

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FÁBIO ARTHUR LEÃO DE SOUZA

CONVERGÊNCIA DE CONJUNTOS DE BASES EM
CÁLCULOS DE POLARIZABILIDADE DE DIPOLO
ESTÁTICA DE AGLOMERADOS DE METAIS ALCALINOS

VITÓRIA, 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FÁBIO ARTHUR LEÃO DE SOUZA

CONVERGÊNCIA DE CONJUNTOS DE BASES EM
CÁLCULOS DE POLARIZABILIDADE DE DIPOLO
ESTÁTICA DE AGLOMERADOS DE METAIS ALCALINOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física, na área de concentração em Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Elias Jorge.

VITÓRIA, 2013

Agradecimentos

Primeiramente ao meu pai, Sebastião de Souza, pelo apoio e respeito às minhas decisões. Sua aquiescência, em relação à minha escolha pela carreira acadêmica, foi mister para que eu pudesse, desde a graduação, ter tranquilidade para me dedicar exclusivamente aos estudos. À minha mãe, Maria Aparecida Leão de Souza, pelo carinho e infinito amor. À minha avó Carminda que também desempenhou um papel central na minha criação. Aos meus irmãos pelo companherismo pleno. Não apenas este trabalho, mas tudo de verdadeiro valor que eu porventura venha fazer ou conquistar algum dia deve-se atribuir inegavelmente à essas pessoas.

Ao Prof. Dr. Francisco Elias Jorge, pela orientação neste trabalho, confiança, dedicação, paciência e por me mostra a importância do pragmatismo na Ciência.

Ao Prof. Dr Antônio Canal Neto e Dr. Cesar Turczyn Campos, pelo sempre pronto auxílio nas resoluções dos problemas técnicos que surgiram durante a feitura deste trabalho.

Aos meus contemporâneos no QCGV. Aos demais amigos da Física que trilharam este caminho científico inicial junto comigo, tornando-o assim mais agradável.

À CAPES, pela bolsa de estudo imprescindível para realização desta pesquisa.

Epígrafe

“...Quanto maior seja o número de olhares, de olhares distintos que saibamos empregar para ver uma mesma coisa, tanto maior será nosso “conceito” sobre ela, tanto mais completa será nossa “objetividade”...”

Friedrich Nietzsche, *A Genealogia da Moral*.

Sumário

Lista de Tabelas	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Abreviaturas	viii
Resumo	x
Abstract	xi
1 Introdução	1
2 Métodos Teóricos	4
2.1 Introdução	4
2.2 Campo autoconsistente	4
2.3 Método Hartree-Fock	5
2.4 A aproximação de Hartree-Fock	6
2.5 Cálculos Hartree-Fock restrito e não restrito	10
2.6 Equações de Roothaan	11
2.7 Correlação eletrônica	16
2.8 Teoria de perturbação de Møller-Plesset	16
2.9 Teoria do funcional da Densidade	19

3	Funções de Base e Bases	26
3.1	Introdução	26
3.2	Funções tipo Slater	27
3.3	Funções tipo Gaussiana	27
3.4	Gaussianas contraídas	28
3.5	Base mínima	29
3.6	Bases dupla zeta e estendida	29
3.7	Base de valência separada	30
3.8	Funções de polarização	30
3.9	Funções difusas	32
3.10	Bases igualmente temperadas	32
3.11	Bases bem temperadas	34
3.12	Método coordenada geradora Hartree-Fock melhorado	34
4	Resultados e Discussão	36
4.1	Introdução	36
4.2	Detalhes computacionais	36
4.3	Resultados e discussão	38
4.3.1	Geometrias de equilíbrio	38
4.3.2	Polarizabilidade média e anisotropia estáticas	41
5	Conclusão	51
	Referências Bibliográficas	53

Lista de Tabelas

4.1	Comprimentos de ligação B3LYP/ADZP otimizados d_{ij} (ver Fig 4.1) em \AA para os aglomerados Li_n e Na_n . Os grupos de ponto são dados entre parênteses.	39
4.2	Polarizabilidades de dipolo média estáticas ($\bar{\alpha}$) teórica e experimental de aglomerados de lítio e sódio. Todos resultados estão em a.u.	43
4.3	Anisotropias ($\Delta\alpha$) teórica de aglomerados de lítio e sódio. Todos resultados estão em a.u.	47

Lista de Figuras

4.1 Geometrias de equilíbrio B3LYP/ADZP otimizadas dos aglomerados de lítio e sódio consideradas nos cálculos de polarizabilidades.	39
---	----

Lista de Abreviaturas

AXZP, X=D, T, and Q	<i>Augmented Basis Sets of Double, Triple, Quadruple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Functions</i>
CBS	<i>Complete Basis Set</i>
cc-pVXZ, X=D, T, and Q	<i>Correlation Consistent Polarized Valence Basis Sets of Double, Triple, and Quadruple Zeta Qualities</i>
CCSD	<i>Couple-Cluster with Single, and Perturbative Double Excitations</i>
CCSD(T)	<i>Couple-Cluster with Single, Double, and Perturbative Triple Excitations</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
CSF	<i>Configuration State Function</i>
CTP	<i>Capped Centered Trigonal Prisms</i>
DCO	<i>Dicapped Octahedron</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
GCHF	<i>Generator Coordinate Hartree-Fock</i>
GGA	<i>Generalized-Gradient Approximation</i>
GTF	<i>Gaussian-Type Function</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>

IGCHF	<i>Improved Generator Coordinate Hartree-Fock</i>
KS	<i>Kohn-Sham</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LDA-NL	<i>Local Density Approximation non Local</i>
LSDA	<i>Local-Spin-Density Approximation</i>
MAD	<i>Mean Absolute Deviation</i>
MBPT	<i>Many Body Perturbation Theory</i>
MP2 and MP4	<i>Second- and Fourth-Order Møller-Plesset Perturbation Theory</i>
PES	<i>Potential Energy Surface</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
ROHF	<i>Restricted Open-Shell Hartree-Fock</i>
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
STF	<i>Slater-Type Function</i>
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
XZP, X=D, T e Q	<i>Basis Sets of Double, Triple, Quadruple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Functions</i>
ZPVC	<i>Zero-Point Vibrational Correction</i>

Resumo

Uma sequência hierárquica de conjuntos de bases de contração segmentada para todos elétrons de qualidades dupla, tripla e quádrupla zeta de valência mais funções de polarização aumentados com funções difusas para os átomos do H até Ar foi desenvolvida por Jorge e colaboradores. Um estudo sistemático de conjuntos de bases requerido para obter valores precisos e confiáveis de polarizabilidades estáticas de aglomerados de lítio e sódio ($n = 2, 4, 6$ e 8) em suas geometrias de equilíbrio otimizadas é relatado. Três métodos são examinados: Hartree-Fock (HF), teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda-ordem (MP2) e teoria do funcional da densidade (DFT). Através de cálculos diretos ou por ajuste de valores calculados diretamente através de um esquema de extrapolação, estimativas dos limites do conjunto de bases completo HF, MP2 e DFT foram obtidas. Por fim, comparação com dados teórico e experimental disponíveis na literatura foi feita.

Abstract

An hierarchical sequence of all-electron segmented contracted basis sets of double, triple, and quadruple zeta valence qualities plus polarization functions augmented with diffuse functions for the atoms from H to Ar was constructed by Jorge et al. A systematic study of basis sets required to obtain reliable and accurate values of static dipole polarizabilities of lithium and sodium clusters ($n=2,4,6$, and 8) at their optimized equilibrium geometries is reported. Three methods are examined: Hartree-Fock (HF), second order Møller-Plesset perturbation theory (MP2), and density functional theory (DFT). By direct calculations or by fitting the directly calculated values through one extrapolation scheme, estimates of the HF, MP2, and DFT complete basis set limits have been obtained. Comparison with experimental and theoretical data reported previously in the literature is done.

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos anos a polarizabilidade estática de átomos e aglomerados livres tem sido estudada extensivamente tanto teoricamente quanto experimentalmente (ver, por exemplo, Refs. [1,2]). A polarizabilidade estática (α) representa um dos mais importantes observáveis para o entendimento de propriedades elétricas de aglomerados, uma vez que essa é muito sensível a deslocalização dos elétrons de valência, tão bem como a estrutura e forma. Apesar de inúmeras investigações acerca de aglomerados metálicos, dados experimentais de polarizabilidade estática só estão disponíveis para os aglomerados de metais alcalinos de sódio, lítio e potássio [3-5]. Devido às suas configurações peculiares, agregados de metais alcalinos homonucleares são frequentemente considerados como os mais simples aglomerados metálicos, de modo que eles se tornaram sistemas modelos, para a compreensão de efeitos de tamanho em tais sistemas. O trabalho experimental de Knight e colaboradores [3], utilizando técnicas de deflexão elétrica, mostrou a existência de uma dependência nítida de tamanho na polarizabilidade de aglomerados pequenos de sódio e de potássio. Mais recentemente, Benichou e colaboradores [4] mediram polarizabilidades elétrica estáticas de agregados de lítio com até 22 átomos, defletindo um feixe bem colimado por um campo elétrico transversal inhomogêneo estático. Esse trabalho mostrou que a tendência da polarizabilidade por átomo de aglomerados de lítio pequenos difere daquelas obtidas para sódio e potássio.

Vários cálculos teóricos de polarizabilidade de dipolo estática de aglomerados de me-

tais alcalinos têm sido realizados [6-19]. Os cálculos precedentes, os quais foram baseados em variantes do modelo de *jellium* (também conhecido como gás de elétrons homogêneo) dentro do contexto da teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*, DFT), tiveram sucesso razoável em explicar qualitativamente a tendência na dependência de tamanho da polarizabilidade [6,7]. Todavia, as polarizabilidades calculadas foram menores que seus valores experimentais correspondentes, provavelmente isso se deve ao fato do modelo de *jellium* não incorporar os efeitos de átomos discretos nesses sistemas. Subsequentemente, foram feitos cálculos, considerando o arranjo geométrico “real” de átomos metálicos nos aglomerados, usando DFT com diferentes tipos de pseudopotenciais bem como métodos para todos os elétrons correlacionados [8-18]. Esses estudos demonstraram preponderantemente que os resultados teóricos desviavam dos valores de polarizabilidade experimentais significativamente (geralmente subestimando por uma quantia de 20-30%). Apesar de ter-se atribuído parcialmente os desvios entre valores experimentais e calculados ao efeito de temperatura, é importante notar que a grande discrepância presente nos cálculos teóricos prévios pode ser devido ao fato que a correlação eletrônica não tenha sido levada efetivamente em conta, e a maioria dos resultados reportados foram obtidos através de métodos baseados na DFT. Além disso, para os sistemas menores, o efeito da correlação de muitos elétrons também foram estudados usando a teoria de perturbação de Møller e Plesset de segunda e quarta ordens (Second- and Fourth-Order Perturbation Theory MP2 e MP4, respectivamente) e os métodos *couple-cluster* com excitações simples, dupla e tripla por teoria de perturbação [*Coupled-Cluster with Single, Double, and Perturbative Triple Excitations*, CCSD e CCSD(T), respectivamente].

Em geral, agora é um fato bem estabelecido que para cálculos precisos de polarizabilidade, necessita-se de um conjunto de bases grande, e o efeito da adição de funções de polarização e difusas é considerável [19]. A maioria dos cálculos até então reportados na literatura usaram o conjunto de bases de Sadlej, o qual é reconhecido como um conjunto de bases razoável, principalmente, para cálculos de propriedades resposta moleculares, e/ou o conjunto de bases de valência separada padrão (6-311G juntamente com funções difusas e de polarização). No entanto, para aglomerados de metais alcalinos, não existe

um estudo sistemático da dependência da polarizabilidade com o uso de métodos diferentes [por exemplo, Hartree-Fock (HF), DFT, MP2] em conjunção com uma sequência hierárquica de conjuntos de bases.

Jorge e colaboradores apresentaram conjuntos de bases para todos elétrons de contração segmentada de qualidades dupla, tripla e quádrupla zeta de valência mais funções de polarização (*Basis Sets of Double, Triple, Quadruple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Functions*, XZP, X=D, T, e Q) para os átomos de H até Ar. Esses conjuntos foram aumentados com funções difusas com o propósito de melhorar a descrição de afinidade eletrônica, polarizabilidades, ligação de hidrogênio e rotação ótica. Tais conjuntos foram designados como aumentados XZP (*Augmented XZP*, AXZP) [20,21].

O objetivo principal deste trabalho é utilizar pela primeira vez uma sequência hierárquica de conjuntos de bases (AXZP, X=D, T e Q) para determinar precisamente polarizabilidades estáticas de aglomerados de lítio e sódio (Li_n e Na_n , $n = 2, 4, 6$ e 8) a partir de suas geometrias de equilíbrio otimizadas. A convergência da polarizabilidade de dipolo média ($\bar{\alpha}$) e da polarizabilidade anisotrópica ($\Delta\alpha$) com respeito ao aumento do tamanho do conjunto de bases e as correções da correlação eletrônica foram examinadas [22]. Aos níveis HF, DFT e MP2, limites do conjunto de bases completo (*Complete Basis Set*, CBS) de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ foram estimados [22] e comparados com resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. Com este estudo, espera-se aprofundar o entendimento de propriedades elétricas de aglomerados metálicos e possivelmente enunciar o melhor procedimento de cálculo para os níveis de teoria supramencionados bem como fornecer resultados teóricos de referência para calibrar cálculos futuros de polarizabilidades de aglomerados de metais alcalinos.

Antes de apresentar nossos resultados, expostos no Capítulo 4, é mister fazer uma pragmática revisão dos métodos de estrutura eletrônica utilizados neste trabalho (ver Capítulo 2). Além disso, devido à natureza do trabalho, faz-se necessário também uma discussão acerca de conjuntos de bases (ver Capítulo 3). Por fim, no Capítulo 5, far-se-á as considerações finais.

Capítulo 2

Métodos Teóricos

2.1 Introdução

A melhor maneira de encontrar orbitais atômicos é solucionar a equação de Schrödinger numericamente. O procedimento original é conhecido como método de campo autoconsistente (*Self-Consistent Field*, SCF) e foi introduzido por D. R. Hartree. Com o objetivo de melhorar a descrição física do procedimento, Fock e Slater incluíram os efeitos de troca eletrônica e assim obtiveram novos orbitais conhecidos como orbitais de HF. Neste Capítulo, iremos abordar os principais métodos para determinação desses orbitais.

2.2 Campo autoconsistente

A suposição por trás da técnica é que qualquer elétron move-se num potencial que é uma média esférica do potencial devido a todos os outros elétrons e ao núcleo, o qual pode ser expresso como uma única carga centrada no núcleo (esta é aproximação de campo central, mas essa não se assume que a carga tenha um valor fixo). Então, a equação de Schrödinger é integrada numericamente para aquele elétron e aquele potencial médio esférico, considerando o fato que a carga total dentro da esfera definida pela posição do elétron varia quando a distância do elétron ao núcleo varia. Essa aproximação supõe, *a priori*, que as funções de onda de todos os outros elétrons já são conhecidas de forma

que o potencial médio esférico possa ser calculado. Isso em geral não é verdadeiro, então, o cálculo inicia-se a partir de alguma forma aproximada das funções de onda, tal como aproximá-las por funções tipo Slater (*Slater-Type Functions*, STF). A equação de Schrödinger para o elétron é então resolvida e o procedimento repetido para todos os elétrons no átomo. Ao final dessa primeira rodada de cálculos, tem-se um conjunto de funções de onda melhoradas para todos os elétrons. Essas funções de onda melhoradas são então usadas para calcular o potencial médio esférico, e o ciclo computacional é repetido até o conjunto melhorado de funções de onda não diferirem significativamente das funções de onda do ciclo precedente. As funções de onda são então autoconsistentes, e são aceitas como aproximações boas para a função de onda verdadeira de muitos elétrons.

2.3 Método Hartree-Fock

A complicação crucial em todos cálculos de estrutura eletrônicas surge devido à presença da energia potencial entre dois elétrons, a qual depende da separação r_{ij} entre eles. Num primeiro passo, supõe-se que a função de onda eletrônica verdadeira, Φ , possui forma similar à função de onda Φ^0 , a qual seria obtida se esse aspecto complicador fosse negligenciado. Isto é, Φ^0 é uma solução de

$$H^0\Phi^0 = E^0\Phi^0; \quad H^0 = \sum_{i=1}^n h_i, \quad (2.3.1)$$

onde h_i é o Hamiltoniano do caroço para o elétron i . Essa equação de n elétrons pode ser separada em n equações de um elétron, possibilitando escrever imediatamente Φ^0 como um produto de funções de onda de um elétron da forma $\phi_a(\mathbf{x}_i; \mathbf{R})$. Para simplificar a notação, denota-se o orbital ocupado pelo elétron i (de coordenada \mathbf{x}_i) e parametricamente dependendo do arranjo nuclear \mathbf{R} como $\phi_a(i)$. Essa função é solução de

$$h_i\phi_a(i) = E_a\phi_a(i), \quad (2.3.2)$$

onde E_a é a energia de um elétron no spin-orbital a neste modelo de elétron independente.

Um spin-orbital é o produto de uma função de onda orbital pela função de spin e o rótulo a representa o conjunto de quatro números quânticos, o principal, angular, magnético e spin, e designa um estado quântico. A função de onda total Φ^0 é o seguinte produto de funções de um elétron:

$$\Phi^0 = \phi_a(1)\phi_b(2) \cdots \phi_z(n). \quad (2.3.3)$$

A função Φ^0 depende de todas as coordenadas eletrônicas e, parametricamente, das posições nucleares.

Como elétrons são férmions a função de onda total deve então ser escrita como um determinante de Slater:

$$\Phi^0(\mathbf{x}; \mathbf{R}) = (n!)^{-1/2} \det |\phi_a(1)\phi_b(2) \cdots \phi_z(n)|, \quad (2.3.4)$$

onde $(n!)^{-1/2}$ é um fator de normalização.

2.4 A aproximação de Hartree-Fock

As repulsões eletrônicas são significativas e devem ser incluídas em qualquer tratamento preciso. No método HF, procura-se por uma função de onda da forma (2.3.4), com as repulsões elétron-elétron tratadas de uma forma média. Considera-se cada elétron estar movendo no campo dos núcleos e no campo médio dos outros $n - 1$ elétrons. Os spin-orbitais que dão a “melhor” função de onda determinantal para n elétrons são encontrados através da teoria variacional, a qual envolve a minimização da seguinte equação

$$\varepsilon = \frac{\int \Phi^*(\mathbf{x}; \mathbf{R}) H \Phi(\mathbf{x}; \mathbf{R}) d\mathbf{x}}{\int \Phi^*(\mathbf{x}; \mathbf{R}) \Phi(\mathbf{x}; \mathbf{R}) d\mathbf{x}}, \quad (2.4.1)$$

sujeita à restrição dos spin-orbitais serem ortonormais. O mínimo valor de ε é identificado como energia eletrônica para a configuração nuclear selecionada.

A aproximação de Born-Oppenheimer é central para a mecânica quântica. Nossa breve discussão desta aproximação é qualitativa. Desde que os núcleos são mais pesados que os elétrons, eles se movem mais lentamente. Então, dentro de uma boa aproximação, pode-se considerar os elétrons numa molécula movendo-se num campo de núcleos fixos. Nessa aproximação a energia cinética dos núcleos pode ser negligenciada e a repulsão entre eles pode ser considerada como sendo uma constante. Qualquer constante adicionada a um operador acrescenta uma constante aos seus autovalores e não possui efeito nas suas autofunções. Desta forma, o Hamiltoniano que descreve o movimento de n elétrons num campo de N cargas pontuais é

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (2.4.2)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, o segundo termo é a energia eletrostática devido à interação Coulombiana de atração entre os núcleos e os elétrons, e o último termo é a repulsão entre os elétrons.

A aplicação desse procedimento leva às equações HF para os spin-orbitais individuais. A equação HF para o spin-orbital $\phi_a(1)$, onde tem-se arbitrariamente atribuído o elétron 1 ao spin-orbital ϕ_a , é

$$f_1 \phi_a(1) = \varepsilon_a \phi_a(1), \quad (2.4.3)$$

onde ε_a é a energia orbital do spin-orbital e f_1 é o operador de Fock:

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{J_u(1) - K_u(1)\}. \quad (2.4.4)$$

Nessa expressão, h_1 é o hamiltoniano de caroço para o elétron 1, a soma é sobre todos os spin-orbitais $u = a, b, \dots, z$, J_u é o operador de Coulomb e K_u é o operador de troca, cujas definições são como segue

$$J_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_u(2) d\mathbf{x}_2 \right\} \phi_a(1) \quad (2.4.5)$$

$$K_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_a(2) d\mathbf{x}_2 \right\} \phi_u(1). \quad (2.4.6)$$

Os operadores de Coulomb e de troca são definidos em termos de spin-orbitais ao invés de termos de funções de onda espaciais, tendo os seguintes significados: o operador de Coulomb considera a repulsão Coulombiana entre elétrons, enquanto que o operador de troca representa a modificação desta energia que pode ser atribuída aos efeitos de correlação de spin. Segue que a soma na Eq.(2.4.4) representa a energia potencia média do elétron 1 devido à presença dos outros $n - 1$ elétrons. Note que por causa de

$$J_a(1)\phi_a(1) = K_a(1)\phi_a(1), \quad (2.4.7)$$

o somatório na Eq.(2.4.4) inclui contribuições de todos spin-orbitais ϕ_u , exceto de ϕ_a .

A energia orbital de um elétron em termos de orbitais espaciais é

$$\epsilon_s = \int \psi_s^*(1) h_1 \psi_s(1) d\tau_1 + \sum_r (2J_{sr} - K_{sr}), \quad (2.4.8)$$

onde

$$J_{sr} = \int \psi_s^*(1) J_r \psi_s(1) d\tau_1 \quad (2.4.9)$$

$$J_{sr} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_s^*(1) \psi_r(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_r^*(2) \psi_s(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.4.10)$$

é a integral de Coulomb. Similarmente,

$$K_{sr} = \int \psi_s^*(1) K_r \psi_s(1) d\tau_1 \quad (2.4.11)$$

$$K_{sr} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_s^*(1)\psi_r(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_s^*(2)\psi_r(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.4.12)$$

é a integral de troca.

A soma das energias orbitais não é a energia total do átomo, uma vez que essa soma conta todas as interações elétron-elétron duas vezes. Então, para obter a energia total faz-se necessário eliminar os efeitos da contagem dobrada [23]:

$$E = 2 \sum_s \epsilon_s - \sum_{r,s} (2J_{rs} - K_{rs}), \quad (2.4.13)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais ocupados (cada um dos quais é duplamente ocupado numa espécie de camada fechada).

Deve-se obter cada spin-orbital resolvendo uma equação da forma de Eq.(2.4.3) com o correspondente operador de Fock f_i . Entretanto, como f_i depende dos spin-orbitais de todos os outros $n - 1$ elétrons, parece que para resolver as equações HF, deve-se conhecer previamente as soluções. Este dilema é comum em cálculos de estrutura eletrônicas, e é comumente resolvido adotando um estilo iterativo de solução, e parando quando as novas soluções são autoconsistentes, então, o nome SCF para essa aproximação. Em um procedimento SCF, um conjunto de prova de spin-orbitais é formulado e usado para construir o operador de Fock, então, as equações HF são resolvidas para obter um novo conjunto de spin-orbitais, que são usados para construir um operador de Fock revisado, e assim por diante. O ciclo de cálculo e reformulação é repetido até um critério de convergência ser satisfeito.

O operador de Fock definido na Eq.(2.4.4) depende de n spin-orbitais ocupados. Contudo, uma vez que esses spin-orbitais foram determinados, o operador de Fock pode ser tratado como um operador Hermitiano bem definido. Como para outros operadores Hermitianos (por exemplo o operador de Hamiltoniano), existe um número infinito de spin-orbitais ϕ_u , cada um com energia ϵ_u . Na prática, resolve-se o problema para um número finito m de spin-orbitais $m > n$.

Os m spin-orbitais otimizados obtidos no término do procedimento HF SCF são arranjados em ordem de energia orbital crescente, e os n spin-orbitais de energia mais baixa são chamados de orbitais ocupados. Os $m - n$ spin-orbitais não ocupados restantes são chamados de orbitais virtuais. O determinante de Slater, conforme Eq.(2.3.4), composto de spin-orbitais ocupados é uma função de onda HF do estado fundamental para a molécula, denotada por Φ_0 . Ao se ordenar as energias orbitais e analisando os padrões nodais radiais angulares das partes espaciais dos spin-orbitais, um spin-orbital pode ser identificado como um orbital $1s$, $2s$ e assim por diante.

2.5 Cálculos Hartree-Fock restrito e não restrito

É comum em cálculos SCF de moléculas em estados de camada fechada de átomos (para o qual o número de elétrons, n , é sempre par) supor que as componentes espaciais dos spin-orbitais sejam idênticas para cada membro de um par de elétrons [24]. Existem então $n/2$ orbitais espaciais da forma $\psi_a(\mathbf{r}_1)$ e a função de onda HF é

$$\Phi_0 = (n!)^{\frac{1}{2}} \det \left| \psi_a^\alpha(1) \psi_a^\beta(2) \psi_b^\alpha(3) \cdots \psi_z^\beta(n) \right|. \quad (2.5.1)$$

Tal função é chamada de função de onda HF restrita (*Restricted HF*, RHF).

Dois procedimentos são comumente usados para estados de camada aberta de átomos. No formalismo de camada aberta restrito (*Restricted Open-Shell HF*, ROHF), todos os elétrons exceto aqueles ocupando orbitais de camada aberta são forçados a ocuparem orbitais espaciais duplamente ocupados [25]. Por exemplo, a função de onda de camada aberta restrita para o átomo de lítio seria da forma

$$\Phi_0 = (6)^{\frac{1}{2}} \det \left| \psi_{1s}^\alpha(1) \psi_{1s}^\beta(2) \psi_{2s}^\alpha(3) \right|, \quad (2.5.2)$$

na qual os dois primeiros spin-orbitais no determinante de Slater (identificados como spin-orbitais $1s$) têm a mesma função de onda espacial. Contudo, a função de onda restrita

impõe uma restrição severa à solução, uma vez que o elétron $1s\alpha$ tem uma interação de troca com o elétron $2s\alpha$ que o elétron $1s\beta$ não possui. No formalismo HF de camada aberta não restrito (*Unrestricted Open-Shell*, UHF), não é atribuído a um par de elétrons um mesmo orbital espacial [26]. Por exemplo, a função de onda UHF para o lítio seria da forma

$$\Phi_0 = (6)^{\frac{1}{2}} \det \left| \psi_a^\alpha(1) \psi_b^\beta(2) \psi_c^\alpha(3) \right|, \quad (2.5.3)$$

na qual os três orbitais espaciais são diferentes. Relaxando a restrição de ocupação dos orbitais em pares, o formalismo UHF de camada aberta dá uma energia variacional mais baixa que o formalismo ROHF. Uma desvantagem da aproximação UHF é que, enquanto a função ROHF é uma autofunção de S^2 , a função UHF não é, isto é, o momento angular de spin total não é uma quantidade bem definida para a função de onda UHF. Na prática, o valor esperado de S^2 para a função de onda não restrita é computada e comparada com o valor verdadeiro de $S(S+1)\hbar^2$ para o estado fundamental. Se a discrepância não for significativa, o método UHF forneceu uma função de onda molecular razoável.

2.6 Equações de Roothaan

O procedimento HF é relativamente simples de ser implementado para átomos, pois sua simetria esférica permite que as equações HF sejam resolvidas numericamente para spin-orbitais. Entretanto, tal solução numérica não é ainda computacionalmente possível para moléculas, e uma modificação da técnica deve ser usada. Em 1951, Roothaan usou um conjunto conhecido de funções de base para expandir a parte espacial dos spin-orbitais [24]. Nesta seção, a qual limita-se a uma discussão do formalismo HF de camada fechada restrita, será mostrado como esta sugestão transforma as equações HF acopladas num problema matricial que, desse modo, pode ser resolvido usando manipulações matriciais.

Escreve-se a função espacial $\psi_a(1)$ ocupada pelo elétron 1 como

$$f_1\psi_a(1) = \varepsilon_a\psi_a(1), \quad (2.6.1)$$

onde f_1 é o operador de Fock expresso em termos de funções de onda espaciais:

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{2J_u(1) - K_u(1)\}, \quad (2.6.2)$$

com os operadores de Coulomb e de troca definidos nas Eqs.(2.4.5) e (2.4.6), somente em termos de coordenadas espaciais.

Considere um conjunto de M funções de base, Θ_j (usualmente consideradas reais), e expresse cada função de onda espacial ψ_i como uma combinação linear dessas funções:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ji}\Theta_j, \quad (2.6.3)$$

onde c_{ji} são coeficientes desconhecidos. A partir de um conjunto de M funções de base, pode-se obter M funções de onda espaciais linearmente independentes, assim, o problema de calcular funções de onda, reduz-se a um cálculo de coeficientes c_{ij} .

Quando a expansão dada pela Eq.(2.6.3) é substituída na Eq.(2.6.1), obtém-se

$$f_1 \sum_{j=1}^M c_{ja}\Theta_j(1) = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja}\Theta_j(1). \quad (2.6.4)$$

Multiplicando ambos os lados desta equação pela função de base $\Theta_i^*(1)$ e integrando sobre $d\mathbf{r}_1$, tem-se

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \int \Theta_i^*(1) f_1 \Theta_j(1) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \int \Theta_i^*(1) \Theta_j(1) d\mathbf{r}_1. \quad (2.6.5)$$

Com intuito de reescrever a equação anterior num formato matricial, é conveniente definir a matriz de recobrimento, \mathbf{S} , com elementos

$$S_{ij} = \int \Theta_i^*(1)\Theta_j(1)d\mathbf{r}_1, \quad (2.6.6)$$

(essa matriz não é em geral a matriz unidade porque as funções de base não são necessariamente ortogonais) e a matriz de Fock, \mathbf{F} , com elementos

$$F_{ij} = \int \Theta_i^*(1)f_1\Theta_j(1)d\mathbf{r}_1. \quad (2.6.7)$$

Então, a Eq.(2.6.5) torna-se

$$\sum_{j=1}^M F_{ij}c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij}c_{ja}. \quad (2.6.8)$$

Essa expressão é uma em um conjunto de M equações simultâneas (uma para cada valor de i), que são conhecidas como equações de Roothaan. Pode-se escrever o conjunto inteiro de equações como uma única equação matricial [23]

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.6.9)$$

onde \mathbf{c} é a matriz $M \times M$ composta de elementos c_{ja} e $\boldsymbol{\varepsilon}$ é a matriz diagonal $M \times M$ de energias orbitais ε_a .

As equações de Roothaan têm uma solução não trivial somente se a seguinte equação secular for satisfeita

$$\det |\mathbf{F} - \varepsilon_a \mathbf{S}| = 0. \quad (2.6.10)$$

Esta equação não pode ser resolvida diretamente, já que os elementos de matriz F_{ij} envolvem integrais de Coulomb e de troca que dependem das funções de onda espaciais. Portanto, como antes, deve-se adotar uma aproximação SCF, obtendo com cada iteração um novo conjunto de coeficientes c_{ja} , e continuando até que um critério de convergência estabelecido previamente tenha sido alcançado.

É instrutivo examinar os elementos de matriz do operador de Fock, para ter uma ideia das dificuldades computacionais de obter funções de onda HF SCF. A forma explícita dos elementos de matriz F_{ij} é obtida substituindo Eq.(2.6.2) em Eq.(2.6.7), e usando Eq.(2.4.10) e Eq.(2.4.12), assim,

$$F_{ij} = \int \Theta_i^*(1) h_1 \Theta(1) d\mathbf{r}_1 + 2 \sum_u \int \Theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_u(2) \Theta_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ - \sum_u \int \Theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \Theta_u(1) \psi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.6.11)$$

O primeiro termo à direita é uma integral de um elétron que denotaremos por h_{ij} . A inserção da expansão Eq.(2.6.3) em Eq.(2.6.11), resulta na seguinte expressão para F_{ij} , somente em termos de integrais sobre funções de bases conhecidas:

$$F_{ij} = h_{ij} + 2 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \Theta_i^*(1) \Theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \Theta_m(2) \Theta_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ - \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \Theta_i^*(1) \Theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \Theta_j(2) \Theta_m(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.6.12)$$

Introduzindo a seguinte notação para as integrais de dois elétrons sobre as funções de base:

$$(ab | cd) = \int \Theta_a^*(1) \Theta_b(1) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \Theta_c^*(2) \Theta_d(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.6.13)$$

a Eq.(2.6.12) reduz-se a [23]

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \{2(ij | lm) - (im | lj)\}. \quad (2.6.14)$$

Definindo

$$P_{lm} = 2 \sum_u c_{lu}^* c_{mu}, \quad (2.6.15)$$

pode-se escrever Eq.(2.6.14) como

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{l,m} P_{lm} \left\{ (ij | lm) - \frac{1}{2} (im | lj) \right\}. \quad (2.6.16)$$

Os P_{lm} são identificados como elementos da matriz densidade e são interpretados como a densidade eletrônica total na região de recobrimento de Θ_l e Θ_m . Enquanto os elementos de matriz de um elétron h_{ij} precisam ser calculados apenas uma vez, já que estes permanecem inalterados durante cada iteração, os P_{lm} , os quais dependem dos coeficientes c_{lu} e c_{mu} , por um outro lado, precisam ser recalculados a cada iteração. Uma vez que existe da ordem de M^4 integrais de dois elétrons para calcular (assim, mesmo pequenos conjuntos de bases para moléculas de tamanho moderado pode rapidamente chegar a milhões), tornar esses cálculos mais eficientes é um grande desafio em cálculos HF SCF. O problema é minimizado pela possibilidade que um número considerável de integrais pode ser identicamente zero devido a simetria, algumas integrais não nulas podem ser iguais por simetria e algumas integrais podem ser muito pequenas porque as funções de base podem estar centradas em núcleos atômicos separados por uma distância grande. Todavia, em geral, existirão muito mais integrais de dois elétrons do que podem ser armazenadas na memória do computador, e uma grande parte do trabalho tem sido tentar desenvolver aproximações eficientes para cálculos de integrais de dois elétrons.

2.7 Correlação eletrônica

Mesmo que Φ_0 possa parecer boa, ela não é a função de onda “exata”. O método HF baseia-se em médias: Ele não considera as interações eletrostáticas instantâneas entre os elétrons; nem considera os efeitos quânticos da distribuição eletrônica, uma vez que o efeito de $n - 1$ elétrons sobre o elétron de interesse é tratado como uma média. Pode-se resumir essas deficiências dizendo que o método HF ignora a correlação eletrônica. Um grande desafio em cálculos de estrutura eletrônica é considerar a correlação eletrônica.

2.8 Teoria de perturbação de Møller-Plesset

Cálculos de interação de configurações (*Configuration Interaction*, CI) fornecem uma aproximação sistemática para ir além do nível HF, pela inclusão de determinantes que são sucessivamente excitados simplesmente, duplamente, triplamente e assim por diante, a partir de uma configuração de referência. Uma característica importante do método é que ele é variacional, mas uma desvantagem é a falta de tamanho consistente (exceto para o CI completo). O termo tamanho consistente foi criado por Pople e colaboradores [27]. Quando, por exemplo, uma molécula é composta por duas outras moléculas que não interagem entre si, é fisicamente correto dizer que a energia da molécula é igual a soma das duas que a compõe. Um método que satisfaz tal requerimento é dito ser de tamanho consistente. Uma definição mais geral de consistência de tamanho é que a energia e , portanto, o erro da energia é proporcional ao número de partículas N do sistema, mesmo quando existe interação, quando $N \rightarrow \infty$. A teoria de perturbação fornece uma aproximação sistemática alternativa para encontrar a energia de correlação. Enquanto esses cálculos são de tamanho consistentes, eles não são variacionais no sentido que podem dar energias que estão abaixo da energia exata.

A aplicação da teoria de perturbação num sistema composto de muitas partículas interagindo é geralmente chamada de teoria de perturbação de muitos corpos (*Many-Body Perturbation Theory*, MBPT). Como se deseja encontrar a energia de correlação para o

estado fundamental, toma-se o Hamiltoniano de ordem zero a partir dos operadores de Fock do método HF SCF. Esta escolha de $H^{(0)}$ foi feita por C. Møller e M. S. Plesset [28] em 1934 e tal procedimento é chamado de MP (Møller-Plesset). Aplicações MP a sistemas moleculares só começaram 40 mais tarde com Pople e colaboradores [27].

Na MP, o Hamiltoniano de ordem zero $H^{(0)}$ (neste contexto denotado por H_{HF}) é dado pela soma dos operadores de Fock de um elétron definidos pela Eq.(2.4.4):

$$H_{HF} = \sum_{i=1}^n f_i. \quad (2.8.1)$$

A função de onda do estado fundamental HF, Φ_0 , é uma autofunção de H_{HF} com autovalor $E^{(0)}$ dado pela soma das energias orbitais de todos os spin-orbitais ocupados.

A perturbação $H^{(1)}$ é dada por

$$H^{(1)} = H - \sum_{i=1}^n f_i, \quad (2.8.2)$$

onde H é o Hamiltoniano eletrônico. A energia HF, E_{HF} , associada à função de onda HF do estado fundamental normalizada, Φ_0 , é o valor esperado

$$E_{HF} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle, \quad (2.8.3)$$

ou, equivalentemente,

$$E_{HF} = \langle \Phi_0 | H_{HF} + H^{(1)} | \Phi_0 \rangle. \quad (2.8.4)$$

Pode-se mostrar que E_{HF} é igual a soma da energia de ordem zero $E^{(0)}$ e a correção de energia de primeira ordem $E^{(1)}$. Como Φ_0 é uma autofunção de H_{HF} , tem-se

$$E^{(0)} = \langle \Phi_0 | H_{HF} | \Phi_0 \rangle \quad (2.8.5)$$

$$E^{(1)} = \langle \Phi_0 | H^{(1)} | \Phi_0 \rangle, \quad (2.8.6)$$

da Eqs.(2.8.4) até (2.8.6), conclui-se que

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)}. \quad (2.8.7)$$

Portanto, a primeira correção para energia do estado fundamental é dada pela teoria de perturbação de segunda ordem como [23]

$$E^{(2)} = \sum_{J \neq 0} \frac{\langle \Phi_J | H^{(1)} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | H^{(1)} | \Phi_J \rangle}{E^{(0)} - E_J^{(0)}}. \quad (2.8.8)$$

Assim, para obter $E^{(2)}$ faz-se necessário calcular os elementos de matriz fora da diagonal principal $\langle \Phi_J | H^{(1)} | \Phi_0 \rangle$. Primeiro, note que o elemento de matriz

$$\langle \Phi_J | H_{HF} | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (2.8.9)$$

porque Φ_0 é uma autofunção de H_{HF} e os spin-orbitais Φ_J são ortogonais. Portanto, se

$$\langle \Phi_J | H | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (2.8.10)$$

então,

$$\langle \Phi_J | H^{(1)} | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (2.8.11)$$

Usando o teorema de Brillouin, pode-se concluir que somente determinantes duplamente excitados têm elementos de matriz de $H^{(1)}$ não nulos com Φ_0 e, portanto, somente excitações duplas contribuem para $E^{(2)}$. Uma análise desses elementos de matriz não nulos [29] dá a seguinte expressão [23]:

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b}^{occ} \sum_{p,q}^{vir} \frac{(ab \parallel pq)(pq \parallel ab)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_p - \varepsilon_q}, \quad (2.8.12)$$

onde

$$(ab \parallel pq) = \int \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \phi_p(1)\phi_q(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$- \int \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \phi_q(1)\phi_p(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.8.13)$$

com spin-orbitais ocupados ϕ_a e ϕ_b e spin-orbitais virtuais ϕ_p e ϕ_q . A inclusão da energia de segunda ordem é denominada MP2.

É possível estender a MP para incluir correções de energia de terceira e quarta ordens, e esses procedimentos são conhecidos como MP3 e MP4 [30]. Quando se move para ordens mais altas de teoria de perturbação é comum usar técnicas de diagramas para classificar e representar os vários termos que aparecem nas expressões das séries de perturbação. Essas representações de diagramas podem ser usadas para provar que a MP é de tamanho consistente em todas as ordens.

2.9 Teoria do funcional da Densidade

Os métodos *ab initio* descritos até aqui sempre começam com a aproximação HF, em que as equações HF são primeiro resolvidas para obter spin-orbitais, que podem ser usados para construir funções de estado de configuração (*Configuration State Functions*, CSF). Esses métodos são largamente utilizados pelos químicos quânticos. Entretanto, eles têm limitações, em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjunto de bases grandes em moléculas contendo muitos átomos.

Uma alternativa aos métodos HF e pós HF que vem crescendo em popularidade na última década é a DFT. Em contraste aos métodos descritos anteriormente, que usam CSF, a DFT começa com o conceito de probabilidade eletrônica. Uma razão para a crescente popularidade é que a DFT, a qual considera a correlação eletrônica, demanda menos tempo computacional que, por exemplo, CI e MP2. Essa pode ser usada para fazer cálculos em moléculas de 100 ou mais átomos em um tempo significativamente menor que os métodos pós HF. Além disso, para sistemas envolvendo metais d , a DFT leva à resultados que frequentemente estão em melhor concordância com o experimento que cálculos HF.

A ideia básica por detrás da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade eletrônica total (ρ) [31,32]. Para um sistema de n elétrons, $\rho(\mathbf{r})$ denota a densidade eletrônica total em um determinado ponto \mathbf{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 $\rho(\mathbf{r})$, existe uma única energia correspondente.

O conceito de um funcional da densidade para energia foi a base de alguns modelos úteis tal como o método de Thomas-Fermi, que surgiu em 1920 a partir do trabalho de E. Fermi e L. H. Thomas, e o método de HF-Slater ou método $X\alpha$, que surgiu a partir do trabalho de J. C. Slater em 1950. Entretanto, foi apenas em 1964 que uma prova formal foi dada para o fato que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica [33]. Infelizmente, o teorema de Hohenberg-Kohn não fornece a forma com a qual o funcional da energia varia com a densidade. Esse afirma somente que tal funcional existe. O passo seguinte no desenvolvimento da DFT vem com a derivação de um conjunto de equações de um elétron a partir da qual teoricamente pode-se obter a densidade eletrônica ρ [34].

Focaremos exclusivamente em sistemas em que elétrons emparelhados possuem os mesmos orbitais espaciais de um elétron (exatamente como na teoria RHF). Como foi mostrado por Kohn e Sham, a energia eletrônica E do estado fundamental exata de um sistema de n elétrons pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
E[\rho] = & -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \\
& + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho], \quad (2.9.1)
\end{aligned}$$

onde os orbitais espaciais de um elétron ψ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) são orbitais Kohn-Sham (KS), soluções das equações dadas abaixo. A densidade eletrônica de carga ρ do estado fundamental exata numa posição \mathbf{r} é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.9.2)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais KS ocupados, ela é conhecida uma vez que esse orbitais tenham sido calculados. O primeiro termo da Eq.(2.9.1) representa a energia cinética dos elétrons, o segundo termo representa a atração núcleo-elétron com a soma sobre todos dos N núcleos com índice I e número atômico Z_I ; o terceiro termo representa a interação de Coulomb entre a distribuição de carga total (somada sobre todos os orbitais KS) em \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 e o último termo é a energia de troca-correlação do sistema, a qual também é um funcional da densidade e considera todas as interações elétron-elétron não clássicas. Dos quatro termos, o último é o único que não se sabe como obtê-lo exatamente. Embora o teorema de Hohenberg-Kohn nos diga que E e ,portanto, E_{XC} devem ser funcionais da densidade eletrônica, não se sabe a forma analítica exata de E_{XC} , então, utilizam-se formas aproximadas para ele.

Os orbitais KS são encontrados ao se resolver as equações de KS, as quais podem ser deduzidas aplicando o princípio variacional para a energia dos elétrons $E[\rho]$ com a densidade de carga dada por Eq.(2.9.2). As equações de KS para os orbitais de um elétron $\psi_i(\mathbf{r}_1)$ têm a forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (2.9.3)$$

onde ε_i são as energias orbitais de troca KS e o potencial de troca-correlação, V_{XC} , é a derivada funcional da energia de troca-correlação

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.9.4)$$

Se E_{XC} for conhecido, V_{XC} pode ser prontamente obtido. A importância dos orbitais KS é que eles permitem que a densidade ρ seja calculada a partir da Eq.(2.9.2).

As equações KS são resolvidas de uma maneira autoconsistente. Inicialmente, escolhe-se a densidade de carga ρ , frequentemente usa-se uma superposição de densidades atômicas para sistemas moleculares. Usando alguma forma aproximada, que é mantida fixa em todas as iterações, para o funcional $E_{XC}[\rho]$, calcula-se V_{XC} como uma função de \mathbf{r} . Então, resolve-se o conjunto de equações KS para obter um conjunto inicial de orbitais KS. Tal conjunto é usado para calcular uma densidade melhorada a partir da Eq.(2.9.2), e o processo é repetido até que a densidade e energia de troca-correlação convirjam dentro de alguma tolerância. Enfim, a energia eletrônica é encontrada a partir da Eq.(2.9.1).

Os orbitais KS podem ser calculados 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 dos orbitais KS da expansão em um conjunto de bases. Tal como nos métodos HF, uma variedade de conjuntos de funções de base [incluindo STF e funções tipo Gaussianas (*Gaussian Type Function*, GTF)] podem ser usadas e a rica experiência obtida em cálculos HF pode ser útil na escolha de conjuntos de bases para cálculos DFT. O tempo computacional necessário para um cálculo DFT varia com a terceira potência do número de funções de base.

Vários esquemas diferentes têm sido desenvolvidos para obter formas aproximadas para o funcional de energia de troca-correlação. A principal fonte de erro na DFT é usualmente oriunda da natureza aproximada de E_{XC} . Na aproximação de densidade local

(*Local Density Approximation*, LDA) [34], isto é

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.9.5)$$

onde $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca-correlação por elétron num gás de elétrons homogêneo de densidade constante. Num gás de elétrons homogêneo hipotético, um número infinito de elétrons viaja através de um espaço de volume infinito no qual há uma distribuição contínua e uniforme de carga positiva para manter a eletro-neutralidade.

A expressão acima para a energia de troca-correlação é claramente uma aproximação, pois nem cargas positivas nem cargas negativas estão uniformemente distribuídas em moléculas. Para considerar a não homogeneidade da densidade eletrônica, frequentemente se adiciona uma correlação não-local envolvendo o gradiente de ρ na energia de troca-correlação da Eq.(2.9.5). A LDA com correções não locais (*LDA non Local*, LDA-NL) parece ser um dos métodos DFT mais preciso e eficiente em cálculos que envolvem complexos de metais-*d*.

Para moléculas com camada aberta e geometrias moleculares perto da dissociação, a aproximação de densidade de spin local (*Local-Spin-Density Approximation*, LSDA) dá resultados melhores que a LDA. Enquanto que na LDA, elétrons com spins opostos emparelhados um com outro têm o mesmo orbital de KS espacial, a LSDA permite tais elétrons terem diferentes orbitais KS espaciais.

A LDA e LSDA baseiam-se no modelo de gás de elétron uniforme, que é apropriado para um sistema em que ρ varie pouco com a posição. O integrando na expressão para E_{XC}^{LDA} , Eq.(2.9.5), é um funcional somente de ρ , enquanto que o integrando de E_{XC}^{LSDA} é um funcional de ρ^α e ρ^β . Funcionais que vão além da LSDA têm como objetivo corrigi-la para a variação da densidade eletrônica com a posição. Isso é feito através da inclusão de gradientes de ρ^α de ρ^β no integrando. Portanto,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.9.6)$$

onde f é uma função das densidades de spin e seus gradientes. As letras GGA significam aproximação do gradiente generalizado (*Generalized-Gradient Approximation*, GGA). E_{XC}^{GGA} é usualmente separado em partes de troca e de correlação, as quais são modeladas separadamente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GAA}. \quad (2.9.7)$$

Alguns funcionais de troca E_X de gradientes generalizados comumente usados são os de Perdew e Wang de 1986 [35], denotado por PW86 e o de Becke de 1988 [36], denotado por B. A forma explícita para o funcional de troca B (E_X^B) é

$$E_X^B = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{\frac{4}{3}} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} d\mathbf{r}, \quad (2.9.8)$$

onde $\chi_\sigma \equiv |\nabla \rho^\sigma| / (\rho^\sigma)^{4/3}$, $\sinh^{-1} x = \ln \left[x + (x^2 + 1)^{1/2} \right]$, b é o parâmetro empírico cujo valor é 0,0042 u.a., que foi determinado ajustando energias de troca HF conhecidas (que são próximas à energia de troca KS) de vários átomos. O primeiro termo do lado direito da expressão acima é dado por

$$E_X^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \left[(\rho^\sigma)^{\frac{4}{3}} + (\rho^\beta)^{\frac{4}{3}} \right] d\mathbf{r}. \quad (2.9.9)$$

Funcionais de correlação de gradiente generalizado E_C comumente usados incluem o de Lee-Yang-Parr (LYP)[37] e o de Perdew de 1986 (P86)[35]. Os funcionais de troca B e de correlação P86 formam o funcional não híbrido largamente usado BP86.

Funcionais de troca-correlação híbridos são comumente usados. Um funcional híbrido mistura o funcional de energia de troca com funcionais de troca e correlação de gradiente generalizado. Por exemplo, o popular funcional híbrido B3LYP (onde o 3 indica um funcional de três parâmetros) é definido por

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{exato} + a_xE_X^B + (1 - a_c)E_c^{VWM} + a_cE_c^{LYP}, \quad (2.9.10)$$

onde E_x^{exato} (que às vezes é denotado por E_X^{HF} , desde que este usa uma definição de HF para E_X) é dado por $-\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \psi_i(1)\psi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(1)\psi_i(2) \rangle$, E_C^{VWM} representa o funcional energia de correlação dado por Vosko, Wilk e Nusair (VWM 1980)[38] e os valores dos parâmetros $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$ foram ajustados de modo a fornecerem boas energias de atomização molecular experimental.

Nos cálculos DFT desenvolvidos ao longo deste trabalho, tanto no processo de otimização de geometrias de aglomerados de metais alcalinos tão bem como no cálculo de polarizabilidades de dipolo estática média usou-se o funcional híbrido B3LYP.

Capítulo 3

Funções de Base e Bases

3.1 Introdução

Em princípio, um conjunto completo de funções de base deve ser usado para representar spin-orbitais exatamente, e o uso de um número infinito de funções resultaria numa energia HF igual àquela dada pela Eq.(2.4.1). Esta energia limite 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 base 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, as funções de base e bases mais usadas atualmente pelos químicos quânticos serão abordadas.

3.2 Funções tipo Slater

Uma escolha de funções de base para usar na Eq.(2.6.3) são as STF. Um conjunto de STF 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 ($\Theta \propto e^{-\zeta r}$) forma um conjunto completo. Na prática, apenas um número pequeno de todas funções possíveis é usado. Os melhores valores de ζ são determinados ajustando STF para as funções de onda atômicas computadas numericamente. Para cálculos SCF atômicos, funções de base STF são centradas em um núcleo atômico. Para espécies diatômicas ou poliatômicas, STF são centradas em cada átomo. Entretanto, cálculos SCF em moléculas com três ou mais átomos é impraticável devido às inúmeras integrais de dois elétrons ($ab | cd$) (ou quatro índices) envolvendo STF que aparecem. De fato, o problema das integrais bi-eletrônicas já foi considerado um dos maiores problemas em química quântica.

3.3 Funções tipo Gaussiana

A introdução de GTF por Boys [39] tornou possível computacionalmente cálculos *ab initio* moleculares. Gaussianas cartesianas são funções da forma

$$\Theta_{ijk}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_c|^2}, \quad (3.3.1)$$

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, k são inteiros não-negativos; e α é um expoente positivo. Quando $i + j + k = 0$, a Gaussiana cartesiana é do tipo s ; quando $i + j + k = 1$ 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 tendo o comportamento angular de cinco orbitais hidrogenóides $3d$ reais e a sexta sendo esféricamente simétrica como uma função s . Algumas vezes essa sexta função é eliminada do conjunto de bases, mas sua eliminação não é necessária uma

vez que a base não é ortogonal. Gaussianas esféricas, nas quais os fatores $x_1 - x_c$ são substituídos por harmônicos esféricos, também são usadas.

A vantagem central de GTF é que o produto de duas Gaussianas em centros diferentes é equivalente à uma única função Gaussiana centrada num ponto entre os dois centros. Portanto, integrais bi-eletrônicas em três ou quatro centros atômicos diferentes podem ser reduzidas à integrais sobre dois centros, que são mais fáceis de serem avaliadas. Entretanto, existe também uma desvantagem de se usar GTF, a saber: Um orbital hidrogenóide $1s$ possui um *cusp* na posição do núcleo atômico. Uma STF com $n = 1$ também tem um *cusp* em seu centro, mas uma GTF não possui. Uma vez que GTF dá 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 STF.

3.4 Gaussianas contraídas

Para contornar o problema descrito no final da secção anterior, várias GTF são frequentemente agrupadas para formar o que se conhece como funções Gaussianas contraídas. Em particular, toma-se cada Gaussiana contraída, χ , como uma combinação linear de funções Gaussianas primitivas, g , centradas no mesmo núcleo atômico:

$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i, \quad (3.4.1)$$

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

$$\psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j. \quad (3.4.2)$$

O uso de contraídas ao invés de Gaussianas primitivas reduz o número de incógnitas c_{ji} a serem determinadas num cálculo HF. Por exemplo, se cada Gaussiana contraída é

composta por três primitivas a partir de um conjunto de 30 funções de base primitiva, então, enquanto que a expansão dada na Eq.(2.6.3) envolve 30 incógnitas c_{ji} , a expansão correspondentes na Eq.(3.4.2) tem apenas 10 incógnitas. Escolhendo apropriadamente as Gaussianas contraídas, a redução no número de coeficientes resulta em uma grande economia de tempo computacional com uma perda controlada na precisão.

3.5 Base mínima

Faz-se necessário ver como as Gaussianas primitivas e a contraídas são construídas. Na maioria das aplicações, um conjunto de funções de base é escolhido e um cálculo SCF atômico é realizado, resultando num conjunto otimizado de expoentes para as funções de base, que pode então ser utilizado em cálculos moleculares. O tipo mais simples de conjunto de funções de bases é o conjunto de base mínima, no qual uma função é usada para representar cada um dos orbitais da teoria de valência elementar. Um conjunto de base mínimo inclui uma função para cada um dos átomos H e He (para cada orbital 1s); cinco funções de base para cada átomo de Li até 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 base 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 suficientemente próximas ao limite HF. A princípio, cálculos precisos necessitam de conjuntos de bases extensos.

3.6 Bases dupla zeta e estendida

Obtém-se uma melhora significativa adotando um conjunto de bases DZ, onde cada função de base no conjunto de bases mínimo é substituída por duas funções de base. Comparando com o conjunto de bases mínimo, o número de funções de base foi dobrado, e

com esse o número de coeficientes c_{ji} da expansão a serem determinados variacionalmente. Um conjunto de bases DZ para o H₂O envolveria 14 funções de base. Num conjunto TZ, usam-se três funções de base para representar cada orbital encontrado na teoria de valência elementar.

3.7 Base de valência separada

Um conjunto de bases de valência separada é um compromisso entre a falta de adequação de um conjunto de bases mínimo e a demanda computacional de conjunto de bases DZ e TZ. Cada orbital atômico de valência é representado por duas funções de base enquanto que cada orbital atômico de camada interna é representado por uma única função de base. Por exemplo, para um cálculo SCF atômico do carbono usando Gaussianas contraídas, 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 máximo considerado na teoria de valência elementar. Contudo, quando os átomos se ligam formando moléculas, os orbitais atômicos são distorcidos (ou polarizados) pelos átomos adjacentes. Pode-se representar essas distorções através da inclusão de funções de base com valores de l mais altos. Por exemplo, a inclusão de funções de base do tipo p pode modelar razoavelmente bem a distorção de um orbital 1s e funções do tipo d são usadas para descrever distorções de orbitais p . A adição dessas funções de polarização num conjunto de bases DZ resulta no que é chamado de conjunto DZP. Por exemplo, no caso do metano, adicionam-se conjuntos de três funções $2p$ e cinco funções $3d$ 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 STF, que foram otimizadas num cálculo SCF atômico. Por exemplo, um cálculo SCF atômico é realizado no carbono usando STF e um outro para encontrar as melhores Gaussianas contraídas que representam os orbitais STF 1s, 2s, 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 de 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 os coeficientes c_{ji} SCF determinados variacionalmente para as primitivas de cada orbital espacial ψ_i . Os expoentes otimizados e coeficientes das Gaussianas primitivas podem então ser usados para obter conjuntos de base Gaussianas contraídas, que serão usadas em cálculo moleculares. No esquema de contração (4s)/[2s] [40], usa-se quatro Gaussianas primitivas tipo s para construir duas funções do conjunto de bases para o átomo de hidrogênio. Como em muitos esquemas de contração, a primitiva mais difusa, aquela cujo expoente α é menor, é deixada sem contrair, e as primitivas restantes aparecem em apenas uma Gaussiana 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] [41], nove Gaussianas primitivas tipo s e cinco p (otimizadas num cálculo atômico SCF para os elementos da segunda linha) 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 2s, e duas para cada um dos três orbitais 2p. Portanto, isso reduz o número total de funções de base de 24 (cinco primitivas tipo p para cada um dos orbitais $2p_x, 2p_y$ e $2p_z$, e nove primitivas tipo s) para nove. Esta redução resulta num decréscimo substancial no tempo computacional devido à redução no número de coeficientes da expansão de cada orbital molecular.

Outros esquemas de contração também têm se mostrado bastante econômicos. No conjunto de base 3-21G [42], 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). As primitivas são otimizadas primeiro num cálculo SCF prévio para átomos, e os conjuntos contraídos são então usados num cálculo molecular. O conjunto de bases 6-31G* adiciona a cada átomo pesado seis funções de polarização tipo d na base de valência separada 6-31G. Ao se adicionar mais um asterisco na base 6-31G*, obtém-se o conjunto 6-31G**, que significa a adição de mais um conjunto de três funções de polarização tipo p para cada átomo de hidrogênio.

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 características difusas, ou seja, possuem regiões de densidade eletrônicas significativas afastadas do núcleo.

Os conjuntos 3-21+G e 6-31+G* são formados 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.

3.10 Bases igualmente temperadas

Em 1967, mostrou-se que era preferível melhorar uma base pela adição de funções extras que pela otimização de expoentes [43]. O conceito de base igualmente temperada

foi proposto por Ruedenberg e colaboradores [44], que consiste de uma função exponencial pura multiplicada por uma função harmônica esférica sólida $[r^l Y_l^m(\theta, \phi)]$. Portanto, uma função de base igualmente temperada é definida como

$$\phi_{k,l,m} = N_l(\zeta_k) e^{\zeta_k r^p} r^l Y_l^m(\theta, \phi), \quad (3.10.1)$$

onde $N_l(\zeta_k)$ é uma constante de normalização, p é igual a 1 para STF e 2 para GTF. O nome igualmente temperada provém da fórmula utilizada na determinação dos expoentes

$$\zeta_k = \alpha\beta^{k-1}, \quad k = 1, 2, \dots, K, \quad (3.10.2)$$

onde α e β são parâmetros variacionais (diferentes parâmetros para diferentes simetrias) e K é o número de funções de base. Os ζ_k escolhidos formam uma progressão geométrica $\alpha, \alpha\beta, \alpha\beta^2, \dots$.

A Eq.(3.10.2) foi originalmente proposta por Reeves [45], porém foi extensivamente utilizada por Ruedenberg e colaboradores [44], Rafenetti e Ruedenberg [46] em cálculos atômicos e moleculares.

Segundo Dierksen [47] e Wilson [30], as principais vantagens da utilização de bases igualmente temperadas são:

- Apenas dois parâmetros (α e β) por simetria atômica são otimizados.
- O conjunto de bases se aproxima de um conjunto completo no limite $\alpha \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow 1$ e $K \rightarrow \infty$.
- Para $\beta > 1$, as funções de base em geral são linearmente independentes.

Posteriormente, propôs-se a construção de bases universais igualmente temperadas com o objetivo de transferirem integrais de um cálculo molecular para outro. Introduzidas por Silver e colaboradores [48], que geraram bases para todos os átomos de H até Sr.

3.11 Bases bem temperadas

Com o propósito de obter boa precisão com um conjunto de bases menor que um igualmente temperado, Huzinaga e Klobukowski [49] propuseram uma generalização da Eq.(3.10.2),

$$\zeta_k = \alpha\beta^{k-1} \left[1 + \gamma \left(\frac{\alpha}{k} \right)^\delta \right], \quad k = 1, 2, \dots, K, \quad (3.11.1)$$

onde $\delta > 0$ e $\beta \neq 1$. Os parâmetros γ e δ controlam os desvios dos ζ_k 's da série geométrica, principalmente para os últimos termos da série. Na fórmula acima, α , γ , β , δ são quatro parâmetros a serem otimizados através de um cálculo SCF para cada átomo individualmente, isto é, para cada átomo um único conjunto de expoentes é compartilhado pelas simetrias s , p , d , e f . Bases geradas usando a Eq.(3.11.1) passaram a se chamar de bases bem temperadas.

Huzinaga e Klobukowski [49] utilizaram Eq.(3.11.1) em vários sistemas atômicos, e esses cálculos indicaram que bases bem temperadas evitam problemas de dependência linear e rapidamente convergem para o mínimo de energia. Partridge [50,51] desenvolveu conjuntos de bases de GTF totalmente otimizados para os átomos da primeira e segunda linhas da Tabela Periódica e para alguns íons.

3.12 Método coordenada geradora Hartree-Fock melhorado

J. R. Mohalhem e colaboradores desenvolveram o método coordenada geradora HF (*Generator Coordinate* HF, GCHF) [52], que tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases de funções tipo GTF e STF para vários sistemas atômicos e moleculares [52-60].

F. E. Jorge e E. V. R. de Castro introduziram uma modificação no método GCHF [61], que resultou em um melhoramento da energia HF atômica sem adição de novas fun-

ções de base. Nesta aproximação, o novo espaço da coordenada geradora, Ω , é discretizado para cada simetria s, p, d , e f em três sequências aritméticas independentes,

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{mim} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, I \\ \Omega'_{mim} + (k-1)\Delta\Omega', & k = I+1, \dots, L \\ \Omega''_{mim} + (k-1)\Delta\Omega'', & k = L+1, \dots, K. \end{cases} \quad (3.12.1)$$

Tal procedimento foi denominado método GCHF melhorado (*Improved* GCHF, IGCHF). Agora, para cada valor de K , o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria com o uso da Eq.(3.12.1) é três vezes maior que o do método GCHF original.

Deve-se observar que o uso da Eq.(3.12.1) faz com que uma malha de pontos de discretização $\{\Omega_k\}$ não seja mais igualmente separada, visto que agora usam-se três sequências aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base de cada simetria.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Introdução

Existem muitos tipos de agregados, tais como: aglomerados metálicos, fulerenos, moleculares, semicondutores, orgânicos, pontos quânticos, catiônicos e aniônicos; cada um dos quais possui suas características particulares [11]. Neste trabalho, focamos ao estudo de polarizabilidade de pequenos aglomerados homonucleares de metais alcalinos usando uma sequência hierárquica de conjuntos de bases em conjunção com métodos *ab initio* e DFT. A maioria das propriedades em escala nanométrica são frequentemente não monotônicas e possui natureza oscilatória devido aos efeitos de tamanho quântico e, assim, esses pequenos aglomerados podem exibir propriedades bastantes diferentes do *bulk*, não obstante, com o seu crescimento, essas tendem suavemente a apresentar as características do *bulk* [14]. Diante disso, o entendimento dos efeitos de tamanho nas propriedades de tais sistemas torna-se importante, inclusive, sob a ótica de potenciais aplicações tecnológicas. Enfim, neste Capítulo iremos apresentar os resultados obtidos neste trabalho.

4.2 Detalhes computacionais

Todos os cálculos foram realizados com o pacote Gaussian 09 [62]. O funcional B3LYP [37,63] em combinação com o conjunto de bases ADZP [20] foram usados para os

cálculos de otimização de geometrias dos aglomerados estudados. Para checar as estabilidades das geometrias sobre a superfície de energia potencial (*Potencial Energy Surface*, PES), frequências vibracionais harmônicas foram também calculadas ao mesmo nível de teoria. A partir das geometrias otimizadas, os métodos HF, MP2 e DFT, como implementados no código Gaussian 09, juntamente com os conjuntos AXZP (X=D, T, e Q) [20,21] foram empregados em cálculos de polarizabilidades. Nos cálculos MP2, para os agregados de lítio, incluímos a correção de energia de correlação total, enquanto que para os aglomerados de sódio apenas o orbital $1s$ foi congelado.

As propriedades resposta de uma molécula, em geral, podem ser definidas através da expansão em série de Taylor da energia total $E(\mathbf{F})$, em torno do zero ($F = 0$), como função do campo elétrico aplicado, da forma :

$$E(\mathbf{F}) = E(0) + \sum_i \mu_i F_i + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j} \alpha_{ij} F_i F_j + \dots, \quad (4.2.1)$$

onde $E(0)$ é a energia do sistema na ausência de campo elétrico, μ é o momento de dipolo e $\overleftarrow{\alpha}$ é o tensor polarizabilidade de dipolo. As componentes do vetor momento de dipolo e do tensor polarizabilidade são obtidas a partir das derivadas de primeira e segunda ordem da energia, respectivamente, com respeito as componentes cartesianas do campo elétrico externo [64]:

$$\mu_i = - \left(\frac{\partial E}{\partial F_i} \right)_{\mathbf{F}=0} \quad (4.2.2)$$

$$\alpha_i = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right)_{\mathbf{F}=0} \quad (4.2.3)$$

Dispondo de suas componentes, o valor médio da polarizabilidade de dipolo estática e a anisotropia são definidas como:

$$\overline{\alpha} = \frac{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})}{3}, \quad (4.2.4)$$

$$\Delta\alpha = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]^{1/2}, \quad (4.2.5)$$

respectivamente.

Neste estudo, usamos uma das mais populares formas de extrapolação

$$Y_R(X) = Y_R(\infty) + AX^{-3}, \quad (4.2.6)$$

a qual forma a base para o modelo CBS de Helgaker e colaboradores [65,66]. $Y_R(X)$ é a propriedade computada na distância internuclear R e X denota a função com momento angular mais alto dos conjuntos de bases usados na extrapolação. $Y_R(\infty)$ é o valor da propriedade no limite do conjunto de bases completo. A é um parâmetro de ajuste sem significado físico. Como existe duas incógnitas na Eq.(4.2.6) [$Y_R(\infty)$ e A], são necessários no mínimo dois conjuntos de base consecutivos para realizar a extrapolação. Nos restringindo à essa exigência, usamos dois membros ($X - 1$, X) da sequência hierárquica de conjuntos de bases, a saber: DZP e TZP ou TZP e QZP.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Geometrias de equilíbrio

As estruturas do estado fundamental otimizadas para os aglomerados de lítio e sódio obtidas com o procedimento B3LYP/ADZP são mostradas abaixo.

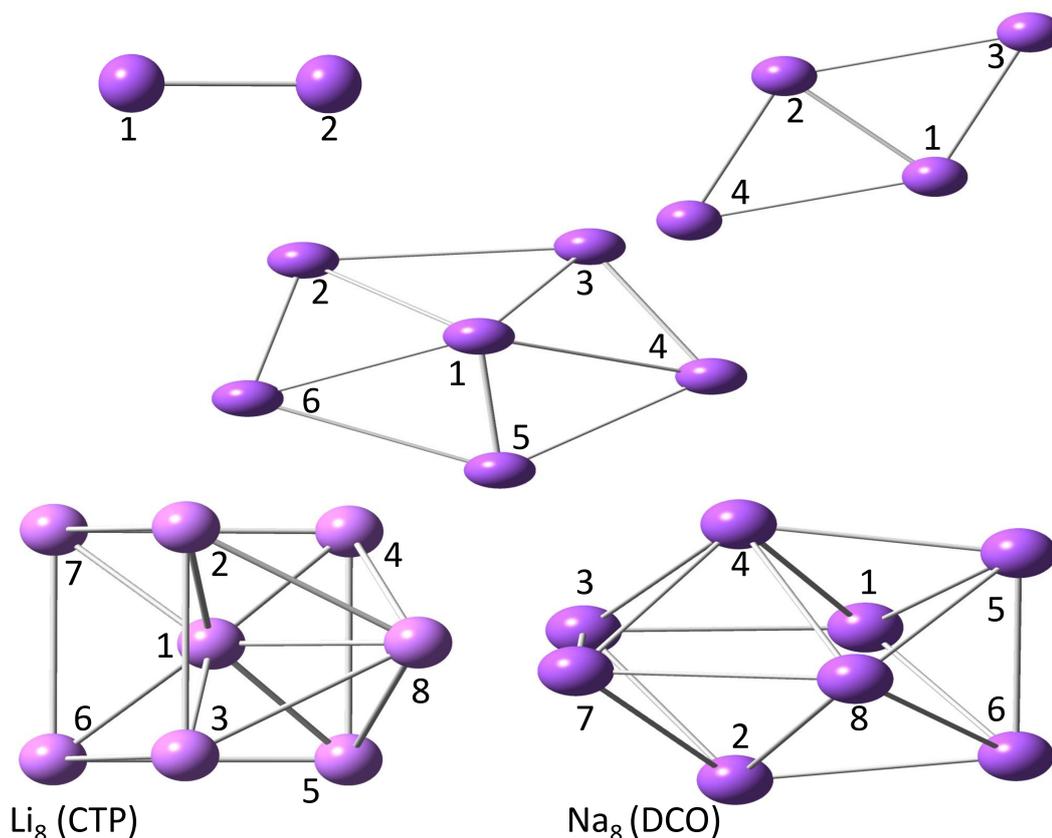


Figura 4.1: Geometrias de equilíbrio B3LYP/ADZP otimizadas dos aglomerados de lítio e sódio consideradas nos cálculos de polarizabilidades.

Antes de prosseguir, é fundamental destacar que para todos sistemas estudados, durante a otimização de geometria e, evidentemente, nos cálculos de propriedades elétricas, fez-se a multiplicidade igual a um, ou seja, estado singlete. A partir da Fig 4.1, obtém-se as distâncias interatômicas relevantes, em Angstrom, que são exibidos na tabela abaixo [22].

Tabela 4.1: Comprimentos de ligação B3LYP/ADZP otimizados d_{ij} (ver Fig 4.1) em Å para os aglomerados Li_n e Na_n . Os grupos de ponto são dados entre parênteses.

Moléculas	
$Li_2(D_{\infty h})$	$Na_2(D_{\infty h})$
$d_{12} = 2,715$	$d_{12} = 3,048$
$Li_4(D_{2h})$	$Na_4(D_{2h})$
$d_{12} = 2,578; d_{24} = 3,008$	$d_{12} = 3,059; d_{24} = 3,504$
$Li_6(C_{5v})$	$Na_6(C_{5v})$
$d_{12} = 2,804; d_{26} = 3,178$	$d_{12} = 3,327; d_{26} = 3,613$
$Li_8(C_{2v})$ (CTP)	$Na_8(C_{2v})$ (DCO)
$d_{12} = 2,546; d_{16} = 2,590; d_{18} = 2,606$	$d_{18} = 4,702; d_{65} = 3,738; d_{54} = 3,331; d_{37} = 3,734$

Como era esperado, para estruturas de equilíbrio similares os comprimentos de ligação entre os lítios são sempre menores que os do sódio correspondentes. Nossos resultados mostram uma concordância topológica geral àqueles obtidos em trabalhos teóricos anteriores [15,17,18,67,68]. Por exemplo, para o Li_8 , obtivemos um prisma trigonal centrado *capped* (*Capped Centered Trigonal Prism*, CTP); e para Na_8 , um octaedro *dicapped* (*Dicapped Octahedron*, DCO) (ver Fig. 4.1).

Para o dímero de lítio, o comprimento de ligação previsto por cálculos DFT para todos elétrons são: LSD/TZ94+p, NLSD/TZ94+p, CCSD/cc-pwCVQZ e CCSD(T)/cc-pwCVQZ são 2,80, 2,80, 2,678, e 2,764 Å [67,68], respectivamente, enquanto que o valor previsto neste trabalho (B3LYP/ADZP) é 2,715 Å, o qual compara bem com o valor experimental 2,673 Å [69]. Aparentemente, LDA superestima comprimentos de ligação em relação aos resultados obtidos por outros funcionais. No caso do tetrâmero, os parâmetros geométricos previstos por cálculos B3LYP/ADZP para todos os elétrons estão em concordância satisfatória com CCSD(T)/cc-pwCVQZ (2,987 e 2,632 Å) [68]. Para os aglomerados de lítio superiores ($n = 6$ e 8), nossos resultados estão em concordância com valores da literatura [67].

Para o dímero de sódio, os comprimentos de ligação obtidos com dois níveis diferentes de cálculos [15] são iguais a 3,017 Å com VWN/TZVP e 3,096 Å com BP86/TZVP. Deve-se notar que o conjunto TZVP foi otimizado para funcionais de gradiente corrigido. O valor experimental é 3,078 Å [69], o qual está em boa concordância com o valor B3LYP/ADZP (3,048 Å). Valores de 3,02 (PW86/A2-DZVP) e 3,054 Å (B3LYP/6-3111G*) foram reportados por Sophy e colaboradores [17] e por Chandrakumar e colaboradores [18], respectivamente.

A estrutura de equilíbrio do estado fundamental de Na_4 é rômbrica D_{2h} . Os resultados B3LYP reportados na Ref. [18] concordam muito bem com os nossos. Por outro lado, tal fato não é verificado se a comparação for feita com os resultados BP86 [15] e PW86 [17]. Isso mostra claramente a dependência entre a geometria e o funcional utilizado.

A geometria de equilíbrio do hexâmero é uma pirâmide pentagonal C_{5v} . Mais uma vez, para o aglomerado Na_6 , a concordância entre os comprimentos de ligação

B3LYP/ADZP e 6-311G* [18] é boa, enquanto que os resultados BP86 e VWN são, respectivamente, maiores e menores que os nossos. Sabe-se que os valores LDA são consideravelmente menores que os provenientes de outros funcionais. Nossos resultados adicionam credibilidade a tal afirmativa.

A geometria de equilíbrio do octâmero possui uma estrutura mais compacta com simetria C_{2v} . Há uma controvérsia na literatura a respeito da simetria de Na_8 . Cálculos DFT anteriores reportaram tanto C_{2v} [16,17] quanto D_{2d} [15].

4.3.2 Polarizabilidade média e anisotropia estáticas

Em princípio, é necessário um conjunto de bases grande para cálculos de polarizabilidade para descrever os efeitos polarizados, e essa é a razão principal do alto custo computacional (confirme Refs. [19,21]). No entanto, Jorge e colaboradores [70,71], trabalhando com moléculas cíclicas e mesmo com fulerenos de cavidades de carbono, verificaram que um conjunto de bases de qualidade dupla zeta é suficiente para dar resultados de propriedades elétricas próximos dos limites CBS. Com isso em mente, decidimos realizar um estudo similar em aglomerados de metais alcalinos.

Polarizabilidade de dipolo média estática e anisotropia foram calculadas a partir das estruturas otimizadas (ver Tabela 4.1). Para os cálculos de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$, os aglomerados foram orientados com seus momentos de dipolo permanentes ao longo do eixo z apontando na direção positiva. Os cálculos das propriedades supracitadas foram realizados usando os métodos HF, MP2 e B3LYP juntamente com a sequência hierárquica de conjuntos de bases AXZP (X= D, T e Q). Cálculos ao nível MP2 foram feitos para aferição de nossos resultados. Os resultados obtidos de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ estão exibidos nas Tabelas 4.2 e 4.3 [22], respectivamente. Para comparação, dados experimentais [3,16,72], quando disponíveis na literatura, foram também tabelados. Deve-se notar que o estudo experimental de Tikhonov e colaboradores [72] relatou principalmente polarizabilidades de aglomerados de sódio constituídos de muitos átomos, assim, somente alguns desses resultados puderam ser incluídos na Tabela 4.2. Está claro que existe uma discrepância considerável entre

os vários resultados experimentais e, além disso, resultados experimentais reprodutíveis foram reportados somente para uns poucos aglomerados. Para os aglomerados de sódio, os valores fornecidos por Knight e colaboradores [3] e por Rayane e colaboradores [16] são muito diferentes uns dos outros. O erro experimental nos trabalhos mais antigos estava na faixa de 12%, enquanto que o erro presente nos valores experimentais mais recentes [72] estima-se ser de algumas unidades atômicas por átomo, então, a precisão dos resultados troca drasticamente à medida que o tamanho dos aglomerados aumenta [3,16,67]. O objetivo de cálculos teóricos de polarizabilidade, usando um determinado número de procedimentos (método/conjunto de bases) bem como a estimativas dos limites CBS, é padronizar ou definir o procedimento mais apropriado para tal.

Como pode-se ver da Tabela 4.1, ligações Li-Li são mais curtas que Na-Na. Atribui-se uma parte significativa do decréscimo das polarizabilidades observadas de Na_n para Li_n (confirme Tabelas 4.2 e 4.3) a diminuição no comprimento de ligação. Esta diminuição induz um aumento da densidade dos elétrons de valência no aglomerado.

Uma breve olhada na Tabela 4.2, nota-se algumas tendências gerais. Como esperado, $\bar{\alpha}$ cresce com o tamanho do sistema. Para uma sequência hierárquica de conjuntos de bases para todos os elétrons, pode-se observar que os resultados crescem ou decrescem monotonicamente com o tamanho do conjunto de bases e que a maior diferença entre resultados adjacentes ocorre de ADZP para ATZP. Exceto para poucos casos, a convergência é essencialmente atingida ao nível AQZP e, nesses casos, as polarizabilidades de dipolo médias AQZP podem ser consideradas estimativas boas dos limites CBS. No todo, os desvios absolutos médios (*Mean Absolute Deviation*, MAD) entre os limites CBS e os valores $\bar{\alpha}$ ADZP, ATZP e AQZP aos níveis HF, MP2, e B3LYP são, respectivamente, 2,39, 0,30 e 0,12 a.u.; 10,72, 6,15 e 2,78 a.u.; 2,06, 0,77 e 0,28 a.u. Esses resultados mostram que as convergências aos níveis de teoria HF e B3LYP são mais rápidas que ao nível MP2, e que em média os resultados HF e B3LYP/AQZP são excelentes aproximações dos limites CBS. Mas, como o tempo computacional cresce significativamente de ATZP para AQZP e como os MAD calculados com o primeiro conjunto não são tão grandes, um conjunto de bases de qualidade tripla zeta de valência torna-se o melhor compromisso entre precisão

Tabela 4.2: Polarizabilidades de dipolo média estáticas ($\bar{\alpha}$) teórica e experimental de aglomerados de lítio e sódio. Todos resultados estão em a.u.

Procedimento	$L\dot{i}_2(D_{\infty h})$	$L\dot{i}_4(D_{2h})$	$L\dot{i}_6(C_{5v})$	$L\dot{i}_8(C_{2v})$	$N_{a_2}(D_{\infty h})$	$N_{a_4}(D_{2h})$	$N_{a_6}(C_{5v})$	$N_{a_8}(C_{2v})$
HF/ADZP ^a	207,11	349,31	511,89	565,90	269,50	525,92	727,09	851,50
ATZP ^a	205,28	348,31	509,23	562,39	270,61	529,24	729,87	852,68
AQZP ^a	205,11	348,19	509,06	562,27	270,55	529,76	729,96	852,53
CBS/HF ^b	204,99	348,10	508,94	562,18	270,51	530,14	730,03	852,47
MP2/ADZP ^a	209,16	347,56	519,06	575,53	263,74	515,24	717,07	823,01
ATZP ^a	206,90	344,83	513,86	567,56	261,37	511,28	712,20	815,86
AQZP ^a	204,71	341,79	510,09	564,56	257,97	506,85	705,32	c
CBS/MP2 ^b	203,12	339,56	507,34	562,38	255,48	503,62	700,30	812,85 ^d
B3LYP/ADZP ^a	199,65	351,66	497,06	552,95	231,78	481,51	651,26	748,71
ATZP ^a	198,95	351,05	494,71	548,17	230,27	481,70	650,87	747,25
AQZP ^a	198,83	350,95	494,45	c	230,75	482,69	c	c
CBS/B3LYP ^b	198,74	350,88	494,26	546,15 ^d	231,10	483,41	650,71 ^d	746,64 ^d
Experimental ^e	221,07	327,15	359,14	559,29	-	-	-	-
Experimental ^f	-	-	-	-	251,90	538,62	816,62	868,75
Experimental ^e	-	-	-	-	265,24	565,58	754,42	901,14
Experimental ^g	-	-	-	-	264,54	-	-	955,57

^aInvestigação presente, conjuntos de bases gerados nas Refs. [20,73].^bInvestigação presente, $\bar{\alpha}$ obtido a partir do ajuste de dois pontos (TZP e QZP) da Eq.(4.2.6).^cFalha de convergência no processo SCF.^dInvestigação presente, $\bar{\alpha}$ obtido a partir do ajuste de dois pontos (DZP e TZP) da Eq.(4.2.6).^eDa Ref.[16].^fDa Ref.[3].^gDa Ref.[72].

e custo computacional para determinar polarizabilidades de aglomerados de metais alcalinos com os métodos HF e B3LYP. Deve-se notar que mesmo o MAD MP2/AQZP sendo pelo menos nove vezes maior que os correspondentes obtidos com os métodos HF e B3LYP, este procedimento pode ser considerado uma aproximação satisfatória do limite CBS. Indo de ATZP para ADZP há aumentos significativos dos MAD, o que é um alerta ao uso de conjunto de bases de qualidade DZ em cálculos de polarizabilidades de aglomerados. É importante destacar que muitas polarizabilidades de aglomerados de lítio e sódio relatadas na literatura foram obtidas com o uso de conjuntos de base de qualidade dupla zeta de valência (ver, por exemplo, Ref. [16] e referências dentro dessa).

Para a anisotropia, a convergência com respeito à qualidade do conjunto de bases é muito similar àquela obtida para polarizabilidade média (confirme Tabela 4.3). O presente estudo indica claramente que, exceto para MP2, as $\Delta\alpha$ calculadas não exibem uma dependência do conjunto de bases significativa. No todo, MAD com respeito aos limite CBS dos valores $\Delta\alpha$ ADZP, ATZP, e AQZP aos níveis HF, MP2, e B3LYP são, respectivamente, 2,65, 1,08 e 0,45 a.u.; 6,66, 2,78 e 1,32 a.u.; 1,93, 1,04 e 0,50 a.u. Aos níveis HF e B3LYP, os MAD aumentam quando comparados com os correspondentes computados para $\bar{\alpha}$. Por outro lado, o oposto ocorre para MP2. Mesmo assim, os resultados AQZP continuam uma boa aproximação para os limites CBS e os resultados ATZP ainda podem ser considerados confiáveis.

Deve-se mencionar aqui que as diferenças entre as estimativas dos limites CBS deste trabalho [22] e as polarizabilidades de dipolo médias HF e B3LYP para os aglomerados de lítio [14] e sódio [18] não excedem 2,8%.

Uma análise dos efeitos de correlação eletrônica pode ser realizada comparando as estimativas CBS-HF e CBS-MP2 exibidas nas Tabelas 4.2 e 4.3. Pode-se verificar que a correlação eletrônica não possui um efeito uniforme nos valores de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$, isto é, sua inclusão pode aumentar ou diminuir o valor HF correspondente. Por outro lado, exceto para Li_4 e Na_4 , o efeito de correlação eletrônica sempre aumenta a anisotropia HF. Para os agregados de lítio e sódio, diferenças entre valores de $\bar{\alpha}$ correlacionados e não correlacionados não excedem 2,1%. Para $\Delta\alpha$, esse número aumenta para 100%. Exceto

para Li_4 , as polarizabilidades de dipolo médias CBS-B3LYP são sistematicamente menores que valores obtidos a partir de CBS-MP2 (confirme Tabela 4.2), enquanto que, para os valores de $\Delta\alpha$, não há nenhuma tendência sistemática. Ademais, como os valores obtidos pelos dois métodos podem diferirem significativamente entre si, então, não é possível extrair qualquer conclusão geral a partir dos resultados acima a respeito da inclusão sistemática de efeitos de correlação eletrônica. Logo, não é possível apontar o melhor método correlacionado para realizar tais cálculos.

Resultados altamente precisos para as polarizabilidades de dipolo médias do dímero e tetrâmero estão disponíveis na literatura [13,14,18,74,75]. Para Li_2 e Li_4 , Chandrakumar e colaboradores [14] reportaram, respectivamente, os valores de 215,62 e 338,34 a.u. ao nível de teoria CCSD(T)/conjunto de bases de Sadlej, os quais estão em boa concordância com nossos resultados CBS-MP2. Para Li_4 , Maroulis e Xeneides [74] obtiveram $\bar{\alpha} = 381,86$ a.u. ao nível CCSD(T)/[15s7p1d], o qual é cerca de 12% superior ao nosso. Acreditamos que tal discrepância é devido ao número reduzido de funções de polarização e difusa usado por esses autores.

Para o dímero de sódio, o resultado MP2 para $\bar{\alpha}$ obtido em [75] é 253,05 a.u., cujo valor foi obtido a partir de um conjunto de bases grande ([18s14p9d2f1g]). Os resultados CCSD e CCSD(T) apresentados no mesmo trabalho [75] são 263,70 e 263,28 a.u., respectivamente, porém esses valores foram obtidos com uma base menor [12s9p7d1f]. Jiemchoorj e colaboradores [13] determinaram um valor CCSD para $\bar{\alpha}$ usando um conjunto de bases de tamanho grande [19s15p12d6f] e obtiveram um valor de 259,5 a.u., o qual acreditamos estar muito próximo do limite CBS. Assim, concluímos que o resultado CBS-MP2 está cerca de 1,5% acima do resultado CCSD obtido com um conjunto de bases grande [13]. Para o tetrâmero de sódio, no entanto, mesmo que a qualidade dos conjuntos de bases nas funções de onda correlacionadas publicadas anteriormente [13,18] não corresponda àquelas dos cálculos do dímero [13,75], observa-se uma boa concordância entre os resultados CBS-MP2 (503,62 a.u.), CCSD (511,5 a.u.) [13], e CCSD(T)/conjunto de bases de Sadlej (509,59 a.u.) [18] para $\bar{\alpha}$. Em resumo, a boa concordância entre os valores CBS-MP2 [22] e aqueles obtidos a partir de níveis de cálculos mais altos dá credibilidade

aos nossos resultados.

As observações críticas que se seguem foram feitas após a comparação das polarizabilidades de dipolo médias CBS-B3LYP com os valores correspondentes CBS-MP2 e CBS-HF. Em geral, tanto os valores CBS-HF quanto os CBS-MP2 estão mais próximos dos valores experimentais que os resultados CBS-B3LYP (confirme Tabela 4.2). Na verdade, certos valores CBS-HF estão mais próximos dos experimentais que os valores CBS-MP2, o que é inesperado já que MP2 é um método correlacionado, enquanto que a teoria HF carece de termos de correlação em sua expressão de energia. Além disso, espera-se geralmente que DFT apresente resultados melhores que HF devido a incorporação de efeitos de correlação. No todo, os MAD entre os valores de $\bar{\alpha}$ CBS-HF, CBS-MP2 e CBS-B3LYP e os dados experimentais [16] são 37,94, 47,85 e 71,10 a.u., respectivamente. Deve-se notar, todavia, que efeitos de temperatura, os quais estão presentes nos experimentos, estão ausentes nas teorias citadas, o que torna a comparação entre teoria e experimento difícil. Também, poderíamos esperar que os valores da polarizabilidade média se aproximassem dos valores experimentais com o aumento do tamanho do conjunto de bases, no entanto, a Tabela 4.2 mostra que isso nem sempre é verdadeiro. Analisando os resultados obtidos a qualquer nível de teoria por conjuntos de bases diferentes, ADZP, ATZP, e AQZP; parece que o efeito do conjunto de bases é marginal e os desvios são menores que ~ 5 a.u. Esses resultados indicam que, em cálculos de polarizabilidades de aglomerados de lítio e sódio, o método teórico utilizado é mais importante que o tamanho do conjunto de bases, o que é um resultado um tanto quanto incomum.

Uma análise cuidadosa dos resultados experimentais fornecidos por Rayane e colaboradores [16] e por Knight e colaboradores [3] (para aglomerados de lítio e sódio) revela que a polarizabilidade aumenta gradualmente do dímero ao octâmero, tal tendência está presente nos resultados teóricos apresentados neste trabalho. Por outro lado, o pequeno incremento de $\bar{\alpha}$ indo de Li_4 para o Li_6 previsto experimentalmente não foi observado por qualquer método teóricos mostrado na Tabela 4.2.

Uma vez que a fonte de erros experimentais pode ter origens diversas, não pode-se atribuir integralmente ao fator temperatura a discrepância entre resultados teórico e

Tabela 4.3: Anisotropias ($\Delta\alpha$) teórica de aglomerados de lítio e sódio. Todos resultados estão em a.u.

Procedimento	$Li_2(D_{\infty h})$	$Li_4(D_{2h})$	$Li_6(C_{5v})$	$Li_8(C_{2v})$	$Na_2(D_{\infty h})$	$Na_4(D_{2h})$	$Na_6(C_{5v})$	$Na_8(C_{2v})$
HF/ADZP ^a	76,59	259,23	306,23	10,51	129,02	465,04	438,65	79,51
ATZP ^a	75,08	261,12	305,45	9,92	126,68	462,94	435,86	77,80
AQZP ^a	74,25	260,70	305,05	9,87	125,31	463,29	435,46	77,28
CBS-HF ^b	73,64	260,39	304,76	9,84	124,31	463,54	435,16	76,90
MP2/ADZP ^a	102,56	260,64	316,83	20,87	152,77	462,56	436,73	106,42
ATZP ^a	97,22	258,48	313,52	21,60	148,02	454,16	430,68	105,93
AQZP ^a	95,51	255,62	311,47	21,54	146,73	452,79	427,22	c
CBS-MP2 ^b	94,27	253,62	309,97	21,50	145,78	451,78	424,70	105,73 ^d
B3LYP/ADZP ^a	96,92	298,22	311,67	14,42	136,33	467,15	410,82	109,52
ATZP ^a	94,95	299,17	310,41	15,30	135,16	465,37	408,84	109,11
AQZP ^a	94,37	298,70	309,99	c	133,96	466,11	c	c
CBS-B3LYP ^b	93,95	298,35	309,68	15,67 ^d	133,08	466,66	408,00 ^d	108,94 ^d

^aInvestigação presente, conjuntos de bases gerados nas Refs. [20,73].

^bInvestigação presente, $\Delta\alpha$ obtido a partir do ajuste de dois pontos (TZP e QZP) da Eq.(4.2.6).

^cFalha de convergência no processo SCF.

^dInvestigação presente, $\Delta\alpha$ obtido a partir do ajuste de dois pontos (DZP e TZP) da Eq.(4.2.6).

experimental. Em geral, a polarizabilidade de dipolo experimental é medida pela deflexão de campo elétrico de um feixe supersônico, e a deflexão é uma característica do número de átomos de sódio no aglomerado. Deve-se notar, no entanto, que a deflexão medida no experimento real não é somente devida a um único aglomerado, mas também devido a outros aglomerados com diferentes números de átomos, os quais estão normalmente presentes em feixes supersônicos [3,16,72]. Outra fonte de erro importante pode estar relacionada a velocidade do feixe supramencionado. Já que a polarizabilidade experimental medida é diretamente proporcional a deflexão do feixe bem como sua velocidade, no aglomerado, qualquer erro introduzido nessas duas grandezas afetará consideravelmente o valor de $\bar{\alpha}$. Embora o trabalho mais recente de Tikhonov e colaboradores [72] tenha tido cuidado com ambos aspectos, as precisões dos valores medidos ainda são discutíveis devido à temperatura do aglomerado bem como o campo elétrico inhomogêneo aplicado.

Para sistemas com PES planas, acredita-se que efeitos vibracionais possam ser importantes nos cálculos de polarizabilidade [73]. Moullet e colaboradores [8] estimaram as contribuições de efeitos vibracionais para polarizabilidade molecular do dímero e trímero de sódio em uma aproximação harmônica. Essa análise mostrou que tais contribuições são muito pequenas para Na_2 e Na_3 . Além disso, Moullet e colaboradores também enfatizaram que efeitos anarmônicos, negligenciados em seu trabalho, deveriam ser ainda menores, ou no máximo da mesma ordem de magnitude em casos excepcionais de moléculas flexíveis como Na_3 . Recentemente, Lefebvre and Carrington [76] estudaram os efeitos das contribuições vibracional e rotacional para a polarizabilidade estática de Na_3 . Eles calcularam a PES de Na_3 , o momento de dipolo eletrônico e a superfície de polarizabilidade com o método DFT de MonKS [77]. Usando essas superfícies, Lefebvre and Carrington calcularam os níveis de energia vibracionais dependente do campo, funções de onda e polarizabilidades exatas. Eles descobriram que para o trímero de sódio as contribuições vibracional e rotacional são muito pequenas e, assim, não podem explicar a discrepância entre a polarizabilidade experimental e teórica do Na_3 . Essa discrepância pode ser devido à presença de diferentes isômeros no experimento. Para entender o efeito de diferentes isômeros no cálculo de $\bar{\alpha}$ para aglomerados de sódio, Calaminici e colabora-

dores [15] calcularam $\bar{\alpha}$ dos isômeros mais estáveis encontrados nos aglomerados de Na_3 e Na_6 . Seus resultados DFT mostram que o efeito de diferentes isômeros sobre as PES poderia ser muito importante para o cálculo de $\bar{\alpha}$ de aglomerados de sódio.

Assim, a partir da discussão apresentada nos dois últimos parágrafos, conclui-se que uma comparação direta entre teoria e experimento não faz sentido. Para tal, faz-se necessário realizar algumas correções em ambas abordagens. Como isso nem sempre é possível e como o CBS-MP2 fornece uma excelente escolha para cálculo de propriedade resposta, esse procedimento pode ser usado como referência em cálculos futuros de polarizabilidades de aglomerados de metais alcalinos.

Para Li_2 e Na_2 , os valores experimentais [5] de $\bar{\alpha}$ são muito similares àqueles reportados na Ref. [78]. Para esses aglomerados, Tarnovsky e colaboradores [78] propuseram $\bar{\alpha} = 229,4 \pm 20,2$ a $948K$ e $269,9 \pm 20,2$ a $676K$, respectivamente. Para comparar nossos valores com esses, usamos uma correção vibracional de ponto zero (*Zero-Point Vibrational Correction*, ZPVC) (1.10 a.u.) derivada na Ref. [75] para Na_2 de modo a estimar $\bar{\alpha}$ no estado vibracional fundamental como $\bar{\alpha}(\nu = 0) = 256,58$ a.u. Muller e Meyer [79] obtiveram a polarizabilidade média com a dependência da temperatura. Seus resultados sugerem um crescimento aos valores teóricos de 11,8 (para o Li_2) e 10,4 (para o Na_2). Assim, encontramos as estimativa CBS-MP2 corrigidas de $\bar{\alpha} \sim 214,9$ a $948K$ e $267,0$ a $676K$ [22], que estão dentro das barras de incertezas experimentais ($229,4 \pm 20,2$ e $269,9 \pm 20,2$), medidas as mesmas temperaturas por Tanovsky e colaboradores [78]. Para Na_2 , nossa estimativa está em excelente concordância com aquela obtida por Maroulis [75] a partir de um cálculo CCSD(T) ($274,8$ a $676K$). Para Li_4 , enquanto a polarizabilidade de dipolo média CBS-MP2 é cerca de 3,9% superior ao valor experimental estático de $326,62$ a.u. reportado por Benichou e colaboradores. [4], o resultado CCSD(T)/[15s7p1d] ($381,86$ a.u.) [74] chega a 16,9%. Isso corrobora com a idéia que os resultados CBS-MP2 de $\bar{\alpha}$ obtidos neste trabalho são confiáveis e que podem ser usados como valores teóricos de referência para calibrar cálculos futuros de polarizabilidade média de aglomerados de metais alcalinos.

A tendência obtida para anisotropia para os aglomerados Li_n ($n = 2, 4, 6$ e 8) é a

mesma para os três métodos. Como pode-se observar na Tabela 4.3, esta aumenta indo do dímero até o hexâmero e decresce para o octâmero. Como $\Delta\alpha$ está associada a estrutura específica do aglomerado, isso explica o valor obtido para o octâmero (ver Figura 4.1). Exceto para Li_4 (ao nível MP2), o efeito da correlação eletrônica aumenta o valor da anisotropia dos aglomerados de lítio.

Ainda em relação a Tabela 4.3, no caso de aglomerados de sódio, observamos que a anisotropia cresce de Na_2 para o Na_4 e decresce indo do hexâmero para o octâmero. Essa tendência reflete a clara relação entre $\Delta\alpha$ e estrutura de aglomerados. É importante notar que quando a estrutura do aglomerado torna-se compacta, como no caso do octâmero, o valor da anisotropia decresce. O valor para o octâmero é ainda menor que o do dímero, o qual tem uma estrutura aberta. Quando vamos de Na_4 para o Na_6 , vemos que o hexâmero é uma estrutura fechada em contraposição ao tetrâmero que é planar, assim, observa-se um decréscimo na anisotropia para o aglomerado maior. Uma comparação entre as anisotropias de todos os aglomerados, considerando todos os métodos, mostra que a estimativa CBS-HF dá valores menores (para Na_2 e Na_8) e maiores (para Na_4 o Na_6) que os correspondentes CBS-MP2. Uma tendência geral de CBS-B3LYP dando anisotropias maior que a aproximação CBS-HF pode ser vista exceto para os hexâmeros.

Não podemos comparar nossos resultados [22] com os experimentais já que não há medidas de $\Delta\alpha$ disponíveis, mas, alguns resultados teóricos para aglomerados de sódio foram reportados. Para esses aglomerados, a tendência observada neste trabalho é exatamente igual àquela das Refs [15,17]. Além disso, deve-se mencionar que os valores $\Delta\alpha$ B3LYP/conjuntos de bases Sadlej (geometrias otimizadas ao nível VWN/DZVP-A2) [17] estão em boa concordância com os nossos dados CBS-B3LYP de referência. No entanto, para os resultados VWN e BP86/TZVP-F1P1 [15] isso não ocorre.

Capítulo 5

Conclusão

Por meio de técnicas DFT, estruturas de alguns aglomerados de lítio e sódio pares foram otimizadas e, então, a convergência de polarizabilidades HF, MP2 e B3LYP com respeito a sequência hierárquica de conjuntos de bases [20,21] AXZP (X= D, T, e Q) foi estuda.

Mostramos que, em geral, os resultados teóricos não convergem para os dados experimentais com o aumento do tamanho do conjunto de bases, conseqüentemente, os limites CBS HF, MP2 e B3LYP da polarizabilidade de dipolo média e da anisotropia foram estimados [22]. De acordo com nossos conhecimentos, é a primeira vez que tais limites são estimados para aglomerados de metais alcalinos. Para a maioria dos aglomerados, verifica-se que as polarizabilidades AQZP estão próximas aos limites CBS. No entanto, para os poucos compostos cuja convergência a esse nível não foi alcançada, os resultados CBS devem ser considerados estimativas de tais limites.

Para os aglomerados dímeros e tetrâmeros, comparações com polarizabilidades de dipolo média estáticas publicadas previamente na literatura, e que usam níveis de teoria mais sofisticados (CCSD e/ou CCSD(T)/conjunto de bases grande), indicam que os limites CBS-MP2 reportados neste trabalho são confiáveis e, então, eles podem ser são úteis para calibrar cálculos futuros de tais propriedades de aglomerados de metais alcalinos. Para Li_2 e Na_2 , a boa concordância entre teoria e experimento obtida após a adição dos efeitos de temperatura e ZPVC aos valores $\bar{\alpha}$ CBS-MP2 [22] fornece credibilidade a esses resultados.

O conjunto completo de parâmetros s , p , d , e , e g de todos conjuntos de bases para Li e Na estão disponíveis através da internet em <http://www.cce.ufes.br/qcgv/pub/>.

Referências Bibliográficas

- [1] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, 1995.
- [2] K. D. Bonin, V. V. Kresin, *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules and Clusters*, World Scientific, Singapore, 1997.
- [3] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 2539.
- [4] E. Benichou, R. Antoine, D. Rayane, B. Vezin, F. W. Dalby, P. Dugourd, M. Broyer, C. Ristori, F. Chandezon, B. A. Huber, J. C. Rocco, S. A. Blundell, C. Guet, *Phys. Rev. A* 59 (1999) R1.
- [5] R. Antoine, D. Rayane, A. R. Allouche, M. Aubert-Frecon, E. Benichou, F. W. Dalby, P. Dugourd, M. Broyer, C. Guet, *J. Chem. Phys* 110 (1999) 5568.
- [6] M. K. Harbola, *Solid State Commun* 98 (1996) 629.
- [7] M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett. A* 113 (1986) 420.
- [8] I. Moullet, J. L. Martins, F. Reuse, J. Buttet, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 11598.
- [9] J. Guan, M. E. Casida, A. M. Köster, D. R. Salahub, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 2184.
- [10] I. Moullet, J. L. Martins, F. Reuse, J. Buttet, *Phys. Rev. Lett* 65 (1990) 476.
- [11] I. A. Solovyov, A. V. Solovyov, W. Greiner, *Phys. Rev. A* 65 (053203).
- [12] L. Kronik, I. Vasiliev, M. Jain, J. R. Chelikowsky, *J. Chem. Phys* 115 (2001) 4322.

- [13] A. Jiemchooraj, P. Norman, B. E. Sernelius, *J. Chem. Phys* 125 (2006) 124306.
- [14] K. R. S. Chandrakumar, T. K. Ghanty, S. K. Ghosh, *Int. J. Quant. Chem.* 105 (2005) 166.
- [15] P. Calaminici, K. Jug, A. M. Köster, *J. Chem. Phys* 111 (1999) 4613.
- [16] D. Rayane, A. R. Allouche, E. Benichou, R. Antoine, M. Aubert-Frecon, P. Dugourd, M. Broyer, C. Ristori, F. Chandezon, B. A. Huber, C. Guet, *Eur. Phys. J. D* 9 (1999) 243.
- [17] K. B. Sophy, P. Calaminici, S. Pal, *J. Chem. Theory Comput* 3 (2007) 716.
- [18] K. R. S. Chandrakumar, T. K. Ghanty, S. K. Ghosh, *J. Chem. Phys* 120 (2004) 6487.
- [19] G. Maroulis, *Reviews of Modern Quantum Chemistry*, World Scientific, New York, 2002.
- [20] F. E. Jorge, A. C. Neto, E. P. Muniz, R. Centoducatte, *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)* 718 (2005) 219.
- [21] F. E. Jorge, P. A. Fantin, P. L. Barbieri, A. Canal Neto, *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)* 810 (2007) 103.
- [22] F. A. L. de Souza, F. E. Jorge, *Indian J. Chem. Sec. A* (2013) accepted for publication.
- [23] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd Edition, Oxford University Press, New York, 1997.
- [24] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys* 23 (1951) 69.
- [25] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys* 32 (1960) 179.
- [26] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys* 22 (1954) 571.
- [27] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp* 10 (1976) 1.
- [28] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev* 46 (1934) 618.

- [29] D. M. Hirst, *A computational approach to chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990.
- [30] S. Wilson, *Electron correlation in molecules*, Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [31] S. Borman, *Chem. Eng. News* 9 (1990) 22.
- [32] T. Ziegler, *Chem. Rev* 91 (1991) 651.
- [33] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [34] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [35] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- [36] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [37] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [38] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys* 58 (1980) 1200.
- [39] S. F. Boys, *Proc. R. Soc. A* 200 (1950) 542.
- [40] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys* 42 (1965) 1293.
- [41] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys* 53 (1970) 2823.
- [42] W. H. Hehre, L. Random, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio molecular orbital theory*, Wiley, New York, 1986.
- [43] P. E. Cade, W. M. Huo, *J. Chem. Phys* 47 (1967) 614.
- [44] K. Ruedenberg, R. C. Raffenetti, R. D. Brado, *Energy, Structure, and Reactivity*, Wiley, New York, 1973.
- [45] C. M. Reeves, *J. Chem. Phys* 39 (1963) 1.
- [46] R. C. Raffenetti, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys* 59 (1973) 5978.
- [47] G. H. F. Diercksen, V. Kelo, B. O. Ross, A. J. Sadlej, *Chem. Phys* 77 (1983) 93.

- [48] J. C. Silver, S. Wilson, W. C. Nieuwpoort, *Int. J. Quant. Chem* 14 (1978) 635.
- [49] S. Huzinaga, M. Klobukowski, *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)* 167 (1985) 1.
- [50] H. Partridge, *J. Chem. Phys* 87 (1987) 6643.
- [51] H. Partridge, *J. Chem. Phys* 90 (1989) 1943.
- [52] J. R. Mohallem, R. M. Dreizler, M. Trsic, *Int. J. Quant. Chem. Symp* 20 (1986) 45.
- [53] A. B. F. da Silva, M. Trsic, *Can. J. Chem* 74 (1996) 1526.
- [54] R. Custódio, J. D. Goddard, *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)* 100 (1993) 75.
- [55] R. Custódio, J. D. Goddard, N. H. Morgon, *Can. J. Chem* 70 (1992) 580.
- [56] F. E. Jorge, H. M. Aboul Hosn, *Chem. Phys* 254 (2001) 255.
- [57] F. E. Jorge, P. A. Fantin, *Chem. Phys* 249 (1999) 105.
- [58] F. E. Jorge, M. L. Franco, *Chem. Phys* 253 (2000) 21.
- [59] F. E. Jorge, R. F. Martins, *Chem. Phys* 233 (1998) 1.
- [60] F. E. Jorge, E. P. Muniz, *Int. J. Quant. Chem* 71 (1999) 307.
- [61] F. E. Jorge, E. V. R. de Castro, *Chem. Phys. Lett* 302 (1999) 454.
- [62] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. P. Jr., F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, K. R. J. Normand, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A.

Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision A.01, gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

- [63] A. D. Becke, *J. Chem. Phys* 98 (1993) 5648.
- [64] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 2006.
- [65] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys* 106 9639.
- [66] T. Helgaker, A. Halkier, P. Jorgenson, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett* 286 (1998) 243.
- [67] R. O. Jones, A. I. Lichtenstein, J. Hutter, *J. Chem. Phys* 106 (1997) 4566.
- [68] S. E. Wheeler, K. W. Sattelmeyer, P. V. R. Schleyer, H. F. S. III, *J. Chem. Phys* 120 (2004) 4683.
- [69] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.
- [70] F. E. Jorge, C. T. Campos, *Int. J. Quant. Chem* 109 (2009) 285.
- [71] F. E. Jorge, M. K. Morigaki, S. S. Jorge, *Indian J. Chem. Sec* 51A (2012) 911.
- [72] G. Tikhonov, V. Kasperovich, K. Wong, V. Kresin, *Phys. Rev. A* 64 (2001) 063202.
- [73] P. L. Barbieri, P. A. Fantin, F. E. Jorge, *Mol. Phys* 104 (2006) 2945.
- [74] G. Maroulis, D. Xenides, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4590.
- [75] G. Maroulis, *J. Chem. Phys* 121 (2004) 10519.
- [76] S. Lefebvre, T. Carrington Jr, *Chem. Phys. Lett* 287 (1998) 307.
- [77] A. St-Amant, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett* 169 (1990) 387.

[78] V. Tarnovsky, M. Bunimovicz, L. Vuskovic, B. Stumpf, B. Bederson, J. Chem. Phys 98 (1993) 3894.

[79] W. Müller, W. Meyer, J. Chem. Phys 85 (1986) 953.