückel ($4n + 2$), com $n = 0$. A multiaromaticidade desses clusters também é manifestada pela forma como esses elétrons σ e π reagem na presença de um campo magnético externo, contribuindo nas propriedades diamagnéticas do cluster metálico [136]. Esse caráter multiaromático não é comum nos compostos orgânicos. A molécula de benzeno, por exemplo, possui ligação σ localizada, uma vez que essa ligação permanece fixa (sem ressonância) entre os átomos de carbono e hidrogênio.

Num nível de energia acima aos orbitais HOMO estão aqueles que se encontram desocupados (LUMO). Apresentamos na figura 5.16 o primeiro deles. Como pode ser observado, este possui características de um orbital antiligante, devido a alternância do sinal da função de onda num dos eixos de simetria do cluster.



Figura 5.16. Orbital LUMO do cluster Al_4^{2-} .

Os orbitais moleculares de Al_4^{2-} são bastante similares aos observados em $C_4H_4^{2+}$, e possuem o mesmo número de elétrons π . Por outro lado, no composto orgânico os elétrons π tem um papel muito mais relevante na magnetização do sistema [137]. Por esse motivo a base Al_4^{2-} é menos π aromática do que $C_4H_4^{2+}$.

Os orbitais moleculares HOMO e LUMO de Ga_4^{2-} e In_4^{2-} são qualitativamente semelhante aos obtidos para Al_4^{2-} [29], o que nos sugere que essas bases metálicas possuem estrutura eletrônica semelhante. Para verificarmos a estabilidade de X_4^{2-} calculamos a sua afinidade eletrônica. Para tanto determinamos a energia da estrutura relaxada X_4^- , utilizando a mesma metodologia empregada para obter o cluster X_4^{2-} .

Conforme pode ser observado na tabela 5.13, a afinidade eletrônica do cluster X_4^{2-} é negativa, uma vez que a energia diminui na transição $X_4^{2-} \rightarrow X_4^-$. Isso explica a dificuldade de estudar o cluster X_4^{2-} durante um experimento, uma vez que ele é instável.

Tabela 5.13: Energia total em eV obtidas a partir de HF e MCQD para os clusters relaxados ânion X_4^- e di-ânion X_4^{2-} , com $X = Al, Ga$ e In . As afinidades eletrônicas adiabáticas obtidas (AEA) são negativas devido a instabilidade de X_4^{2-} .

Método	X	X_4^-	X_4^{2-}	AEA
HF	<i>Al</i>	-	-205,79	-
	<i>Ga</i>	-	-217,74	-
	<i>In</i>	-	-198,17	-
MCQD	<i>Al</i>	-220,46(2)	-219,39(3)	-1,07(4)
	<i>Ga</i>	-230,29(3)	-228,66(2)	-1,63(4)
	<i>In</i>	-209,87(4)	-208,21(4)	-1,66(5)

O cluster metálico X_4^{2-} torna-se estável quando reage com um metal alcalino, Na^+ no nosso caso. Utilizamos a mesma metodologia computacional apresentada no primeiro parágrafo dessa seção para determinarmos a estrutura relaxada de equilíbrio NaX_4^- , e verificamos que o comprimento de ligação dos átomos da base apresenta um leve aumento, mantendo ainda a forma quadrada, enquanto o dopante Na^+ permanece no centro geométrico do quadrado, mas não no mesmo plano (estrutura piramidal).

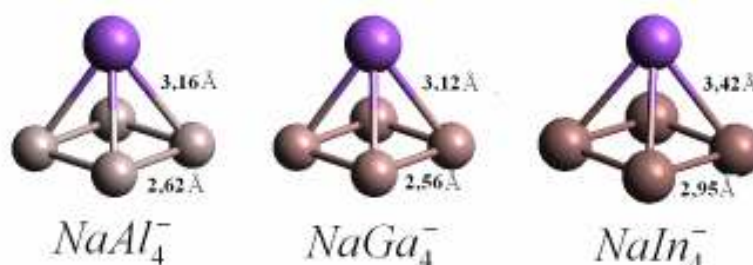


Figura 5.17. Estruturas otimizadas dos clusters NaX_4^- , com $X = Al, Ga$ e In .

A partir das estruturas relaxadas da figura 5.17 obtemos as energias de $NaX_4^{0,-}$ e $NaX_4^{2,-,-}$, as quais possuem a mesma geometria de NaX_4^- , com a diferença de que no primeiro caso temos um cluster neutro, enquanto que no segundo temos um *di-ânion* (dois elétrons em excesso). Para $NaIn_4^-$ utilizamos no cálculo de HF o conjunto de funções base aug-cc-pvYz-pp ($Y = 2, 3, 4$ e 5).

Tabela 5.14: Energia total em eV obtidas a partir de HF e MCQD para os clusters neutro na estrutura do ânion $NaX_4^{0,-}$, ânion NaX_4^- e di-ânion na estrutura do ânion. Os resultados de MCQD para a afinidade eletrônica vertical (AEV) em eV concordam com os obtidos experimentalmente em [26] [138]. Em parênteses estão as incertezas das energias e da afinidade eletrônica.

Método	X	$NaX_4^{0,-}$	NaX_4^-	$NaX_4^{2,-,-}$	AEV	
HF	<i>Al</i>	-212,48	-213,54	-211,43	1,06	
	<i>Ga</i>	-224,56	-225,54	-223,14	0,99	
	<i>In</i>	-200,36	-201,41	-198,40	1,05	
DFT	<i>Al</i>	-224,34	-226,20	-224,59	1,86	
	<i>Ga</i>	-236,96	-238,74	-236,61	1,79	
	<i>In</i>	-212,10	-214,05	-211,90	1,95	
						AEV Experimental
MCQ	<i>Al</i>	-225,58(1)	-227,65(1)	-225,48(2)	2,06(1)	2,04(5)
	<i>Ga</i>	-235,14(2)	-237,07(1)	-234,74(3)	1,93(2)	1,90(6)
	<i>In</i>	-214,43(2)	-216,43(3)	-214,26(2)	2,00(3)	1,93(6)

As energias obtidas acima apresentam um valor mínimo para o ânion NaX_4^- . Os nossos resultados de MCQD para a afinidade eletrônica vertical concordam bem com os obtidos experimentalmente [26] [138] e são mais precisos do que os obtidos por outros métodos [139]. Observamos ainda que a contribuição da correlação eletrônica (diferença entre os resultado de HF e MCQD) é da ordem de 50% na afinidade eletrônica vertical. Por esse motivo métodos precisos para a obtenção da correlação eletrônica tornam-se imprescindíveis no estudo de clusters aromáticos. Nossos resultados de DFT/BPW91, por exemplo, falham na descrição da afinidade eletrônica.

A energia com que a base X_4^{2-} se liga ao cátion Na^+ é obtida a partir da diferença entre a energia do cluster NaX_4^- (tabela 5.14) e de sua base X_4^{2-} (tabela 5.13) apenas, uma vez que no modelo de pseudopotencial o cátion Na^+ tem energia nula. Assim

$$E_L(NaX_4^-) = E(NaX_4^-) - E(X_4^{2-}). \quad (5.12)$$

Tabela 5.15. Energia total de ligação E_L em eV obtida a partir de HF, DFT e MCQD. A contribuição da energia de correlação eletrônica ΔE_L^{corr} na energia total de ligação é dada pela diferença entre o resultado de HF e MCQD. Em parênteses estão as incertezas das energias.

Método	NaX_4^-	E_L
HF	$NaAl_4^-$	-7,75
	$NaGa_4^-$	-7,80
	$NaIn_4^-$	-3,24
DFT	$NaAl_4^-$	-8,38
	$NaGa_4^-$	-8,66
	$NaIn_4^-$	-8,10
MCQD	$NaAl_4^-$	-8,26(3)
	$NaGa_4^-$	-8,41(3)
	$NaIn_4^-$	-8,22(5)
ΔE_L^{corr}	$NaAl_4^-$	-0,51(3)
	$NaGa_4^-$	-0,61(3)
	$NaIn_4^-$	-4,98(5)

Nosso resultado de MCQD para a energia de ligação do cátion Na^+ à Al_4^{2-} está em acordo com o obtido em [140]. A interação apresentada pelo dopante é do tipo cátion- π ,

bastante estudada em alguns compostos orgânicos [141]. Conforme os resultados acima, o cátion em questão está mais ligado à Ga_4^{2-} , porém a correlação eletrônica ΔE_L^{corr} tem maior impacto na energia de ligação de Na^+ à In_4^{2-} (da ordem de 60%). A expressão (5.12) não implica que a ligação existente no cluster seja iônica, pois o átomo de sódio atrai parte da carga negativa excedente na base. A partir da distribuição de cargas de Mülliken (DFT) o átomo de sódio Na apresenta os valores $-0.031|e|$, $0.18|e|$ e $0.50|e|$ respectivamente quando ligado a base de alumínio, gálio e índio. Isso ocorre porque a eletronegatividade é crescente na sequência $Al \rightarrow Ga \rightarrow In$. O dopante Na^+ interfere na distribuição da densidade eletrônica da base metálica, mantendo-a coesa. Uma medida da estabilidade desses clusters NaX_4^- pode ser medida pelos parâmetros termodinâmicos μ , η e ω . Conforme a tabela 5.16 a magnitude da dureza é muito similar para os três clusters, e a eletrofilicidade é próxima de zero. Isso mostra que a energia para aceitar ou perder um elétron é praticamente a mesma para os três clusters, indicando que $NaGa_4^-$ e $NaIn_4^-$ são tão estáveis quanto $NaAl_4^-$. O efeito da correlação eletrônica nessas grandezas, obtido a partir da diferença entre o resultado de HF e MCQ, diminui na medida em que o número atômico do elemento químico que compõe a base aumenta. Na figura 5.18 observamos os orbitais moleculares de $NaAl_4^-$ e notamos que o dopante perturba levemente os orbitais da base metálica, uma vez que eles são muito semelhantes aos observados em Al_4^{2-} .

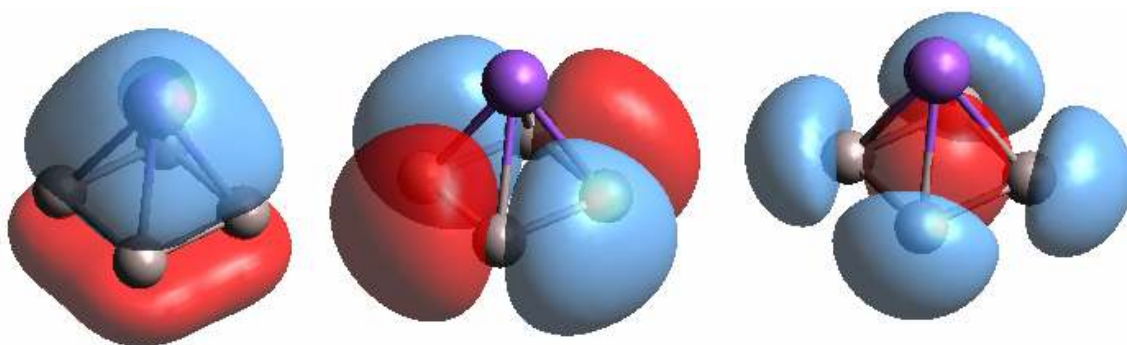


Figura 5.18. Orbitais moleculares do cluster $NaAl_4^-$ em ordem decrescente de energia.

Tabela 5.16: Parâmetros termodinâmicos μ , η e ω (em eV) para os clusters NaX_4^- ($X = Al, Ga$ e In) obtidos usando HF, DFT e MCQD. Em parênteses estão as incertezas dos parâmetros variacionais.

	HF			DFT			MCQD		
	μ	η	ω	μ	η	ω	μ	η	ω
$NaAl_4^-$	0,53	1,59	0,088	-0,13	1,74	0,005	-0,20(3)	1,79(3)	0,011(3)
$NaGa_4^-$	0,71	1,70	0,148	0,17	1,96	0,008	0,20(2)	2,13(2)	0,009(2)
$NaIn_4^-$	0,98	2,03	0,237	0,10	2,05	0,003	0,08(3)	2,08(3)	0,002(1)

Dos 14 elétrons que estão presentes na base X_4^{2-} , 8 pertencem aos orbitais s mais internos; os 6 elétrons restantes são os responsáveis por 3 ligação químicas que estão em ressonância. Cada uma dessas ligações contribui com uma energia dada pela variação $\Delta E(Al_2 \rightarrow 2Al)$, onde o estado de Al_2 de menor energia corresponde a um tripleto. O cálculo isolado dessa energia de ligação não leva em conta a ressonância existente. Assim, a energia de ressonância pode ser vista como a diferença de energia do cluster real X_4^{2-} com um cluster fictício (obtido a partir da soma da energia do cluster dissociado $2Al + 2Al^-$ com as 3 energias de ligação existentes, conforme diagrama abaixo).

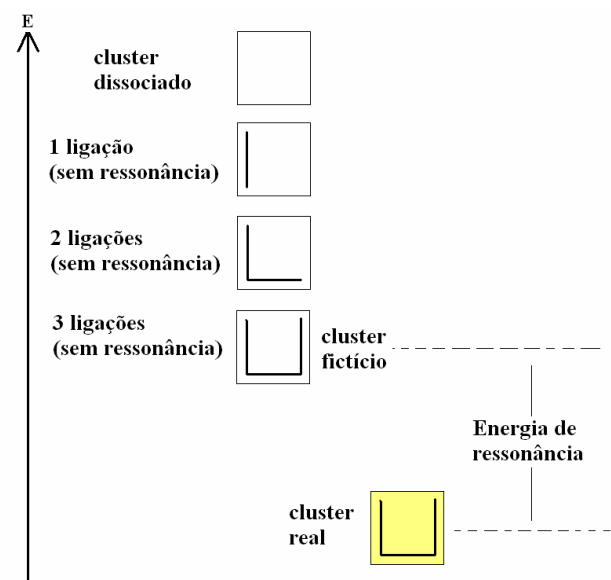


Figura 5.19. Diagrama representativo da energia de ressonância da estrutura quadrada X_4^{2-} .

Resumidamente

$$ER(\text{Al}_4^{2-}) = 2E(\text{Al}) + 2E(\text{Al}^-) - E(\text{Al}_4^{2-}) - 3[2E(\text{Al}) - E(\text{Al}_2)]. \quad (5.13)$$

Nosso resultado de Monte Carlo está próximo do esperado de $2,37 \text{ eV}$ obtido via CCSD(T) em [133]. Notamos uma diferença significativa entre os resultados de MCQ e DFT para a energia de ressonância. Os resultados de DFT são bastante imprecisos, para o funcional utilizado, uma vez que esse método superestima e subestima respectivamente as energias de ligação e dissociação. Isso pode ser devido ao fato do método não descrever bem o estado de tripleto, diminuindo bastante a energia deste.

Tabela 5.17. Energia total para os clusters de alumínio. A energia de ressonância (ER), também em eV, é dada pela expressão (5.13). Em parênteses estão as incertezas das energias.

	Al	Al^-	Al_2	Al_4^{2-}	ER
HF	-51,18	-51,20	-102,69	-205,79	0,04
DFT	-52,89	-53,39	-107,28	-217,83	0,77
MCQD	-53,16(1)	-53,47(1)	-107,67(1)	-219,54(3)	2,23(5)

A energia de ressonância de Al_4^{2-} é alta se comparada com a obtida para o benzeno, cujo valor é $0,88 \text{ eV}$ [142] [143] [144]. Interessante notar que no caso do composto orgânico a energia de ressonância é apenas 25% da energia de ligação química $C-C$. No metal a energia de ligação $\text{Al}-\text{Al}$ é três vezes menor que a observada em $C-C$, e mesmo assim a energia de ressonância é quase três vezes maior que o valor encontrado para o benzeno. A múltipla aromaticidade é a responsável pelo alto valor de energia de ressonância em Al_4^{2-} [145]. As ligações σ e π contribuem para a energia de ressonância, mas não com a mesma magnitude. Os elétrons σ contribuem com mais intensidade, uma vez que esse orbital molecular é composto por dois orbitais p , enquanto π é composto apenas por um [146] [147]. A princípio, esperaríamos que a base Al_4^{2-} tivesse uma energia

de ressonância superior àquela obtida para Al_3^- , pelo fato de conter um número maior de energias de ligação. Isso não ocorre porque o di-ânion Al_4^{2-} é menos estável que o Al_3^- .

Devido a similaridade de Al_4^{2-} com os demais clusters Ga_4^{2-} e In_4^{2-} , é interessante discutirmos os efeitos da aromaticidade nesses dois últimos. Trabalhos anteriores [28] verificam a aromaticidade dos clusters Ga_4^{2-} e In_4^{2-} a partir da corrente induzida apresentada por essas bases quando sob um campo magnético externo. Em outros trabalhos [138] as características da ressonância no cluster Ga_4^{2-} também foram discutidas, mostrando serem elas muito semelhantes às observadas em Al_4^{2-} . Entretanto nenhum cálculo nesse sentido foi realizado. Assim sendo, determinamos a energia de ressonância de Ga_4^{2-} e In_4^{2-} usando uma expressão semelhante à (5.13), ou seja:

$$ER(Ga_4^{2-}) = 2E(Ga) + 2E(Ga^-) - E(Ga_4^{2-}) - 3[2E(Ga) - E(Ga_2)] \quad (5.14)$$

$$ER(In_4^{2-}) = 2E(In) + 2E(In^-) - E(In_4^{2-}) - 3[2E(In) - E(In_2)]. \quad (5.15)$$

Tabela 5.18. Energias totais para os clusters de gálio e índio. As energias de ressonância (ER), também em eV, são dadas pela expressões (5.14) e (5.15). Em parênteses estão as incertezas das energias.

	Ga	Ga^-	Ga_2	Ga_4^{2-}	ER
HF	-54,12	-54,07	-108,65	-217,22	-0,39
DFT	-56,11	-56,42	-113,67	-230,08	0,67
MCQD	-57,25(1)	-57,40(1)	-115,54(1)	-234,73(2)	2,31(4)
	<i>In</i>	In^-	In_2	In_4^{2-}	ER
HF	-49,21	-49,27	-98,62	-197,30	-0,26
DFT	-50,14	-50,49	-101,56	-205,95	0,85
MCQD	-50,91(1)	-51,09(1)	-102,51(1)	-208,21(2)	2,14(4)

Nossos resultados de MCQD para a energia de ligação em Ga_2 e In_2 , $1,04(2) \text{ eV}$ e $0,69(2) \text{ eV}$, concordam com os obtidos por outros métodos [147]. Isso valida nossos resultados uma vez que a precisão nessa energia de ligação tem grande impacto na energia de ressonância. Observamos ainda que há uma pequena diferença entre os resultados de Monte Carlo e DFT para essas energias de ligação e dissociação. Essa pequena diferença entre os dois métodos torna-se significativa uma vez que na estrutura metálica mais de uma ligação química contribui para a energia de ressonância. Observamos ainda que a energia de ressonância é da ordem de 2 eV para as três bases estudadas nessa seção.

A partir dos nossos resultados, sobretudo daqueles obtidos a partir do método de Monte Carlo Quântico de Difusão, e de outros presentes na literatura, concluimos essa seção afirmando que os clusters da base X_4^{2-} ($X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) tem o mesmo grau de aromaticidade.

Os resultados dessa seção serão apresentados futuramente para publicação.

5.5 Clusters multiaromáticos XAl_3^- $X = (Si, Ge \text{ and } Sn)$.

Nesta última seção estudamos a aromaticidade de clusters do tipo XAl_3^- $X = (Si, Ge \text{ e } Sn)$. Em trabalhos anteriores estudou-se superficialmente a aromaticidade deste grupo, porém nenhuma análise quantitativa foi realizada, de maneira que a priori não se sabe o grau de aromaticidade desses clusters se comparados com outros aromáticos metálicos ou orgânicos.

Os átomos de alumínio e silício possuem propriedades bastante diferentes, pois enquanto o primeiro é um metal, o segundo é um semicondutor na forma sólida. O conhecimento da estrutura eletrônica de clusters compostos por esses elementos é de grande interesse tecnológico. Nas últimas décadas foi intensamente estudada a base de silício contendo um dopante de alumínio [148]. Recentemente, a partir de medidas espectroscópicas [30] observou-se que uma base metálica Al_3^- torna-se mais estável quando sujeita a um dopante de silício.

Usando DFT/BPW91//6-311++G(2d,2p) e o pseudopotencial desenvolvido por Trail e Needs [39] [40] otimizamos inicialmente o cluster $SiAl_3^-$ usando diferentes configurações iniciais. Duas estruturas de equilíbrio foram encontradas: uma plana cíclica e outra piramidal. Diferentemente do que se observou nos clusters multiaromáticos $NaAl_4^-$, $NaGa_4^-$ e $NaIn_4^-$ da seção anterior, a estrutura piramidal não é a de menor energia, mas $0,64 \text{ eV}$ menos estável que a estrutura plana.

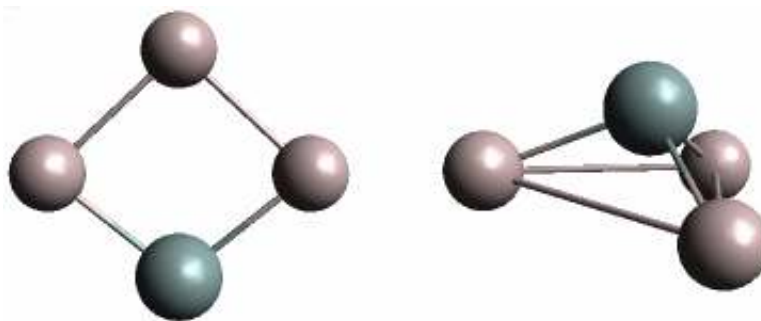


Figura 5.20. Estrutura otimizada nas formas plana e piramidal de $SiAl_3^-$.

A partir da mesma metodologia anterior, otimizamos as estruturas $GeAl_3^-$ e $SnAl_3^-$ usando respectivamente o conjunto de funções bases 6-311G** e 3-21G. Observamos que a estrutura plana também é a mais estável (figura 5.21). Como pode ser observado o comprimento de ligação $Al - Al$ sofre pouca alteração quando altera-se o dopante X . Por outro lado, quanto mais metálico for o dopante maior é a ligação $X - Al$.

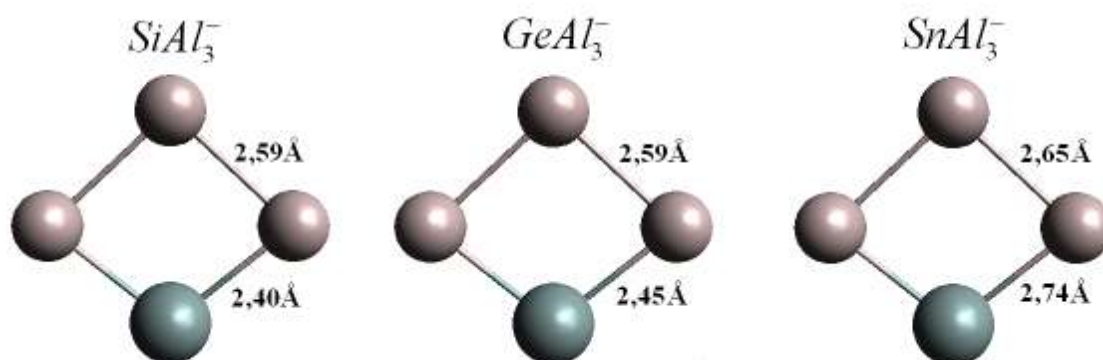


Figura 5.21. Estruturas otimizadas dos clusters XAl_3^- com $X = Si, Ge$ e Sn .

Da mesma maneira que no cluster Al_4^{2-} , dos 14 elétrons de valência em XAl_3^- , 8 são originários dos orbitais atômicos $3s$, e por isso formam 4 orbitais moleculares do tipo σ . Esses orbitais são mais localizados e contribuem pouco para a ligação química. Os 6 elétrons restantes formam os três orbitais moleculares seguintes, sendo dois do tipo σ e outro π . Da mesma maneira que em Al_4^{2-} é a orientação dos orbitais $3p$ de cada átomo isolado que são os responsáveis pela forma desses orbitais moleculares da figura abaixo. Esses orbitais HOMO são bastante semelhantes aos observados em $C_3H_3^+$, o que indica o caráter multiaromático desses clusters XAl_3^- [131]. O orbital LUMO corresponde a um orbital σ antiligante conforme figura abaixo, indicando que um novo elétron em XAl_3^- não estará tão ligado ao cluster.



Figura 5.22. Orbital LUMO σ anti-ligante para o cluster $SiAl_3^-$.

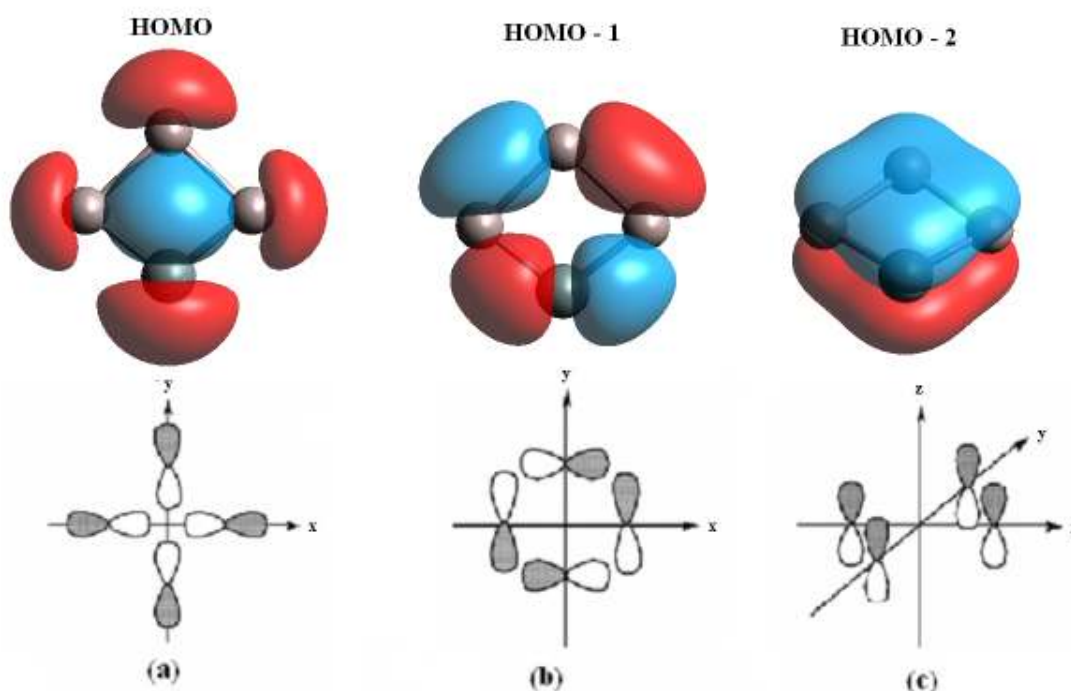


Figura 5.23. Orbitais HOMO para o cluster $SiAl_3^-$. Em (a) e (b) os orbitais atômicos $3p$ de cada átomo estão paralelos ao plano do cluster. Em (c) os orbitais atômicos $3p$ estão perpendiculares.

As energias das estruturas não relaxadas, $XAl_3^{0,-}$ e $XAl_3^{2,-,-}$, ambas com a mesma geometria de XAl_3^- , também foram determinadas. Em todos os casos, relaxados ou não, a simetria de menor energia apresentou também a menor multiplicidade.

Conforme tabela 5.19, o ânion XAl_3^- é a estrutura mais estável, sendo necessário energia para que este receba ou perca um elétron. Conforme vimos na seção 5.3, a energia de ligação entre os átomos de alumínio na base Al_3^- é de $-5,52(2) eV$ (MCQD). É

interessante observamos se a presença do dopante X interfere nesse valor. Para tanto definimos a energia total de ligação E_L no cluster XAl_3^- como sendo

$$E_L = E(X^-) + 3E(Al) - E(XAl_3^-). \quad (5.16)$$

Conforme podemos observar na tabela 5.20, a presença do dopante estabiliza a base Al_3^- , aumentando a energia de ligação total em $4eV$ aproximadamente. Na expressão (5.16) optamos por considerar o dopante no estado ânion uma vez que os elementos da coluna 4A são mais eletronegativos que o alumínio. Entretanto, a energia total de ligação também seria alta se tivéssemos optado pela forma $E_L = E(X) + E(Al^-) + 2E(Al) - E(XAl_3^-)$. O aumento seria da ordem de $5 eV$. A energia de ligação E_X do dopante X à base também pode ser avaliada como se segue.

$$E_X = E(X) + E(Al_3^-) - E(XAl_3^-). \quad (5.17)$$

De acordo com a tabela 5.20, Si é o dopante mais ligado à base de alumínio. Mas apesar desse cluster apresentar aromaticidade σ e π , a energia de ligação obtida é inferior àquela observada pelo Na^+ à base Mg_3^{2-} (aromaticidade π , “apenas”), que era de $8,27(1) eV$. Por outro lado, o impacto da correlação na energia de ligação $Si - Al_3^-$ é de 43%, sendo o dobro do que ocorre num cluster de aromaticidade π .

Tabela 5.19. Energia total em eV a partir de HF e MCQD para os clusters neutro na estrutura do ânion $XAl_3^{0,-}$, ânion XAl_3^- e di-ânion na estrutura do ânion $XAl_3^{2-,-}$ (com $X = Si, Ge$ e Sn). Em parênteses estão as incertezas das energias.

Method	X	$XAl_3^{0,-}$	XAl_3^-	$XAl_3^{2-,-}$
HF	<i>Si</i>	-256,80	-258,35	-255,63
	<i>Ge</i>	-256,18	-257,83	-255,18
	<i>Sn</i>	-245,90	-247,40	-245,72
DFT	<i>Si</i>	-268.46	-271.03	-267.88
	<i>Ge</i>	-268.20	-270.73	-267.80
	<i>Sn</i>	-257.27	-259.68	-252.32
MCQD	<i>Si</i>	-269,26(1)	-272,01(1)	-269,22(1)
	<i>Ge</i>	-268,58(1)	-271,30(1)	-268,64(1)
	<i>Sn</i>	-257,38(2)	-259,98(1)	-257,55(2)

Os resultados da tabela 5.20 nos levam a entender que a presença do dopante está aumentando a estabilidade da base Al_3^- . O resultados que se seguem irão confirmar tal conclusão. Medidas experimentais para a afinidade eletrônica vertical estão apresentadas na tabela 5.21. Como pode ser observado, tais medidas não possuem precisão suficiente para afirmar se as afinidades eletrônicas crescem ou decrescem na medida em que o dopante X torna-se mais metálico. Por isso um cálculo teórico bastante preciso acerca da afinidade eletrônica é de grande interesse. Os resultados de HF são insuficientes pela falta de correlação eletrônica. Os resultados de DFT apenas conseguem prever a afinidade eletrônica de $SnAl_3^-$. Além de estarem em acordo com os experimentais, a barra de erro dos resultados de Monte Carlo Quântico é pequena, sendo suficiente para afirmarmos que o elétron em excesso em XAl_3^- está cada vez menos ligado quanto mais metálico for dopante X .

Tabela 5.20. Energia total de ligação E_L e a energia de ligação do dopante X ao cluster Al_3^- em eV obtidos a partir de HF e MCQD. A contribuição da energia de correlação eletrônica ΔE^{corr} , também em eV, é dada pela diferença entre o resultado de HF e MCQD. Em parênteses estão as incertezas das energias.

Método	XAl_3^-	E_X	E_L
HF	$SiAl_3^-$	-2,53	-3,96
	$GeAl_3^-$	-2,34	-3,77
	$SnAl_3^-$	-2,33	-3,60
DFT	$SiAl_3^-$	-4,49	-8,49
	$GeAl_3^-$	-4,13	-8,33
	$SnAl_3^-$	0,44	-3,57
MCQD	$SiAl_3^-$	-4,40(2)	-8,90(3)
	$GeAl_3^-$	-4,03(2)	-8,51(2)
	$SnAl_3^-$	-3,63(2)	-7,96(2)
ΔE^{corr}	$SiAl_3^-$	-1,87(2)	-4,94(3)
	$GeAl_3^-$	-1,69(2)	-4,75(2)
	$SnAl_3^-$	-1,30(2)	-4,36(2)

Tabela 5.21. Afinidade eletrônica vertical em eV obtida a partir de HF, DFT e MCQD. Os resultados de MCQD concordam com os obtidos experimentalmente em [30]. A contribuição da energia de correlação eletrônica ΔE_{AEV}^{corr} na afinidade é dada pela diferença entre o resultado de HF e MCQD. Em parênteses estão as incertezas das afinidades eletrônicas.

	AEV				ΔE_{AEV}^{corr}
	HF	DFT	MCQD	Experimental	
$SiAl_3^-$	1,55	2,57	2,75(1)	2,73(8)	1,19(1)
$GeAl_3^-$	1,64	2,53	2,72(1)	2,70(9)	1,08(1)
$SnAl_3^-$	1,51	2,63	2,61(2)	2,66(4)	1,10(2)

Grande parte dessa energia de ligação do elétron nos ânions é devida a contribuição autoconsistente da aproximação de HF. A correlação eletrônica tem maior impacto em $SiAl_3^-$ (43%). Como era de se esperar, a presença do dopante X aumentou a afinidade eletrônica do cluster Al_3^- (que era de $2,14 \pm 0,01$ eV). Para analisarmos a estabilidade dos clusters precisamos também saber como estes se comportam quando recebem um novo elétron, ou seja, quando $XAl_3^- \rightarrow XAl_3^{2-}$. De acordo com as energias da tabela 5.22, a correlação eletrônica diminui na transição $XAl_3^- \rightarrow XAl_3^{2-}$ para os casos $X = Si$ e Ge . Isso nos dá uma ideia de que o novo elétron interage muito pouco com os demais, estando pouco ligado.

Tabela 5.22. Energia de correlação em eV obtida a partir da diferença entre os resultados de HF e MCQD apresentados na tabela 5.19. Em parênteses estão as incertezas das energias.

X	$XAl_3^{0,-}$	XAl_3^-	$XAl_3^{2,-}$
Si	-12,46(1)	-13,65(1)	-13,59(1)
Ge	-12,40(1)	-13,48(1)	-13,46(1)
Sn	-11,48(1)	-12,58(1)	-11,82(1)

Os parâmetros termodinâmicos μ , η e ω da tabela 5.23 também nos dão uma importante informação acerca das variações de energia desses clusters diante da perda ou aceitação de elétrons. A partir desses resultados concluímos que os clusters $SiAl_3^{2-}$, $GeAl_3^{2-}$ e $SnAl_3^{2-}$ apresentam estabilidades muito próximas. Nossos cálculos de MCQD apontam $\eta = 2,34(1) eV$ para Al_3^{2-} . Essa base de alumínio torna-se bem mais estável na presença do dopante de Si , apresentando uma dureza igual a $\eta = 2,77(1) eV$, conforme tabela 5.23.

Tabela 5.23. Parâmetros termodinâmicos μ , η e ω (em eV) para os clusters XAl_3^- ($X = Si, Ge e Sn$) obtidos usando HF, DFT e MCQD. Em parênteses estão as incertezas dos parâmetros variacionais.

	HF			DFT			MCQD		
	μ	η	ω	μ	η	ω	μ	η	ω
$SiAl_3^-$	0,58	0,58	0,58	0,29	2,86	0,02	0,02(1)	2,77(1)	0,0001(1)
$GeAl_3^-$	0,50	0,50	0,50	0,20	2,73	0,01	-0,03(1)	2,69(1)	0,0002(1)
$SnAl_3^-$	0,09	0,09	0,09	0,11	2,73	0,002	-0,08(2)	2,52(1)	0,0014(5)

Um outro resultado importante na discussão dessa seção é o cálculo da energia de ressonância presente nas ligações químicas dos clusters estudados aqui. Mais precisamente determinamos essa grandeza utilizando a expressão abaixo

$$ER(XAl_3^-) = E(X) + 2E(Al) + E(Al^-) - E(XAl_3^-) - [E(X^-) + E(Al) - E(XAl^-)] - 2[2E(Al) - E(Al_2)] \quad (5.18)$$

Acreditamos que a fórmula acima possa ser usada a partir de algumas justificativas. As estruturas XAl_3^- são isoeletrônicas de Al_4^{2-} [30], a qual motivou a expressão (5.13) da seção anterior. Além disso, as estruturas clássicas $SiAl^-$ e $GeAl^-$ existem [149] [150] e são estáveis. E finalmente justificamos o uso da expressão acima pelo fato de que não usaremos a

energia de ressonância obtida aqui para compará-la com clusters aromáticos orgânicos como benzeno e outros, mas apenas para compararmos os resultados dos dois clusters entre si e decidirmos sobre a estabilidade deles.

Tabela 5.24. Energia total para os clusters de silício, germânio e estanho. As energias de ressonância (ER), também em eV, é dada pela expressão (5.18). Em parênteses estão as incertezas das energias.

	Si	Si^-	$SiAl_3^-$	$SiAl^-$	ER
HF	-99,99	-100,85	-258,35	-153,07	3,07
DFT	-102,42	-103,85	-271,03	-159,18	3,98
MCQD	-102,30(1)	-103,64(1)	-272,01(1)	-159,45(1)	4,55(5)
	Ge	Ge^-	$GeAl_3^-$	$GeAl^-$	ER
HF	-99,65	-100,51	-257,83	-152,62	2,99
DFT	-102,48	-103,72	-270,73	-159,00	3,67
MCQD	-101,97(1)	-103,32(1)	-271,30(1)	-158,66(1)	4,66(5)
	Sn	Sn^-	$SnAl_3^-$	$SnAl^-$	ER
HF	-89,24	-90,25	-247,40	-142,12	3,23
DFT	-91,48	-92,91	-259,68	-147,98	3,82
MCQD	-91,04(1)	-92,56(1)	-259,98(1)	-147,76(1)	4,40(5)

Assim como em todos os casos anteriores, os resultados da tabela 5.24 para os clusters $SiAl_3^-$, $GeAl_3^-$ e $SnAl_3^-$ são muito próximos, o que mostra grande semelhança entre os três sistemas. Diferentemente do que ocorreu nos clusters da seção 5.4, os resultados de DFT conseguem recuperar parte da correlação. Isso se deve ao fato de a ressonância em XAl_3^{2-} ser devida a apenas duas ligações químicas $Al-Al$, de maneira que o erro da aproximação de DFT nessa medida tem menor impacto na energia de ressonância comparado ao caso da seção 5.4, onde se tem 3 ligações. A energia de ressonância apresentada acima é superior ao obtido em Al_4^{2-} . Muito interessante também é o fato de que apesar da energia de ligação presente nesses clusters $SiAl_3^-$ e $GeAl_3^-$ ser metade

daquelas que ocorrem quando Na^+ reage com Al_4^{2-} , sua energia de ressonância é quase o dobro. Isso nos mostra que o cluster XAl_3^- possui um grau de aromaticidade superior a todos os clusters metálicos aromáticos estudados nessa Tese. Os resultados dessa seção estão sendo submetidos para publicação.

Capítulo 6. Conclusões e perspectivas.

Com as técnicas de Hartree-Fock, DFT e Monte Carlo Quântico de Difusão, fomos capazes de estudar a estrutura eletrônica de clusters metálicos hidrogenados e aromáticos. Os hidretos de alumínio Al_nH_m apresentam vários isômeros de equilíbrio. Com o método da DFT fomos capazes de obter as estruturas que apresentavam as menores energias, o que permitiu determinar a afinidade eletrônica destes com razoável acordo com os dados experimentais. Observando os níveis de energia dos clusters, concluímos que a estrutura mais estável é aquela na qual os orbitais moleculares estão todos preenchidos. Observa-se também nos hidretos de alumínio um alto potencial de ionização, o que permite classificá-los como mágicos, uma vez que a afinidade eletrônica é, por outro lado, bastante pequena sobretudo para os clusters AlH_3 e Al_2H_6 .

A partir dos resultados de HF e MCQD extraiu-se a energia de correlação presente nos clusters Al_nH_m . O módulo dessa energia de correlação eletrônica cresce percentualmente com o tamanho do clusters, sendo 3% da energia total de um cluster menor ($n < m$), chegando a 6% em um cluster maior ($n > m$). Para clusters menores essa fração varia conforme o estado do cluster seja carregado ou neutro, enquanto que para cluster maiores essa fração é quase uniforme. Observamos que o módulo dessa energia de correlação eletrônica aumenta significativamente quando um elétron preenche uma camada inicialmente semi-aberta. Tal aumento é em geral superior a 1 eV. Verificamos que a correlação eletrônica tem um crescimento mais discreto caso um elétron seja alocado em um orbital inicialmente vazio. Nesse caso o aumento é inferior a 0,5 eV. Um caso interessante, e que precisa ser melhor observado, ocorre com o cluster Al_2H_6 , que não apresenta grandes variações de energia quando as camadas são preenchidas.

Enquanto que a energia de correlação cresce na medida que os clusters recebem elétrons, observamos para a maior parte dos casos um pico na energia de correlação por elétron quando o sistema se encontra no estado que corresponde ao de uma camada fechada. Por outro lado, essa energia de correlação por elétron tende a diminuir na medida que átomos de hidrogênio são adicionados no cluster. Esse mesmo efeito é também observado na energia total de ligação presente no cluster. Mostramos que a correlação

eletrônica é máxima no cluster $Al_{13}H$, uma vez que a maior parte das ligações são do tipo $Al-Al$. Porém o impacto dessa correlação na energia total de ligação cai quase que pela metade quando se observa Al_8H_4 .

Os resultados de MCQD para a afinidade eletrônica estão em acordo com os obtidos experimentalmente. Para os clusters menores, a diferença nos resultados das afinidades eletrônicas adiabática e vertical refletem as diferenças na estrutura geométrica entre os estados neutro e anion. Da mesma maneira, os potenciais de ionização adiabático e vertical são semelhantes quando não se observa grandes variações na simetria entre os estados cátion e neutro. Essas variações na geometria do cluster podem ser observadas na intensidade da energia de relaxação dos orbitais, cujo destaque ocorre com os clusters AlH_3 e Al_2H_6 , que apresentam as maiores variações.

Apesar do acordo dos resultados de MCQD com os resultados disponíveis experimentalmente, observou-se o impacto que a função de onda tentativa, obtida via DFT, poderia ocasionar nas propriedades eletrônica do cluster AlH_2 . O impacto da função de onda inicial na energia absoluta de MCQD é muito pequeno, independente do funcional que descreve o termo de troca correlação da DFT e da base utilizada para expandir a função de onda. Por outro lado, observamos uma dependência do tipo de função de onda tentativa na afinidade eletrônica adiabática. Nos estados relaxados (neutro e ânion) os termos de polarização tendem a aumentar o valor da afinidade eletrônica, enquanto os termos de difusão tendem a diminuí-la. Assim sendo, a base mais adequada para descrever o cluster é aquela que contenha uma quantidade equilibrada de termos de polarização e de difusão. Bases muito grandes, como 6-311++G[2d,2p], apresentam essa característica. As energias absolutas de MCQD também guardam uma relação com o timestep τ , crescendo linearmente caso essa variável seja pequena. As energias para $\tau = 0,001$ u.a. e aquelas obtidas a partir do limite $\tau \rightarrow 0$, divergem por uma fração pequena de energia. Devido a concordância dos resultados de MCQD com os obtidos experimentalmente, acreditamos que as flutuações na região de $\tau \approx 0$ são desprezíveis, de maneira que os resultados obtidos sem uso da extrapolação ($\tau \rightarrow 0$) são confiáveis.

Os hidretos de alumínio são clusters cujo potencial para aplicações tecnológicas é reconhecido pela literatura devido a grande estabilidade apresentada por eles, sejam por terem alto potencial de ioinzação, baixa afinidade eletrônica, alta energia de ligação e grande impacto da correlação eletrônica.

Os clusters aromáticos metálicos também se destacam pela sua estabilidade, sobretudo se comparada com os aromáticos orgânicos conhecidos desde o século retrasado. Nos casos estudados, os clusters de lítio (Li_3^+) apresentam o menor grau de aromaticidade, devido a simplicidade da ligação σ e a baixa energia de ressonância. Já os clusters de magnésio Mg_3^{2-} tem sua estabilidade reforçada pela alta energia de ligação do dopante Na^+ , sendo a ligação π fundamental para isso.

Nos clusters multiaromáticos Al_4^{-2} , Ga_4^{-2} e In_4^{-2} observa-se também um alta energia de ligação do dopante Na^+ , mas a energia de ressonância, da ordem de $2 eV$, não é a maior encontrada nesse trabalho. Interessante observar que a energia de correlação eletrônica tem maior impacto na energia de ressonância do que na energia de ligação.

O cluster metálico aromático Al_3^- é um dos sistemas mais estáveis estudados nesta Tese e suas propriedades eletrônicas otimizam-se na presença dos dopantes $X = Si, Ge, Sn$, uma vez que se observa um aumento significativo nas energia de ligação, na dureza do material, na afinidade eletrônica e na energia de ressonância. Nesses resultados o impacto da energia de correlação eletrônica é considerável, sendo de extrema importância o método de MCQD para obtê-las.

Os hidretos de alumínio e os clusters aromáticos estudados nesse trabalho correspondem a uma fração bastante pequena dos sistemas eletrônicos cuja aplicação de métodos *ab initio*, tais como o MCQD, podem se realizados. A curto prazo, pretendemos estudar com mais rigor outros clusters metálicos aromáticos, pois nesses sistemas o efeito da energia de correlação eletrônica é bastante relevante. Futuramente pretendemos analisar outros hidretos metálicos, tais como os *boranes* B_nH_m .

Apêndice A

Para um sistema de camadas fechadas temos $N/2$ elétrons com o mesmo spin. Assim, um par de elétrons com spin up e down que contenham o mesmo orbital espacial será representado por χ_a e $\bar{\chi}_a$ respectivamente. Com isso, o duplo somatório em (3.25) poderá ser reescrito conforme abaixo

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N \left(\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \right) \\
&= \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \\
&= \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle aa | bb \rangle - \langle ab | ba \rangle \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \langle aa | bb \rangle - \langle ab | ba \rangle + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \langle aa | \bar{b} \bar{b} \rangle - \langle a \bar{b} | \bar{b} a \rangle + \right. \\
&\quad \left. + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \langle \bar{a} \bar{a} | bb \rangle - \langle \bar{a} b | b \bar{a} \rangle + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \langle \bar{a} \bar{a} | \bar{b} \bar{b} \rangle - \langle \bar{a} b | b \bar{a} \rangle \right\} \\
&= \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} 2 \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \tag{A1}
\end{aligned}$$

Consequentemente a expressão para a energia (3.25) pode ser reescrita como

$$E[\chi] = 2 \sum_a^{N/2} \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} 2 \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \tag{A2}$$

Apêndice B

Tabela B1. Energia total em eV para os clusters Al_n e Al_nH_m obtidas a partir da DFT//6-311G++(2d,2p) usando diferentes funcionais.

Funcional	Al	$AlH^{+,0}$	AlH^+	$AlH^{0,-}$	AlH^0	AlH^-
BPW91	-52,89	-61,489	-61,500	-69,576	-69,582	-69,878
B3LYP	-	-61,411	-61,421	-69,558	-69,564	-69,784
PBEPBE	-	-61,171	-61,182	-69,230	-69,236	-69,552
	-	$AlH_2^{+,0}$	AlH_2^+	$AlH_2^{0,-}$	AlH_2^0	AlH_2^-
BPW91	-	-77,602	-78,389	-85,233	-85,557	-86,490
B3LYP	-	-77,619	-78,452	-85,263	-85,576	-86,550
PBEPBE	-	-77,161	-77,942	-84,781	-85,097	-86,056
	-	$AlH_3^{+,0}$	AlH_3^+	$AlH_3^{0,-}$	AlH_3^0	AlH_3^-
BPW91	-	-91,619	-92,566	-102,279	-102,804	-103,255
B3LYP	-	-91,817	-92,581	-102,460	-103,016	-103,371
PBEPBE	-	-90,958	-92,029	-101,708	-102,220	-102,704
	Al_2	$Al_2H_6^{+,0}$	$Al_2H_6^+$	$Al_2H_6^{0,-}$	$Al_2H_6^0$	$Al_2H_6^-$
BPW91	-107,30	-197,055	-197,135	-205,203	-207,167	-207,622
B3LYP	-	-196,897	-196,985	-205,475	-207,476	-207,889
PBEPBE	-	-196,025	-196,100	-204,127	-206,106	-206,522
	Al_4	$Al_4H_6^{+,0}$	$Al_4H_6^+$	$Al_4H_6^{0,-}$	$Al_4H_6^0$	$Al_4H_6^-$
BPW91	-217,00	-309,282	-309,714	-317,163	-317,290	-318,584
B3LYP	-	-308,603	-309,124	-316,524	-316,661	-317,878
PBEPBE	-	-307,962	-308,419	-315,894	-316,016	-317,349
(2f)	Al_6	$Al_6H_2^{+,0}$	$Al_6H_2^+$	$Al_6H_2^{0,-}$	$Al_6H_2^0$	$Al_6H_2^-$
BPW91	-328,76	-354,139	-355,217	-343,218	-361,981	-363,753
PBEPBE	-	-354,185	-354,294	-360,815	-361,077	-362,860
B3LYP	-	-352,328	-352,592	-358,986	-359,254	-361,057

(2fo)	-	$Al_6H_2^{+,0}$	$Al_6H_2^+$	$Al_6H_2^{0,-}$	$Al_6H_2^0$	$Al_6H_2^-$
BPW91	-	-355,076	-355,163	-361,809	-361,928	-363,554
PBEPBE	-	-354,161	-354,256	-360,908	-361,026	-362,662
B3LYP	-	-352,440	-352,541	-359,067	-359,191	-360,829
(2o)	-	$Al_6H_2^{+,0}$	$Al_6H_2^+$	$Al_6H_2^{0,-}$	$Al_6H_2^0$	$Al_6H_2^-$
BPW91	-	-354,595	-354,683	-361,235	-361,450	-364,059
PBEPBE	-	-353,572	-353,663	-360,245	-360,454	-363,106
B3LYP	-	-352,233	-352,554	-358,839	-359,076	-361,549
(1o)	Al_7	$Al_7H^{+,0}$	Al_7H^+	$Al_7H^{0,-}$	Al_7H^0	Al_7H^-
BPW91	-384,98	-394,792	-394,961	-401,512	-401,774	-403,614
PBEPBE	-	-393,817	-393,995	-400,568	-400,826	-402,686
B3LYP	-	-391,737	-391,876	-398,335	-398,605	-400,414
(1b)	-	$Al_7H^{+,0}$	Al_7H^+	$Al_7H^{0,-}$	Al_7H^0	Al_7H^-
BPW91	-	-393,817	-394,606	-400,744	-400,882	-402,823
PBEPBE	-	-393,293	-393,661	-399,820	-399,956	-401,921
B3LYP	-	-391,133	-391,486	-397,518	-397,658	-399,485
3o	-	$Al_7H_3^{+,0}$	$Al_7H_3^+$	$Al_7H_3^{0,-}$	$Al_7H_3^0$	$Al_7H_3^-$
BPW91	-	-427,17	-427,30	-433,97	-434,23	-436,23
PBEPBE	-	-425,960	-426,090	-432,799	-433,040	-435,058
B3LYP	-	-424,388	-424,565	-431,186	-431,435	-433,407
2o1b	-	$Al_7H_3^{+,0}$	$Al_7H_3^+$	$Al_7H_3^{0,-}$	$Al_7H_3^0$	$Al_7H_3^-$
BPW91	-	-427,287	-427,472	-434,033	-434,292	-436,139
PBEPBE	-	-426,091	-426,273	-432,859	-433,116	-434,984
B3LYP	-	-424,521	-424,730	-431,200	-431,471	-433,284
4o	Al_8	$Al_8H_4^{+,0}$	$Al_8H_4^+$	$Al_8H_4^{0,-}$	$Al_8H_4^0$	$Al_8H_4^-$
BPW91	-439,94	-499,917	-499,975	-506,316	-506,602	-508,599
PBEPBE	-	-498,489	-498,546	-504,921	-505,201	-507,227
B3LYP	-	-496,822	-496,892	-503,108	-503,429	-505,329

4ob	-	$Al_8H_4^{+,0}$	$Al_8H_4^+$	$Al_8H_4^{0,-}$	$Al_8H_4^0$	$Al_8H_4^-$
BPW91	-	-499,215	-499,312	-506,225	-505,980	-508,600
PBEPBE	-	-497,765	-498,546	-504,828	-504,560	-506,947
B3LYP	-	-496,073	-496,893	-503,029	-502,794	-505,124
	Al_{13}	$Al_{13}H^{+,0}$	$Al_{13}H^+$	$Al_{13}H^{0,-}$	$Al_{13}H^0$	$Al_{13}H^-$
BPW91	-719,50	-729,366	-729,528	-735,839	-736,090	-738,077
PBEPBE	-	-727,955	-728,101	-734,470	-734,710	-736,703
B3LYP	-	-722,177	-722,408	-728,476	-728,781	-730,817
	Al_{14}	$Al_{14}H_2^{+,0}$	$Al_{14}H_2^+$	$Al_{14}H_2^{0,-}$	$Al_{14}H_2^0$	$Al_{14}H_2^-$
BPW91	-775,25	-800,810	-800,982	-807,287	-807,440	-809,758
PBEPBE	-	-800,079	-800,276	-806,567	-806,710	-809,026
B3LYP	-	-794,267	-794,460	-800,667	-800,837	-803,084

Tabela B2. Distâncias interatômicas $Al-H$ e $Al-Al$ nos clusters Al_nH_m em Å obtidas usando DFT//6-311G++(2d,2p).

Funcional	Distância $Al-H$			Distância $Al-Al$		
	AlH^+	AlH^0	AlH^-			
PBEPBE	1,632	1,683	1,721			
BPW91	1,627	1,678	1,715			
B3LYP	1,609	1,659	1,694			
	AlH_2^+	AlH_2^0	AlH_2^-			
PBEPBE	1,566	1,615	1,712			
BPW91	1,561	1,611	1,710			
B3LYP	1,546	1,597	1,690			
	AlH_3^+	AlH_3^0	AlH_3^-			
PBEPBE	1,559	1,596	1,645			
BPW91	1,555	1,593	1,642			
B3LYP	1,541	1,578	1,627			
	$Al_2H_6^+$	$Al_2H_6^0$	$Al_2H_6^-$	$Al_2H_6^+$	$Al_2H_6^0$	$Al_2H_6^-$
PBEPBE	1,627	1,588	1,626	2,591	2,625	3,253
BPW91	1,621	1,584	1,623	2,594	2,626	3,260
B3LYP	1,611	1,570	1,609	2,580	2,617	3,312
	$Al_4H_6^+$	$Al_4H_6^0$	$Al_4H_6^-$	$Al_4H_6^+$	$Al_4H_6^0$	$Al_4H_6^-$
PBEPBE	1,631	1,644	1,674	2,746	2,643	2,646
BPW91	1,627	1,641	1,671	2,748	2,641	2,645
B3LYP	1,609	1,624	1,655	2,771	2,639	2,642
	$Al_6H_2^+$	$Al_6H_2^0$	$Al_6H_2^-$	$Al_6H_2^+$	$Al_6H_2^0$	$Al_6H_2^-$
PBEPBE	1,936	1,926	1,916	2,768	2,718	2,762
BPW91	1,933	1,922	1,913	2,770	2,718	2,765
B3LYP	1,914	1,904	1,896	2,788	2,728	2,776
	Al_7H^+	Al_7H^0	Al_7H^-	Al_7H^+	Al_7H^0	Al_7H^-

PBEPBE	1,588	1,604	1,622		2,710	2,712	2,729
BPW91	1,584	1,600	1,620		2,710	2,713	2,729
B3LYP	1,569	1,585	1,603		2,713	2,712	2,732
	$Al_7H_3^+$	$Al_7H_3^0$	$Al_7H_3^-$		$Al_7H_3^+$	$Al_7H_3^0$	$Al_7H_3^-$
PBEPBE	1,619	1,626	1,614		2,739	2,704	2,723
BPW91	1,615	1,623	1,611		2,740	2,704	2,722
B3LYP	1,597	1,606	1,595		2,745	2,706	2,721
	$Al_8H_4^+$	$Al_8H_4^0$	$Al_8H_4^-$		$Al_8H_4^+$	$Al_8H_4^0$	$Al_8H_4^-$
PBEPBE	1,587	1,599	1,616		2,711	2,671	2,681
BPW91	1,583	1,596	1,613		2,711	2,670	2,680
B3LYP	1,567	1,578	1,596		2,706	2,660	2,673
	$Al_{13}H^+$	$Al_{13}H^0$	$Al_{13}H^-$		$Al_{13}H^+$	$Al_{13}H^0$	$Al_{13}H^-$
PBEPBE	1,799	1,800	1,806		2,761	2,777	2,782
BPW91	1,793	1,797	1,801		2,760	2,777	2,776
B3LYP	1,765	1,769	1,773		2,756	2,782	2,775
	$Al_{14}H_2^+$	$Al_{14}H_2^0$	$Al_{14}H_2^-$		$Al_{14}H_2^+$	$Al_{14}H_2^0$	$Al_{14}H_2^-$
PBEPBE	1,591	1,599	1,611		2,787	2,775	2,778
BPW91	1,587	1,597	1,606		2,789	2,775	2,779
B3LYP	1,570	1,579	1,590		2,792	2,774	2,777

Referências Bibliográficas

- [1] U. Kreibig e M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlim (1993).
- [2] G. Mie. *Ann. Phys. (Leipzig)* **25**, 377 (1908).
- [3] J.P. Toennies e A.F. Vilosov. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **49**, 1 (1998).
- [4] H.W. Kroto, A.W. Allaf e S.P.Balm. *Chem. Rev.* **91**, 1213 (1991).
- [5] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [6] R. Bruce King. *Nature Chemistry* **1**, 260 (2009).
- [7] J. U. Reveles, P. A. Clayborne, A. C. Reber, S. N. Khanna, K. Pradhan, P. Sen e M. R. Pederson. *Nature Chemistry* **1**, 310 (2009).
- [8] S. N. Khanna e P. Jena. *Phys. Rev. B* **51**, 19 (1995).
- [9] A. W. Castleman Jr. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1062 (2011).
- [10] A. W. Castleman Jr e S. N. Khanna. *J. Phys. Chem. C* **113**, 2664 (2009).
- [11] T. V. Dijk. *Delft Outlook* **2**, 28 (2008).
- [12] E. N. Economou. *The Physics of Solids: Essentials and Beyond*, Springer, New York (2010).

- [13] X. Zhang, H. Wang, E. Collins, A. Lim e G. Ganteför. *J. Chem. Phys.* **138**, 124303 (2013).
- [14] B. K. Rao, P. Jena, S. Burkart, G. Ganteför e G. Seifert. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 692 (2001).
- [15] X. Li, A. Grubisic, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran, M. Willis, P. Jena, R. Burgert e H. Schnöckel. *Science* **315**, 356 (2007).
- [16] C. T. W. Jones, S. Moran e G. B. Ellison. *J. Chem. Phys.* **90**, 795 (1989).
- [17] J. M. Dyke, D. Haggerston, O. Warschkow, L. Andrews, A. J. Downs e P. F. Souter. *J. Phys. Chem.* **100**, 2998 (1996).
- [18] A. Neu *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 2117 (1997).
- [19] B. Kiran, P. Jena, X. Li, A. Grubisic, S. T. Stokes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, R. Burgert e H. Schnoeckel. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 256802 (2007).
- [20] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou e M. L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984).
- [21] A. Kekulé. *A. Bull. Soc. Chim.* **3**, 98 (1865).
- [22] R. G. Harvey. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley-VCH, New York, (1997).
- [23] L. Pauling. *J. Chem. Phys.* **4**, 673 (1936).
- [24] J. R. Blecke, R. Behm, Y. F. Xie, M. Y. Chiang, K. D. Robinson e A. M. Beatty. *Organometallics* **16**, 606 (1997).

- [25] X. W. Li, T. Pennington e G. H. Robinson. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7578 (1995).
- [26] X. Li, A. E. Kuznetsov, H. F. Zhang, A. I. Boldyrev e L. S. Wang. *Science* **291**, 859 (2001).
- [27] Y. C. Lin, J. Juselius, D. Sundholm e J. Gauss. *J. Chem. Phys.* **122**, 214308 (2005).
- [28] J. Juselius, M. Straka e D. Sundholm. *J. Phys. Chem. A* **105**, 9939 (2001).
- [29] G. Balducci, G. Gigli e G. Meloni. *J. Chem. Phys.* **109**, 4384 (1998).
- [30] X. Li, H. F. Zhang, L. S. Wang, A. E. Kuznetsov, N. A. Cannon e A. I. Boldyrev. *Angew. Chem., Int. Ed.* **40**, 1867 (2001).
- [31] D. M. Bishop, M. Chaillet, K. Larrieu e C. Pouchan. *Mol. Phys.* **51**, 179 (1984).
- [32] A. N. Alexandrova e A. I. Boldyrev. *J. Phys. Chem. A* **107**, 554 (2003).
- [33] R. W. A Havenith, F. De Proft, P. W. Fowler e P. Geerlings. *Chem. Phys. Lett.* **407**, 391 (2005).
- [34] M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingfort CT, (2004); K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun , V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li e T. L. Windus. *J. Chem. Inf. Model.* **47**, 1045 (2007).
- [35] J. P. Perdew e Y. Wang. *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [36] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [37] A. D. Becke. *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).

- [38] D.J. Feller. *J. Comp. Chem.* **17**, 1571 (1996); K.L. Schuchardt, B.T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li e T.L. Windus. *J. Chem. Inf. Model* **47**, 1045 (2007).
- [39] J.R. Trail e R.J Needs. *J. Chem. Phys.* **122**, 014112 (2005).
- [40] J.R. Trail e R.J. Needs. *J. Chem. Phys.* **122**, 174109 (2005).
- [41] R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond e P. L. Rios. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 023201 (2010).
- [42] C. Y. Cha, G. Ganteför e W. Eberhardt. *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 5661 (1992).
- [43] Walt A. de Heer. *Rev. Mod. Phy.* **65**, 611 (1993).
- [44] L. S. Wang, H. S. Cheng e J. Fan. *J. Chem. Phys.* **102**, 9480 (1995).
- [45] L. S. Wang e H. Wu. *In Advances in Metal and Semiconductor Clusters, IV. Cluster Materials*, JAI Press, Greenwich (1998).
- [46] N. J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Mill Valley (1991).
- [47] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy e W. E. Palke. *J. Chem. Phys.* **68**, 3801 (1978).
- [48] R. G. Parr e P. K. Chattaraj. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1854 (1990).
- [49] R. G. Parr, W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford, New York (1989).

- [50] R. G. Parr, L. V. Szentpaly e S. Liu. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1922, (1999).
- [51] R. G. Pearson. *Acc. Chem. Res.* **26**, 250 (1993).
- [52] Y. B. Band, Y. Avishai. *Quantum Mechanics with Applications to Nanotechnology and Information Science*, Elsevier, Amsterdam (2014).
- [53] R. Mulliken. *Spectroscopy, Molecular Orbitals and Chemical Bonding*, Elsevier, Amsterdam (1972).
- [54] P. Honhenberg e W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [55] R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond e P. L. Rios. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 023201 (2010).
- [56] T. Yoshida e K. Iguchi. *J. Chem. Phys.* **91**, 4249 (1989).
- [57] M. Caffarel e P. Claverie. *J. Chem. Phys.* **88**, 1088 (1988).
- [58] M. Caffarel e P. Claverie. *J. Chem. Phys.* **88**, 1100 (1988).
- [59] T. Kashiwa, Y. Ohnuki e M. Suzuki. *Path Integral Methods*, Clarendon Press, Tokyo (1997).
- [60] F. Coster. *Nuclear Phys.* **7**, 421 (1958).
- [61] H. Kümmel, K. H. Lührmann e J. G. Zabolitzki. *Phys. Rep.* **36**, 1 (1978).
- [62] J. Cizek. *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).
- [63] A. J. Williamson, R. Q. Hood e J. C. Grossman, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 246406 (2001).

- [64] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, D. van Nostrand, Princeton (1964).
- [65] J. C. Slater. *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [66] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.* **26**, 69 (1951).
- [67] J. A. Pople e R. K. Nesbet. *J. Chem. Phys.* **22**, 57 (1954).
- [68] P. O. Löwdin, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 496 (1963).
- [69] A. Szabo e N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw Hill, New York (1989).
- [70] T. Kato. *Commun. Pure Appl. Math.* **10**, 151 (1957).
- [71] S. F. Boys. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **200**, 532 (1950).
- [72] R. Ditchfield, W. J. Hehre e J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
- [73] T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
- [74] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jorgensen, W. Klopper e J. Olsen. *Chem. Phys. Lett.* **302**, 437 (1999).
- [75] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto. *Teoria Quântica de moléculas de sólidos*, Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [76] E. Teller. *Rev. Mod. Phys.* **34**, 627 (1962).
- [77] W. Kohn e L. J. Sham. *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).

- [78] D. M. Ceperley e B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [79] E. H. Lieb e S. Oxford. *Int. J. Quantum Chem.* **19**, 427 (1981).
- [80] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, e C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992); **48**, 4978 (E) (1993).
- [81] J. P. Perdew, K. Burke e Y. Wang. *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996); **57**, 14999 (E) (1998).
- [82] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [83] J. E. Gentle. *Random number generation and Monte Carlo methods*, Springer, New York (2003).
- [84] P. Billingsley. *Convergence of probability measures*, Wiley, New York, (1999).
- [85] B. A. Berg. *Markov chain Monte Carlo simulation and their statistical analysis*, World Scientific, Singapore (2004).
- [86] W. S. Kendall, F. Liang e J. S. Wang. *Markov chain Monte Carlo*, World Scientific, Singapore (2005).
- [87] R. B. Bapat e T. E. S. Raghavan. *Nonnegative matrices and applications*, Cambridge University Press, Cambridge (1997).
- [88] O. C. Ibe. *Markov processes for stochastic modeling*, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [89] O. Perron. *Math. Ann.* **64**, 248 (1907).

- [90] F.G. Frobenius. *Über Matrizen aus nicht negativen Elementen*, S. B. Preuss, Berlin (1912).
- [91] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller. *J.Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [92] T. Tomé e M. J. de Oliveira. *Dinâmica estocástica e irreversibilidade*, Edusp, São Paulo (2001).
- [93] R. L. Burden e J. D. Faires. *Análise numérica*, Thomson, São Paulo, (2003).
- [94] M. H. Kalos e P. A. Whitlock. *Monte Carlo Methods, Volume I: Basics*, John Wiley & Sons, New York (1986).
- [95] C. C. Tannoudji, B. Diu e F. Laloe. *Quantum mechanics*, Wiley VCH, Berlin (1996).
- [96] N. D. Drummond, M. D. Towler e R. J. Needs. *Phys. Rev. B*, **70**, 235119 (2004).
- [97] R. Bracewell, *The Fourier Transform And Its Applications*, McGraw-Hill, New York, (2000).
- [98] R. T. Pack e W. Byers Brown. *J. Chem. Phys.* **45**, 556 (1966).
- [99] W. L. Mcmillan. *Phys. Rev.* **138**, A442 (1965).
- [100] D. R. Hamann, M. Schlüter, e C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [101] B. L. Hammond, W. A. Lester e Peter James Reynolds. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, World Scientific, Singapore (1994).
- [102] R. Needs, M. Towler, N. Drummond e P. L. Ríos, *Casino manual*, 2014.

- [103] D. M. Ceperley. *J. Stat. Phys.* **65**, 1237 (1991).
- [104] H. Kawamura, V. Kumar, Q. Sun e Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B* **65**, 045406 (2001).
- [105] J. Simons e K. D. Jordan. *Chem. Rev.* **87**, 535 (1987).
- [106] A. Grubisic, X. Li, S.T. Stokes, K. Vetter, G.F. Gantefor, K.H. Bowen, P. Jena, B. Kiran, R. Burgert e H. Schnockel. *J. Chem. Phys.* **131**, 121103 (2009).
- [107] L. F. Cui, X. Li e L. S. Wang. *J. Chem. Phys.* **124**, 054308 (2006).
- [108] S. Burkart, N. Blessing, B. Klipp, J. Muller, G. Gantefor e G. Seifert. *Chem. Phys. Lett.* **301**, 546 (1999).
- [109] X. Zhang, H. Wang, E. Collins, A. Lim e Gerd Ganteför. *J. Chem. Phys.* **138**, 124303 (2013).
- [110] S. N. Khanna e P. Jena. *Chem. Phys. Lett.* **218**, 383 (1994).
- [111] K. Raghavachari e L. A. Curtiss. *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, Springer, Berlin (1995).
- [112] L. Cândido, J. N. T. Rabelo, J. L. F. Da Silva, G. Q. Hai. *Phys. Rev. B* **85**, 245404 (2012).
- [113] H. Hjelmberg, O. Gunnarsson e B. I. Lundqvist. *Surf. Sci.* **68**, 158 (1977).
- [114] T. H. Upton. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2168 (1986).
- [115] J. H. Damasceno, Jr., J. N. T. Rabelo e L. Cândido, *New J. Chem.* **39**, 2195 (2015).

- [116] B. G. A. Brito, L. Cândido, J. N. T. Rabelo, G. Q. Hai. *Chem. Phys. Lett.* **616**, 212 (2014).
- [117] R. Rousseau e D. Marx, *Phys. Rev. A* **56**, 617 (1997).
- [118] C. Bréchnac, H. Busch, P. Cahuzac e J. Leygnier. *J. Chem. Phys.* **101**, 6992 (1994).
- [119] V. I. Minkin e M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*. Wiley, New York (1994).
- [120] L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople e P. v. R. Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 10 (1976).
- [121] A. N. Alexandrova e A. I. Boldyrev. *J. Phys. Chem. A* **107**, 554 (2003).
- [122] R. G. Pearson. *J. Chem. Educ.* **64**, 561 (1987); R. G. Parr e P. K. Chattaraj. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1854 (1991).
- [123] E. Chamorro, P.K. Chattaraj, P. Fuentealba, *J. Phys. Chem. A* **107**, 7068 (2003); R. Parthasarathi, M. Elango, V. Subramanian, P.K. Chattaraj. *Theor. Chem. Acc.* **113**, 257 (2005).
- [124] H. Tanaka, S. Neukermans, E. Janssens, R. E. Silverans e P. Lievens. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2862 (2003).
- [125] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai, L. S. Wang. *J. Phys. Chem. A* **109**, 562 (2005).
- [126] C. S. Wannere, C. Corminboeuf, Z. X. Wang, M. D. Wodrich, R. B. King e P. v. R. Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5701 (2005).

- [127] J. C. R. Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schaefer III, S. Nandi e G. Barney Ellison. *Chem. Rev.* **102**, 231 (2002).
- [128] A. E. Kuznetsov e A. I. Boldyrev. *Chem. Phys. Lett.* **388**, 452 (2004).
- [129] B. G. A. Brito, G. Q. Hai, L. Cândido. *Chem. Phys. Lett.* **586**, 108 (2013).
- [130] O. C. Thomas, W. Zheng, S. Xu, K. H. Bowen Jr. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 213403 (2002).
- [131] A. E. Kuznetsov e A. I. Boldyrev. *Struct. Chem.* **13**, 141 (2002).
- [132] M. J. S. Dewar e C. de Llano. *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 789 (1969).
- [133] C. G. Zhan , F. Zheng e D. A. Dixon. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14795 (2002).
- [134] P. K. Chattaraj, D. R. Roy, M. Elango e V. Subramanian. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9590 (2005).
- [135] A. B. G. Brito, G. Q. Hai, J. N. T. Rabelo e L. Cândido. *PCCP*. **1**, 1 (2014).
- [136] P. W. Fowler, R. W. A. Havenith e E. Steiner. *Chem Phys. Lett.* **342**, 85 (2001).
- [137] P.W. Fowler, R.W.A. Havenith e E. Steiner. *Chem. Phys. Lett.* **359**, 530 (2002).
- [138] A. E. Kuznetsov, A. I. Boldyrev, X. Li e L. S. Wang. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8825 (2001).
- [139] C. Zhao e K. Balasubramanian. *J. Chem. Phys.* **120**, 10501 (2004).
- [140] D. K. Seo e J. D. Corbett. *Science* **291**, 841 (2001).

- [141] J. C. Ma e D. A. Dougherty. *Chem. Rev.* **97**, 1303 (1997).
- [142] P. v. R. Schleyer. *Chem. Rev.* 2001, **101**, 1119 (2001).
- [143] J.H. v. Lenthe, R.W.A. Havenith, F. Dijkstra e L.W. Jenneskens. *Chem. Phys. Lett.* **361**, 203 (2002).
- [144] F. Dijkstra, J.H. v. Lenthe, R.W.A. Havenith e L.W. Jenneskens. *Int. J. Quantum Chem.* **91**, 566 (2003).
- [145] A. I. Boldyrev e A. E. Kuznetsov. *Inorg. Chem.* **41**, 532 (2002).
- [146] R. W.A. Havenith e J. H. v. Lenthe. *Chem. Phys. Lett.* **385**, 198 (2004).
- [147] K. Balasubramanian. *J. Phys. Chem.* **90**, 6786 (1986).
- [148] R. E. Hummel e I. Yamada. *Appl. Phys. Lett.* **54**, 18 (1989).
- [149] G. Hwang, H. Park, T. Bok, S. Choi, S. Lee, I. Hwang, N. S. Choi, K. Seo e S. Park. *Chem Commun.* **51**, 4429 (2015).
- [150] T. Suni. *Direct wafer bonding for MEMS and microelectronics*, Helsinki University of Technology, Espoo (2006).