



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM FÍSICA

Alexsandro Silva Santos

**ESTRUTURAS, ESTABILIDADES,
REATIVIDADES E
(HIPER)POLARIZABILIDADES DE
AGLOMERADOS PEQUENOS DE OURO**

Campina Grande-PB

2018

ALEXSANDRO SILVA SANTOS

ESTRUTURAS, ESTABILIDADES, REATIVIDADES E
(HIPER)POLARIZABILIDADES DE AGLOMERADOS PEQUENOS DE OURO

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação *stricto sensu* em Física do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestrado em Física.

Orientador: Prof. Dr. FRANCISCO ELIAS JORGE

Campina Grande-PB

2018

S237e

Santos, Alexandro Silva.

Estruturas, estabilidades, reatividades e (hiper) polarizabilidades de aglomerados pequenos de ouro / Alexandro Silva Santos. - Campina Grande, 2018.

55 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação: Prof. Dr. Francisco Elias Jorge".

Referências.

1. Funcional B3PW91. 2. Conjuntos de Bases para todos os Elétrons. 3. Cálculos DKH2. 4. Aglomerados de Ouro. 5. (Hiper) polarizabilidades. I. Jorge, Francisco Elias. II. Título.

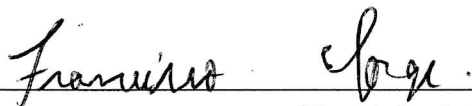
CDU 53(043)

ALEXSANDRO SILVA SANTOS

**ESTRUTURAS, ESTABILIDADES, REATIVIDADES E
(HIPER)POLARIZABILIDADES DE AGLOMERADOS DE OURO PEQUENOS**

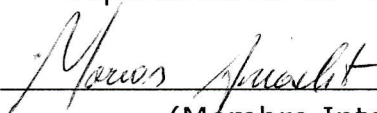
Dissertação aprovada em 02/08/2018

BANCA EXAMINADORA



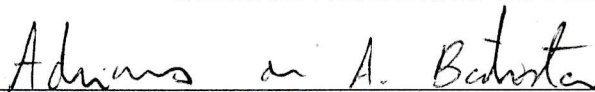
(Presidente)

Prof. Dr. Francisco Elias Jorge
Departamento de Física - UFES



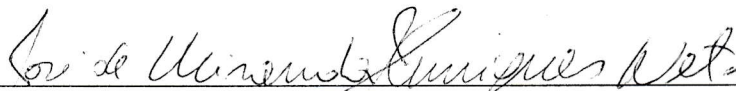
(Membro Interno)

Prof. Dr. Marcos Antônio Anacleto
Unidade Acadêmica de Física - UFCG



(Membro Externo)

Prof. Dr. Adriano de Albuquerque Batista
Unidade Acadêmica de Física - UFCG



(Membro Externo)

Prof. Dr. José de Miranda Henriques Neto
Unidade Acadêmica de Física e Matemática - UFCG

“Nós somos aquilo que fazemos repetidamente.
Excelência, então, não é um ato, mas um
hábito.”

Aristóteles

Aos amigos, colegas e professores, pelo incentivo e apoio constantes. A minha namorada Maria Verônica que contribuiu de uma forma carinhosa e especial. A minha família pelo carinho e atenção, em especial, aos meus pais que acreditaram e torceram por mim, me ensinando o caminho certo a seguir, e sempre me incentivando a estudar para me tornar um ser humano melhor.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, que me permitiu alcançar mais essa conquista em minha vida.

Aos meus pais José Alves e Severina, por todo amor, incentivo e dedicação, o meu maior obrigado.

A meu Irmão e melhor amigo Herikleno pelo apoio, carinho e atenção conferidos a mim durante todo o tempo que tivemos juntos.

A minha namorada Maria Verônica, pelo carinho, companheirismo, atenção e incentivo.

A todos os professores que contribuirão para minha formação profissional e pessoal desde a educação básica até essa graduação. Em especial meu orientador, Prof. Dr. Francisco Elias Jorge pela orientação, bem como pelos ensinamentos concedidos e dedicação no auxílio a concretização desta dissertação.

A todos os colegas que fiz durante o mestrado pelos inúmeros momentos que passamos juntos e pela amizade durante todo o transcorrer desse etapa.

A todos os demais funcionários da UAF e do CCT/UFCG que também estiveram presentes na minha passagem por esta instituição.

Ao apoio financeiro do CNPq, CAPES e FAPESP (agências brasileiras). Em especial a CAPES, pela provisão da bolsa de mestrado.

A todos que embora não diretamente citados, mas que de alguma forma colaboraram para a concretização deste trabalho de conclusão de mestrado, o meu sincero AGRADECIMENTO.

Resumo

Ao nível Douglas-Kroll-Hess, o funcional híbrido B3PW91 juntamente com conjuntos de bases para todos os elétrons relativísticos foram usados para avaliar parâmetros geométricos, energias de ligação, potenciais de ionização e afinidades eletrônicas verticais e diferenças de energias HOMO-LUMO (orbital molecular mais alto ocupado - orbital molecular mais baixo desocupado) dos aglomerados pequenos de ouro (Au_N , $N \leq 8$). As oscilações ímpar-par tão esperadas dos potenciais de ionização e das afinidades eletrônicas experimentais foram confirmadas neste trabalho, assim como o aglomerado Au_7 foi previsto ser o mais reativo. Usando as geometrias otimizadas, a polarizabilidade de dipolo média estática e a anisotropia da polarizabilidade DKH2 foram também calculadas. A partir de $N \geq 2$, as polarizabilidades de dipolo médias por átomo apresentaram uma característica oscilante ímpar-par, enquanto que as anisotropias das polarizabilidades aumentam com o tamanho do aglomerado. Ao nível não-relativístico, as segundas hiperpolarizabilidades foram calculadas. Esta é a primeira vez que as hiperpolarizabilidades de aglomerados de ouro são relatadas. Comparações com resultados teóricos obtidos anteriormente para os aglomerados de cobre e prata ao mesmo nível de teoria foram feitas.

Palavras-chave: Funcional B3PW91, conjuntos de bases para todos os elétrons, cálculos DKH2, aglomerados de ouro, (hiper)polarizabilidades.

Abstract

At the Douglas-Kroll-Hess level, the B3PW91 hybrid functional along with relativistic all-electron basis sets are used to evaluate geometric parameters, binding energies, vertical ionization potentials and electron affinities, and HOMO-LUMO (highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital) energy gaps of the small golden clusters (Au_N , $N \leq 8$). The so expected odd-even oscillations of the experimental ionization potentials and electron affinities are confirmed in this work and the Au_7 cluster is predicted to be the most reactive cluster. Using the optimized geometries, DKH2 static mean dipole polarizability and polarizability anisotropy are also computed. From $N \geq 2$, the mean dipole polarizabilities per atom present an odd-even oscillatory characteristic, whereas the polarizability anisotropies increase with the cluster size. At the non-relativistic level, the second hyperpolarizabilities are calculated. It is the first time that hyperpolarizabilities of gold clusters are reported. Comparisons with theoretical results obtained previously for the copper and silver clusters at the same level of theory are made.

Keywords: B3PW91 functional, all-electron basis sets, DKH2 calculations, gold clusters, (hyper)polarizabilities.

Lista de Símbolos

<i>BE</i>	<i>Binding energy</i>
<i>CSF</i>	<i>Configuration state function</i>
<i>DFT</i>	<i>Density functional theory</i>
<i>DHF</i>	Dirac-Hartree-Fock
<i>DKH2</i>	Douglas-Kroll-Hess <i>second-order</i>
<i>ECP</i>	<i>Effective core potential</i>
<i>GCHF</i>	<i>Generator coordinate Hartree-Fock</i>
<i>GGA</i>	<i>Generalized-gradient approximation</i>
<i>GTF</i>	<i>Gaussian-type function</i>
<i>HF</i>	Hartree-Fock
<i>HFR</i>	<i>Hartree-Fock-Roothaan</i>
<i>HOMO</i>	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
<i>VEA</i>	<i>Vertical electron affinity</i>
<i>VIP</i>	<i>Vertical ionization potential</i>
<i>KS</i>	Kohn-Sham
<i>LDA</i>	<i>Local density approximation</i>
<i>LSDA</i>	<i>Local-spin-density approximation</i>
<i>LUMO</i>	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
<i>MO</i>	<i>Molecular orbital</i>
<i>SCF</i>	<i>Self-consistent field</i>
<i>STF</i>	<i>Slater-type function</i>
<i>SO</i>	<i>Spin-orbital</i>

Lista de Figuras

4.1	Estruturas dos estados fundamentais dos aglomerados neutros de ouro, Au_N ($N = 3 - 8$).	35
4.2	Comparação das energias de ligação por átomo dos aglomerados de cobre, prata e ouro (este trabalho). Em todos os cálculos, o procedimento DKH2-B3PW91/XZP-DKH foi empregado.	39
4.3	Comparação dos potenciais de ionização dos aglomerados de cobre, prata e ouro (este trabalho). Em todos os cálculos, o procedimento DKH2-B3PW91/XZP-DKH foi empregado.	40
4.4	Comparação das afinidades eletrônicas dos aglomerados de cobre, prata e ouro (este trabalho). Em todos os cálculos, o procedimento DKH2-B3PW91/XZP-DKH foi empregado.	40
4.5	Comparação das diferenças de energias HOMO-LUMO dos aglomerados de cobre, prata e ouro (este trabalho). Em todos os cálculos, o procedimento DKH2-B3PW91/XZP-DKH foi empregado.	42
4.6	Comparação das polarizabilidades de dipolo média por átomo dos aglomerados de cobre, prata e ouro (este trabalho). Em todos os cálculos, o procedimento DKH2-B3PW91/XZP-DKH foi empregado.	43

Lista de Tabelas

- 4.1 Média do comprimento de ligação (R_{ave}), energia de ligação (BE), potencial de ionização vertical (VIP), afinidade eletrônica vertical (VEA), e diferença de energias HOMO-LUMO (E_g) calculados para os aglomerados de ouro nos estados fundamentais. 37
- 4.2 Polarizabilidade de dipolo média ($\bar{\alpha}$), polarizabilidade de dipolo média por átomo ($\bar{\alpha}/N$), anisotropia da polarizabilidade ($\Delta\alpha$) e segunda hiperpolarizabilidade ($\bar{\gamma}$) elétrica estáticas para os aglomerados de ouro nos estados fundamentais. Todos os valores estão em *a.u.* 42

Sumário

1	Introdução	1
2	Métodos <i>ab initio</i>, Teoria do Funcional da Densidade e Transformação Douglas-Kroll-Hess	4
2.1	Introdução	4
2.2	Descrição do problema	5
2.3	Método de Hartree	8
2.4	Método Hartree-Fock	10
2.5	Método Hartree-Fock-Roothaan	15
2.6	Teoria do Funcional da Densidade	18
2.7	Transformação Douglas-Kroll-Hess	23
3	Funções de base e conjuntos de bases	26
3.1	Introdução	26
3.2	Funções tipo Slater	26
3.3	Funções tipo Gaussianas	27
3.4	Gaussianas contraídas	28
3.5	Conjunto de bases mínimo	28
3.6	Conjuntos de bases dupla zeta e estendido	29
3.7	Conjunto de bases de valência separada	29
3.8	Funções de polarização	30
3.9	Funções difusas	31
3.10	Método coordenada geradora Hartree-Fock melhorado	32
4	Resultados e discussão	33
4.1	Introdução	33

4.2	Detalhes computacionais	33
4.3	Estruturas dos aglomerados de ouro	34
4.4	Estabilidade	38
4.5	Reatividade	41
4.6	(Hiper)polarizabilidades	41
5	Conclusões	45
	Referências Bibliográficas	47

Capítulo 1

Introdução

Aglomerado atômico é formado por um conjunto de alguns ou centenas de átomos. É necessário entender como as propriedades dos aglomerados variam com o tamanho, para esclarecer como eles evoluem na direção do material volumétrico. Aglomerados metálicos têm recebido atenção especial na literatura devido às suas características incomuns, propriedades e aplicações na construção de dispositivos eletrônicos novos [1]. Estudos teóricos [2–11] e experimentais [12–19] sobre aglomerados metálicos têm sido realizados há cerca de trinta e três anos. Entre os aglomerados metálicos, há um interesse crescente [20–32] nos metais nobres cobre (Cu), prata (Ag) e ouro (Au), porque podem ser considerados como uma conexão entre os metais alcalinos e os metais de transição. Lembrando que suas configurações eletrônicas são $nd^{10}(n+1)s^1$, com $n = 3, 4, e 5$, respectivamente para Cu, Ag e Au. Têm-se verificado que em geral os aglomerados e compostos de ouro apresentam efeitos relativísticos grandes quando comparados com aqueles de cobre e prata [33, 34]. Gostaríamos de citar os experimentos sobre potenciais de ionização e afinidades eletrônicas verticais realizados por alguns grupos de pesquisa [12, 13, 28, 35–37], onde os resultados de todos os aglomerados de ouro estudados superam aqueles de cobre e de prata (veja a Figura 2 de Wesendrup e colaboradores.) [29]. Uma consequência desse resultado é que as propriedades e superfícies dos aglomerados de ouro serão afetadas de forma diferente. Portanto, é interessante realizar um estudo sobre a variação de tais propriedades com o tamanho do aglomerado.

Neste trabalho, potenciais de ionização e afinidades eletrônicas verticais de aglomerados de ouro com até oito átomos, bem como energias de ligação, diferenças de energias entre o orbital molecular mais alto ocupado-orbital molecular mais baixo desocupado

(*highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital*, HOMO-LUMO), e polarizabilidades foram calculados e comparados com os resultados correspondentes obtidos anteriormente para os aglomerados de cobre [38] e prata [39] ao mesmo nível de teoria. Essa comparação proporcionará uma melhor compreensão de quanto os efeitos relativísticos escalares afetam as propriedades dos aglomerados de metais nobres.

A maioria dos trabalhos teóricos focavam principalmente nas estruturas dos aglomerados de ouro. Após o trabalho pioneiro de Haruta e colaboradores [40–42], mostrando atividade catalítica de nanopartículas de ouro, o foco dos trabalhos científicos mudou. Foi mostrado que essas partículas podem ativar a oxidação do dímero de hidrogênio ou monóxido de carbono a temperatura baixa [42, 43].

Como a polarizabilidade é sensível ao número de elétrons e ao formato do aglomerado, ela é empregada na compreensão da sua estrutura eletrônica. Sua magnitude está associada com a distorção de carga eletrônica sofrida por um aglomerado devido a um campo elétrico externo. Neste trabalho, para determinar os aglomerados de ouro mais reativos as diferenças de energias HOMO-LUMO juntamente com as polarizabilidades de dipolo médias por átomo foram utilizadas, enquanto que para discutir as estruturas dos aglomerados, as anisotropias das polarizabilidades foram usadas. A segunda hiperpolarizabilidade também foi calculada. Para os aglomerados de ouro, é a primeira vez que resultados desta última propriedade são reportados na literatura.

O ouro é um metal pesado. Portanto, é necessário levar em consideração simultaneamente os efeitos relativísticos e correções de correlação eletrônica nos cálculos de estruturas eletrônicas de aglomerados de ouro. Como o tempo da unidade de processamento central (*central processing unit*, CPU) aumenta rapidamente com o tamanho do aglomerado, potencial de caroço efetivo (*effective core potential*, ECP) junto com um conjunto de bases de valência tem sido extensivamente utilizados para superar as dificuldades [27, 29–32]. Outra alternativa é empregar a teoria do funcional da densidade (*density functional theory*, DFT) relativística juntamente com um conjunto preciso de bases para todos os elétrons. Segundo nosso conhecimento, para os aglomerados de ouro, a última estratégia não foi utilizada até agora. Consequentemente, é importante realizar tais cálculos com o objetivo de comparar com resultados ECP.

No Capítulo 2, apresentam-se uma breve descrição dos problema enfrentado em cálculos teóricos em química quântica, assim como a descrição dos formalismos dos

principais métodos *ab initio*, como o de Hartree, o de Hartree-Fock e o de Hartree-Fock-Roothaan, mencionarei também alguns métodos pós Hartree-Fock e por fim a DFT que é uma alternativa aos métodos *ab initio*. No Capítulo 3, apresentam-se as funções de base dos tipos Slater e Gaussianas e os conjuntos de bases mais usados na literatura. No Capítulo 4, apresentam-se os resultados dos cálculos para geometrias otimizadas, energias de ligação, potenciais de ionização e afinidades eletrônicas verticais, diferenças de energias HOMO-LUMO e polarizabilidades de aglomerados de ouro com até oito átomos em seus estados fundamentais. Finalmente, no Capítulo 5 são feitas as considerações finais.

Capítulo 2

Métodos *ab initio*, Teoria do Funcional da Densidade e Transformação Douglas-Kroll-Hess

2.1 Introdução

Tem-se conhecimento que a equação de Schrödinger não tem solução analítica para sistemas atômicos multieletrônicos. Para esses sistemas faz-se necessário o uso de métodos aproximativos. Neste capítulo, apresenta-se uma breve descrição dos problemas encontrados em Física atômica e molecular e o formalismo do método Hartree-Fock (HF), um dos principais métodos *ab initio*, que usa a aproximação de campo central para simplificar a equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons. Esta aproximação tem como essência a ideia do movimento de um elétron sob a ação de um potencial efetivo de simetria esférica, criado pelo núcleo e demais elétrons. Os conceitos da DFT, uma alternativa aos métodos *ab initio*, que utiliza o conceito de densidade de probabilidade eletrônica, considera a correlação eletrônica e, em geral, demanda menos tempo computacional que métodos *ab initio* correlacionados são discutidos. A aproximação Douglas-Kroll-Hess (DKH) é conhecida por considerar a maior parte dos efeitos relativísticos escalares e também será apresentada neste capítulo.

2.2 Descrição do problema

Através da equação de Schrödinger é possível descrever o movimento de elétrons e outras partículas com massa de repouso diferentes de zero [44]. Essa equação foi a base dos estudos que proporcionou ao físico austríaco Erwin Schrödinger, o Prêmio Nobel de Física de 1933 [45] e é a base para os estudo da mecânica quântica molecular.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}. \quad (2.1)$$

Em problemas que independem do tempo, essa equação pode ser reescrita como:

$$\hat{H}\psi(\vec{R},\vec{r}) = E\psi(\vec{R},\vec{r}), \quad (2.2)$$

onde E representa a energia total do sistema e \vec{R} , \vec{r} são respectivamente as coordenadas dos núcleos e dos elétrons. Nessa expressão, \hat{H} é o operador Hamiltoniano, ele permite obter informações sobre a energia total do sistema e pode ser reescrito em termo dos operadores, energia cinética do sistema \hat{T} e energia potencial \hat{V} .

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] = \hat{T} + \hat{V}. \quad (2.3)$$

Generalizando a Eq. (2.3) para um sistema multieletrônico, considerando que os núcleos e os elétrons são massas pontuais e negligenciando a órbita de rotação e outras interações relativistas, pode-se escrever o Hamiltoniano molecular como:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}, \quad (2.4)$$

onde os subscritos N e e representam os núcleos e os elétrons, respectivamente. Os operadores acima são:

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{m_{\alpha}}, \quad (\text{Operador energia cinética dos núcleos}) \quad (2.5)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2, \quad (\text{Operador energia cinética dos elétrons}) \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}}, \quad (\text{Operador energia potencial núcleo-núcleo}) \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (\text{Operador energia potencial elétron-elétron}) \quad (2.8)$$

$$\hat{V}_{eN} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}. \quad (\text{Operador energia potencial núcleo-elétron}) \quad (2.9)$$

Nos operadores das Equações (2.5) a (2.9), temos que os índices α e β se referem aos núcleos e os índices i e j aos elétrons. Temos também que, m_α e m_e são as massas dos núcleos e dos elétrons; Z_α e Z_β representam as cargas dos núcleos. Nas interações coulombianas das Eqs. (2.7), (2.8) e (2.9), temos respectivamente, a energia potencial de repulsões entre os núcleos com $r_{\alpha\beta}$ sendo a distância entre os núcleos; a energia potencial de repulsões entre os elétrons com r_{ij} sendo a distância entre os elétrons; a energia potencial de atrações entre os elétrons e os núcleos com $r_{i\alpha}$ sendo a distância entre os elétrons e os núcleos.

Com o Hamiltoniano molecular \hat{H} definido como em (2.4), pretende-se resolver a equação de Schrödinger independente do tempo (2.2).

$$\left[\hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{V}_{eN}(\vec{R}, \vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\psi(\vec{R}, \vec{r}). \quad (2.10)$$

Para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para esse sistema seria necessário um nível de complexidade muito elevado. Um dos fatores está relacionado ao termo de interação elétron-núcleo \hat{V}_{eN} que impede a separabilidade da equação em termos de coordenadas eletrônicas e nucleares.

A solução pensada para contornar esse problema foi proposta por Max Born e Robert Oppenheimer em 1927 [46] e ficou conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer. Essa aproximação leva em consideração que os núcleos são mais pesados que os elétrons, ou seja, que a massa dos núcleos é muito maior que a dos elétrons, conseqüentemente os núcleos movem-se lentamente no campo gerado pelos elétrons. Dessa forma, para cada configuração assumida pelos núcleos os elétrons imediatamente ajustam seus estados quânticos. Assim, considerando os núcleos como fixos (repulsão entre os núcleos pode ser considerada como sendo constante) e omitindo os termos de energia cinética dos núcleos da Eq (2.4). Obtemos a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el}. \quad (2.11)$$

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer o Hamiltoniano da Eq. (2.4) se reduz a um Hamiltoniano da parte eletrônica e um Hamiltoniano da parte nuclear (reduzido ao potencial entre os núcleos). A partir dessa aproximação segue-se que tanto a energia eletrônica total U quanto a função de onda eletrônica ψ_e são parametrizadas pelas coordenadas das posições nucleares \vec{R} e obedecem à equação de Schrödinger de núcleos fixos independente do tempo. Onde \hat{H}_{el} , operador Hamiltoniano puramente eletrônico é

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.12)$$

O Hamiltoniano eletrônico, incluindo a repulsão nuclear, é $\hat{H}_{el} + V_{NN}$. Onde o termo de repulsão nuclear V_{NN} é

$$V_{NN} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}}. \quad (2.13)$$

A Eq. (2.11) se trata da equação de Schrödinger independente do tempo para n elétrons de massa m_e e carga $-e$ sob a ação de um campo elétrico externo gerado por m_α cargas pontuais (núcleos) de magnitude Z nas posições r_α .

A energia U na Eq. (2.11) é a energia eletrônica, incluindo a repulsão internuclear, e é dada por

$$U = E_{el} + V_{NN}. \quad (2.14)$$

Temos que as distâncias internucleares $r_{\alpha\beta}$ em (2.11) não são variáveis, mas são fixadas para dado valor constante de energia. Existe um número infinito de possíveis configurações nucleares e para cada uma delas, podemos resolver a equação Schrödinger para a parte eletrônica, e assim obter um conjunto de funções de onda eletrônica e correspondentes energias eletrônicas. Onde cada membro do conjunto corresponde a um estado eletrônico molecular diferente. Tem-se assim que as funções e as energias das ondas eletrônicas dependem parametricamente das coordenadas nucleares

Na equação de Schrödinger eletrônica (2.11) as coordenadas eletrônicas são as variáveis e a quantidade V_{NN} independe dessas coordenadas. Assim, cada configuração nuclear V_{NN} é constante. Portanto, V_{NN} pode ser omitido da Eq. (2.11). Assim,

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}, \quad (2.15)$$

onde a energia puramente eletrônica E_{el} (que depende parametricamente das coordenadas nucleares) está relacionada à energia eletrônica, incluindo a repulsão internuclear em (2.14).

A resolução da Eq. (2.11) possibilita obter a energia eletrônica U para diversos valores fixos das coordenadas nucleares. Portanto, o objetivo a seguir é buscar soluções para a equação eletrônica. Para isso existem diversos métodos e alguns serão mostrados nas seções a seguir.

2.3 Método de Hartree

Tendo assumido a aproximação de Born-Oppenheimer, o problema central a ser resolvido em Química Quântica é encontrar o estado fundamental do Hamiltoniano eletrônico para uma posição fixa R dos núcleos. Apesar de até esse momento ter sido utilizado o subscrito “e” para rotular o Hamiltoniano, a função de onda e a energia eletrônica, como na descrição dos métodos seguintes nos ocuparemos apenas da solução do problema eletrônico, optou-se por omitir tal subscrito. Para simplificar as expressões vamos reescrever o Hamiltoniano da Eq. (2.12) como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^{e^2}}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e'^2}{r_{ij}}. \quad (2.16)$$

onde temos para um átomo neutro, $Z = n$. A restrição $j > i$ evita a contagem dupla de cada repulsão intereletrônica e evita termos como e'^2/r_{ij} , onde $e'^2 \equiv e^2/4\pi\epsilon_0$. A interação spin-órbita e outras correções menores foram omitidas [47] do operador Hamiltoniano acima.

Observamos na seção anterior que nas Eqs. (2.10) e (2.12), que o termo de interação elétron-elétron \hat{V}_{ee} , impossibilita a separação da equação de Schrödinger independente do tempo associada a \hat{H} em termos de um único elétron. Em 1928, D. R. Hartree propôs que a função de onda total de um átomo de muitos elétrons fosse aproximada por um produto de orbitais atômicos (*atomic orbitals*, AOs), [48] a saber:

$$\varphi = g_1(r_1, \theta_1, \phi_1)g_2(r_2, \theta_2, \phi_2)\dots g_i(r_n, \theta_n, \phi_n), \quad (2.17)$$

sendo que $g_1(r_1, \theta_1, \phi_1)$, $g_2(r_2, \theta_2, \phi_2)$, ..., são as funções associadas aos elétrons 1, 2, ...,

onde cada função g_i é aproximada pelo produto de um fator radial e um harmônico esférico

$$g_i = h_i(r_i)Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \phi_i). \quad (2.18)$$

Cada g é uma autofunção de um operador monoelétrônico, onde por exemplo, para o i -ésimo elétron tem-se

$$\hat{O}_i g_i = \varepsilon_i g_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (2.19)$$

onde o autovalor ε_i , gerado pela operador \hat{O}_i atuando sobre a função associada ao elétron i , é a energia de um elétron e é chamado de “energia orbital”. O operador monoelétrônico [49] é dado por

$$\hat{O}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^M \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'^2}{r_i} + V_i, \quad (2.20)$$

onde os primeiros dois termos constituem o Hamiltoniano de um átomo hidrogenóide e V_i é a energia potencial coulombiana devido a interação do i -ésimo elétron com os demais elétrons do átomo.

A energia potencial média de repulsão entre um elétron em g_i e um em g_j é dada por [49]

$$V_{ij} = \int g_i \frac{e'^2}{r_{ij}} g_j dv_j, \quad (2.21)$$

onde dv_j é um elemento infinitesimal de volume ($dv_j = r_j^2 \sin\theta_j dr_j d\theta_j d\phi_j$), em coordenadas esféricas. O número de integrais V_{ij} é igual ao número de elétrons que interagem com o i -ésimo elétron. Assim

$$V_i = \sum_{i \neq j}^n \int g_i \frac{e'^2}{r_{ij}} g_j dv_j. \quad (2.22)$$

Substituindo (2.22) em (2.20), obtém-se

$$\hat{O}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^M \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{i \neq j}^n \int g_i \frac{e'^2}{r_{ij}} g_j dv_j. \quad (2.23)$$

Para determinar cada g_i 's, que depende dos demais orbitais, faz-se necessário resolver a Eq. (2.19) que envolve o operador da Eq. (2.23). Esse procedimento é aplicado a cada orbital. Portanto, inicialmente faz-se necessário a escolha de um conjunto arbitrário de orbitais g_1, g_2, \dots, g_n , onde cada orbital depende de um parâmetro variacional. Para cada elétron, usam os orbitais considerados para calcular o potencial que aparece na Eq. (2.22) e, a seguir, constrói-se o operador da Eq. (2.23). Resolve-se a Eq. (2.17) para

cada elétron e obtém-se um novo conjunto de orbitais $g_1^1, g_2^1, \dots, g_n^1$. Utilizando um novo conjunto de orbitais, repete-se o procedimento do início até se obter um conjunto de orbitais $g_1^{k+1}, g_2^{k+1}, \dots, g_n^{k+1}$ que dentro de uma precisão pré-estabelecida, seja igual ao conjunto de orbitais $g_1^k, g_2^k, \dots, g_n^k$ utilizado no passo anterior. Esse conjunto final de orbitais fornece a função de onda total de campo autoconsistente (*self-consistent field*, SCF) de Hartree.

Com finalidade de determinar a energia atômica na aproximação SCF, parece natural fazer a soma das energias orbitais $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n$, o que não é correto. Calculando a energia do orbital ε_1 , iterativamente resolve-se a equação de Schrödinger de um elétron (2.23). A energia potencial em (2.23) inclui, numa média, a energia das repulsões entre os elétrons 1 e 2, 1 e 3, . . . , 1 e n . Quando se resolve para ε_2 , a equação de Schrödinger de um elétron inclui repulsões entre os elétrons 2 e 1, 2 e 3, . . . , 2 e n . Portanto, $\sum_i \varepsilon_i$ contará cada repulsão intereletrônica duas vezes. Para obter a expressão da energia total E do átomo, deve-se fazer

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - e^2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \int \int \frac{|g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j,$$

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \sum_i \sum_{j>i} J_{ij}, \quad (2.24)$$

onde as repulsões médias dos elétrons nos orbitais da Eq. (2.17) foram subtraídas da soma das energias orbitais e a notação J_{ij} foi utilizada para representar uma integral de Coulomb [47].

2.4 Método Hartree-Fock

Embora a teoria de Hartree tenha dado alguma atenção ao spin e ao princípio de exclusão de Pauli ao colocar não mais que dois elétrons em cada orbital espacial, qualquer aproximação para a função de onda verdadeira deveria incluir explicitamente o spin e deveria ser antissimétrica para a troca de dois elétrons quaisquer. Então, em vez de orbitais espaciais, devem-se usar spin-orbitais (*spin-orbitals*, SOs) e considerar uma combinação linear antissimétrica de produtos de SOs. Isso foi proposto simultaneamente em 1930 por Fock [50] e Slater [51]. Um cálculo SCF que utiliza SOs antissimetrizados é chamado cálculo HF.

As equações diferenciais para determinar os orbitais HF têm a mesma forma geral que (2.19)

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (2.25)$$

onde u_i é o i -ésimo SO, o operador \hat{F} , chamado de operador de Fock, é o Hamiltoniano HF efetivo e o autovalor ε_i é a energia do SO i . Contudo, o operador \hat{F} possui termos extras quando comparado com o Hamiltoniano efetivo de Hartree dado pela Eq. (2.20). A expressão da energia HF total do átomo envolverá as integrais de troca K_{ij} , além das integrais de Coulomb que ocorrem na expressão de Hartree na Eq. (2.24).

Os princípios de cálculos SCF moleculares são essencialmente os mesmos que os usados em cálculos SCF atômicos. Neste trabalho, somente as configurações de subcamadas fechadas serão consideradas. Para subcamadas abertas, as fórmulas são mais complicadas. Para calcular a energia e outras propriedades moleculares a partir da função de onda HF, integrais da forma $\langle D' | \hat{A} | D \rangle$, onde D' e D são determinantes de Slater [38] de SOs ortonormais e \hat{A} é um operador, devem ser computadas.

A função de onda molecular HF é escrita como um produto antissimetrizado de SOs, cada SO u_i é um produto de um orbital espacial θ_i e uma função de spin σ_i sendo σ_i igual a α ou β . Portanto, tem-se $u_i = \theta_i \sigma_i$ e $\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle = \delta_{ij}$, onde $\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle$ envolve a soma sobre as coordenadas de spin do elétron 1 e uma integração sobre suas coordenadas espaciais. Se u_i e u_j têm funções de spin diferentes, então, a ortogonalidade de u_i e u_j é assegurada. Se u_i e u_j têm a mesma função de spin, então, a ortogonalidade é devido aos orbitais espaciais θ_i e θ_j . Para um sistema de n elétrons, D é dado por

$$D = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \dots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \dots & u_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(n) & u_2(n) & \dots & u_n(n) \end{vmatrix}. \quad (2.26)$$

O operador \hat{A} tipicamente tem a forma

$$\hat{A} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_j^{n-1} \sum_{i>j} \hat{g}_{ij}, \quad (2.27)$$

onde o operador de um elétron \hat{f}_i envolve somente operadores coordenadas e momento do

elétron i e o operador de dois elétrons \hat{g}_{ij} envolve operadores coordenadas e momentos dos elétrons i e j .

A expressão para a energia molecular eletrônica HF é dada pelo teorema variacional [47] como $E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle$, onde D é um determinante de Slater da função de onda HF, \hat{H}_{el} é o Hamiltoniano puramente eletrônico, e V_{NN} o termo de repulsão nuclear. Desde que V_{NN} não envolve coordenadas eletrônicas e D é normalizado, tem-se $\langle D | V_{NN} | D \rangle = V_{NN} \langle D | D \rangle = V_{NN}$. O operador \hat{H}_{el} é a soma dos operadores de um elétron \hat{f}_i e de dois elétrons \hat{g}_{ij} assim tem-se $\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_i \sum_{j>i} \hat{g}_{ij}$, onde $\hat{f}_i = 1/2 \nabla_i^2 - \sum_\alpha Z_\alpha / r_{i\alpha}$ e $\hat{g}_{ij} = 1/r_{ij}$. O Hamiltoniano \hat{H}_{el} é o mesmo que o Hamiltoniano \hat{H} para um átomo, exceto que $\sum_\alpha Z_\alpha / r_{i\alpha}$ substitui Z/r_i em \hat{f}_i . Portanto, a energia HF de uma molécula diatômica ou poliatômica com somente subcamadas fechadas é dada por

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}, \quad (2.28)$$

onde

$$H_{ii}^{core} \equiv \langle \varphi_i(1) | \hat{H}^{core}(1) | \varphi_i(1) \rangle \equiv \left\langle \varphi_i(1) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right| \varphi_i(1) \right\rangle, \quad (2.29)$$

$$J_{ij} \equiv \left\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(1) \varphi_j(2) \right\rangle \text{ e } K_{ij} \equiv \left\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(1) \varphi_i(2) \right\rangle. \quad (2.30)$$

Perceba que o símbolo para o operador de um elétron foi trocado de \hat{f}_i por H_i^{core} . O Hamiltoniano de um elétron H_i^{core} omite as interações do elétron i com os outros elétrons. As somas sobre i e j são sobre os $n/2$ orbitais espaciais ocupados φ_i dos n elétrons da molécula. Nas integrais de Coulomb J_{ij} e de troca K_{ij} , a integração é sobre as coordenadas espaciais dos elétrons 1 e 2.

O método HF procura por orbitais φ_i que minimizam a integral variacional E_{HF} . Cada orbital molecular (*molecular orbital*, MO) é considerado ortonormalizado: $\langle \varphi_i(1) | \varphi_j(1) \rangle = \delta_{ij}$, onde se $i = j$ temos $\delta_{ij} = 1$ e caso $i \neq j$ temos $\delta_{ij} = 0$. Pode-se pensar que uma energia mais baixa poderá ser obtida se a restrição de ortogonalidade for omitida, mas isso não ocorre. Uma função de onda antissimétrica de camada fechada é um determinante de Slater. As propriedades de determinantes podem ser usadas para mostrar que um determinante de Slater de orbitais não ortogonais é igual a um determinante de Slater em que os orbitais foram ortogonalizados pelo procedimento de Schmidt ou qualquer

outro [47]. Na realidade, o requisito de antissimetria das funções de onda, ou seja, o princípio de exclusão de Pauli, remove a não ortogonalidade dos orbitais.

A derivação da equação que determina os φ_i 's ortonormais que minimiza E_{HF} é complicada e será omitida [52]. Encontra-se que os MOs HF de subcamadas fechadas ortogonais satisfazem

$$\hat{F}(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1), \quad (2.31)$$

onde ε_i é a energia orbital e o operador \hat{F} em unidades atômicas é

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)], \quad (2.32)$$

com

$$\hat{H}^{core}(1) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}, \quad (2.33)$$

onde os operadores de Coulomb \hat{J} e de troca \hat{K} são definidos por

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int |\varphi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2, \quad (2.34)$$

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \varphi_j(1) \int \frac{\varphi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2, \quad (2.35)$$

onde f é uma função arbitrária e as integrais são definidas sobre todo o espaço.

O primeiro termo a direita de (2.33) é o operador para a energia cinética de um elétron. O segundo termo é a soma dos operadores de energia potencial para as atrações entre um elétron e os núcleos. O operador de Coulomb $\hat{J}_j(1)$ é a energia potencial de interação entre o elétron 1 e uma nuvem eletrônica com densidade $-|\varphi_j(2)|^2$. O fator 2 em (2.32) ocorre porque existem dois elétrons em cada orbital espacial. O operador de troca não tem uma interpretação física simples, mas surge a partir da restrição da função de onda total ser antissimetrizada com respeito à troca de elétrons. O operador de troca está ausente nas equações de Hartree (2.19). Os MOs HF φ_i em (2.31) são autofunções do mesmo operador \hat{F} , cujos autovalores são as energias orbitais ε_i .

O operador Hamiltoniano e a função de onda verdadeira envolvem as coordenadas de todos n elétrons. O operador \hat{F} é um operador de um elétron (isto é, envolve as coordenadas de somente um elétron) e (2.31) é uma equação diferencial de um elétron. Isso foi indicado em (2.31) escrevendo \hat{F} e φ_i como funções das coordenadas do elétron 1.

Obviamente as coordenadas de qualquer elétron poderiam ser usadas. O operador \hat{F} é peculiar no sentido que depende apenas de suas próprias autofunções [ver (2.32) a (2.35)], que não são conhecidas inicialmente. Assim, as equações HF devem ser resolvidas por um processo iterativo.

Para obter a expressão das energias orbitais ε_i , multiplica-se (2.31) por $\varphi_i^*(1)$ e integra-se sobre todo o espaço. Usando o fato que φ_i é normalizada, obtém-se

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i(1) | \hat{H}^{core}(1) | \varphi_i(1) \rangle + \sum_j \left[2 \langle \varphi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \varphi_i(1) \rangle - \langle \varphi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \varphi_i(1) \rangle \right],$$

$$\varepsilon_i = H_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.36)$$

onde \hat{H}_{ii}^{core} , J_{ij} e K_{ij} são definidos por (2.29) e (2.30).

Somando (2.36) sobre os $n/2$ orbitais ocupados, obtém-se

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.37)$$

Resolvendo essa equação para $\sum_i \hat{H}_{ii}^{core}$ e substituindo o resultado em (2.28), obtém-se a energia HF total em termos de ε_i

$$\sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$E_{HF} = 2 \left\{ \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \right\} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}$$

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}. \quad (2.38)$$

Como existem apenas dois elétrons por MO, a quantidade $2 \sum_i \varepsilon_i$ é a soma das energias orbitais e a subtração da soma dupla em (2.38) evita a contagem dupla de cada repulsão intereletrônica.

2.5 Método Hartee-Fock-Roothaan

Um desenvolvimento que tornou possível o cálculo preciso de funções de onda SCF a um custo computacional baixo foi proposto por Roothaan [53], que consiste em expandir os orbitais espaciais φ_i como combinações lineares de um conjunto de funções de base conhecidas χ_s ,

$$\varphi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s. \quad (2.39)$$

Para representar precisamente os MOs φ_i , as funções de base χ_s devem formar um conjunto completo, isto é, ter um número infinito de funções de bases. Na prática, deve-se usar um número finito b de funções de base. Se b é suficientemente grande e as funções χ_s são escolhidas apropriadamente, então os MOs podem ser representados com erros pequenos. Para evitar confusão, usam-se as letras r, s, t e u para os rótulos das funções de base χ , e as letras i, j, k e l para os rótulos dos MOs φ .

Substituindo a expansão (2.39) nas equações HF (2.31), tem-se

$$\sum_s c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_s c_{si} \chi_s. \quad (2.40)$$

Multiplicando por χ_r^* e integrando, têm-se as equações de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b, \quad (2.41)$$

onde

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle. \quad (2.42)$$

As equações (2.41) formam um conjunto de b equações homogêneas lineares simultâneas nas b incógnitas c_{si} ($S = 1, 2, \dots, b$) que descrevem o MO φ_i em (2.39). Para uma solução não trivial, tem-se

$$\det (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0. \quad (2.43)$$

Esta é a equação secular cujas raízes dão as energias orbitais ε_i . As equações HFR (2.41) devem ser resolvidas através de um processo iterativo, uma vez que as integrais F_{rs} dependem dos orbitais φ_i os quais por sua vez dependem dos coeficientes desconhecidos c_{si}

Inicia-se com suposições para as expressões dos MOs ocupados, como combinações lineares das funções de base, da forma de (2.39). Esse conjunto inicial de MOs é usado

para calcular o operador \hat{F} a partir das Eqs. (2.32) até (2.35). Então, os elementos de matriz (2.42) são calculados e a equação secular (2.43) é resolvida para dar um conjunto inicial de ε_i^s . Estes ε_i^s são usados para resolver (2.41), para encontrar um conjunto melhorado de coeficientes, fornecendo um conjunto de MOs melhorados, que são usados para calcular um \hat{F} melhorado, e assim por diante. O procedimento é repetido até não ocorrerem melhoramentos nos coeficientes dos MOs e nas energias de um ciclo para o próximo, dentro de uma precisão previamente estabelecida. Esses cálculos são feitos utilizando um computador.

A fim de resolver as equações HFR (2.41), primeiro expressam-se os elementos de matriz F_{rs} em termos das funções de base χ . Onde o operador de Fock \hat{F} é dado pela Eq. (2.32), assim

$$F_{rs} = \langle \chi_r(1) | \hat{F}(1) | \chi_s(1) \rangle, \\ F_{rs} = \langle \chi_r(1) | \hat{H}^{core}(1) | \chi_s(1) \rangle + \sum_{j=1}^{n/2} \left[2 \langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) | \chi_s(1) \rangle - \langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) | \chi_s(1) \rangle \right]. \quad (2.44)$$

Substituindo f por χ_s no operador de Coulomb [Eq. (2.34)] e usando a expansão (2.39), obtém-se

$$\hat{J}_j(1) \chi_s(1) = \chi_s(1) \int \frac{\varphi_j^*(2) \varphi_j(2)}{r_{12}} dv_2 = \chi_s(1) \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \int \frac{\chi_t^*(2) \chi_u(2)}{r_{12}} dv_2. \quad (2.45)$$

Multiplicando por $\chi_r^*(1)$ e integrando sobre todas as coordenadas do elétron 1, obtém-se

$$\langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) | \chi_s(1) \rangle = \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \int \int \frac{\chi_r^*(1) \chi_s(1) \chi_t^*(2) \chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2. \\ \langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) | \chi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (rs|tu), \quad (2.46)$$

onde a integral de repulsão de dois elétrons é definida como

$$(rs|tu) = \int \int \frac{\chi_r^*(1) \chi_s(1) \chi_t^*(2) \chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2. \quad (2.47)$$

A notação de (2.47) não deve ser interpretada como uma integral de recobrimento.

Similarmente, substituindo f por χ_s no operador de troca [Eq. (2.35)], obtém-se

$$\langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) | \chi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (ru|ts). \quad (2.48)$$

Substituindo (2.48) e (2.46) em (2.44) e mudando a ordem da somatória, encontra-se a expressão desejada para \hat{F}_{rs} em termos das integrais sobre as funções de base χ

$$F_{rs} = H_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b P_{tu} [(rs|tu) - \frac{1}{2}(ru|ts)], \quad (2.49)$$

$$P_{tu} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj}, \quad t = 1, 2, \dots, b, \quad u = 1, 2, \dots, b. \quad (2.50)$$

As quantidades P_{tu} são chamadas de elementos da matriz densidade. Substituindo a expansão (2.39) na função densidade de probabilidade eletrônica $\rho(x, y, z) = \sum_j n_j |\varphi_j|^2$ para uma molécula de subcamadas fechadas [54], obtém-se

$$\rho = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \varphi_j^* \varphi_j = 2 \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b \sum_{j=1}^{n/2} c_{rj}^* c_{sj} \chi_r^* \chi_s = \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} \chi_r^* \chi_s \quad (2.51)$$

Para expressar a energia HF em termos das integrais sobre as funções de base χ , primeiro resolve a Eq. (2.37) para $\sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$ e, então, substitui o resultado na Eq. (2.38) para obter

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + V_{NN}. \quad (2.52)$$

Usando a expansão (2.39) em H_{ii}^{core} , tem-se

$$H_{ii}^{core} = \langle \varphi_i | \hat{H}^{core} | \varphi_i \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \langle \chi_r | \hat{H}^{core} | \chi_s \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{core}. \quad (2.53)$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_r \sum_s 2 \sum_{i=1}^{n/2} c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{core} + V_{NN}. \quad (2.54)$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} H_{rs}^{core} + V_{NN}. \quad (2.55)$$

No procedimento de Roothaan quanto maior for o conjunto de funções de base χ_s maior será o grau de flexibilidade na expansão dos SOs e menor será o valor esperado da energia total. Um conjunto de bases maior diminuirá a energia HF até um determinado limite. Onde esse valor limite para a energia é o mais baixo que se pode obter com uma função de onda de um único determinante e é chamado de limite HF. Em princípio, qualquer número finito de funções de base levará a uma energia acima do limite HF.

Pelo princípio variacional, a energia limite HF ainda está acima da energia exata

não relativística [$E_{ex}(NR)$], dada por

$$E_{ex}(NR) = E_{HF} + E_{corr} \quad (2.56)$$

onde E_{corr} é a energia de correlação eletrônica, que corrige as deficiências da aproximação orbital e possui uma magnitude de 1 a 2% do valor da energia total obtida [55]. A E_{corr} pode ser obtida a partir de cálculos pós-HF, onde os principais métodos de correlação eletrônica são interação de configuração (*configuration interaction*, CI), teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP), método *coupled-cluster* (CC) e a DFT. Esse último será abordado na seção a seguir.

2.6 Teoria do Funcional da Densidade

Os métodos *ab initio* sempre começam com a aproximação HF, em que as equações HF são primeiramente resolvidas para obter spin-orbitais, que podem ser usados para construir funções de estado de configuração (*configuration state functions*, CSFs). Atualmente os métodos pós-HF são amplamente usados pelos químicos quânticos. Entretanto, eles têm limitações, em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes para moléculas contendo muitos átomos [56].

Uma alternativa aos métodos HF e pós HF é a DFT. Diferentemente dos métodos *ab initio*, que usam CSFs, a DFT baseia-se no conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Essa é a vantagem desse método, pois enquanto a função de onda de N elétrons depende de $3N$ variáveis espaciais, a densidade de probabilidade eletrônica depende apenas de 3. Quer dizer, que independente do tamanho do sistema, enquanto a função de onda cresce com o número de elétrons, a densidade eletrônica mantém-se com o mesmo número de variáveis. Vantagem que acarreta em uma significativa redução do tempo computacional. Por essa vantagem e pelo fato desse método também considerar a correlação eletrônica, ele vem crescendo em popularidade nas últimas décadas. A DFT pode ser usada para fazer cálculos em moléculas contendo cem ou mais átomos, realizando-os num tempo significativamente menor que os correspondentes obtidos com métodos *ab initio* correlacionados. Além disso, a DFT conduz a resultados que frequentemente estão em melhor concordância com o experimento que os cálculos HF.

A ideia básica da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em

termos da densidade de probabilidade total, ρ [57, 58]. Para um sistema de n elétrons, $\rho(\vec{r})$ denota a densidade probabilidade eletrônica total num ponto $\rho(\vec{r})$ do espaço. A energia eletrônica E é dita ser um funcional da densidade eletrônica, representada por $E[\rho]$, no sentido que para uma dada função $\rho(\vec{r})$ existe uma única energia correspondente.

O conceito de um funcional da densidade para a energia foi a base de alguns modelos úteis, como o modelo de Thomas-Fermi [59, 60]. Contudo, foi apenas após 1964 que uma prova formal foi dada por Hohenberg e Kohn que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Infelizmente, embora o teorema de Hohenberg-Kohn [61] confirme a existência de um funcional que relacione a densidade eletrônica com a energia do sistema, ele não informa a forma de tal funcional. O passo seguinte no desenvolvimento da DFT vem com a derivação de um conjunto de equações de um elétron a partir das quais, em teoria, a densidade eletrônica ρ pode ser determinada.

Aqui, enfatizaremos exclusivamente os sistemas cujos elétrons emparelhados possuem os mesmos orbitais espaciais de um elétron (como na teoria HF restrita). Kohn e Sham mostraram que a energia eletrônica exata do estado fundamental de um sistema de n elétrons [62] pode ser escrita como

$$E[\rho] = -e^2 \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\vec{r}_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(\vec{r}_1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(\vec{r}_1) \rangle + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho], \quad (2.57)$$

onde $\theta_i^{KS}(\vec{r}_1)$ são os orbitais espaciais Kohn-Sham (KS) de um elétron, que são soluções das equações dadas abaixo. A densidade de carga exata ρ do estado fundamental de um sistema real de elétrons interagentes é dada por

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2, \quad (2.58)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais KS ocupados e é conhecida uma vez que esses orbitais tenham sido determinados. O primeiro termo na Eq. (2.57) representa a atração núcleo-elétron com a soma sobre todos os N núcleos com índice α e número atômico Z_{α} . O segundo termo representa a energia cinética dos elétrons. O terceiro termo representa a interação de Coulomb entre a distribuição de carga total (somada sobre todos os orbitais)

em \vec{r}_1 e \vec{r}_2 . O último termo $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação do sistema que também é um funcional da densidade e considera todas as interações elétron-elétron não clássicas. Esse último termo é o único que não se sabe como obtê-lo exatamente. Embora o teorema de Hohenberg-Kohn diga que E e E_{xc} devem ser funcionais da densidade eletrônica, nada se sabe sobre a forma analítica exata de E_{xc} . Por isso, utilizam-se formas aproximadas para ele.

Os orbitais KS são encontrados ao se resolver as equações de KS, que podem ser deduzidas aplicando o princípio variacional para a energia dos elétrons $E[\rho]$ com a densidade de carga dada pela Eq. (2.58). As equações de KS para os orbitais de um elétron $\theta_i^{KS}(\vec{r})$ têm a forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - e^2 \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1), \quad (2.59)$$

onde ε_i^{KS} são as energias orbitais de KS e o potencial de troca-correlação, v_{xc} , é a derivada funcional da energia de troca-correlação [63]

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.60)$$

Caso E_{xc} seja conhecida, V_{xc} pode ser prontamente obtido. A importância dos orbitais KS é que eles permitem que ρ seja computado a partir da Eq. (2.58).

As equações KS são resolvidas de maneira auto consistente. Inicialmente é escolhida a densidade de carga ρ (para sistemas moleculares frequentemente é usado uma superposição de densidades atômicas). Usando alguma função aproximada, que é fixada em todas as iterações, para a dependência funcional de E_{xc} com a densidade ρ calcula-se v_{xc} como função de \vec{r} . Resolve-se o conjunto de equações KS a fim de obter um conjunto inicial de orbitais KS. Esse conjunto é usado para computar uma densidade melhorada a partir da Eq. (2.58), e o processo é repetido até que a densidade de probabilidade e a energia de troca e correlação tenham convergido dentro de uma certa tolerância. A energia eletrônica é então encontrada a partir da Eq. (2.57).

Os orbitais KS de cada iteração podem ser encontrados numericamente ou podem ser expressos em termos de um conjunto de funções de base. No último caso, resolvem-se as equações KS para encontrar os coeficientes da expansão do conjunto de bases. Como no método HF, uma variedade de conjuntos de funções de base pode ser usada. A experiência

obtida em cálculos HF pode ser útil na escolha de conjuntos de bases DFT. Um cálculo DFT tem um tempo computacional que varia com a terceira potência do número de funções de base.

Para o funcional de energia de troca e correlação vêm sendo desenvolvidos vários esquemas diferentes para obter sua forma aproximada. A principal fonte de erro na DFT surge da natureza aproximativa de E_{xc} . Na aproximação de densidade local (*local density approximation*, LDA)

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}, \quad (2.61)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca e correlação de um elétron, num gás de elétrons homogêneo, com densidade eletrônica ρ constante. Num gás de elétrons homogêneo hipotético, um número infinito de elétrons viaja através de um espaço de volume infinito, onde há uma distribuição contínua e uniforme de cargas positivas para manter a neutralidade elétrica.

Nas moléculas com camada aberta e geometrias moleculares próximas à dissociação, a aproximação de densidade de spin local (*local-spin-density approximation*, LSDA) conduz a resultados melhores que a LDA. Na LDA, elétrons com spins opostos emparelhados um com o outro têm o mesmo orbital espacial KS, enquanto a LSDA permite tais elétrons terem diferentes orbitais KS espaciais. Ambas as aproximações baseiam-se no modelo de gás de elétron uniforme, que é apropriado para um sistema em que ρ varia pouco com a posição. A LSDA lida separadamente com as densidades eletrônicas $\rho^\alpha(\vec{r})$ (elétrons de spin- α) e $\rho^\beta(\vec{r})$ (elétrons de spin- β). Funcionais que vão além da LSDA têm como objetivo corrigir esta última aproximação devido a variação da densidade eletrônica com a posição. Isso é feito adicionando os gradientes de $\rho^\alpha(\vec{r})$ e $\rho^\beta(\vec{r})$ ao integrando

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla \rho^\alpha(\vec{r}), \nabla \rho^\beta(\vec{r})) d^3r, \quad (2.62)$$

onde f é alguma função das densidades de spin e de seus gradientes. As letras GGA significam aproximação do gradiente generalizado (*generalized-gradient approximation*, GGA). O funcional $E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ é usualmente separado em integrais de troca e de correlação, os quais são modelados separadamente:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (2.63)$$

Alguns funcionais de troca E_x de gradiente generalizado comumente usados são os

de Perdew e Wang de 1986 (PW86) [64] e o de Becke de 1988 (B) [65]. A forma explícita do funcional de troca B (E_x^B) é

$$E_x^B = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \ln(\chi_\sigma + (\chi_\sigma + 1)^{1/2})} d\vec{r}, \quad (2.64)$$

onde $\chi_\sigma \equiv |\vec{\nabla}\rho^\sigma|/(\rho^\sigma)^{4/3}$ e b é um parâmetro empírico cujo valor é 0,0042 em unidades atômicas, que foi determinado ajustando as energias de troca HF conhecidas (que são próximos a energias de troca de KS) de vários átomos, e

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \int [(\rho)_{\alpha}^{4/3} + (\rho)_{\beta}^{4/3}] d\vec{r}. \quad (2.65)$$

Entre os funcionais de correlação de gradiente generalizado E_c comumente usados, pode-se destacar o de Lee-Yang-Parr (LYP) [66], que inclui ambos os termos local e não local, o de correlação de Perdew (P86) [67] e o de correlação de gradiente corrigido de Perdew-Yang de 1991 (PW91) [68]. Composto pelos funcionais de troca B e de correlação P86 o funcional não híbrido BP86 é frequentemente utilizado.

Funcionais de troca e correlação híbridos são largamente usados. A ideia básica por trás dos funcionais híbridos é misturar o funcional de energia de troca calculado a partir de algum método SCF com aqueles obtidos a partir da DFT a fim de melhorar o desempenho. Por exemplo, o funcional híbrido popular B3LYP [69] (onde o 3 indica um funcional de três parâmetros), é definido como

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_{xc}^{LSDA} + a_x E_x^B + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} + a_0 E_x^{exact}, \quad (2.66)$$

onde E_x^{exact} (às vezes denotado por E_x^{HF}) é a definição da energia HF de troca, dada por

$$E_x^{exact} = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) | 1/r_{12} | \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \rangle. \quad (2.67)$$

Na Eq. (2.66) temos que E_c^{VWN} é o funcional de correlação de Vosko, Wilk, e Nusair [70]. Os valores dos parâmetros $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$ foram ajustados de modo a produzirem bons resultados para as energias de atomização molecular experimental.

Neste Trabalho foi utilizado o funcional B3PW91, que usa na Eq. (2.66) o funcional de correlação não local fornecida por Perdew-Wang 91 ao invés de E_c^{LYP} .

2.7 Transformação Douglas-Kroll-Hess

Levar em consideração os efeitos relativísticos é essencial para uma descrição teórica de estruturas moleculares, atividades químicas e propriedades de sistemas envolvendo elementos pesados. Segundo Pyykkö [71, 72] os efeitos relativísticos podem ser formalmente entendidos, como todos os efeitos na estrutura eletrônica e propriedades de átomos ou moléculas que resultam da redução da velocidade da luz a partir de um valor infinito para seu valor finito. Em Química Quântica isto implica na substituição da equação Schrödinger não relativística pela equação relativística de Dirac.

Um método de desacoplar as componentes pequena e grande das funções de onda Dirac-Hartree-Fock (DHF) é dado pelo método Douglas-Kroll (DK) [73, 74]. Inicialmente apresentado por Douglas e Kroll em 1974, este método começa com uma transformação Foldy-Wouthoysen de primeira ordem realizada no espaço dos momentos. O Hamiltoniano de Dirac no espaço dos momentos é [75]

$$\hat{h}_D = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m + V_x, \quad (2.68)$$

onde $\boldsymbol{\alpha}$ e β são as matrizes de Dirac, p é o operador momento, m a massa do elétron e V_x é o potencial externo.

O operador unitário usado na transformação de primeira ordem é construído, no espaço dos momentos de uma partícula livre, utilizando as autofunções do Hamiltoniano de Dirac associado com os autovalores positivos da energia

$$\hat{E}_p = (p^2 + m^2)^{1/2}, \quad (2.69)$$

onde o operador unitário resultante é dado por

$$\hat{U} = \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \left[1 + \beta \left(\frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}}{\hat{E}_p + m} \right) \right]. \quad (2.70)$$

Quando este operador unitário é aplicado ao Hamiltoniano de uma partícula, o resultado é dado por

$$h'_D = \hat{U} h_D \hat{U}^\dagger = \beta \hat{E}_p + \hat{\varepsilon} + \hat{O}, \quad (2.71)$$

com $\hat{\varepsilon}$ e \hat{O} dados, respectivamente, por

$$\hat{\varepsilon} = \hat{A}_p(V_x + \hat{R}_p V_x \hat{R}_p) \hat{A}_p, \quad \hat{O} = \beta \hat{A}_p [V_x, \hat{R}_p] \hat{A}_p \quad (2.72)$$

com

$$\hat{A} = \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2}, \quad \hat{R}_p = \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}}{\hat{E}_p + m}. \quad (2.73)$$

A partir deste ponto, Douglas e Kroll propuseram o uso de uma segunda transformação unitária, da forma

$$\hat{U}' = (1 + \hat{W}_1^2)^{1/2} + \hat{W}_1, \quad (2.74)$$

onde W_1 é um operador anti-Hermitiano, e é selecionado de modo que, no Hamiltoniano transformado resultante

$$\hat{U}' h_D \hat{U}'^\dagger = \beta \hat{E}_p - [\beta \hat{E}_p, \hat{W}_1] + \hat{\varepsilon} + \hat{O} + \frac{1}{2} [\beta \hat{E}_p, \hat{W}_1^2] - \hat{W}_1 \beta \hat{E}_p \hat{W}_1 + [\hat{W}_1, \hat{O}] + [\hat{W}_1, \hat{\varepsilon}] + \dots \quad (2.75)$$

o termo \hat{O} é cancelado pelo termo $[\beta \hat{E}_p, \hat{W}_1]$. Esta condição é totalmente satisfeita se \hat{W}_1 obedece a equação

$$[\hat{W}_1, \hat{E}_p]_+ = \beta \hat{O}, \quad (2.76)$$

pois o operador \hat{O} é linear em V_x , um operador integral \hat{W}_1 deve ser expresso em termos do seu *kernel*

$$\hat{W}_1(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \beta \frac{\hat{O}}{\hat{E}_{p'} + \hat{E}_p}. \quad (2.77)$$

Usando a forma funcional de \hat{O} , uma expressão mais explícita para o operador anti-Hermitiano $\hat{W}_1(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$, pode ser obtida

$$\hat{W}_1(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = A_p A_{p'} (R_p - R_{p'}) \frac{V_x(\mathbf{p}, \mathbf{p}')}{\hat{E}_{p'} + \hat{E}_p}. \quad (2.78)$$

Essa transformação remove todos os acoplamentos das metades superior e inferior da função de onda transformada para primeira ordem em V_x . Douglas e Kroll sugeriram que uma separação adicional para ordens arbitrárias no potencial externo fosse possível com a aplicação repetida da transformação de enésima ordem

$$U_n = (1 + \hat{W}_n^2)^{1/2} + \hat{W}_n, \quad (2.79)$$

onde \hat{W}_n é novamente um operador anti-Hermitiano linear no potencial externo. Separação de segunda ordem no potencial externo representa na prática um procedimento final, uma vez que transformações de ordem superior tornam-se extremamente complicadas. Além disso, contribuições de ordem superior seriam importantes somente para o tratamento exato dos elétrons associados a estados de energia mais baixa e, então, o tratamento de ordem superior não afetaria substancialmente a descrição da estrutura eletrônica de valência. O bloco grande do Hamiltoniano de uma partícula que tem sido desacoplado para segunda ordem é dado por

$$\hat{h}''_D = \hat{E}_p + \hat{\varepsilon}_1 + \frac{1}{2} \left([\hat{E}_p, \hat{W}_1^2]_+ + \hat{W}_1 \hat{E}_p \hat{W}_1 \right). \quad (2.80)$$

O Hamiltoniano de uma partícula resultante pode ser empregado em conjunção com o operador de repulsão intereletrônica de Coulomb para definir o Hamiltoniano multieletrônico:

$$\hat{H}_{el,D} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{D,i} + \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.81)$$

que é frequentemente conhecido como Hamiltoniano Douglas-Kroll (DK) e extensivamente discutido e testado por Hess e colaboradores [74, 76, 77]. Funções de onda moleculares podem ser obtidas com o Hamiltoniano DK da mesma forma que soluções são obtidas no caso não relativístico, e investigações de sistemas contendo átomos pesados por meio de métodos de estruturas eletrônicas DK têm dado resultados encorajadores quando comparados com resultados totalmente relativísticos [78].

No próximo Capítulo, serão apresentadas as funções de base e bases mais usadas em cálculos *ab initio* e DFT.

Capítulo 3

Funções de base e conjuntos de bases

3.1 Introdução

Em princípio, um conjunto completo de funções de base deve ser usado para representar exatamente os spin-orbitais, e o uso de um número infinito de funções resultaria numa energia HF. Essa energia chama-se limite HF. O limite HF não é a energia do estado fundamental exata da molécula, porque esta ainda ignora efeitos de correlação eletrônica. Como um conjunto de bases infinito não é computacionalmente praticável, sempre se usa um conjunto finito, e o erro devido a incompletude do conjunto de bases é chamado de erro de truncamento de conjunto de bases. A diferença entre o limite HF e a energia computacional mais baixa num cálculo SCF é uma medida do erro de truncamento de um conjunto de bases. Portanto, uma consideração computacional chave é manter o número de funções de base baixo (para minimizar o número de integrais de dois elétrons a serem avaliadas), que devem ser escolhidas sabiamente (para minimizar o esforço computacional para o cálculo de cada integral), e atingir um erro de truncamento de conjunto de bases pequeno. Neste Capítulo, iremos abordar as funções de bases e os conjuntos mais usados atualmente pelos químicos quânticos.

3.2 Funções tipo Slater

Uma escolha de funções de base para usar na Eq. (2.39) são as STFs. Um conjunto de STFs com todos os valores inteiros permitidos de n , l e m_l (números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente) e todos os valores positivos dos expoentes orbitais,

ζ , o parâmetro que aparece na parte radial da STF ($\varphi_i \propto e^{\zeta r}$) forma um conjunto completo. Na prática, apenas um número pequeno de todas funções possíveis é usado. Os melhores valores de ζ são determinados ajustando STFs para as funções de onda atômicas computadas numericamente. Em cálculos SCF atômicos, funções de base STF são centradas no núcleo atômico. Para espécies diatômicas ou poliatômicas, STFs são centrados em cada átomo. Entretanto, cálculo SCF em moléculas com três ou mais átomos é impraticável devido às inúmeras integrais de dois elétrons ($ab|cd$) envolvendo STFs que aparecem. De fato, o problema das integrais bi-eletrônicas já foi considerado um dos maiores problemas em química quântica.

3.3 Funções tipo Gaussianas

A introdução de função tipo gaussiana (*Gaussian-type function*, GTFs) por Boys [79] tornou computacionalmente possível cálculos *ab initio* moleculares. Gaussianas cartesianas são funções da forma

$$\theta_{ijk}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_c|^2}, \quad (3.1)$$

onde (x_c, y_c, z_c) são as coordenadas cartesianas do centro da Gaussiana em \mathbf{r}_c ; (x_1, y_1, z_1) são as coordenadas cartesianas de um elétron em \mathbf{r}_1 ; i, j e k são inteiros não-negativos; e α é um expoente positivo. Quando $i = j = k = 0$, a Gaussiana cartesiana é do tipo *s*; quando $i + j + k = 1$, esta é do tipo *p*; quando $i + j + k = 2$, a Gaussiana é do tipo *d*, e assim por diante. Existem seis Gaussianas tipo *d*. Se preferir, pode-se usar ao invés de seis combinações dessas Gaussianas, cinco delas tendo o comportamento angular de cinco orbitais hidrogenóides *3d* reais e a sexta sendo esfericamente simétrica como uma função *s*. Gaussianas esféricas, na qual fatores como $x_1 - x_c$ são substituídos por harmônicos esféricos, também são usadas.

A principal vantagem de GTFs é que o produto de duas Gaussianas em centros diferentes é equivalente a uma única função Gaussiana centrada num ponto entre os dois centros. Portanto, integrais bi-eletrônicas de três ou quatro centros atômicos diferentes podem ser reduzidas a integrais de dois centros, que são mais fáceis de serem avaliadas. Entretanto, existe também uma desvantagem de se usar funções GTFs, a saber: Um orbital atômico hidrogenóide *1s* possui uma cúspide na posição do núcleo atômico. Uma STF

com $n = 1$ também forma uma cúspide neste ponto, enquanto que uma GTF não. Uma vez que a GTF fornece uma representação mais pobre dos orbitais em regiões próximas ao núcleo atômico, uma base maior deve ser usada para atingir uma precisão comparável àquela obtida a partir de STFs.

3.4 Gaussianas contraídas

Com o intuito de remediar o problema descrito no final da subseção anterior, várias GTFs são frequentemente agrupadas para formar o que se conhece como funções Gaussianas contraídas. Em particular, toma-se cada Gaussianiana contraída, χ , como uma combinação linear de funções Gaussianas primitivas, g , centradas no mesmo núcleo atômico

$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i, \quad (3.2)$$

com os coeficientes de contração d_{ji} e os parâmetros caracterizando g mantidos fixos durante os cálculos. Os orbitais espaciais são então expandidos em termos das Gaussianas contraídas

$$\varphi_i = \sum_s c_{si} \chi_j. \quad (3.3)$$

O uso de funções contraídas ao invés de Gaussianas primitivas reduz o número de incógnitas c_{si} a serem determinados num cálculo HF. Por exemplo, se cada Gaussianiana contraída é composta por três primitivas a partir de um conjunto de 30 funções de base primitivas, então, enquanto que a expansão em (2.39) envolve 30 incógnitas c_{si} , a expansão correspondente na Eq. (3.3) tem apenas 10 incógnitas. Esta redução no número de coeficientes leva a uma economia de tempo computacional grande com uma perda pequena de acurácia se as Gaussianas contraídas forem escolhidas apropriadamente.

3.5 Conjunto de bases mínimo

Faz-se necessário investigar como as Gaussianas primitivas e as contraídas são construídas. Na maioria das aplicações, um conjunto de funções de base é escolhido e um cálculo SCF atômico é executado, resultando num conjunto otimizado de expoentes para as funções de base, que pode então ser usado em cálculos de estruturas moleculares.

O tipo mais simples de conjunto de bases é um conjunto de bases mínimo, no qual uma função é usada para representar cada um dos orbitais atômicos. Um conjunto de bases mínimo inclui uma função para cada um dos átomos H e He (orbital $1s$); cinco funções de base para cada um dos átomos de Li até o Ne (uma para cada orbital $1s$ e $2s$, e três $2p$); nove funções para cada um dos átomos de Na até Ar, e assim por diante. Por exemplo, um conjunto de bases mínimo para H_2O consiste de sete funções, que incluem duas funções de base para representar os dois orbitais $H1s$, e uma função de base para cada orbital $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ do oxigênio. Sabe-se que um cálculo com esse tipo de conjunto de bases resulta em funções de onda e energias que não estão tão próximas do limite HF. Cálculos acurados necessitam de um conjunto de bases maior.

3.6 Conjuntos de bases dupla zeta e estendido

Obtém-se uma melhora significativa utilizando um conjunto de bases dupla zeta (DZ) [80], onde cada função de base do conjunto de bases mínimo é substituída por duas funções de base. Comparado com o conjunto de bases mínimo, o número de funções de base foi dobrado, e com isso o número de coeficientes c_{si} da expansão a serem determinados variacionalmente. Um conjunto de bases DZ para H_2O envolveria 14 funções de base. Num conjunto de bases tripla zeta (TZ) [81] usam-se três funções de base para representar cada orbital atômico.

3.7 Conjunto de bases de valência separada

Um conjunto de bases de valência separada (*split-valence*, SV) é um compromisso entre a falta de adequação de um conjunto de bases mínimo e a demanda computacional de conjuntos de bases DZ e TZ. Cada orbital atômico de valência é representado por duas ou três funções de base, enquanto que cada orbital atômico da camada interna é representado por uma única função de base. Por exemplo, em um cálculo SCF atômico do carbono usando Gaussianas contraídas SZ-DZ, existe uma função contraída representando o orbital $1s$, duas representando o orbital $2s$, e duas para cada um dos três orbitais $2p$.

3.8 Funções de polarização

Os conjuntos de bases descritos até agora ignoram possíveis contribuições de funções que representam orbitais para o qual o valor do número quântico l é maior que o valor máximo considerado na teoria de valência elementar. Entretanto, quando as ligações são formadas em moléculas, orbitais atômicos são distorcidos (ou polarizados) pelos átomos adjacentes. Pode-se considerar esta distorção incluindo funções de base representando orbitais com valores de l mais altos. Por exemplo, a inclusão de funções de base tipo p pode modelar razoavelmente bem a distorção de um orbital $1s$, e funções tipo d são usadas para descrever distorções de orbitais p . A adição de funções de polarização num conjunto de bases DZ, resulta em um conjunto de bases designado por DZP. Por exemplo, numa base DZP para o metano, adicionam-se conjuntos de três funções $2p$ e cinco ou seis $3d$ para cada átomo de hidrogênio e carbono, respectivamente.

Uma aproximação para a construção de um conjunto de Gaussianas contraídas é fazer um ajuste de mínimos quadrados de N Gaussianas primitivas para um conjunto de STFs, que foram otimizadas num cálculo SCF atômico. Por exemplo, um cálculo SCF para o carbono é realizado usando STFs e um outro para encontrar as melhores Gaussianas contraídas que ajustem as STFs $1s$, $2s$ e $2p$. Então, faz-se um cálculo SCF subsequente do metano usando essas Gaussianas. A expansão de uma STF em termos de N Gaussianas primitivas é chamada STO-NG. Uma escolha comum é $N = 3$, resultando num conjunto de Gaussianas contraídas chamado de STO-3G. Alternativamente, um cálculo atômico SCF pode ser realizado usando uma base relativamente grande de Gaussianas primitivas. Este procedimento resulta num conjunto de expoentes de Gaussianas otimizadas (α) tão bem como coeficientes c_{si} SCF determinados variacionalmente para as primitivas de cada orbital espacial φ_i . Os expoentes e coeficientes otimizados das Gaussianas primitivas podem então ser usados para obter conjuntos de bases Gaussianas contraídas, que serão usadas em cálculos moleculares. No esquema de contração $(4s)/[2s]$ [82], usam-se quatro Gaussianas primitivas tipo s para construir duas funções contraídas para o átomo de hidrogênio. Como em muitos esquemas de contração, a primitiva mais difusa (aquela com o menor valor do expoente α) é deixada sem contrair e cada das primitivas restantes aparece em apenas uma Gaussianas contraída, ou seja, no esquema $(4s)/[2s]$, três das primitivas são usadas para formar uma função do conjunto de bases de Gaussianas contraídas.

No esquema de contração $(9s5p)/[3s2p]$ [83], nove Gaussianas primitivas tipo s e

cinco tipo p (otimizadas num cálculo atômico SCF para os elementos da segunda linha da tabela periódica) foram contraídas para três e duas funções de base, respectivamente. Usualmente, este esquema de contração resulta num conjunto de bases de valência separada contendo uma função de base representando o orbital $1s$ da camada interna, duas funções de base para o orbital de valência $2s$, e duas para cada um dos três orbitais $2p$. Portanto, este procedimento reduz o número total de funções de base de 24 (cinco primitivas tipo p para cada $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, e nove primitivas tipo s) para nove. Esta redução representa um decréscimo substancial no tempo computacional devido à redução no número de coeficientes da expansão de cada orbital molecular.

Outros esquemas de contração também têm sido utilizados. No conjunto de bases 3-21G [84], usa-se uma Gaussiana contraída composta de três primitivas para representar cada orbital atômico da camada interna. Cada orbital da camada de valência é representado por duas funções, uma Gaussiana contraída a partir de duas primitivas e uma única primitiva (em geral difusa). Inicialmente, as primitivas são otimizadas num cálculo SCF prévio para os átomos e, então, os conjuntos contraídos são usados no cálculo molecular. O conjunto de bases 6-31G* adiciona a cada átomo pesado seis funções de polarização tipo d à base de valência separada 6-31G. Ao se adicionar mais um asterisco na função 6-31G*, obtém-se a base 6-31G**, que significa a adição de mais um conjunto de três funções de polarização tipo p para cada átomo de hidrogênio.

Aqui, deve-se ressaltar que todos os conjuntos de bases Gaussianas utilizados neste trabalho contêm funções de polarização para calcular algumas propriedades de aglomerados pequenos de ouro.

3.9 Funções difusas

As funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Utilizam-se essas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a longas distâncias. As funções difusas são mais usadas para átomos metálicos em seu estado neutro, com o propósito de descrever satisfatoriamente os complexos metálicos, uma vez que átomos metálicos possuem orbitais de simetria d , que têm característica difusa, ou seja, possuem regiões de densidades eletrônicas significativas afastadas do núcleo.

Os conjuntos 3-21+G; 6-31+G* são formadas a partir dos conjuntos 3-21G e 6-31G* pela adição de quatro funções altamente difusas (s, p_x, p_y, p_z) em cada átomo pesado. Os conjuntos 3-21++G e 6-31++G* também incluem uma função s altamente difusa em cada átomo de hidrogênio.

Nesse trabalho, utilizamos conjuntos de bases contendo funções de polarização tão bem como difusas para calcular as (hiper)polarizabilidades dos aglomerados pequenos de ouro.

3.10 Método coordenada geradora Hartree-Fock melhorado

Mohallem e colaboradores [85] desenvolveram o método coordenada geradora HF (*generator coordinate* HF, GCHF), que tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases de funções tipo GTFs e STFs para vários sistemas atômicos e moleculares [85–91].

Jorge e de Castro [92] introduziram uma modificação no método GCHF, que produziu melhoramento da energia HF atômica sem adição de novas funções de base. Nesta aproximação, o novo espaço da coordenadora geradora, Ω , é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três sequências aritméticas independentes,

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{mim} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, I \\ \Omega'_{mim} + (k-1)\Delta\Omega', & k = I+1, \dots, L \\ \Omega''_{mim} + (k-1)\Delta\Omega'', & k = L+1, \dots, K. \end{cases} \quad (3.4)$$

Tal procedimento foi denominado GCHF melhorado. Agora, para um dado valor de K , o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria com o uso da Eq. (3.4) é três vezes maior que aquele do método GCHF original.

Deve-se observar que o uso da Eq. (3.4) faz com que uma malha de pontos de discretização $\{\Omega_k\}$ não seja mais igualmente espaçada, visto que agora usam-se três sequências aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base de cada simetria.

No Capítulo 4, apresentaremos os resultados obtidos neste trabalho [93].

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Introdução

Ao nível DKH2-B3PW91/TZP-DKH, cálculos de parâmetros geométricos, potenciais de ionização e afinidades eletrônicas verticais, energias de ligação e diferenças de energias HOMO-LUMO foram realizados para aglomerados de ouro com até oito átomos. (Hiper)polarizabilidades também foram reportadas. Esses resultados foram comparadas com os correspondentes obtidos anteriormente ao mesmo nível de teoria para os aglomerados de cobre [38] e prata [39]. Essa comparação fornece uma melhor compreensão de quanto os efeitos relativísticos escalares afetam as propriedades dos aglomerados de metais nobres.

4.2 Detalhes computacionais

Com o objetivo de otimizar as geometrias dos estados fundamentais dos aglomerados pequenos de ouro (Au_N , $N \leq 8$), empregou-se o Hamiltoniano DKH de segunda ordem (DKH2) [73, 76, 94] disponível no código Gaussian 09 [95] juntamente com o funcional B3PW91, que é um funcional híbrido formado a partir da combinação do funcional de troca de três parâmetro de Becke com o funcional de correlação de Perdew-Wang 91 [68, 69], e o conjunto de bases para todos os elétrons relativístico de qualidade dupla zeta de valência mais funções de polarizabilidade e uma função difusa de simetria d (DZP+1d-DKH) [96]. Em seguida, energias de ligação (*binding energy*, BE), potenciais de ionização verticais (*vertical ionization potential*, VIP), afinidades eletrônicas verticais

(*vertical electron affinity*, VEA) e as diferenças de energias HOMO-LUMO (E_g) foram calculadas. Para computar as polarizabilidades de dipolo médias estáticas ($\bar{\alpha}$) e as anisotropias das polarizabilidades ($\Delta\alpha$) dos aglomerados de ouro, o conjunto de bases TZP-DKH aumentado (ATZP-DKH) [97] foi usado. Como o programa Gaussian 09 não realiza cálculos DKH de segunda hiperpolarizabilidade ($\bar{\gamma}$), esta foi obtida a partir do Hamiltoniano não-relativístico e do conjunto ATZP [97]. Esses conjuntos de bases podem ser encontrados em muitos formatos diferentes no site do Grupo de Química Quântica (UFES, Brasil), na seção *Downloads*.¹ O expoente d adicionada ao conjunto de base DZP-DKH é igual a 0,35702456. Sabe-se que o funcional B3PW91 tem tido sucesso na descrição de estruturas eletrônicas de aglomerados de metais de transição [30, 38, 39].

O VIP, VEA, E_g e BE são definidos como:

$$VIP = E(n - 1) - E(n), \quad (4.1)$$

$$VEA = E(n) - E(n + 1), \quad (4.2)$$

$$E_g = E(LUMO) - E(HOMO), \quad (4.3)$$

$$BE = NE_{Au} - E_{AuN}, \quad (4.4)$$

onde $E(n)$ é a energia do cluster contendo n elétrons e N é o número de átomos de ouro. $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$ e $\bar{\gamma}$ foram calculados a partir de

$$\bar{\alpha} = (\alpha_{zz} + \alpha_{xx} + \alpha_{yy})/3, \quad (4.5)$$

$$\Delta\alpha = (1/2)^{1/2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]^{1/2}, \quad (4.6)$$

$$\bar{\gamma} = (1/5)(\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy} + 2\gamma_{yyzz} + 2\gamma_{zzxx}). \quad (4.7)$$

4.3 Estruturas dos aglomerados de ouro

Como as geometrias dos aglomerados de ouro com até oito átomos foram extensivamente estudadas anteriormente e como atualmente elas estão bem estabelecidas na literatura, as simetrias relatadas por Taylor e colaboradores [28], Assadollahzadeh e

¹<http://qcgv.ufes.br/> acessado em março de 2018.

Schwerdtfeger [30] e Li e colaboradores [31] foram escolhidas neste trabalho. Assim como para os aglomerados de cobre e prata, as multiplicidades dos aglomerados numerados pares e ímpares do ouro são um e dois, respectivamente.

A Tabela (4.1) exibe as distâncias de ligação médias (R_{ave}) obtidas pelo modelo DKH2-B3PW91/DZP+ 1d-DKH dos aglomerados de ouro [93], enquanto que a Figura (4.1) mostra as geometrias otimizadas correspondentes para os aglomerados estudados com exceção daqueles com 1 e 2 átomos por serem de simetria intuitivamente conhecida. Pode-se notar a partir da Figura (4.1) que todos os aglomerados estudados preferem geometrias planares, enquanto que para Cu_7 , Cu_8 , Ag_7 e Ag_8 , obtêm-se estruturas tridimensionais [38,39]. Os resultados [30] B3PW91 obtidos com o conjunto de bases de valência mais extenso (BS) do pseudopotencial relativístico de caroço pequeno de Stuttgart foram incluídos na Tabela (4.1).

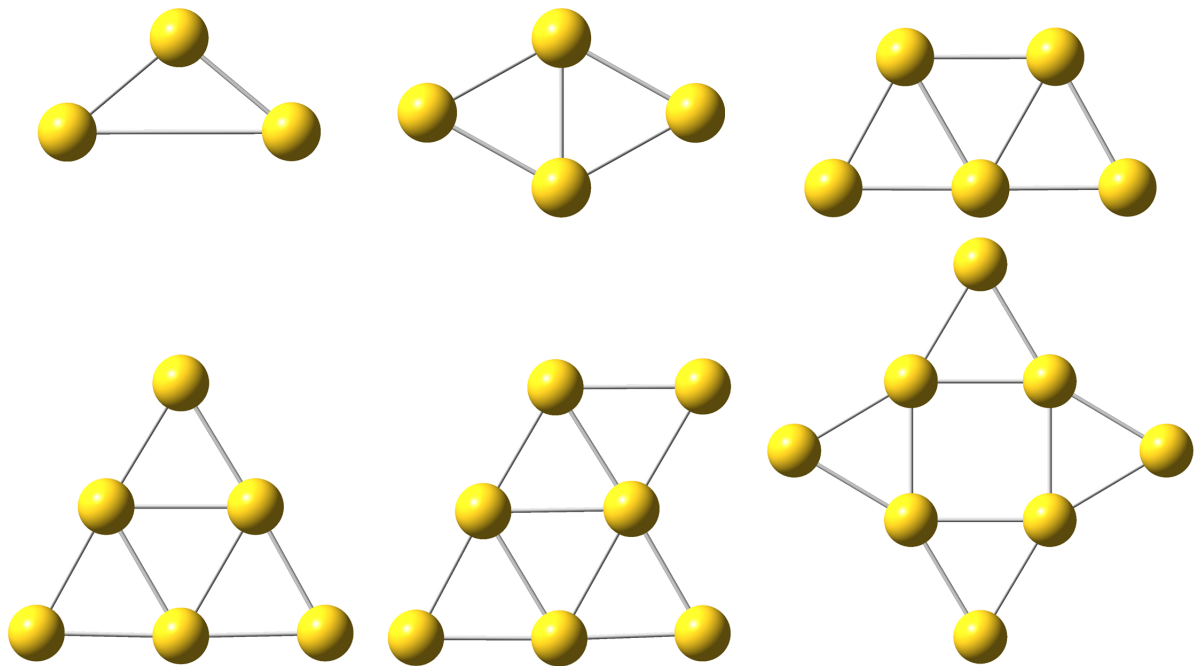


Figura 4.1: Estruturas dos estados fundamentais dos aglomerados neutros de ouro, Au_N ($N = 3 - 8$) [93].

Temos que para o Au_2 (ver Tabela 4.1), os valores experimentais [98] para o comprimento da ligação (2,47 Å) e para a frequência vibracional harmônica (191 cm^{-1}) concordam muito bem com nossos resultados de 2,47 Å e $201,38 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. O comprimento de ligação reportado por Assadollahzadeh e Schwerdtfeger [30] usando a aproximação relativística B3PW91/BS sobrestima o resultado experimental em 0,04 Å. Indo de (2,219 Å) Cu_2 [38] para (2,535 Å) Ag_2 [39] há um aumento da distância de ligação porque o efeito de blindagem eletrônica supera o efeito relativístico escalar,

enquanto que de Ag₂ para Au₂ o oposto ocorre. Para a frequência vibracional, o modelo DKH-CCSD(T)/PJHN-4f2g1h [99] previu um valor (189 cm⁻¹) próximo ao obtido neste trabalho.

Tabela 4.1: Média do comprimento de ligação (R_{ave}), energia de ligação (BE), energia de ligação (BE), potencial de ionização vertical (VIP), afinidade eletrônica vertical (VEA), e diferença de energias HOMO-LUMO (E_g) calculados para os aglomerados de ouro nos estados fundamentais.

Aglomerado	R_{ave} (Å)		BE (eV)		VIP (eV)		VEA (eV)		E_g (eV)	
	DZP+1d-DKH ^a	BS ^b	DZP+1d-DKH ^a	DZP+1d-DKH ^a	DZP+1d-DKH ^a	Experimental ^c	DZP+1d-DKH ^a	DZP+1d-DKH ^a	DZP+1d-DKH ^a	DZP+1d-DKH ^a
Au	–	–	–	–	9,724	9,23	2,524	2,524	2,345	2,345
Au ₂ (D _{∞h})	2,470	2,519	2,533	2,533	9,981	9,50	2,270	2,270	3,246	3,246
Au ₃ (C _{2v})	2,476	2,564	4,067	4,067	8,249	7,50	2,934	2,934	1,696	1,696
Au ₄ (D _{2h})	2,616	2,613	7,187	7,187	8,379	8,60	2,731	2,731	2,185	2,185
Au ₅ (C _{2v})	2,618	2,627	10,021	10,021	7,941	8,00	3,249	3,249	1,494	1,494
Au ₆ (D _{3h})	2,629	2,633	13,824	13,824	8,392	8,80	2,424	2,424	2,937	2,937
Au ₇ (C ₁)	2,628	2,642	16,002	16,002	7,540	7,80	3,356	3,356	1,293	1,293
Au ₈ (D _{4h})	2,595	2,625	19,451	19,451	7,737	8,65	3,125	3,125	1,844	1,844

^aEste trabalho (DKH2-B3PW91). Conjunto de bases para todos os eletrons DKH [96]; ^bResultado B3PW91 da Ref. [30], usando o conjunto de bases de valência mais extenso do pseudopotencial relativístico de caroço pequeno de Stuttgart. ^cDa Ref. [26].

Para o estado fundamental de Au_3 , nosso processo de otimização deu uma estrutura triangular de simetria C_{2v} contendo um ângulo obtuso (100°), que está em linha com alguns resultados teóricos [30,31] e com espectros EPR experimentais [100,101]. Embora uma simetria D_{3h} tenha sido prevista por algumas aproximações teóricas [102,103] isto não é possível devido ao efeito Jahn-Teller, que distorce o triângulo equilátero. É importante mencionar aqui que quando comparado com Au_3 , os ângulos de ligação de Cu_3 e Ag_3 são reduzidos para 66° [38,39]. A distância de ligação DKH2-B3PW91/DZP+1d-DKH (2.476 Å) de Au_3 é menor que aquela obtida a partir de cálculos B3PW91/BS relativísticos (2.564 Å) [30]. Em contraste, para os outros aglomerados de ouro, os valores médios dos comprimentos de ligação calculados com estes dois modelos estão em excelente concordância (ver Tabela 4.1).

4.4 Estabilidade

As energias de ligação dos aglomerados de ouro são exibidas na Tabela 4.1. Elas aumentam monotonicamente com o tamanho do aglomerado. Para Au_2 e Au_3 , as BEs DKH2-B3PW91/DZP+1d-DKH (2,533 e 4,067 eV) [93] estão em boa concordância com os dados experimentais de 2,30 [104] e $3,80 \pm 0,13$ eV [105], respectivamente (ver Tabela 4.1). Um valor de 2,19 eV para Au_2 foi relatado por Hess e Kaldor [99] usando um nível de teoria mais alto [DKH-CCSD(T)/PJHN-4f2g1h]. Também calculamos a energia de ligação por átomo (BE/N), a saber: 1,267 (Au_2), 1,356 (Au_3), 1,797 (Au_4), 2,004 (Au_5), 2,304 (Au_6), 2,286 (Au_7) e 2,431 eV (Au_8). Como a energia de ligação, BE/N aumenta com o tamanho do aglomerado. Aumentando o tamanho do aglomerado de ouro, BE/N deveria se aproximar do valor da energia coesiva volumétrica de 3,8 eV [106]. A energia de ligação por átomo do Au_8 é cerca de 37% menor que esse valor. Para melhorar nosso resultado, aglomerados maiores deveriam ser considerados. As energias de ligação por átomo para os aglomerados de cobre [38], prata [39] e de ouro são mostrados na Figura 4.2. Pode-se notar que a curva dos aglomerados de ouro numerados pares apresenta máximos locais, indicando que cada um desses aglomerados é mais estável que seus vizinhos mais próximos. Além disso, pode-se verificar que as energias de ligação por átomo dos aglomerados de ouro são sistematicamente maiores que as correspondentes dos aglomerados de cobre e prata. Mais uma vez essa diferença pode ser atribuída ao efeito relativístico escalar maior

em aglomerados de ouro.

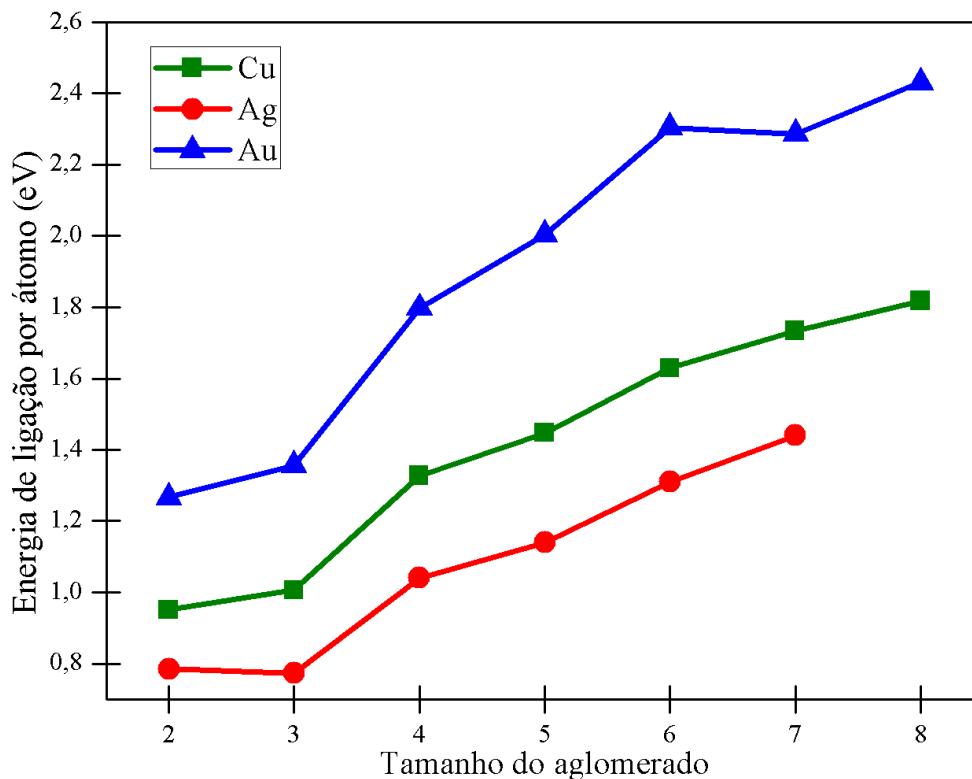


Figura 4.2: Comparação das energias de ligação por átomo dos aglomerados de cobre [38], prata [39] e ouro (este trabalho) [93]. Em todos os cálculos, o procedimento DKH2-B3PW91/XZP-DKH foi empregado.

Os potenciais de ionização verticais do modelo DKH2-B3PW91/DZP+1d-DKH calculados nesse trabalho [93] e experimentais dos aglomerados de ouro foram incluídos na Tabela 4.1. Essa propriedade está associada à tendência do aglomerado para perder um elétron. A partir das informações contidas nesta Tabela, verifica-se que os dados teóricos e experimentais apresentam oscilações ímpar-par com os aglomerados numerados pares tendo VIPs maiores. Novamente, os aglomerados pares são previstos serem mais estáveis. Deve-se notar que, exceto para Au_3 e Au_8 , os valores teóricos são próximos dos valores experimentais.

Ao contrário do VIP, a VEA está relacionada com a capacidade de um aglomerado ganhar um elétron. Como o HOMO dos aglomerados de ouro ímpares estão parcialmente ocupados, eles têm afinidades eletrônicas máximas, isto é, a oscilação ímpar-par é exatamente o oposto daquela do VIP (ver Tabela 4.1) [93].

Os VIP e as VEA para os aglomerados de cobre [38], prata [39] e ouro são apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente. Mais uma vez, os efeitos relativísticos são responsáveis pelos valores maiores dos aglomerados de ouro. Esses resultados estão em conformidade com os dados experimentais mostrados na Figura 2 da Ref. [29].

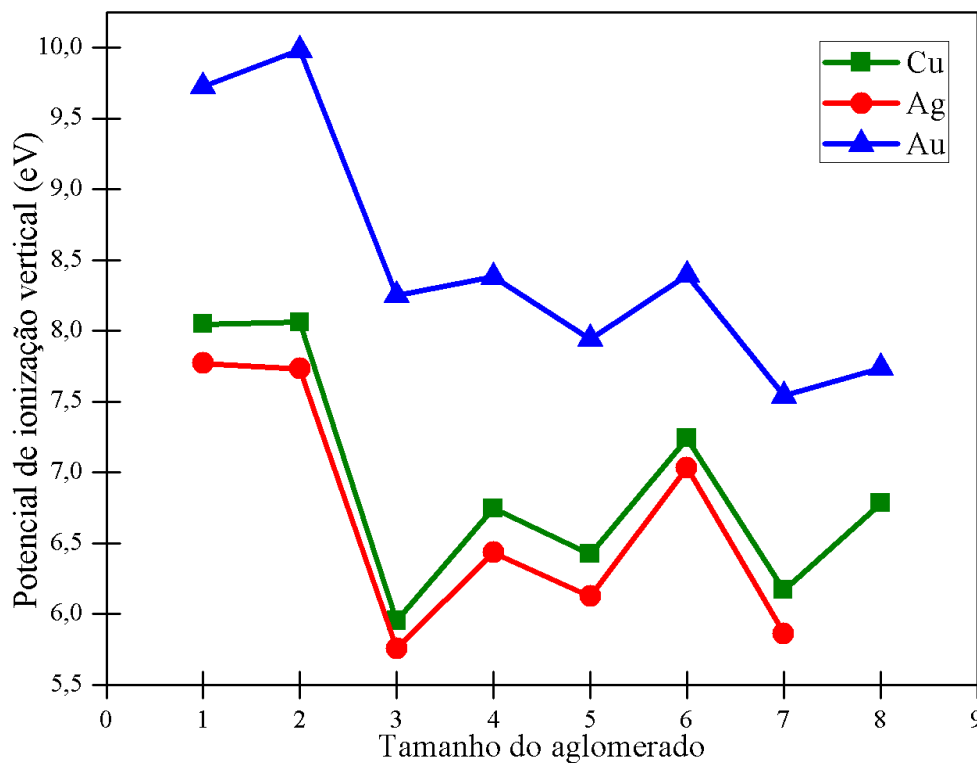


Figura 4.3: Comparação dos potenciais de ionização dos aglomerados de cobre [38], prata [39] e ouro (este trabalho) [93]. Em todos os cálculos, o procedimento DKH2-B3PW91/XZP-DKH foi empregado.

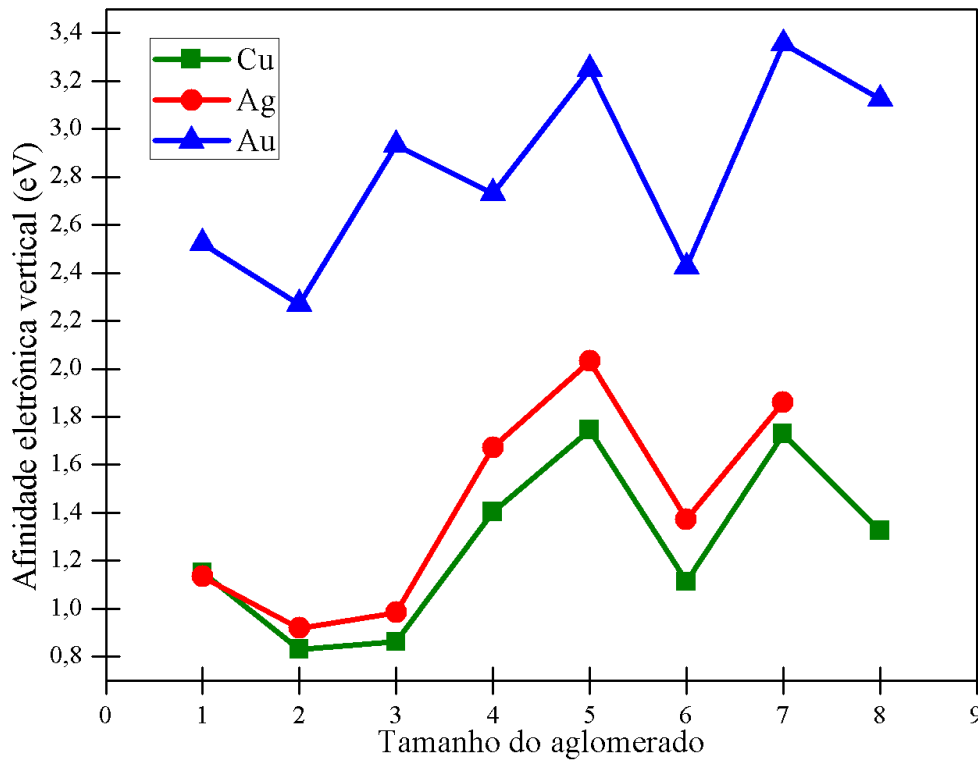


Figura 4.4: Comparação das afinidades eletrônicas dos aglomerados de cobre [38], prata [39] e ouro (este trabalho) [93]. Em todos os cálculos, o procedimento DKH2-B3PW91/XZP-DKH foi empregado.

4.5 Reatividade

As diferenças de energias HOMO-LUMO DKH2-B3PW91/DZP+1d-DKH dos aglomerados de ouro são apresentadas na Tabela 4.1 [93]. Esta propriedade desempenha um papel fundamental porque a atividade química de um aglomerado está diretamente relacionada com sua magnitude. Diferença HOMO-LUMO pequena significa que o aglomerado é quimicamente ativo, enquanto que um valor grande implica em estabilidade do aglomerado. Neste trabalho, as diferenças de energias HOMO-LUMO foram usadas para estimar as reatividades dos aglomerados de ouro.

Na Tabela 4.1, pode-se notar que as diferenças HOMO-LUMO produzem oscilações ímpar-par, com os máximos e mínimos ocorrendo para os aglomerados pares e ímpares, respectivamente. Conseqüentemente, os aglomerados numerados pares são mais estáveis que os ímpares, o que está em concordância com os resultados de BE e VIP reportados neste trabalho. Além disso, o menor valor de E_g foi encontrado para Au₇, portanto, este é o mais reativo entre os aglomerados de ouro incluídos na Tabela 4.1. As diferenças de energias B3PW91/BS HOMO-LUMO relativísticas calculadas por Assadollahzadeh e Schwerdtfeger [30] para os aglomerados de ouro estão em completa concordância com os nossos resultados. Deve-se mencionar aqui que a maior estabilidade dos aglomerados de ouro numerados pares também foi prevista através de observações experimentais [26, 28].

A Figura 4.5 mostra as diferenças de energias HOMO-LUMO para os aglomerados de cobre [38], prata [39] e ouro. Os aglomerados de cobre e prata apresentam características oscilantes semelhantes àquela dos aglomerados de ouro. Diferentemente das outras propriedades estudadas neste trabalho, as diferenças de energias HOMO-LUMO dos aglomerados de metais nobres parecem ser igualmente afetados pelos efeitos relativísticos escalares.

4.6 (Hiper)polarizabilidades

A partir das geometrias otimizadas dos aglomerados de ouro com até oito átomos mostradas na Figura 4.1, polarizabilidades de dipolo médias, polarizabilidades de dipolo médias por átomo e anisotropias das polarizabilidades estáticas obtidas através do modelo DKH2-B3PW91/ATZP-DKH foram avaliadas e exibidas na Tabela 4.2 [93]. Como o programa Gaussian 09 [95] não realiza cálculos DKH da segunda hiperpolarizabilidade, o Hamiltoniano não-relativístico e o conjunto de bases ATZP foram empregados.

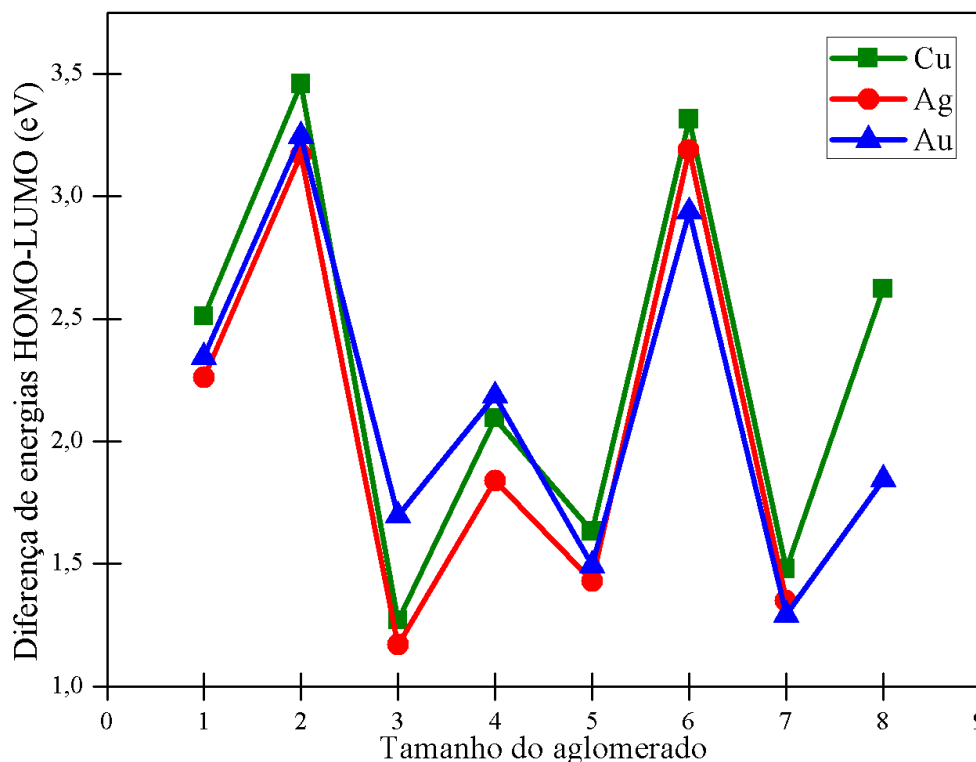


Figura 4.5: Comparação das diferenças de energias HOMO-LUMO dos aglomerados de cobre [38], prata [39] e ouro (este trabalho) [93]. Em todos os cálculos, o procedimento DKH2-B3PW91/XZP-DKH foi empregado.

Roos e colaboradores [107] relataram uma estimativa experimental da polarizabilidade de dipolo média ($39,1 \pm 9,8 a.u.$) para Au. Nosso valor de $35.45 a.u.$ está dentro das barras de incerteza experimentais e concorda muito bem com o resultado de $36.06 a.u.$ [108], que foi calculado ao nível de teoria mais alto DKH-CCSD(T)/NpPolMe+(3s3p1d1f).

Tabela 4.2: Polarizabilidade de dipolo média ($\bar{\alpha}$), polarizabilidade de dipolo média por átomo ($\bar{\alpha}/N$), anisotropia da polarizabilidade ($\Delta\alpha$) e segunda hiperpolarizabilidade ($\bar{\gamma}$) elétrica estáticas para os aglomerados de ouro nos estados fundamentais. Todos os valores estão em $a.u.$

Aglomerado	ATZP-DKH ^a			ATZP ^b
	$\bar{\alpha}$	$\bar{\alpha}/N$	$\Delta\alpha$	$10^{-3} \times \bar{\gamma}$
Au	35,45	35,45	0,00	16,48
Au ₂	73,68	36,84	56,86	108,21
Au ₃	130,37	43,46	122,39	297,57
Au ₄	158,75	39,69	148,69	380,26
Au ₅	203,89	40,78	171,85	474,55
Au ₆	233,21	38,87	172,29	463,73
Au ₇	294,90	42,13	265,11	891,17
Au ₈	306,86	38,36	236,61	679,49

^aEste trabalho (DKH2-B3PW91). Conjunto de bases para todos os elétrons de Martins e colaboradores [97]; ^bEste trabalho (B3PW91). Conjunto de bases para todos os elétrons de Martins e colaboradores [97].

Como esperado, o número de elétrons e as polarizabilidades de dipolo médias

umentam de Au para Au₈. Esta tendência também foi observada anteriormente para os aglomerados de cobre e prata [38, 39]. Quando comparados com os resultados correspondentes dos aglomerados de lítio e sódio [109], as polarizabilidades de dipolo médias dos aglomerados de ouro são significativamente menores. Tal resultado é atribuído principalmente aos efeitos relativísticos escalares.

Para $N \geq 2$, as polarizabilidades de dipolo médias por átomo são caracterizadas por uma oscilação ímpar-par, com os valores máximos ocorrendo para os aglomerados ímpares. Isso é exatamente o contrário do que acontece com as diferenças de energias HOMO-LUMO (ver Tabela 4.1). Aglomerados com valores maiores de E_g são mais estáveis, então, espera-se que seus valores $\bar{\alpha}/N$ sejam menores. Nossos resultados confirmam a tendência entre E_g e $\bar{\alpha}/N$. O heptámero, que é previsto ser o aglomerado mais reativo estudado neste trabalho, tem o segundo valor mais alto de $\bar{\alpha}/N$, sendo apenas 1,33 *a.u.* menor que a do trímero.

As polarizabilidades de dipolo médias por átomo para os aglomerados de cobre, prata e ouro com até seis átomos são mostradas na Figura 4.6. Agora, os valores $\bar{\alpha}/N$ para os aglomerados de ouro estão entre os valores dos aglomerados de cobre e prata. As

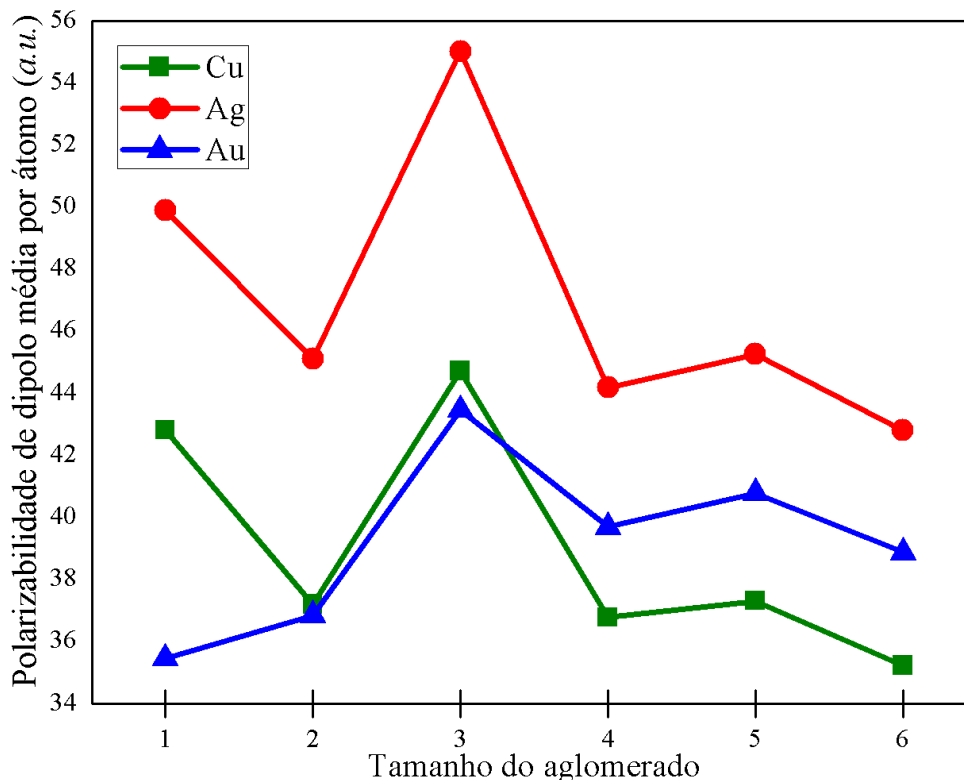


Figura 4.6: Comparação das polarizabilidades de dipolo média por átomo dos aglomerados de cobre [38], prata [39] e ouro (este trabalho) [93]. Em todos os cálculos, o procedimento DKH2-B3PW91/XZP-DKH foi empregado.

polarizabilidades de dipolo médias não-relativísticas por átomo também foram calculadas

pelo nosso grupo de pesquisa. Verificamos que as reduções médias dos valores de $\bar{\alpha}/N$ não relativísticos para os relativísticos dos aglomerados de cobre, prata e ouro são respectivamente 1,79, 4,86 e 16,14 em *a.u.*. Esses resultados mostram claramente que é essencial incluir efeitos relativísticos escalares em cálculos de polarizabilidades de aglomerados de ouro.

Em aglomerados planares, espera-se que a anisotropia da polarizabilidade aumente com o tamanho do aglomerado. Como todos os aglomerados estudados neste trabalho são planares, as anisotropias das polarizabilidades obtidas através de cálculos com o modelo DKH2-B3PW91/ATZP-DKH aumentam de Au até Au₇ (ver Tabela 4.2) [93]. A redução de $\Delta\alpha$ indo de Au₇ para Au₈ pode ser explicada através de uma mudança do grupo pontual ($C_1 \rightarrow D_{4h}$), deixando a estrutura eletrônica do octâmero mais compacta. Para os aglomerados de cobre e prata, observou-se uma queda repentina de $\Delta\alpha$ para o heptâmero devido sua estrutura tridimensional.

Na Tabela 4.2, são apresentadas as segundas hiperpolarizabilidades obtidas através de cálculos com o modelo B3PW91/ATZP para os aglomerados de ouro. Elas aumentam de Au para Au₅, enquanto que a partir de Au₆ aparece uma oscilação ímpar-par devido às mudanças de simetria dos aglomerados. A segunda hiperpolarizabilidade de Au₇ é consideravelmente maior que a dos outros aglomerados porque ele é o único aglomerado pertencente ao grupo pontual C_1 . Não temos conhecimento sobre cálculos da segunda hiperpolarizabilidade para qualquer aglomerado de ouro na literatura. Assim, nossos resultados foram comparados com aqueles calculados para os aglomerados de cobre [38] e prata [39] ao mesmo nível de teoria. Com exceção do monômero, as segundas hiperpolarizabilidades dos aglomerados de prata [39] e ouro [93] são em geral de mesmas magnitudes e são maiores que aquelas dos aglomerados de cobre.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, geometrias otimizadas, energias de ligação, potenciais de ionização e afinidades eletrônicas verticais, diferenças de energias HOMO-LUMO e polarizabilidades de aglomerados de ouro com até oito átomos foram avaliadas usando o Hamiltoniano DKH2 e conjuntos de bases para todos os elétrons relativísticos.

Com exceção de Au₃, a concordância entre os comprimentos de ligação médios DKH2-B3PW91/DZP+1d-DKH [30] e relativístico B3PW91/BS correspondentes [30] é boa. Para Au₂, nosso resultado de 2,47 Å é exatamente igual ao valor experimental [104]. Para Au₃, um ângulo obtuso foi previsto neste trabalho. Isso está em concordância com dados teóricos [30,31] e experimentais [100,101] reportados na literatura.

Para Au₂ e Au₃, as energias de ligação DKH2-B3PW91/DZP+1d-DKH estão próximas aos valores experimentais [104,105]. Com exceção de Au₃ e Au₈, os potenciais de ionização DKH2-B3PW91/DZP+1d-DKH estão em boa concordância com os valores experimentais. As energias de ligação por átomo e os potenciais de ionização verticais apresentam características oscilantes, que indicam que os aglomerados numerados pares são mais estáveis. A característica oscilante das afinidades eletrônicas verticais é exatamente o oposto daquela encontrada para os potenciais de ionização verticais. Esse resultado está em concordância com a intuição química.

A oscilação ímpar-par das diferenças de energias do HOMO-LUMO é como aquelas da BE e do VIP, fato que confirma a maior estabilidade dos aglomerados pares em relação aos seus vizinhos mais próximos. Em contraste, o aglomerado Au₇ é previsto ser o mais reativo de todos.

As oscilações ímpar-par com os valores máximos ocorrem para os aglomerados

numerados ímpares caracteriza as polarizabilidades de dipolo médias estáticas por átomo dos aglomerados de ouro. Reatividade alta está associada a polarizabilidade de dipolo média por átomo alta. Deve-se notar que a polarizabilidade de dipolo média por átomo do Au₇ confirma essa expectativa. Como esperado para aglomerados planares, as anisotropias das polarizabilidades aumentam de Au₂ até Au₇. Há uma redução de Au₇ para Au₈ devido a uma troca de simetria. A estrutura eletrônica do aglomerado Au₈ é mais compacta que aquela do Au₇. Esta é a primeira vez que a segunda hiperpolarizabilidade dos aglomerados de ouro (Au_N, $N \leq 8$) foram relatadas na literatura. De Au até Au₅ há um aumento, enquanto que a partir de Au₆ uma oscilação ímpar-par ocorre, sendo a segunda hiperpolarizabilidade do Au₇ (grupo de ponto C₁) consideravelmente maior que aquelas dos outros aglomerados.

Os efeitos relativísticos escalares grandes tão esperados nos cálculos de BE/N , VIP e VEA dos aglomerados de ouro, quando comparados com aqueles dos aglomerados de cobre e prata, foram confirmados nesta dissertação [93] usando o modelo DKH2-B3PW91/XZP-DKH.

Considerando que cálculos teóricos utilizando correções relativísticas escalares de propriedades químicas de aglomerados de ouro são recentes, outras propriedades, como por exemplo, o potencial químico, a dureza química e o índice de eletroafinidade são uma possibilidade para trabalhos futuros.

Referências Bibliográficas

- 1 JELLINEK, J. *Theory of Atomic and Molecular Clusters*. Berlin: Springer, 1999. Citado na página 1.
- 2 UENO, L. T.; ORNELLAS, F. R. Structures and energetics of Si₃N₂ clusters. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2001, SciELO Brasil, v. 12, n. 1, p. 99–108, 2001. Citado na página 1.
- 3 BONAČIĆ-KOUTECKY, V.; VEYRET, V.; MITRIĆ, R. *Ab initio* study of the absorption spectra of Ag_n (n= 5–8) clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, AIP, v. 115, n. 22, p. 10450–10460, 2001. Citado na página 1.
- 4 MARTÍNEZ, A. Bonding interactions of metal clusters [M_n (M= Cu, Ag, Au; n= 1-4)] with ammonia. are the metal clusters adequate as a model of surfaces? *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2005, SciELO Brasil, v. 16, n. 3A, p. 337–344, 2005. Citado na página 1.
- 5 PEREIRO, M.; BALDOMIR, D. Structure of small silver clusters and static response to an external electric field. *Physical Review A*, 2007, APS, v. 75, n. 3, p. 033202, 2007. Citado na página 1.
- 6 BÖYÜKATA, M.; BELCHIOR, J. C. Structural and energetic analysis of copper clusters: Md study of Cu_n (n= 2-45). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2008, SciELO Brasil, v. 19, n. 5, p. 884–893, 2008. Citado na página 1.
- 7 WEI-YIN, L.; FU-YI, C. Effects of shape and dopant on structural, optical absorption, raman, and vibrational properties of silver and copper quantum clusters: A density functional theory study. *Chinese Physics B*, 2014, IOP Publishing, v. 23, n. 11, p. 117103, 2014. Citado na página 1.
- 8 JIAN-FEI, Z.; MENG, Z.; YAN-WEI, Z.; HONG-YU, Z.; LI-NA, Z.; YOU-HUA, L. Structural, electronic, and magnetic properties in FeAlAu_n (n= 1-6) clusters: A first-principles study. *Chinese Physics B*, 2015, IOP Publishing, v. 24, n. 6, p. 067101, 2015. Citado na página 1.
- 9 CHANG, Y.; LI, W.; JIANG, Y. Effect of separation on second-order hyperpolarizability of two silver nanoclusters. *Physics Letters A*, 2012, Elsevier, v. 376, n. 34, p. 2314–2318, 2012. Citado na página 1.
- 10 LV, J.; ZHANG, J.-Y.; LIANG, R.-R.; WU, H.-S. Structures, stabilities, and magnetic properties of the Fe_nAu (n= 1-12) clusters. *Physics Letters A*, 2016, v. 25, p. 063103, 2016. Citado na página 1.

- 11 XING, X.; HERMANN, A.; KUANG, X.; JU, M.; LU, C.; JIN, Y.; XIA, X.; MAROULLIS, G. Insights into the geometries, electronic and magnetic properties of neutral and charged palladium clusters. *Scientific Reports*, 2016, Nature Publishing Group, v. 6, p. 19656, 2016. Citado na página 1.
- 12 RABIN, I.; JACKSCHATH, C.; SCHULZE, W. Shell effects in singly and multiply charged silver and gold clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, Springer, v. 19, n. 1, p. 153–155, 1991. Citado na página 1.
- 13 JACKSCHATH, C.; RABIN, I.; SCHULZE, W. Electron impact ionization of silver clusters Ag_n , $n \leq 36$. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 1992, Springer, v. 22, n. 2, p. 517–520, 1992. Citado na página 1.
- 14 SPASOV, V. A.; LEE, T. H.; MABERRY, J. P.; ERVIN, K. M. Measurement of the dissociation energies of anionic silver clusters (Ag_n^- , $n=2-11$) by collision-induced dissociation. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, AIP, v. 110, n. 11, p. 5208–5217, 1999. Citado na página 1.
- 15 SHI, Y.; SPASOV, V. A.; ERVIN, K. M. Competitive fragmentation and electron loss kinetics of photoactivated silver cluster anions: Dissociation energies of Ag_n^- ($n=7-11$). *The Journal of Chemical Physics*, 1999, AIP, v. 111, n. 3, p. 938–949, 1999. Citado na página 1.
- 16 HO, J.; ERVIN, K. M.; LINEBERGER, W. Photoelectron spectroscopy of metal cluster anions: Cu_n^- , Ag_n^- , and Au_n^- . *The Journal of Chemical Physics*, 1990, AIP, v. 93, n. 10, p. 6987–7002, 1990. Citado na página 1.
- 17 ALAMEDDIN, G.; HUNTER, J.; CAMERON, D.; KAPPES, M. M. Electronic and geometric structure in silver clusters. *Chemical Physics Letters*, 1992, Elsevier, v. 192, n. 1, p. 122–128, 1992. Citado na página 1.
- 18 HANDSCHUH, H.; CHA, C.-Y.; BECHTHOLD, P. S.; GANTEFÖR, G.; EBERHARDT, W. Electronic shells or molecular orbitals: Photoelectron spectra of Ag_n^- clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 1995, AIP, v. 102, n. 16, p. 6406–6422, 1995. Citado na página 1.
- 19 KHAN, S. A.; SENAPATI, D.; SENAPATI, T.; BONIFASSI, P.; FAN, Z.; SINGH, A. K.; NEELEY, A.; HILL, G.; RAY, P. C. Size dependent nonlinear optical properties of silver quantum clusters. *Chemical Physics Letters*, 2011, Elsevier, v. 512, n. 1, p. 92–95, 2011. Citado na página 1.
- 20 SCHOOSS, D.; GILB, S.; KALLER, J.; KAPPES, M. M.; FURCHE, F.; KÖHN, A.; MAY, K.; AHLRICHS, R. Photodissociation spectroscopy of $Ag_4^+(N_2)_m$, $m=0-4$. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, AIP, v. 113, n. 13, p. 5361–5371, 2000. Citado na página 1.
- 21 HÄKKINEN, H.; YOON, B.; LANDMAN, U.; LI, X.; ZHAI, H.-J.; WANG, L.-S. On the electronic and atomic structures of small Au_N^- ($n=4-14$) clusters: A photoelectron spectroscopy and density-functional study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, ACS Publications, v. 107, n. 32, p. 6168–6175, 2003. Citado na página 1.

- 22 FAUTH, F.; SUARD, E.; CAIGNAERT, V.; DOMENGENS, B.; MIREBEAU, I.; KELLER, L. Interplay of structural, magnetic and transport properties in the layered co-based perovskite $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$ (Ln= Tb, Dy, Ho). *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 2001, Springer, v. 21, n. 2, p. 163–174, 2001. Citado na página 1.
- 23 LIU, Z.; YIM, W.; TSE, J.; HAFNER, J. *Ab initio* molecular dynamics study on Ag (n= 4, 5, 6). *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 2000, Springer, v. 10, n. 1, p. 105–114, 2000. Citado na página 1.
- 24 ZHAO, J.; YANG, J.; HOU, J. Theoretical study of small two-dimensional gold clusters. *Physical Review B*, 2003, APS, v. 67, n. 8, p. 085404, 2003. Citado na página 1.
- 25 WEIS, P.; BIERWEILER, T.; GILB, S.; KAPPES, M. M. Structures of small silver cluster cations (Ag_n^+ , n<12): ion mobility measurements versus density functional and mp2 calculations. *Chemical Physics Letters*, 2002, Elsevier, v. 355, n. 3, p. 355–364, 2002. Citado na página 1.
- 26 JACKSCHATH, C.; RABIN, I.; SCHULZE, W. Electronic structures and related properties. electron impact ionization potentials of gold and silver clusters men, $n \leq 22$. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie banner*, 1992, Wiley Online Library, v. 96, n. 9, p. 1200–1204, 1992. Citado 3 vezes nas páginas 1, 37 e 41.
- 27 BALASUBRAMANIAN, K.; DAS, K. Excited electronic states of Au_3 . *Chemical Physics Letters*, 1991, Elsevier, v. 186, n. 6, p. 577–582, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 2.
- 28 TAYLOR, K.; PETTIETTE-HALL, C.; CHESHNOVSKY, O.; SMALLEY, R. Ultra-violet photoelectron spectra of coinage metal clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, AIP, v. 96, n. 4, p. 3319–3329, 1992. Citado 3 vezes nas páginas 1, 34 e 41.
- 29 WESENDRUP, R.; HUNT, T.; SCHWERDTFEGER, P. Relativistic coupled cluster calculations for neutral and singly charged Au_3 clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, AIP, v. 112, n. 21, p. 9356–9362, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 1, 2 e 39.
- 30 ASSADOLLAHZADEH, B.; SCHWERDTFEGER, P. A systematic search for minimum structures of small gold clusters Au_n (n= 2-20) and their electronic properties. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, AIP, v. 131, n. 6, p. 064306, 2009. Citado 8 vezes nas páginas 1, 2, 34, 35, 37, 38, 41 e 45.
- 31 LI, X.-B.; WANG, H.-Y.; YANG, X.-D.; ZHU, Z.-H.; TANG, Y.-J. Size dependence of the structures and energetic and electronic properties of gold clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, AIP, v. 126, n. 8, p. 084505, 2007. Citado 5 vezes nas páginas 1, 2, 35, 38 e 45.
- 32 ZANTI, G.; PEETERS, D. Electronic structure analysis of small gold clusters Au_m ($m \leq 16$) by density functional theory. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2013, Springer, v. 132, n. 1, p. 1300, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 2.
- 33 LENTHE, E. van; AVOIRD, A. V. D.; WORMER, P. E. Density functional calculations of molecular hyperfine interactions in the zero order regular approximation for relativistic effects. *The Journal of Chemical Physics*, 1998, AIP, v. 108, n. 12, p. 4783–4796, 1998. Citado na página 1.

- 34 HÄKKINEN, H.; MOSELER, M.; LANDMAN, U. Bonding in Cu, Ag, and Au clusters: relativistic effects, trends, and surprises. *Physical Review Letters*, 2002, APS, v. 89, n. 3, p. 033401, 2002. Citado na página 1.
- 35 POWERS, D.; HANSEN, S.; GEUSIC, M.; MICHALOPOULOS, D.; SMALLEY, R. Supersonic copper clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 1983, AIP, v. 78, n. 6, p. 2866–2881, 1983. Citado na página 1.
- 36 KNICKELBEIN, M. B. Electronic shell structure in the ionization potentials of copper clusters. *Chemical Physics Letters*, 1992, Elsevier, v. 192, n. 1, p. 129–134, 1992. Citado na página 1.
- 37 JAMES, A. M.; LEMIRE, G. W.; LANGRIDGE-SMITH, P. R. Threshold photoionisation spectroscopy of the CuAg molecule. *Chemical Physics Letters*, 1994, Elsevier, v. 227, n. 4, p. 503–510, 1994. Citado na página 1.
- 38 JORGE, F. E.; FERREIRA, I. B.; SOPRANI, D. D.; GOMES, T. Estimating the impact of an all-electron basis set and scalar relativistic effects on the structure, stability, and reactivity of small copper clusters. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2016, SciELO Brasil, v. 27, n. 1, p. 127–135, 2016. Citado 9 vezes nas páginas 2, 33, 34, 35, 38, 39, 41, 43 e 44.
- 39 JORGE, F. E.; MACEDO, L. G. de. Dipole (hyper) polarizabilities of neutral silver clusters. *Chinese Physics B*, 2016, IOP Publishing, v. 25, n. 12, p. 123102, 2016. Citado 9 vezes nas páginas 2, 33, 34, 35, 38, 39, 41, 43 e 44.
- 40 HARUTA, M. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *Cattech*, 2002, Springer, v. 6, n. 3, p. 102–115, 2002. Citado na página 2.
- 41 HARUTA, M. Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications. *Gold Bulletin*, 2004, Springer, v. 37, n. 1, p. 27–36, 2004. Citado na página 2.
- 42 HARUTA, M.; YAMADA, N.; KOBAYASHI, T.; IJIMA, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, 1989, Elsevier, v. 115, n. 2, p. 301–309, 1989. Citado na página 2.
- 43 SCHWERDTFEGGER, P. Gold goes nano—from small clusters to low-dimensional assemblies. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, Wiley Online Library, v. 42, n. 17, p. 1892–1895, 2003. Citado na página 2.
- 44 TIPLER, R. A. L. P. A. *Física Moderna*. 5. ed. Rio de Janeiro-RJ: LTC, 2010. Citado na página 5.
- 45 SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 1926, Wiley Online Library, v. 385, n. 13, p. 437–490, 1926. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.v385:13/issuetoc>>. Citado na página 5.
- 46 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 1927, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.v389:20/issuetoc>>. Citado na página 6.

- 47 LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 6. ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 8, 10, 12 e 13.
- 48 HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, v. 24, n. 01, p. 89–110, 1928. Citado na página 8.
- 49 PRASAD, R. K. *Quantum Chemistry*. 2. ed. 2000. Citado na página 9.
- 50 FOCK, V. Bemerkung zum virialsatz. *Zeitschrift für Physik*, 1930, Springer, v. 63, n. 11-12, p. 855–858, 1930. Citado na página 10.
- 51 SLATER, J. C. Note on Hartree's method. *Physical Review*, 1930, APS, v. 35, n. 2, p. 210, 1930. Citado na página 10.
- 52 LOWE, J. P.; PETERSON, K. *Quantum Chemistry*. 3. ed. Pennsylvania: Academic Press, 2005. Citado na página 13.
- 53 ROOHTAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 1951, APS, v. 23, n. 2, p. 69, 1951. Citado na página 15.
- 54 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Mineola, New York: Courier Corporation, 1989. Citado na página 17.
- 55 BARROS, C. Conjunto de bases gaussianas de qualidade dupla zeta para os átomos de Rb até Xe. 2010, Universidade Federal do Espírito Santo, 2010. Citado na página 18.
- 56 ENGEL, E.; DREIZLER, R. M. *Density functional theory: an advanced course*. Berlin: Springer, 2011. Citado na página 18.
- 57 BORMAN, S. Density-functional theory gains following among chemists. *Chemical and Engineering News;(USA)*, 1990, v. 68, n. 15, p. 22, 1990. Citado na página 19.
- 58 ZIEGLER, T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. *Chemical Reviews*, 1991, ACS Publications, v. 91, n. 5, p. 651–667, 1991. Citado na página 19.
- 59 FERMI, E. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 1927, v. 6, n. 602-607, p. 5, 1927. Citado na página 19.
- 60 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927. Citado na página 19.
- 61 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 1964, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 19.
- 62 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 1965, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado na página 19.
- 63 PARR, R. G. W. Y. *Density-functional theory of atoms and molecules*. New York: Oxford University Press, 1989. Citado na página 20.

- 64 PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 1986, APS, v. 33, n. 12, p. 8800–8802, 1986. Citado na página 22.
- 65 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 1988, APS, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988. Citado na página 22.
- 66 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 1988, APS, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988. Citado na página 22.
- 67 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 1981, APS, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981. Citado na página 22.
- 68 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 1992, APS, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 33.
- 69 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, AIP, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 33.
- 70 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 1980, NRC Research Press, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980. Citado na página 22.
- 71 PYYKKÖ, P. Relativistic effects in structural chemistry. *Chemical Reviews*, 1988, ACS Publications, v. 88, n. 3, p. 563–594, 1988. Citado na página 23.
- 72 PYYKKÖ, P. *Methods in Computational Chemistry: Relativistic Effects in Atoms and Molecules*. 1. ed. Plenum Press, New York: Springer US, 1988. (Methods in computational chemistry, v. 2). Citado na página 23.
- 73 DOUGLAS, M.; KROLL, N. M. Quantum electro-dynamical corrections to the fine structure of helium. *Annals of Physics*, 1974, Elsevier, v. 82, n. 1, p. 89–155, 1974. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 33.
- 74 JANSEN, G.; HESS, B. A. Revision of the douglas-kroll transformation. *Physical Review A*, 1989, APS, v. 39, n. 11, p. 6016, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.
- 75 DYALL, K. G.; FAEGRI, K. *Introduction to relativistic quantum chemistry*. New York,: Oxford University Press, 2007. Citado na página 23.
- 76 HESS, B. A. Applicability of the no-pair equation with free-particle projection operators to atomic and molecular structure calculations. *Physical Review A*, 1985, APS, v. 32, n. 2, p. 756, 1985. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 33.
- 77 KELLÖ, V.; SADLEJ, A. J.; HESS, B. A. Relativistic effects on electric properties of many-electron systems in spin-averaged douglas–kroll and pauli approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, AIP, v. 105, n. 5, p. 1995–2003, 1996. Citado na página 25.

- 78 COLLINS, C. L.; DYALL, K. G.; III, H. F. S. Relativistic and correlation effects in CuH, AgH, and AuH: Comparison of various relativistic methods. *The Journal of Chemical Physics*, 1995, AIP, v. 102, n. 5, p. 2024–2031, 1995. Citado na página 25.
- 79 BOYS, S. F. Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of The Royal Society A*, 1950, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950. Citado na página 27.
- 80 NETO, A. C.; MUNIZ, E. P.; CENTODUCATTE, R.; JORGE, F. E. Gaussian basis sets for correlated wave functions. Hydrogen, helium, first-and second-row atoms. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005, Elsevier, v. 718, n. 1-3, p. 219–224, 2005. Citado na página 29.
- 81 BARBIERI, P. L.; FANTIN, P. A.; JORGE, F. E. Gaussian basis sets of triple and quadruple zeta valence quality for correlated wave functions. *Molecular Physics*, 2006, Taylor & Francis, v. 104, n. 18, p. 2945–2954, 2006. Citado na página 29.
- 82 HUZINAGA, S. Gaussian-type functions for polyatomic systems. i. *The Journal of Chemical Physics*, 1965, AIP, v. 42, n. 4, p. 1293–1302, 1965. Citado na página 30.
- 83 DUNNING, T. H. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. i. contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 1970, AIP, v. 53, n. 7, p. 2823–2833, 1970. Citado na página 30.
- 84 HEHRE WARREN J., L. R. P. V. R. S.; POPLER, J. A. *Ab initio molecular orbital theory*. New York: Wiley-Blackwell, 1986. Citado na página 31.
- 85 MOHALLEM, J.; DREIZLER, R.; TRSIC, M. A Griffin–Hill–Wheeler version of the Hartree–Fock equations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1986, Wiley Online Library, v. 30, n. S20, p. 45–55, 1986. Citado na página 32.
- 86 SILVA, A. d.; TRSIC, M. Gaussian-and Slater-type bases for ground and certain low-lying excited states of positive and negative ions of the atoms H through Xe based on the generator coordinate Hartree–Fock method. *Canadian Journal of Chemistry*, 1996, NRC Research Press, v. 74, n. 8, p. 1526–1534, 1996. Citado na página 32.
- 87 JORGE, F.; MARTINS, R. Accurate universal basis set for H through Xe for Hartree–Fock calculations. *Chemical Physics*, 1998, Elsevier, v. 233, n. 1, p. 1–7, 1998. Citado na página 32.
- 88 JORGE, F.; MUNIZ, E. Accurate adapted gaussian basis sets for the atoms from H through Xe. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1999, Wiley Online Library, v. 71, n. 4, p. 307–312, 1999. Citado na página 32.
- 89 JORGE, F.; HOSN, H. A. Gaussian basis sets for isoelectronic series of the atoms He to Ne. *Chemical Physics*, 2001, Elsevier, v. 264, n. 3, p. 255–265, 2001. Citado na página 32.
- 90 CUSTODIO, R.; GODDARD, J.; GIORDAN, M.; MORGON, N. The application of an optimization technique to the development of universal basis sets. *Canadian Journal of Chemistry*, 1992, NRC Research Press, v. 70, n. 2, p. 580–588, 1992. Citado na página 32.

- 91 CUSTODIO, R.; GODDARD, J. Can the linear combination of atomic orbital coefficients (the weight function) be used to improve the wavefunction? *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1993, Elsevier, v. 281, n. 1, p. 75–87, 1993. Citado na página 32.
- 92 JORGE, F.; CASTRO, E. D. Improved generator coordinate Hartree–Fock method: application to first-row atoms. *Chemical Physics Letters*, 1999, Elsevier, v. 302, n. 5-6, p. 454–460, 1999. Citado na página 32.
- 93 JORGE F. E.; SANTOS, A. S. Structures, stabilities, reactivities, and (hyper)polarizabilities of small gold clusters. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2018, v. 29, n. 4, p. 838–844, 2018. Citado 7 vezes nas páginas 32, 35, 38, 39, 41, 44 e 46.
- 94 HESS, B. A. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators. *Physical Review A*, 1986, APS, v. 33, n. 6, p. 3742, 1986. Citado na página 33.
- 95 FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY Jr., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, .; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. *Gaussian 09 Revision A.02*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 41.
- 96 NETO, A. C.; JORGE, F. All-electron double zeta basis sets for the most fifth-row atoms: Application in dft spectroscopic constant calculations. *Chemical Physics Letters*, 2013, Elsevier, v. 582, p. 158–162, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 37.
- 97 MARTINS, L.; JORGE, F.; MACHADO, S. All-electron segmented contraction basis sets of triple zeta valence quality for the fifth-row elements. *Molecular Physics*, 2015, Taylor & Francis, v. 113, n. 22, p. 3578–3586, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 42.
- 98 HUBER, K.; HERZBERG, G. Constants of diatomic molecules, molecular spectra and molecular structure. *New York: Van Nostrand*, 1979, v. 286, p. 288–304, 1979. Citado na página 35.
- 99 HESS, B. A.; KALDOR, U. Relativistic all-electron coupled-cluster calculations on Au₂ in the framework of the douglas–kroll transformation. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, AIP, v. 112, n. 4, p. 1809–1813, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 38.
- 100 HOWARD J. A.; SUTCLIFFE, R. M. B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1893, p. 1499, 1893. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 45.

- 101 HOWARD J. A.; SUTCLIFFE, R. M. B. The geometric and electronic structures of small metal clusters of group 1b metals. *Surface Science*, 1985, Elsevier, v. 156, p. 214–227, 1985. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 45.
- 102 GRÖNBECK, H.; ANDREONI, W. Gold and platinum microclusters and their anions: comparison of structural and electronic properties. *Chemical Physics*, 2000, Elsevier, v. 262, n. 1, p. 1–14, 2000. Citado na página 38.
- 103 WANG J.; WANG, G. Z. J. Density-functional study of Au_n ($n= 2-20$) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties. *Physical Review B*, 2002, APS, v. 66, n. 3, p. 035418, 2002. Citado na página 38.
- 104 HUBER KLAUS-PETER; HERZBERG, G. *Constants of Diatomic Molecules*. New York: Springer Science & Business Media, 1979. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 45.
- 105 HILPERT, K.; GINGERICH, K. Atomization enthalpies of the molecules Cu_3 , Ag_3 , and Au_3 . *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1980, Wiley Online Library, v. 84, n. 8, p. 739–745, 1980. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 45.
- 106 KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. 3. ed. New York: Wiley, 1976. Citado na página 38.
- 107 ROOS, B. O.; LINDH, R.; MALMQVIST, P.-Å.; VERYAZOV, V.; WIDMARK, P.-O. New relativistic basis sets for transition metal atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, ACS Publications, v. 109, n. 29, p. 6575–6579, 2005. Citado na página 42.
- 108 NEOGRÁDY, P.; KELLÖ, V.; URBAN, M.; SADLEJ, A. J. Ionization potentials and electron affinities of Cu, Ag, and Au: Electron correlation and relativistic effects. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1997, Wiley Online Library, v. 63, n. 2, p. 557–565, 1997. Citado na página 42.
- 109 SOUZA, F. A. de; JORGE, F. E. Basis set convergence on static electric dipole polarizability calculations of alkali-metal clusters. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2013, SciELO Brasil, v. 24, n. 8, p. 1357–1365, 2013. Citado na página 43.