

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Mateus Xavier Silva

**Estudo Teórico e Análise do Crescimento de Clusters de
Sódio-Potássio por Algoritmo Genético e Cálculos de
Química Quântica**

Belo Horizonte

2014

UFMG / ICEx / DQ 1029^a

D 562^a

Mateus Xavier Silva

**Estudo Teórico e Análise do Crescimento de Clusters de
Sódio-Potássio por Algoritmo Genético e Cálculos de
Química Quântica**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química – Físico-Química.

Belo Horizonte

2014

S586e Silva, Mateus Xavier
2014 Estudo teórico e análise do crescimento de clusters
D de sódio-potássio por algoritmo genético e cálculos de
química quântica [manuscrito] / Mateus Xavier Silva.
2014.

[x], 89 f. : il.

Orientador: Jadson Cláudio Belchior.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

1.Físico-química - Teses 2. Conformação de metais -
Teses 3. Algoritmos genéticos - Teses 4. Cálculos
numéricos - Teses I. Belchior, Jadson Cláudio,
Orientador II. Título.

CDU 043

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br




"Estudo Teórico e Análise do Crescimento de Clusters de Sódio-Potássio por
Algoritmo Genético e Cálculos de Química Quântica"

Mateus Xavier Silva

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Jadson Cláudio Belchior - Orientador
UFMG


Prof. João Pedro Braga
UFMG


Profa. Rita de Cássia de Oliveira Sebastião
UFMG

Belo Horizonte, 30 de julho de 2014.

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Heitor Avelino de Abreu, meu primeiro contato com a físico-química, pela primeira oportunidade em iniciação científica na área de química teórica e por chamar minha atenção para esta área na qual atualmente caminho na tentativa de fundamentar minha vida acadêmica.

Agradeço ao Professor Jadson Cláudio Belchior, pela sua colaboração e orientação não só neste trabalho, mas em minha atual vida acadêmica na UFMG, bem como nas perspectivas futuras dela.

Agradeço aos atuais colegas de trabalho Breno, Frederico e Rodrigo pela boa companhia em laboratório, pelas colaborações e enriquecimentos que conferiram a este trabalho e por serem sempre prestativos.

Agradeço à Camila de Paula pelas incomensuráveis colaborações, ajuda e apoio prestados a mim, tanto profissionalmente, quanto em minha vida pessoal.

Agradeço aos meus pais, sem os quais não teria a educação, dignidade, caráter e oportunidades que tive até aqui.

Resumo

Agregados de partículas cujas propriedades, em escala nanométrica, abrangem desde aquelas apresentadas pelos átomos ou moléculas individuais até aquelas apresentadas no limite do *bulk* são denominadas clusters. Esses compostos podem ser considerados como uma classe relativamente nova de materiais e são, atualmente, assunto frequente em pesquisas científicas. A hipersuperfície de energia potencial associada a clusters da liga sódio-potássio, gerada pela expressão empírica Gupta, é explorada via um algoritmo genético modificado, aprimorado pela adição de dois novos operadores ao procedimento evolucionário padrão. A intenção desta abordagem clássica, para os clusters menores (até 10 átomos), é fornecer condições iniciais para métodos de estrutura eletrônica. Os mínimos gerados pelo potencial empírico são avaliados e corrigidos utilizando métodos *ab initio* de alto nível como CCSD(T), CR-CCSD(T)-L e MP2, e resultados de referência são obtidos para casos específicos. Tratam-se dos primeiros resultados apresentados para clusters nesta faixa de tamanho com a presente composição, podendo servir como referência para estudos ulteriores. A validade e escolha de funcionais e conjuntos de funções de base apropriados para cálculos DFT são exploradas usando os dados de referência obtidos, onde se observou que a abordagem DFT usual pode falhar na previsão de resultados qualitativos para sistemas específicos. De modo geral, o melhor acordo com os cálculos de referência foi obtido pela combinação def2-TZVPP/SVWN5, apesar de LANL2DZ/SVWN5 (com potencial nuclear efetivo) ter fornecido a melhor relação custo-benefício. A partir desta abordagem quântica, pode-se inferir um limite inferior para aplicabilidade do potencial Gupta, e com isso a abordagem clássica se procedeu para clusters maiores, até a estrutura bem estabelecida de 55 átomos, calculando-se sempre os excessos de energia e a segunda diferença de energia. As ligas mais estáveis, comparadas às suas contrapartes homonucleares, apresentaram uma proporção de átomos de sódio na faixa de 30 a 40 %. A tendência experimental de segregação núcleo-superfície foi prevista com sucesso pela presente abordagem. Por fim, busca-se o acoplamento entre um eficiente algoritmo genético, baseado em uma nova rotina para cruzamento, e a técnica de minimização BFGS implementada no GAMESS-US, de modo a prover uma metodologia eficiente capaz de gerar boas condições iniciais para uma avaliação subsequente mais rigorosa através de metodologias mais robustas.

Palavras-chave: Clusters metálicos, Algoritmo Genético, *Coupled-Cluster*, MP2, DFT.

Abstract

Particle aggregates which properties, at nanometric scale, embrace from those presented by its individual atoms or molecules to those presented at the bulk limit are referred to as clusters. These compounds may be considered as a relatively new type of material and are currently a frequent subject among scientific researches. The potential energy hypersurface associated with sodium-potassium alloy clusters, generated by the empirical Gupta expression, is explored via a modified genetic algorithm, enhanced by the addition of two different operators to the standard evolutionary procedure. Such classical approach is intended to provide, for the smaller clusters (up to 10 atoms), initial conditions for electronic structure methods. The minima of such empirical potential are assessed and corrected using high level *ab initio* methods such as CCSD(T), CR-CCSD(T)-L and MP2, and benchmark results are obtained for specific cases. The results are the first calculations for such small alloy clusters and may serve as reference for further studies. The validity and choice of a proper functional and basis set for DFT calculations are then explored using the benchmark data, where it was found that the usual DFT approach may fail to provide the correct qualitative result for specific systems. The best general agreement to the benchmark calculations is achieved with def2-TZVPP basis set and SVWN5 functional, although the LANL2DZ basis set (with effective core potential) and SVWN5 functional provided the most cost-effective results. From this quantum approach, an insight is provided on the lower limits of applicability of the empirical Gupta potential, and thus the classical approach is proceeded to the larger clusters, up to the well-established 55 atoms structure, being their second-order energy difference and excess energies calculated. It is found that the most stable alloys (compared to the homonuclear counterparts) are achieved with the proportion of sodium atoms in the range of 30 to 40 %. The experimental propensity of core-shell segregation is successfully predicted by the current approach. Last but not least, the coupling between the efficient genetic algorithm, based on a new crossover routine, and the BFGS minimization technique implemented on GAMESS-US is pursued in order to provide an efficient methodology capable of generating good initial conditions for subsequent more rigorous evaluation through more robust techniques.

Keywords: Metallic clusters, Genetic Algorithm, Coupled-Cluster, MP2, DFT.

Lista de Figuras

- Figura 1 – Gráfico da energia potencial (em eV) de sistemas diatômicos dos metais alcalinos indicados, dada pela expressão analítica empírica Gupta (eqs. (1), (2) e (3)), em função da separação entre os átomos (em Å). 10
- Figura 2 – Ação do operador cruzamento: par de clusters progenitores gerando quatro novos indivíduos. 12
- Figura 3 – Fluxograma mostrando o funcionamento do GA utilizado no presente trabalho. A caixa tracejada à esquerda (azul) corresponde aos operadores do método padrão, enquanto a elipse tracejada (vermelho) à direita mostra a atuação dos operadores história e aniquilador. 14
- Figura 4 – Segunda diferença de energia para os clusters homonucleares de sódio e potássio. 42
- Figura 5 – Estruturas dos clusters Na_xK_1 otimizados pelo método Gupta/GA modificado para o crescimento por adição de átomos de Na (roxo) a um átomo individual de K (verde). 44
- Figura 6 – Estruturas dos clusters Na_1K_y otimizadas pelo método Gupta/GA modificado para o crescimento por adição de átomos de K (verde) a um átomo individual de Na (roxo). 47
- Figura 7 – Segunda diferença de energia calculada para os clusters com um único átomo dopante. 47
- Figura 8 – Cálculos CCSD(T) para clusters de 4 átomos correlacionando apenas elétrons de valência. Átomos de sódio são representados em roxo e de potássio em verde. Os comprimentos de ligação são dados em Å. 49
- Figura 9 – Comparação entre as estruturas do cluster Na_7 obtidas pelo (a) potencial Gupta e por (b) MP2 com o conjunto de funções de base 6-311+G*. Os comprimentos de ligação são dados em Å. 53
- Figura 10 – Comparação entre mínimos obtidos pela metodologia Gupta/GA modificado e por MP2/6-311+G* para estados duplete e quarteto de

| | |
|---|---|
| <p>multiplicidade de <i>spin</i> para clusters de sódio (roxo) e potássio (verde) com 7 átomos. Os comprimentos de ligação são dados em Å.</p> <p>Figura 11 – Estruturas mais estáveis fornecidas pela abordagem MP2 com LANL2DZ para os clusters Na₇K₈ (esquerda) e Na₈K₇ (direita).</p> <p>Figura 12 – Clusters homonucleares de 4 átomos de sódio (roxo) e de potássio (verde) em estado simpleto de multiplicidade de <i>spin</i>. Todos os comprimentos de ligação são dados em Å.</p> <p>Figura 13 – Ângulo diedro para o estado tripleto de estruturas obtidas para o K₄ por abordagem DFT nos níveis (a) B3LYP com função de base def2-TZVPP, (b) SVWN5, (c) PW91 e (d) PBE todos juntamente com a função de base LANL2DZ + ECP.</p> <p>Figura 14 – Isômeros mais estáveis obtidos pela abordagem DFT para os clusters de sódio e potássio de 5 átomos. O padrão de cores segue o das figuras anteriores.</p> <p>Figura 15 – Mínimos de energia para clusters de 9 átomos obtidos por Gupta/GA modificado (esquerda) e pela abordagem DFT (direita). O padrão de cores segue o das figuras anteriores.</p> <p>Figura 16 – Segunda diferença de energia composicional para clusters de sódio e potássio com 7, 8, 10, 15 e 20 átomos.</p> <p>Figura 17 – Clusters com composições que obtiveram os maiores valores de $\Delta 2Eb(c)$: (a) Na₆K₁, (b) Na₇K₁, (c) Na₄K₆, (d) Na₁₂K₃ e (e) Na₃K₁₇.</p> <p>Figura 18 – Excesso de energia para clusters de sódio e potássio com 7, 8, 10, 15 e 20 átomos.</p> <p>Figura 19 – Excesso de energia para clusters de sódio e potássio com 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 55 átomos.</p> <p>Figura 20 – Clusters com composições correspondentes aos mínimos de excesso de energia para suas respectivas nuclearidades: (a) Na₇K₁₃, (b) Na₁₀K₁₅, (c) Na₁₀K₂₀, (d) Na₁₅K₂₀, (e) Na₁₅K₂₅, (f) Na₁₅K₃₀, (g) Na₁₅K₃₅ e (h) Na₂₀K₃₅.</p> | <p>54</p> <p>55</p> <p>59</p> <p>60</p> <p>62</p> <p>63</p> <p>66</p> <p>67</p> <p>67</p> <p>70</p> <p>72</p> |
|---|---|

Figura 21 – Estruturas que compõem as camadas internas dos clusters (a) Na_7K_{13} , (b) $\text{Na}_{10}\text{K}_{15}$, $\text{Na}_{10}\text{K}_{20}$, (c) $\text{Na}_{15}\text{K}_{20}$, $\text{Na}_{15}\text{K}_{25}$, $\text{Na}_{15}\text{K}_{30}$, $\text{Na}_{15}\text{K}_{35}$ e (d) $\text{Na}_{20}\text{K}_{35}$ 72

Figura 22 – Fluxograma mostrando o funcionamento do GA acoplado à otimização e avaliação da energia dos clusters por metodologia quântica através do pacote GAMESS-US. 76

Figura 23 – Estruturas obtidas para os clusters Na_2K_2 (esquerda) e Na_3K_1 (direita) pelo método Q-GA. Os comprimentos de ligação são dados em Å..... 79

Figura 24 – Estruturas obtidas para os clusters (a) Na_8 , (b) Na_7K_1 , (c) Na_9 e (d) Na_8K_1 pelo método Q-GA..... 81

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Parâmetros empíricos do potencial Gupta para o sistema Na-K | 10 |
| Tabela 2: Energias (em eV) associadas aos clusters constituídos por sódio..... | 41 |
| Tabela 3: Energias (em eV) associadas aos clusters constituídos por potássio..... | 41 |
| Tabela 4: Energias (em eV) associadas aos clusters de sódio dopados com um único átomo de potássio..... | 45 |
| Tabela 5: Energias (em eV) associadas aos clusters de potássio dopados com um único átomo de sódio..... | 46 |
| Tabela 6: Cálculos CR-CCSD(T)-L e CCSD(T) com todos os elétrons correlacionados para clusters de 3 e 4 átomos respectivamente. O conjunto de funções de base def2-TZVPP foi utilizado. As distâncias são dadas em Å e os ângulos em graus..... | 50 |
| Tabela 7: Resultados obtidos para o cluster Na ₄ por diferentes métodos | 51 |
| Tabela 8: Comparação entre os resultados de referência e diversas abordagens DFT. Os resultados estão apresentados na forma de diferenças (referência menos DFT) | 57 |
| Tabela 9: Comparação do tempo gasto, em horas, para otimização de clusters de sódio e potássio de 4 átomos pelas abordagens CCSD(T) correlacionando todos os elétrons e Q-GA. Todos os cálculos foram realizados em máquinas idênticas..... | 79 |

Sumário

| | |
|--|-----|
| Agradecimentos..... | III |
| Resumo | IV |
| Abstract | V |
| Lista de Figuras | VI |
| Lista de Tabelas | IX |
| CAPÍTULO 1 - Introdução e Objetivos..... | 1 |
| 1.1. Introdução..... | 2 |
| 1.2. Objetivos..... | 7 |
| CAPÍTULO 2 - Metodologia | 8 |
| 2.1. O Potencial Empírico | 9 |
| 2.2. O Algoritmo Genético (GA)..... | 10 |
| 2.3. Métodos de Estrutura Eletrônica | 14 |
| CAPÍTULO 3 - Teoria e Abordagem Computacional | 16 |
| 3.1. A Química Quântica | 17 |
| 3.2. A Teoria de <i>Hartree-Fock</i> | 20 |
| 3.3. Os Métodos MP2, CI e <i>Coupled-Cluster</i> | 25 |
| 3.4. A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) | 33 |
| CAPÍTULO 4 - Discussão de Resultados | 39 |
| 4.1. Abordagem Inicial do GA..... | 40 |
| 4.2. Cálculos <i>Ab Initio</i> | 48 |
| 4.3. Cálculos DFT..... | 56 |
| 4.4. Abordagem Posterior do GA..... | 64 |
| 4.5. Acoplamento do GA com Otimização Quântica..... | 74 |
| CAPÍTULO 5 - Conclusões e Perspectivas | 82 |
| CAPÍTULO 6 - Referências Bibliográficas | 86 |

CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

Clusters são agregados de partículas, sejam elas átomos ou moléculas, cujas propriedades vão desde aquelas apresentadas por estas espécies individuais até as observadas no limite do *bulk* do material,¹ ou seja, propriedades conhecidas do material em questão no limite em que o número de partículas formadoras se torna suficientemente grande. Estas nanoestruturas são especialmente interessantes devido às suas propriedades, tais como energia de coesão, estrutura eletrônica e ordenamento químico, serem dependentes de seus tamanhos, usualmente diferindo daquelas propriedades observadas no *bulk*.²

O tamanho finito dos sistemas compostos por clusters implica em uma alta razão superfície/volume e consequentes efeitos de energia de superfície, o que pode levar à formação de estruturas não cristalinas e à possibilidade de construção de novos materiais que não seriam estáveis fora desta escala.¹⁻³ A composição química compõe outro fator crucial capaz de modificar as propriedades físicas e químicas dos clusters,⁴ cujas estruturas podem revelar formas totalmente distintas daquelas assumidas por suas contrapartes homonucleares.

Estes aglomerados compostos pela mistura de diferentes átomos podem ser considerados como um tipo relativamente novo de material, e são temas frequentes em atuais pesquisas científicas tanto experimentais quanto teóricas, visto a existência de um grande número de possibilidades de combinações entre tamanho e composição capazes de gerar resultados interessantes.^{2,5-7} Os clusters metálicos também têm atraído a atenção do meio científico como objetos peculiares, apoiados por experimentos bem sucedidos tais como a observação de ressonâncias plasmônicas,⁸⁻¹⁰ bem como devido à ponte que a investigação das propriedades destes sistemas pode gerar entre o estudo de átomos individuais e o estado sólido.¹¹ A forte atração científica pelos clusters metálicos também se dá pelo seu potencial em aplicações tecnológicas em escala nanométrica. Os interesses teóricos vão além da estrutura de tais sistemas, sendo o foco principal o entendimento da maneira como eles crescem e como suas propriedades se alteram no curso desse processo.

Estudos realizados por Knight e colaboradores sobre a polarizabilidade e estrutura de camadas eletrônicas de clusters de metais alcalinos,^{12,13} relacionaram a existência de números mágicos com a abundância de clusters de sódio com um número específico de átomos em espectros de massa, o que deu início a um crescente interesse nesta classe de clusters metálicos.¹⁴ Entretanto, maior atenção tem sido dada aos clusters de metais alcalinos puros,^{11,14-18} enquanto trabalhos sobre as ligas tais como as compostas por sódio e potássio, principalmente focando no seu crescimento e análise estrutural, são bastante incomuns.

Sabe-se que a liga de sódio e potássio é miscível em todas as proporções e é líquida à temperatura ambiente para a maior parte das composições.⁷ Estes clusters já foram discutidos teórica e experimentalmente, em especial para números maiores de átomos,^{2,7,19-22} onde foi demonstrado que os átomos de potássio tendem a se aglomerar na superfície da estrutura, havendo segregação núcleo-superfície, onde o núcleo tende a ser formado por átomos de sódio. Em particular, dentro da faixa de composições aqui consideradas e levando em conta os níveis de cálculo *ab initio* aqui realizados, existe, aparentemente, uma carência de análises teóricas sobre este sistema como feita neste trabalho.

Um tratamento mecânico-quântico completo para um sistema desse tipo necessita, em geral, de computação de alto desempenho e, portanto, a demanda computacional é elevada. Entretanto, pode ser considerado um método eficaz para o estudo de pequenos clusters do ponto de vista teórico. De qualquer maneira, a distribuição de possibilidades de estruturas a serem propostas inicialmente para estudo é grande, e mesmo que para pequenos clusters, o tempo gasto por cálculos de primeiros princípios para varrer todas essas possibilidades seria muito longo. Por isso, um pré-estudo não tão preciso pode ser uma boa alternativa como condição inicial para um posterior tratamento mais rigoroso.

O estudo de clusters atômicos e moleculares, em geral, depende da natureza das interações existentes entre suas partículas formadoras, que inicialmente pode ser modelada por potenciais empíricos, sendo a determinação do mínimo na superfície de energia potencial considerada crucial

para uma análise ao menos semi-quantitativa. A otimização ideal que se busca atingir consiste em encontrar o mínimo global nesta superfície, o que tem sido realizado para uma diversidade de sistemas como clusters, cristais e biomoléculas pela utilização de algoritmos eficientes.^{1,3,4,23}

Portanto, uma maneira possivelmente eficaz de enfrentar tal problema é através da utilização inicial de um potencial empírico analítico adequado, acoplado a um método eficiente de otimização. Em seguida, a validade desta metodologia pode ser verificada através do melhor método de estrutura eletrônica acessível. Cálculos de alto nível, no entanto, rapidamente se tornam inacessíveis, visto que o custo computacional necessário para calcular a energia potencial eletrônica cresce muito rapidamente com o número de átomos e elétrons do sistema. Otimizar $3N - 6$ graus de liberdade em um sistema de N átomos pode se tornar uma tarefa árdua mesmo para pequenos clusters.

O potencial empírico do tipo Gupta,^{24,25} por exemplo, foi construído de modo a considerar o caráter essencial de banda das ligações metálicas através da utilização da aproximação de segundo momento (SMA) para o modelo *tight-binding* de ligação química, e tem sido utilizado com sucesso no estudo de sistemas alcalinos.^{2,26,27} Contudo, além da escolha do potencial empírico adequado, necessita-se optar por um método de minimização da energia calculada por esta expressão analítica. Para uma primeira abordagem de um sistema como esses (clusters atômicos e moleculares), um grande número de métodos têm sido utilizados e relatados como eficazes na busca do mínimo global de energia, entretanto, como o número de mínimos locais presentes na superfície de energia potencial aumenta drasticamente com o aumento do cluster, torna-se cada vez mais difícil e computacionalmente laborioso otimizar globalmente as estruturas de clusters maiores, e se faz então necessária a utilização de um método adequado para explorar tal superfície de energia potencial.²⁸⁻³⁴

Exatamente devido à existência desse grande número de mínimos locais, que mascaram a presença do mínimo real na superfície de energia potencial, a dificuldade em encontrar o mínimo global para esse tipo de sistema é notável. Por causa disso, muitos métodos sistemáticos de otimização falham.

Uma potencial opção na tentativa de resolver, não só este, mas uma grande classe de problemas de modo estocástico, é através de algoritmos evolucionários, que são baseados no bem aceito modelo evolucionário biológico. Neste modelo, o indivíduo melhor adaptado apresenta maior capacidade de competir e sobreviver em seu ambiente natural, difundindo suas características através de sua descendência.

Encontrar soluções ótimas, dentro desta abordagem, significa promover uma competição entre indivíduos-teste que irão, progressivamente, lutar por seus direitos de se reproduzirem,³⁵ algo que só será garantido àqueles que ocuparem as posições do topo de um *ranking* formado de acordo com um parâmetro pré-estabelecido, por exemplo, estabilidade energética (menor valor de energia potencial). Estes algoritmos evolucionários só receberam esta denominação em 1990, e consistem em uma classe mais ampla de metodologias, que incluem algoritmos genéticos, estratégias de evolução e programação evolucionária.³⁵

Esta alternativa atraente para o método de minimização, provida pelo algoritmo genético (GA), tem se mostrado poderosa em atacar o tipo de problema abordado aqui, possuindo a importante vantagem de não requerer o cálculo de gradientes por toda a hipersuperfície de energia, reduzindo o custo computacional, e por se mostrar consideravelmente eficiente.^{30,36} A associação de potenciais empíricos ao método do algoritmo genético é comum e pode servir para gerar condições iniciais para a aplicação posterior de métodos de estrutura eletrônica mais rigorosos.

O interesse deste trabalho está na descrição de clusters de sódio e potássio, partindo de pequenos conjuntos de átomos, onde é possível avaliar a validade de métodos de estrutura eletrônica e potenciais empíricos disponíveis para gerar a superfície de energia potencial eletrônica. Portanto, o problema é abordado inicialmente utilizando um potencial analítico do tipo Gupta, acoplado à eficiente otimização fornecida por algoritmos genéticos. Em seguida, a validade desta primeira abordagem é verificada para os clusters menores pela utilização dos melhores métodos de estrutura eletrônica disponíveis no laboratório, de modo a produzir resultados que poderão servir como referência para estudos posteriores. Esta reotimização por cálculos quânticos de alto nível

pode, inclusive, fornecer evidências sobre um limite inferior para o tamanho dos clusters abordados classicamente, abaixo do qual o tratamento pelo potencial empírico escolhido é certamente inválido.

Se o tratamento de sistemas maiores é desejável dentro de uma abordagem de química quântica, uma utilização eficaz de DFT pode ser muito interessante. A sigla é para “Teoria do Funcional de Densidade” (Density Functional Theory), uma metodologia que ainda não encontrou consenso na comunidade científica em ser considerada *ab initio*. No entanto, trata-se de uma teoria mecânico-quântica bastante difundida e utilizada em física e química para investigar a estrutura eletrônica de átomos, moléculas ou de sistemas maiores envolvendo muitos corpos. Partindo deste ponto de vista, um foco essencial também presente neste trabalho é a obtenção de um conjunto de funções de base e de um funcional adequados para cálculos DFT para a liga NaK, capaz de reproduzir os resultados dos cálculos *ab initio* de referência realizados aqui para estas ligas, bem como os resultados disponíveis na literatura, também de alto nível, para os clusters de sódio e potássio respectivamente puros.

A descrição do crescimento dos clusters NaK também compõe um alvo deste trabalho, e foi realizada dentro da abordagem clássica do potencial empírico juntamente com um algoritmo genético que, além do procedimento evolucionário padrão, conta com a ação de dois operadores diferenciados: os operadores História e Aniquilador.³⁰ A análise em questão teve início a partir do limite inferior de aplicabilidade do potencial Gupta (determinado pelos cálculos *ab initio* de alto nível) e se estendeu até a estrutura já bem estabelecida de 55 átomos.²

A partir de tudo que foi exposto até aqui, fica evidente o interesse em descrever com a maior exatidão possível, clusters cada vez maiores, afinal, existe uma larga faixa de possibilidades de modificações nas propriedades dos clusters dependentes da combinação de seus tamanhos e composições, cuja exploração pode ser muito atraente na construção de novos materiais nesta escala. Ademais, quanto maior o número de átomos que compõem um cluster, menor é a dificuldade acrescentada ao seu estudo experimental, que por sua vez, poderá confirmar as previsões teóricas. Por outro lado, já foi discutido que

uma abordagem teórica de alto nível se torna rapidamente proibitiva conforme o número de átomos do sistema cresce. Portanto, existe motivação para uma investigação a respeito de uma metodologia eficiente capaz de prover boas condições iniciais para uma subsequente avaliação meticulosa através de métodos exatos. Por fim, este objetivo é buscado neste trabalho pelo acoplamento de um algoritmo genético eficiente, baseado em uma nova rotina para o cruzamento dos indivíduos,³⁷ com a técnica BFGS de minimização implementada no pacote GAMESS-US³⁸ para cálculos de química quântica.

1.2. Objetivos

O objetivo deste trabalho consiste em empregar o algoritmo genético aqui discutido para investigar a superfície de energia potencial gerada pelo potencial empírico Gupta^{24,25} para pequenos clusters Na_xK_y com $x + y \leq 55$, providenciando condições iniciais para métodos de estrutura eletrônica. Os resultados desta análise clássica para os clusters menores (de até 10 átomos) devem ser analisados e corrigidos utilizando métodos *ab initio* de alto nível como CCSD(T), CR-CCSD(T)-L e MP2, gerando resultados de referência (*benchmarks*) para casos específicos. A avaliação e escolha de um funcional e um conjunto de funções de base apropriados para cálculos DFT devem ser explorados visando a reprodução dos *benchmarks* para possível utilização desta metodologia para os clusters maiores, onde os demais métodos *ab initio* se tornam proibitivos. O conjunto dessas abordagens quânticas deve, por fim, servir como uma avaliação da aplicabilidade da metodologia clássica escolhida ao sistema estudado.

Na tentativa de elevar a qualidade das condições iniciais geradas para reotimização por métodos mais exatos de estrutura eletrônica, o acoplamento entre um algoritmo genético e o tratamento quântico dos indivíduos, durante o procedimento evolucionário, é proposto dentro de uma abordagem de alta relação custo-benefício obtida pela utilização de um potencial nuclear efetivo em nível MP2.

CAPÍTULO 2

Metodologia

2.1. O Potencial Empírico

Na busca pelo mínimo global de energia potencial associado a cada cluster proposto, a função analítica empírica Gupta^{24,25} foi empregada visando uma avaliação rápida da energia potencial do sistema dentro da abordagem do GA como método de minimização. Baseado na aproximação do segundo momento (SMA) para o modelo de ligação *tight-binding*, este potencial é amplamente utilizado no tratamento de sistemas metálicos e foi otimizado para clusters de metais alcalinos por Li *et al.*²⁶ Dentro desta abordagem, a energia total de coesão de um cluster com N átomos, $V_{clus}(N)$, é escrita como uma soma sobre as contribuições atômicas E_i , que são decompostas em dois termos, como segue abaixo:

$$E_i = E_i^{band} + E_i^{rep} \quad (1)$$

$$E_i^{band} = - \left\{ \sum_{j \neq i}^N \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2} \quad (2)$$

$$E_i^{rep} = \sum_{j \neq i}^N A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right) \right] \quad (3)$$

O termo E_i^{band} é uma expressão para muitos corpos e compõe a parte atrativa da energia, levando em consideração o caráter de banda da ligação metálica.²⁴ Por outro lado, deve haver uma contribuição repulsiva para assegurar a estabilidade da estrutura, que é introduzida como a interação entre pares atômicos que compõe o segundo termo da energia de coesão. Este último termo é interpretado como uma consequência do aumento da energia cinética dos elétrons de condução compelidos entre dois íons que se aproximam.²⁴

Os parâmetros q, p, ξ e A foram ajustados²⁶ segundo uma base de dados para sódio e potássio baseada na aproximação de densidade local (LDA). O alcance dos termos atrativo e repulsivo é determinado pelos parâmetros adimensionais q e p , enquanto A e ξ têm unidades de energia e

fixam a força desses termos.² A distância entre os átomos *i* e *j* é representada por r_{ij} , e r_0 é a distância média aos vizinhos mais próximos do átomo no *bulk* do metal.² Para as interações heteroatômicas (Na-K), os parâmetros foram obtidos através da média aritmética entre os parâmetros homoatômicos (Na-Na e K-K).² Os valores de todos estes parâmetros são dados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros empíricos do potencial Gupta para o sistema Na-K

| | Na-Na | K-K | Na-K |
|------------|---------|---------|---------|
| r_0 (Å) | 3,6989 | 4,3673 | 4,0331 |
| A (eV) | 0,01596 | 0,02054 | 0,01825 |
| ξ (eV) | 0,2911 | 0,2626 | 0,2769 |
| p | 10,13 | 10,58 | 10,36 |
| q | 1,30 | 1,34 | 1,32 |

Uma representação gráfica do potencial Gupta aplicado aos sistemas diatômicos Na-Na, K-K e Na-K é apresentada na Figura 1, de modo a ilustrar o padrão gerado pela interação dessas espécies.

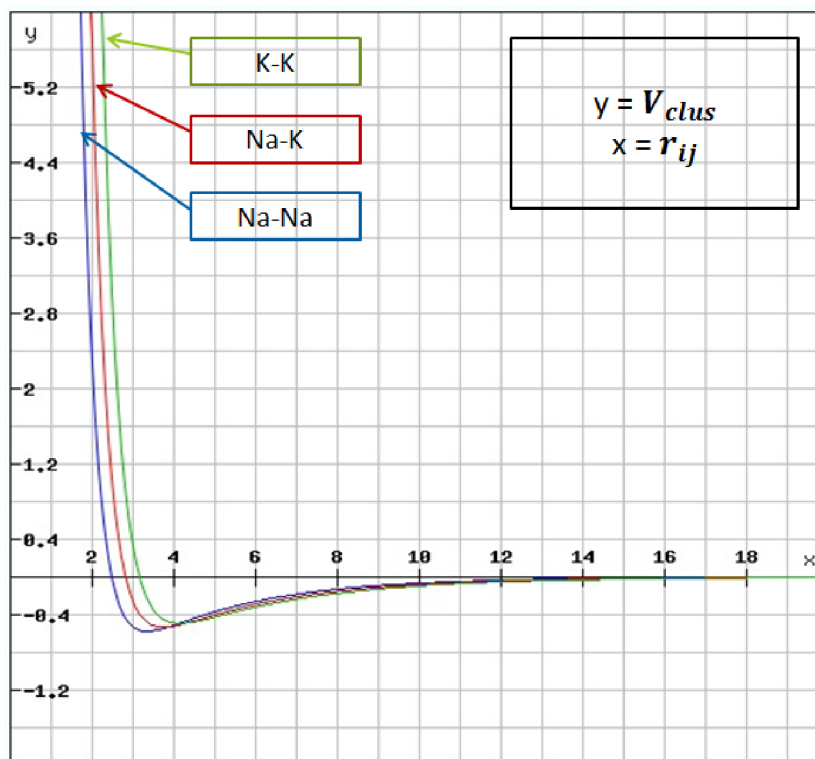


Figura 1 – Gráfico da energia potencial (em eV) de sistemas diatômicos dos metais alcalinos indicados, dada pela expressão analítica empírica Gupta (eqs. (1), (2) e (3)), em função da separação entre os átomos (em Å).

É importante lembrar, no entanto, que a descrição da energia potencial destes clusters se torna tão mais complexa quanto maior for o número de átomos que compõe o sistema, dado o conseqüente aumento no número de graus de liberdade a ele associado. A representação da energia potencial dos clusters de Na e K, portanto, deixa de ser dada pela curva exibida acima e passa a ser descrita por uma hipersuperfície.

2.2. O Algoritmo Genético (GA)

Na busca por mínimos disponíveis nas hipersuperfícies de energia potencial associadas aos clusters estudados, o método de minimização escolhido, em uma abordagem inicial, foi um algoritmo genético. No entanto, conforme os clusters crescem o número de mínimos locais presentes nestas superfícies de energia potencial aumenta drasticamente, mascarando o mínimo global e tornando a tarefa de encontrá-lo muito mais laboriosa.¹

De modo a explorar minuciosamente a superfície de energia gerada pelo potencial empírico Gupta e aumentar as chances de se encontrar o mínimo global real de energia do sistema, o algoritmo genético empregado aqui se trata de um aprimoramento do modelo padrão deste método, ao qual dois diferentes operadores evolucionários foram adicionados: os operadores história (HO) e aniquilador (AO).^{23,30} Nesta abordagem, para um cluster de um dado tamanho e de uma dada composição, uma população inicial composta por um número previamente escolhido de soluções-teste é gerada aleatoriamente (através da geração aleatória das coordenadas de cada átomo dentro de um dado intervalo). Em seguida, suas energias são calculadas pelo potencial Gupta e o passo extra de permitir que as estruturas relaxem para o mínimo local mais próximo é dado utilizando o método BFGS de minimização.³⁹ Os indivíduos são então ranqueados segundo suas estabilidades energéticas de acordo com uma função de adequação chamada *fitness function*, que no presente trabalho foi escolhida pela expressão apresentada abaixo.²³

$$F_i = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh \left(2 \frac{E_i - E_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}} - 1 \right) \right] \quad (4)$$

onde $E_{m\acute{a}x}$ e $E_{m\acute{i}n}$ s\~ao as energias potenciais m\~axima e m\~inima da popula\~ao atual.

Os operadores evolucion\~arios do procedimento padr\~ao do GA (cruzamento, muta\~ao e sele\~ao natural) s\~ao ent\~ao aplicados \~a popula\~ao, onde os indiv\~duos progenitores s\~ao selecionados para cruzamento^{40,41} atrav\~es de uma variante do m\~etodo da roleta⁴¹ para fornecer nova descend\~encia. \xc9 interessante que os indiv\~duos mais bem adaptados sobrevivam para passar adiante sua “carga gen\~etica”, mas, ao mesmo tempo, n\~ao se deve descartar arbitrariamente os indiv\~duos menos adaptados para que a diversidade possa ser assegurada. O m\~etodo da roleta seleciona os progenitores em uma popula\~ao fazendo com que a probabilidade de um cluster ser escolhido para cruzamento seja proporcional ao seu valor de adequa\~ao dado pela *fitness function*. Uma vez escolhidos os progenitores, o operador cruzamento age de modo a gerar uma, duas ou quatro descend\~encias por par destes indiv\~duos selecionados, atrav\~es de cortes \xc9nicos ou duplos. Na primeira possibilidade, um corte aleatoriamente direcionado \xc9 realizado em cada um dos progenitores e em seguida uma das partes de um indiv\~duo \xc9 conectada a uma das partes do outro. Na segunda possibilidade, os novos membros gerados s\~ao constitu\~idos por duas partes de um dos progenitores e uma parte do outro.^{30,36} Ambos os procedimentos s\~ao esquematizados na Figura 2.

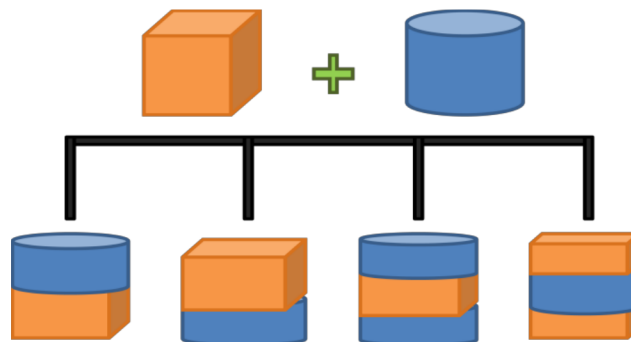


Figura 2 – A\~cao do operador cruzamento: par de clusters progenitores gerando quatro novos indiv\~duos.

O operador muta\~ao, por sua vez, \xc9 aplicado a 15% da popula\~ao restante na presente abordagem executando rota\~oes aleat\~orias de fra\~oes dos componentes do cluster,¹ o que pode levar a resultados favor\~aveis ou n\~ao,

simulando assim o seu comportamento e ocorrência estocásticos na natureza. Neste ponto, AO e HO fazem suas primeiras aparições, onde o AO age na subpopulação composta pelos clusters mutantes e descendentes do cruzamento extinguindo indivíduos com energias idênticas. O HO, por sua vez, age como um mecanismo de memória, estocando informações importantes sobre a população inicial.²³ Em seguida, o operador seleção natural é aplicado para remover os clusters menos adaptados, mantendo o tamanho da população constante. Este ciclo é repetido até que a convergência seja alcançada.

Entretanto, devido ao grande número de mínimos locais existentes na superfície de energia potencial, tal convergência não é aceita como solução final. Novamente o AO é aplicado, porém agora para promover uma extinção em massa, deletando todos os indivíduos. Após a extinção, o HO providencia uma nova população inicial, porém, não mais de maneira totalmente aleatória, mas sim a partir dos clusters selecionados das gerações anteriores para estocagem. O procedimento evolucionário descrito recomeça e todo o ciclo é iterado até que nenhuma solução mais adequada seja encontrada depois de um número predeterminado de ciclos. Esta abordagem já se mostrou eficaz em prover resultados para sistemas de clusters compostos por moléculas de água e nanoligas metálicas de ouro e cobre.^{23,30}

O funcionamento do GA descrito pode ser resumido pelo fluxograma apresentado na Figura 3.³⁰

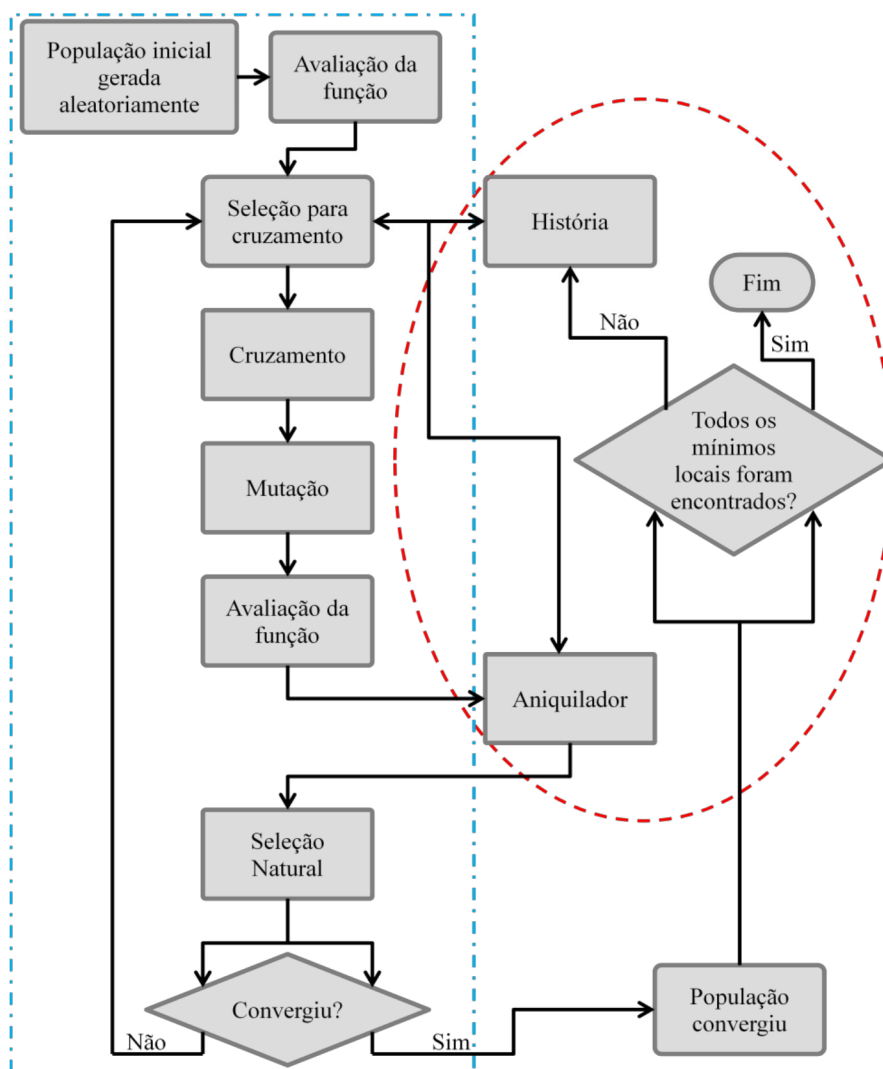


Figura 3 – Fluxograma mostrando o funcionamento do GA utilizado no presente trabalho. A caixa tracejada à esquerda (azul) corresponde aos operadores do método padrão, enquanto a elipse tracejada (vermelha) à direita mostra a atuação dos operadores história e aniquilador.

2.3. Métodos de Estrutura Eletrônica

Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando o pacote *ab initio* para química quântica GAMESS-US.³⁸ Primeiramente, as estruturas fornecidas pelo potencial empírico Gupta foram reotimizadas utilizando os conjuntos de funções de base 6-311+G* e def2-TZVPP dentro da abordagem da teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2) incluindo correlação (3s, 3p) para os átomos de potássio e mantendo somente os elétrons (1s) mais internos dos átomos de sódio “congelados”. Em uma etapa seguinte, o conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ pertencente à

família de conjuntos de base de correlação-consistente^{42,43} foi testado para o sódio. Visto que este último conjunto de funções de base não está disponível para o potássio, diferentes bases foram testadas: def2-SVP e def2-TZVPP⁴⁴ obtidas da *basis set exchange library*.⁴⁵

Para os sistemas de camadas fechada e aberta com menor número de átomos, cálculos *coupled-cluster* com substituições simples e duplas e tratamento perturbativo das triplas (CCSD(T)⁴⁶) e *coupled-cluster* completamente renormalizado (CR-CCSD(T)-L) foram realizados, respectivamente, tanto na otimização das geometrias quanto na obtenção das frequências dos pontos estacionários.

Para abordagem DFT, os funcionais de troca e correlação B3LYP,⁴⁷⁻⁴⁹ PW91,⁵⁰ PBE⁵¹ e SVWN5^{52,53} foram testados com diferentes conjuntos de funções de base. A inclusão de correlação de subvalência se mostra importante para os átomos de potássio e fortemente recomendada para os átomos de sódio,⁵⁴ e, portanto, os cálculos DFT foram também realizados com as funções de base LANL2DZ em conjunto com um potencial nuclear efetivo (ECP - effective core potential). Os resultados obtidos para os clusters menores neste nível de teoria foram comparados com aqueles obtidos por *coupled-cluster* correlacionando todos os elétrons.

Para todas as abordagens discutidas nesta seção, funções de onda de campo auto-consistente Hartree-Fock restrita (RHF) foram empregadas nos cálculos relativos a sistemas de camada fechada, enquanto funções de onda Hartree-Fock restrita de camada aberta (ROHF) foram empregadas para multiplicidades de *spin* diferentes da unidade, de modo a evitar contaminação de *spin*.

CAPÍTULO 3

Teoria e Abordagem Computacional

3.1. A Química Quântica

O surgimento da mecânica quântica no início do século XX trouxe uma nova abordagem no tratamento desde fenômenos físicos e químicos mais simples até os mais complexos, que por sua vez, distinguem-se absolutamente da abordagem até então utilizada pela ciência. Por este motivo, assim como qualquer novidade capaz de contrariar experiências cotidianas que pareceriam óbvias ao sentido comum, a mecânica quântica gerou (e ainda gera) muita polêmica no meio científico até ser aceita. No entanto, seus resultados em alta concordância com as observações experimentais, sua capacidade de descrever bem os fenômenos da natureza no âmbito das pequenas dimensões e a ausência até então do principal fator capaz de aniquilar uma teoria: a contradição experimental a uma previsão teórica, suportam a mecânica quântica como um conjunto de postulados e metodologias que, apesar de confusos às mentes de muitos na comunidade científica e por vezes até aparentemente absurdos, se mostram extremamente eficazes no tratamento de sistemas físicos e químicos como, por exemplo, no estudo de átomos, moléculas, clusters, sólidos e suas propriedades.

A mecânica quântica é regida pela equação de *Schrödinger*:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dt} \quad (5)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano, que descreve a energia total do sistema. Para o caso de uma partícula, em geral, este operador assume a forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (6)$$

onde a primeira parcela é referente à energia cinética da partícula e a segunda se refere à sua energia potencial. Se a expressão desta energia potencial for independente do tempo, então podemos separar as variáveis da equação (5) e nos preocuparmos apenas com a equação de *Schrödinger* independente do tempo, que se trata de uma equação de autovalor, que por sua vez corresponde à energia total E do sistema:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (7)$$

O objetivo na descrição de um sistema se resume à capacidade de escrever o operador Hamiltoniano correto ou adequado ao problema no devido domínio válido, utilizá-lo na equação de *Schrödinger* e finalmente resolvê-la visando a obtenção da função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$ do sistema em questão. De posse desta função de onda, as propriedades observáveis do sistema estudado podem ser determinadas. À primeira vista pode parecer fácil e glorioso, porém a equação central desta tão difundida e utilizada teoria somente apresenta solução exata para poucos casos decepcionantemente simples, e, em grande parte das vezes, artificiais.

Um átomo neutro, de número atômico Z , consiste em um núcleo pesado, com carga Ze , cercado por Z elétrons (de massa m_e e carga $-e$). O operador Hamiltoniano que descreve as principais interações existentes (elétricas) para este sistema é dado por:

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^Z \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Ze^2}{r_j} \right\} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum_{j \neq k}^Z \frac{e^2}{|r_j - r_k|} \quad (8)$$

O termo entre chaves representa a energia cinética somada à energia potencial de atração Coulombiana elétron-núcleo do j -ésimo elétron. A segunda soma, por sua vez, representa a energia potencial associada à repulsão mútua dos elétrons, onde o fator $1/2$ corrige o fato da soma contar cada par de elétrons interagentes duas vezes. O procedimento agora seria resolver a equação de *Schrödinger* para este Hamiltoniano, obtendo as funções de onda que a satisfazem, e em seguida aceitar apenas aquelas cujo estado completo (produto das partes espacial e de *spin*) fosse antissimétrico perante à permuta de dois elétrons, visto que estes são férmions e seguem o princípio da exclusão de Pauli.

Infelizmente, a equação de *Schrödinger* não pode ser resolvida exatamente para o Hamiltoniano apresentado em (8), a não ser para o caso em que $Z = 1$ (átomo de hidrogênio) ou para os casos em que, seja qual for o número atômico, o átomo em questão é na verdade um cátion de carga $(Z - 1) +$, ou seja, espécies que possuam apenas um elétron ligado ao núcleo (átomos hidrogenóides) e, conseqüentemente, não possuam o termo de

repulsão eletrônica em seus Hamiltonianos. Para estes átomos especiais, onde uma solução exata para a equação de *Schrödinger* pode ser encontrada, tem-se a seguinte expressão para suas energias:

$$E = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{2n^2} \quad (9)$$

$$\mu = \frac{M_N m_e}{M_N + m_e} \quad (10)$$

onde M_N é a massa do núcleo, μ é a massa reduzida do sistema e ($n = 1, 2, 3, \dots$) é o número quântico principal. Podemos observar que μ pode ser muitas vezes aproximada por m_e sem maiores problemas, sendo que esta aproximação é tão melhor quanto maior for o valor de M_N . Todas as expressões até aqui apresentadas, bem como as que ainda estão por vir, são normalmente mais convenientemente utilizadas em unidades atômicas em vez do sistema internacional de unidades (SI), onde a equação (5) se tornaria simplesmente:

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \quad (11)$$

onde agora a energia é dada em *Hartree*. O estado fundamental do átomo de hidrogênio, por exemplo, tem energia igual a $-0,5 \text{ hartree}$.

As unidades atômicas são aquelas para as quais a equação de *Schrödinger* independente do tempo para o átomo de hidrogênio se torna adimensional. Nestas unidades, o comprimento é dado em unidades do raio de Bohr a_0 , a energia é dada em *Hartree*, enquanto algumas constantes fundamentais são iguais à unidade, como por exemplo:⁵⁵

$$\hbar = m_e = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1 \quad (12)$$

Como discutido até então, o grande problema do Hamiltoniano em **(8)** é o termo de repulsão mútua entre os elétrons. Caso este termo pudesse ser desconsiderado, a equação de *Schrödinger* poderia ser resolvida analiticamente, visto que o Hamiltoniano teria se tornado uma soma simples de Hamiltonianos hidrogenóides. Porém, ao fazermos esta aproximação para o caso mais simples após o hidrogênio, ou seja, para o hélio, já cometemos um erro na previsão teórica da energia do estado fundamental de cerca de 40%.⁵⁶ Evidentemente, a repulsão eletrônica não pode ser ignorada, visto que não se trata de uma contribuição irrisória.

Se desejarmos fazer um tratamento teórico aceitável de átomos, moléculas ou afins precisamos certamente de um método aproximado eficaz para tratar a equação de *Schrödinger* com Hamiltonianos como o apresentado em **(8)**, para os quais não há soluções analíticas exatas. Encontrar e descrever soluções aproximadas para a equação de *Schrödinger* eletrônica tem sido a grande preocupação de químicos e físicos teóricos desde os primórdios da teoria quântica, visto a dificuldade imposta pelos problemas de muitos elétrons. Nas tentativas de atacar tais tipos de problemas, esclarecendo-os para a química moderna, um papel central é desempenhado pela aproximação de *Hartree-Fock*, sendo esta usualmente tomada como um primeiro passo para posteriores aproximações mais precisas.

3.2. A Teoria de *Hartree-Fock*

A teoria de *Hartree-Fock* é fundamental para grande parte dos métodos de estrutura eletrônica, sendo a base de uma teoria de orbitais moleculares que postula que o movimento de cada elétron pode ser descrito como uma função de uma só partícula (orbital de um elétron), que por sua vez, não depende explicitamente dos movimentos instantâneos dos demais elétrons. No entanto, é interessante lembrar que estes orbitais são, na verdade, apenas construções matemáticas que aproximam a realidade, visto que somente para átomos hidrogenóides os orbitais são autofunções exatas do Hamiltoniano eletrônico completo.⁵⁷

A função de onda antissimétrica mais simples que pode ser usada para descrever o estado fundamental de um sistema de N elétrons, é um único determinante de *Slater*:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (13)$$

Os termos χ_i dentro do determinante apresentado acima são os chamados *spinors*, que se tratam de estados totais de uma partícula, onde, para o caso do elétron, são compostos por um produto entre orbital espacial $\psi(\vec{r})$ e uma função de *spin* $\alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$.

De acordo com o princípio variacional, a melhor função de onda com esta forma para aproximar o sistema em questão é aquela que fornece o menor valor esperado possível para a energia:⁵⁵

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \quad (14)$$

sendo \hat{H} o Hamiltoniano eletrônico completo relativo a este sistema de N elétrons (dado abaixo em unidades atômicas):

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \left(\frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (15)$$

A flexibilidade variacional na função de onda em (13) que nos permite minimizar a energia em (14) está na escolha dos *spinors*. A minimização pelo método dos multiplicadores indeterminados de *Lagrange* leva à expressão chamada equação de *Hartree-Fock*, que determina os *spinors* ótimos:

$$f(i)\chi_j(x_i) = \varepsilon_j \chi_j(x_i) \quad (16)$$

onde $f(i)$ é um operador efetivo de um elétron chamado operador de *Fock*:

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \left(\frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + v^{HF}(i) \quad (17)$$

onde $v^{HF}(i)$ se trata de um potencial médio sentido pelo i -ésimo elétron devido à presença dos demais elétrons. Nota-se que a essência da aproximação de *Hartree-Fock* é a substituição do problema complicado de muitos elétrons por um problema de um elétron no qual a repulsão entre estas partículas é tratada como uma média. O potencial *Hartree-Fock* é, portanto, equivalente a um “campo” no qual o i -ésimo elétron está imerso, sendo que este “campo” depende dos *spinors* dos demais elétrons.

Portanto, o operador de *Fock* depende das suas próprias autofunções e, por isso, a equação (16) é não linear e deve ser resolvida iterativamente, sendo o método utilizado para isso chamado de método do campo auto-consistente (SCF). Neste método, uma função-tentativa inicial é escolhida para os *spinors*, que por sua vez servirão para o cálculo do campo médio v^{HF} sentido por cada elétron, tornando possível a resolução da equação (16). Depois de resolvida, a equação de *Hartree-Fock* providenciará um novo conjunto de *spinors* diferentes daqueles propostos inicialmente, com os quais um novo campo médio poderá ser obtido, repetindo-se o procedimento anterior até a convergência, ou seja, até que o novo campo médio obtido não seja mais distinto daquele do ciclo anterior, bem como as autofunções obtidas sejam as mesmas dos *spinors* utilizados na construção do operador de *Fock* do ciclo em questão.

Computacionalmente, as equações necessárias para um cálculo *Hartree-Fock* são implementadas na forma matricial, já que podem ser resolvidas no espaço varrido por um conjunto de funções de base, no qual os mencionados *spinors* serão expandidos. Isto significa que os orbitais moleculares corretos, que minimizam a energia eletrônica, podem ser obtidos como uma combinação linear de um conjunto de funções dadas, geralmente do tipo *Gaussiana* centrada nos átomos, usualmente chamadas de "orbitais atômicos".⁵⁷ Abaixo, cada *spinor* χ_i é expandido em termos dos orbitais atômicos que formam a base:

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \tilde{\chi}_{\mu} \quad (18)$$

O termo "conjunto de funções de base" se refere às funções matemáticas utilizadas para representar outra função arbitrária de maneira

mais conveniente. Os orbitais atômicos do átomo de hidrogênio, por exemplo, sendo funções matemáticas, podem muito bem ser úteis na construção de orbitais moleculares mais complexos através de combinações lineares. Este procedimento, como descrito em **(18)**, é conhecido como "combinação linear de orbitais atômicos" (LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals*).⁵⁸

A especificação dessas funções de base como sendo centradas nos átomos que compõem o sistema constitui uma intuição química que confere menor flexibilidade matemática à abordagem em questão. Por isso, apesar do nome "orbitais atômicos", devemos visualizar funções matemáticas livres da parcialidade associada a como ou onde utilizá-las.⁵⁸

Por fim, quanto maior o número de orbitais atômicos utilizados como funções de base, mais esta última irá se aproximar de descrever todo o espaço dos orbitais moleculares. Uma base mínima é composta de uma única função de base para cada tipo de orbital do sistema estudado, desde os mais internos até a valência. Um conjunto de funções de base com duas funções para cada orbital atômico é chamada "duplo- ζ ", enquanto com três funções para cada orbital atômico é chamada "triplo- ζ ", e assim por diante. No entanto, sabe-se que os orbitais mais internos de um átomo pouco são afetados pela formação de ligações químicas, ao contrário do que ocorre com os orbitais de valência. Por esta razão, maior flexibilidade nas funções de base da valência aumenta, de modo geral, muito mais a qualidade do estudo teórico de um sistema químico do que se esta flexibilidade for conferida às funções de base mais internas. Este fenômeno levou ao desenvolvimento de conjuntos de funções de base chamados de "múltipla-valência- ζ " ou de "valência-desdobrada- ζ " (*split-valence*), onde somente os orbitais de valência do sistema são descritos por mais de uma função arbitrária com coeficientes a serem determinados iterativamente.⁵⁸

Exemplos de conjuntos de funções de base de valência desdobrada muito utilizados nos dias de hoje são as chamadas bases de *Dunning*, desenvolvidas por ele e colaboradores,^{42,43} e difundida sob o acrônimo cc-pVNZ: *correlation-consistent polarized Valence (Double (N = D) / Triple (N = T) / etc) Zeta (ζ)*. O termo "correlação-consistente" significa que os coeficientes e expoentes fixos das funções que compõem a base foram otimizados

variacionalmente não somente para cálculos *Hartree-Fock*, mas também para cálculos que incluam correlação eletrônica, a serem discutidos nas próximas seções.

Ao substituírmos **(18)** em **(16)**, chegamos em:

$$f(x_1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \tilde{\chi}_{\nu}(x_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \tilde{\chi}_{\nu}(x_1) \quad (19)$$

Agora, se multiplicarmos ambos os lados da equação acima por $\tilde{\chi}_{\mu}^*(x_1)$ pela esquerda, e integrarmos em seguida, chegamos à denominada equação de *Hartree-Fock-Roothaan*.⁵⁵

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (20)$$

onde:

$$F_{\mu\nu} = \int dx_1 \tilde{\chi}_{\mu}^*(x_1) f(x_1) \tilde{\chi}_{\nu}(x_1) \quad (21)$$

$$S_{\mu\nu} = \int dx_1 \tilde{\chi}_{\mu}^*(x_1) \tilde{\chi}_{\nu}(x_1) \quad (22)$$

Fica evidente que a introdução de um conjunto de funções de base resulta em equações envolvendo elementos de matrizes, visto todos os índices simples e duplos e termos em somatórios desde a equação **(18)**. Por fim, a equação **(20)** em sua forma matricial se escreve:

$$FC = SC\varepsilon \quad (23)$$

Na expressão acima, ε é uma matriz diagonal cujos elementos são as energias dos orbitais *Hartree-Fock*, S é a matriz de *overlap* que contém os elementos segundo **(22)**, que “medem” o quanto os componentes da base se superpõem (visto que eles não são necessariamente ortonormais), F é o operador de *Fock*, análogo ao Hamiltoniano na equação de *Schrödinger* independente do tempo e, finalmente, C é a matriz dos coeficientes da expansão dos orbitais em termos da combinação linear das funções de base.

A equação **(23)** seria uma equação de autovalor, não fosse pela matriz de *overlap* S , portanto, a partir deste ponto, a metodologia se resume em tomar

mudanças de base apropriadas de modo a levar o sistema para uma base ortogonal. Isso implica em $S = I$ (matriz identidade) na equação de *Hartree-Fock-Roothaan*. Feito isso, encontrar os coeficientes da matriz C é uma questão de resolver uma equação de autovalor, ou equivalentemente, uma questão de diagonalizar a matriz de *Fock* F na nova base. Como de costume, F depende de sua própria solução e por isso o processo deve ser iterativo, levando ao SCF.

Ao final, o método *Hartree-Fock* fornecerá um conjunto de *HF-spinors* ortonormais com suas respectivas energias. Aqueles N *spinors* de menor energia serão preenchidos por elétrons (um elétron para cada *spinor*) e são chamados de *spinors* ocupados. Os demais, no entanto, são chamados de virtuais ou desocupados, sendo que o determinante de *Slater* formado apenas por aqueles *HF-spinors* preenchidos se trata da função de onda *Hartree-Fock* para o estado fundamental do sistema avaliado.⁵⁵ A teoria de Hartree-Fock fornece um ótimo ponto de partida para métodos teóricos mais elaborados para melhores ou mais adequadas aproximações para a equação de *Schrödinger* eletrônica, como por exemplo, teoria de perturbação para muitos corpos, interação de configuração (CI), *coupled-cluster* (CC) ou DFT.⁵⁷

3.3. Os Métodos MP2, CI e *Coupled-Cluster*

Conforme o nível de complexidade dos sistemas de interesse de estudo ou das interações que se desejam descrever cresce, o mesmo acontece com o Hamiltoniano associado, tornando a equação de *Schrödinger* cada vez mais complicada de se lidar. Por vezes, é proveitoso criar um operador mais "maleável" a partir da remoção de algumas porções inconvenientes particulares presentes no operador original.⁵⁸

Na abordagem da teoria de perturbação para muitos corpos, o Hamiltoniano total do sistema é dividido em uma parte de ordem zero, $H^{(0)}$, que possui autofunções e autovalores conhecidos, e uma perturbação, V . A energia exata passa a ser expressa como uma soma infinita de contribuições de complexidade crescente.⁵⁵ Ao escolhermos o Hamiltoniano *Hartree-Fock* para compor $H^{(0)}$, poderemos investigar a possibilidade de obtenção de uma contribuição para a energia do sistema que a teoria *Hartree-Fock* não é capaz

de fornecer, a energia de correlação eletrônica, proveniente da correlação existente entre elétrons de *spins* diferentes no decorrer de seus movimentos no espaço. A aplicação desta teoria, com a escolha deste $H^{(0)}$, à sistemas de N elétrons foi realizada inicialmente por *C. Møller* e *M. S. Plesset*, sendo usualmente referida como teoria de perturbação *Møller-Plesset* (MP).⁵⁵

Matematicamente, esta abordagem começa fazendo a dita separação do operador real do sistema:

$$H = H^{(0)} + \lambda V \quad (24)$$

onde λ é um parâmetro adimensional regulador da perturbação, que pode assumir valores entre 0 e 1.

O próximo passo é expandir a autofunção e o autovalor do estado fundamental em uma série de *Taylor* em λ :

$$\psi_0 = \psi_0^{(0)} + \lambda \psi_0^{(1)} + \lambda^2 \psi_0^{(2)} + \dots \quad (25)$$

$$\varepsilon_0 = E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \dots \quad (26)$$

onde $E_0^{(0)}$ é o autovalor para $\psi_0^{(0)}$, a autofunção normalizada do estado fundamental para o operador $H^{(0)}$. Os termos com sobrescritos (n) são chamados de correções de *n-ésima* ordem.

A equação de *Schrödinger* para o estado fundamental se torna:

$$(H^{(0)} + \lambda V)|\psi_0\rangle = \varepsilon_0|\psi_0\rangle \quad (27)$$

Se substituirmos as equações (25) e (26) na equação (27), e considerarmos somente as igualdades envolvendo as mesmas potências de λ , chegamos em (mostrando somente de λ^0 até λ^2):

$$H^0|\psi_0^{(0)}\rangle = E_0^{(0)}|\psi_0^{(0)}\rangle; \rightarrow p / \lambda^0 \quad (28)$$

$$H^{(0)}|\psi_0^{(1)}\rangle + V|\psi_0^{(0)}\rangle = E_0^{(0)}|\psi_0^{(1)}\rangle + E_0^{(1)}|\psi_0^{(0)}\rangle; \rightarrow p / \lambda^1 \quad (29)$$

$$H^{(0)}|\psi_0^{(2)}\rangle + V|\psi_0^{(1)}\rangle = E_0^{(0)}|\psi_0^{(2)}\rangle + E_0^{(1)}|\psi_0^{(1)}\rangle + E_0^{(2)}|\psi_0^{(0)}\rangle; \rightarrow p / \lambda^2 \quad (30)$$

onde fica clara a tendência seguida para as próximas potências de λ .

A equação (28) nada mais é que o problema não perturbado, portanto, as correções aparecem se trabalharmos com as equações para potências de λ maiores do que zero. Para prosseguir, no entanto, é necessário fazer a imposição da normalização intermediária de ψ :⁵⁸

$$\langle \psi_0 | \psi_0^{(0)} \rangle = 1 \quad (31)$$

o que tem como consequência:

$$\langle \psi_0^{(n)} | \psi_0^{(0)} \rangle = \delta_{n0} \quad (32)$$

A partir das duas imposições acima, trabalhamos com a equação (29) multiplicando pela esquerda por $\langle \psi_0^{(0)} |$ e resolvendo para $E_0^{(1)}$ para obter:

$$\langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle = E_0^{(1)} \quad (33)$$

que consiste no famoso resultado de que a primeira correção para a energia do estado fundamental é dada pelo valor esperado da perturbação sobre a função de onda não perturbada.⁵⁸

Para obter a primeira correção para a função de onda do estado fundamental, primeiramente temos que lembrar que qualquer função das coordenadas eletrônicas pode ser escrita como uma combinação linear das autofunções de $H^{(0)}$, já que estas formam um conjunto completo por serem autovetores de um operador Hermitiano.⁵⁶

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{i>0} c_i \psi_i^{(0)} \quad (34)$$

Por fim, para determinarmos os coeficientes c_i da equação acima fazemos o procedimento análogo ao feito para obter $E_0^{(1)}$, porém agora

multiplicando a equação (29) pela esquerda por $\langle \psi_j^{(0)} |$, expandindo os $|\psi_0^{(1)}\rangle$ como na equação (34), e resolvendo para c_j :

$$c_j = \frac{\langle \psi_j^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (35)$$

Uma vez obtidas as correções em primeira ordem para a energia e para a função de onda, operações análogas às apresentadas até aqui podem ser realizadas para determinar as de ordem superior. Por exemplo, agora tomando o produto interno de $\langle \psi_0^{(0)} |$ com a equação gerada pelo agrupamento da segunda potência de λ , obtemos a correção de segunda ordem para a energia.⁵⁶

$$E_0^{(2)} = \sum_{j>0} \frac{|\langle \psi_j^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (36)$$

A teoria de perturbação *Møller-Plesset* é muito conhecida pela sigla MPn, onde a letra "n" se refere à ordem na qual a correção perturbativa é truncada, por exemplo, MP2, MP3, e assim por diante. Dentro desta abordagem, o operador $H^{(0)}$ é dado como a soma dos operadores de um elétron de *Fock*:⁵⁸

$$H^{(0)} = \sum_i^n f_i \quad (37)$$

onde n é o número de funções de base e f_i é definido como em (17). A função de onda não perturbada $\psi^{(0)}$, por sua vez, é tomada como sendo a função de onda *Hartree-Fock*, ou seja, um determinante individual de *Slater* formado pelos *spinors* ocupados.

A perturbação V aplicada ao Hamiltoniano $H^{(0)}$ é construída através da diferença entre a maneira apropriada de se computar e repulsão entre os elétrons e a maneira como ela aparece no operador de *Fock*:⁵⁸

$$V = \sum_i^{oc.} \sum_{j>i}^{oc.} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{oc.} v^{HF}(i) \quad (38)$$

ou

$$V = \sum_i^{oc.} \sum_{j>i}^{oc.} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{oc.} \sum_j^{oc.} \left(J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right) \quad (39)$$

onde J e K são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente.

Dentro da abordagem *Møller-Plesset*, fica evidente que ao se corrigir a energia em primeira ordem, ou seja, ao se fazer $E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | H^{(0)} + V | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \psi_0^{(0)} | H | \psi_0^{(0)} \rangle$, tem-se na verdade o cálculo do valor esperado dessa grandeza sobre as funções de onda HF não perturbadas e com a utilização do operador Hamiltoniano correto do sistema, originalmente utilizado na teoria *Hartree-Fock*. Portanto, a energia *Hartree-Fock* corresponde exatamente à correção de primeira ordem da energia pela teoria de perturbação *Møller-Plesset*.⁵⁸

Consequentemente, um tratamento MP1 a um sistema químico não avança além do nível *Hartree-Fock* de teoria na determinação da energia. Portanto, deve-se recorrer a ordens maiores de correção (MP2, MP3, MP4,...) para se estimar a energia de correlação eletrônica citada no início desta seção, o que pode ser feito, de acordo com (36), através da utilização de autofunções e autovalores do operador $H^{(0)}$ em estados excitados. Dentro da aproximação de um conjunto de funções de base finito, o processo é direto e essas autofunções de estado excitado podem ser obtidas através de todas as maneiras de se distribuírem os elétrons do sistema pelos *spinors* HF que não configurem o estado fundamental.⁵⁸

Os cálculos MP2 podem ser realizados com razoável agilidade, apresentando um custo computacional que escala com o número N de funções de base aproximadamente pela ordem de N^5 . Este método pode ser convenientemente utilizado para explorar superfícies de energia potencial, já que gradientes analíticos e derivadas de segunda ordem estão disponíveis.⁵⁸

Outro método capaz de aprimorar a aproximação de *Hartree-Fock* é o chamado de Interação de Configuração (CI), que apesar de ser

conceitualmente simples, é também computacionalmente muito dispendioso. Trata-se de um método que, dada a utilização de um conjunto completo de funções de base, seria capaz de fornecer a energia exata (não relativística) de um sistema de N elétrons. Por conta disso, o método CI se trata de uma referência na obtenção da energia de correlação eletrônica, definida como a diferença entre a energia exata (não relativística) do sistema, ε_0 , e a energia fornecida pela abordagem *Hartree-Fock*, E_0 , obtida no limite em que o conjunto de funções de base se aproxima da completude:⁵⁵

$$E_{corr} = \varepsilon_0 - E_0 \quad (40)$$

O método CI se trata basicamente da diagonalização do Hamiltoniano de N elétrons em uma base de funções de N elétrons formadas por determinantes de *Slater*. Após resolver as equações de *Hartree-Fock-Roothaan*, utilizando um conjunto finito de funções de base, um número finito de *spinors* χ_i são obtidos. O determinante de *Slater* formado pelos N *spinors* de menor energia compõe o estado fundamental *Hartree-Fock* $|\psi_0\rangle$ de um sistema de N elétrons. No entanto, muitos outros determinantes de *Slater* de N elétrons, descrevendo outros estados que não o fundamental, podem ser construídos a partir dos *spinors* χ_i fornecidos pelo procedimento *Hartree-Fock*. A função de onda exata ($|\Phi_0\rangle$), para um sistema de N elétrons, é dada pela abordagem completa do CI como uma expansão na base dessas funções de onda de muitos elétrons compostas por todos os possíveis determinantes de *Slater*.⁵⁵

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (41)$$

Na equação acima, a notação $|\psi_a^r\rangle$ representa um determinante de *Slater* para um estado com excitação única, que difere do estado fundamental *Hartree-Fock* $|\psi_0\rangle$ pela substituição de um *spinor* ocupado χ_a por um *spinor* virtual χ_r . Analogamente, a notação $|\psi_{ab}^{rs}\rangle$ representa um determinante duplamente excitado e assim por diante. As restrições nos somatórios da equação (41) asseguram que nenhum estado excitado será considerado mais de uma vez.

Outra maneira de representar a função de onda $|\Phi_0\rangle$ é através da introdução de um operador T que produza as excitações representadas em (41) quando aplicado à função de onda *Hartree-Fock* de N elétrons. Este operador pode ser definido da seguinte maneira:⁵⁸

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + \dots + T_n \quad (42)$$

onde n é o número total de elétrons e os operadores T_i são geradores das excitações de *i-ésima* ordem sobre os determinantes de N elétrons, como por exemplo:

$$T_2 = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} t_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (43)$$

onde as amplitudes t em (43) fazem o papel dos coeficientes c em (41).

Definido o operador T , a equação (41) pode ser reescrita como:

$$|\Phi_0\rangle = (t_0 + T)|\psi_0\rangle \quad (44)$$

Naturalmente, mesmo para sistemas pequenos com moderados conjuntos de funções de base para expansão dos *spinors* de um elétron, o número de possíveis determinantes de N elétrons é enorme.⁵⁵ Na prática, conseqüentemente, é possível lidar apenas com uma pequena fração dos determinantes de N elétrons como um conjunto de funções-tentativas na expansão de $|\Phi_0\rangle$, o que significa que a expansão em (41) deve ser truncada.

O truncamento necessário para tornar o método CI computacionalmente factível, no entanto, gera o problema da consistência de tamanho. Isto significa dizer que na avaliação da energia de um sistema composto por dois subsistemas que não interagem entre si, a energia total CI deveria ser dada simplesmente pela soma das energias dos subsistemas isolados que compõem o todo, no entanto, isto não acontece e o CI perde esta propriedade. Para um método consistente em tamanho, a energia de um sistema de muitas partículas se torna proporcional ao número destas partículas no limite em que esta

quantidade se torna suficientemente grande, mesmo havendo interação entre elas.⁵⁵

A superação deste problema pode ser alcançada, em um nível de teoria ainda elevado, através de uma modificação na aplicação do operador T à função de onda *Hartree-Fock* $|\psi_0\rangle$. Esta modificação nos leva a uma técnica muito elegante na busca da energia de correlação eletrônica, chamada teoria *Coupled-Cluster* (CC), na qual a função de onda $|\psi_{CC}\rangle$ é dada por:⁵⁸

$$|\psi_{CC}\rangle = e^T |\psi_0\rangle \quad (45)$$

A vantagem da utilização da exponencial na equação (45) fica evidente no momento em que se deseja truncar a expansão de T . Por exemplo, se somente desejarmos levar em consideração a parte do operador T responsável pelas excitações duplas, a aproximação $T = T_2$ é realizada e a equação (45) passa a ser:

$$|\psi_{CCD}\rangle = \left(1 + T_2 + \frac{T_2^2}{2!} + \frac{T_3^3}{3!} + \dots \right) |\psi_0\rangle \quad (46)$$

onde a exponencial foi expandida em sua série de *Taylor* e o subscrito *CCD* significa que somente o operador de dupla excitação foi utilizado na abordagem CC.⁵⁸

A partir da terceira parcela dentro dos parênteses da equação (46) começam a aparecer produtos entre os operadores de excitação. A aplicação consecutiva de T_2 gera os termos T_2^2, T_2^3 , e assim por diante, que têm como efeito excitações quádruplas, sêxtuplas, e assim sucessivamente, quando aplicados à $|\psi_0\rangle$. É exatamente o fato de a abordagem CI truncada não levar em consideração estas excitações de ordem superior que a tornam não consistente em tamanho, e, portanto, a utilização da exponencial em (45), é a formulação matemática que torna o método *coupled-cluster* consistente em tamanho.⁵⁸

No método *coupled-cluster*, a determinação das amplitudes t é o problema a ser atacado dentro de cada aproximação para o truncamento da

expansão do operador T em (42). Isto é normalmente realizado pelo tradicional procedimento de multiplicar a equação de *Schrödinger* pela esquerda pelos autoestados(HF)-tentativa formados por determinantes de *Slater*, assim gerando, nesta abordagem, um conjunto de equações acopladas e não lineares com relação às amplitudes t que devem ser resolvidas.⁵⁸ A energia *coupled-cluster* é dada por:

$$\langle \psi_0 | e^{-T} H e^T | \psi_0 \rangle = E_{CC} \quad (47)$$

A utilização da expansão do operador T em (42) até o segundo termo é bastante usual e gera o modelo CCSD, ou seja, a abordagem *coupled-cluster* incluindo excitações simples e duplas. A inclusão das excitações simples, juntamente com as duplas, é muito importante na elevação da exatidão dos resultados fornecidos pelo método CCSD em relação ao CCD, enquanto a inclusão de excitações triplas conectadas (CCSDT) eleva o custo computacional de tal maneira a não compensar, em muitos casos, o aumento da qualidade da abordagem. As excitações triplas conectadas são aquelas provenientes unicamente da aplicação de T_3 , e não as que surgem dos produtos de T_1 e T_2 , que compõem as chamadas excitações triplas desconectadas.⁵⁸ Muitas abordagens, no entanto, estimam o valor da contribuição das excitações triplas conectadas através de teoria de perturbação, sendo a mais usual e robusta conhecida como CCSD(T).⁵⁹

3.4. A Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Outro método, bastante popular nos dias de hoje, utilizado para aproximar as soluções da equação de *Schrödinger* para diversos sistemas químicos onde uma solução exata não existe, é a teoria do funcional de densidade, mais conhecida por sua abreviatura: DFT. Apesar de haver polêmica sobre a questão específica de se considerar ou não a DFT como um método puramente *ab initio*, muitos autores assim a consideram.

Em um caso que pode parecer simples, a molécula de benzeno (C_6H_6), por exemplo, possui 42 elétrons e, conseqüentemente, uma função de onda total de muitos elétrons bastante complexa, cuja parte espacial depende de $3N$

coordenadas, sendo N o número de elétrons, ou seja, está definida em um espaço cartesiano de 126 dimensões. Fica evidente que encontrar a função de onda para o estado fundamental do benzeno pelo método direto não é trivial, ou talvez absurdo. Em alternativa ao método *Hartree-Fock*, tem-se o método DFT, cuja ideia básica consiste em simplificar o problema de N elétrons encontrando alguma quantidade física que defina o sistema de maneira única, porém sem aumentar sua complexidade em função do aumento do número N de elétrons. Na década de 60 foi proposta a substituição da função de onda de N elétrons pela densidade eletrônica como objeto central na investigação de um sistema. A metodologia, no entanto, ainda é baseada em auto-consistência, porém, agora as equações são denominadas *Kohn-Sham*, análogas de certa forma às equações *Hartree-Fock*.⁶⁰

A função de onda de muitos elétrons é um objeto matemático bastante complicado que, através da teoria do funcional de densidade, pode ser substituída pela combinação, muito mais simples, da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ e seu esquema computacional.⁶¹ A densidade eletrônica é uma função apenas das três coordenadas espaciais, independentemente do tamanho do sistema. Suponhamos então um sistema de N elétrons submetido a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, que a princípio, pode se tratar do potencial Coulombiano dos núcleos dos átomos sobre os elétrons, assim como qualquer outro campo eletromagnético externo. Se considerarmos que não há resultante de spin e for razoável desprezarmos efeitos relativísticos ou de natureza magnética, tem-se que a equação de *Schrödinger* para este sistema é dada pela utilização do Hamiltoniano em (15).⁶⁰

Pelo princípio variacional, a minimização do funcional $E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ com relação às funções de onda de N elétrons correspondentes a estados do sistema descrito fornecerá a energia do estado fundamental $E_0 = E[\psi_0]$, ou seja, para um dado V_{ext} , o princípio variacional fornece um procedimento pelo qual se pode determinar o estado fundamental deste sistema com sua respectiva energia, assim como suas propriedades neste estado, dentre as quais está a densidade eletrônica. No entanto, se variarmos V_{ext} , variarão também E_0 e $|\psi_0\rangle$, sendo a energia do estado fundamental de um sistema de N elétrons, portanto, um funcional do potencial externo. Por fim, podemos

encontrar a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ do sistema uma vez que encontramos $|\psi\rangle$, depois de resolvida a equação de Schrödinger:⁶⁰

$$n(\vec{r}) = N \int d^3 r_2 \cdots \int d^3 r_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (48)$$

A conclusão é que uma vez que o Hamiltoniano está escrito, *a priori* a densidade eletrônica pode ser determinada, mas e se o interesse for de caminhar na direção oposta? Ou seja, para um sistema com um número fixo de elétrons submetidos a um potencial externo arbitrário, será possível obter seu Hamiltoniano a partir da sua densidade eletrônica? A generalização deste resultado foi dada por *Hohenberg* e *Kohn* em 1964 através de dois teoremas:

1. Para estados fundamentais não degenerados, dois Hamiltonianos distintos não podem fornecer a mesma densidade eletrônica de estado fundamental, o que permite definir a energia do estado fundamental como um funcional da densidade eletrônica $E_0 = E_0[n]$;
2. $E_0[n]$ é mínima quando $n(\vec{r})$ for a real densidade do estado fundamental, dentre todas as densidades eletrônicas possíveis, generalizando o princípio variacional de funções de onda para densidades eletrônicas.

Tomado conhecimento sobre esses dois teoremas, podemos agora procurar pela energia do estado fundamental não mais através da complicada determinação da função de onda de muitos elétrons, mas sim minimizando $E[n]$. No entanto, os teoremas de *Hohenberg-Kohn* não fornecem nenhuma pista ou maneira de como a energia depende da densidade eletrônica através do funcional, sendo que na maioria dos casos, o funcional $E[n]$ exato não é conhecido, sendo necessário o uso de funcionais aproximados.

Separar o funcional da energia, $E[n]$, nos termos de energia cinética, potencial (de interação núcleo-elétron ou vinda de campos externos), repulsão eletrostática Coulombiana clássica e energia de troca-correlação, E_{xc} , compõe o primeiro passo na descrição do sistema eletrônico na abordagem DFT.⁶² Entretanto, o funcional de troca-correlação não é conhecido e soluções práticas são obtidas através dos chamados orbitais *Kohn-Sham* (KS).

A hipótese de *Kohn-Sham* é que para todo sistema de N elétrons interagentes submetidos a um dado potencial externo, existe um sistema virtual correspondente de N elétrons que não interagem entre si, mas que produz a mesma densidade eletrônica do sistema real. Logicamente, dada a existência do sistema virtual, este deve estar submetido a um potencial externo efetivo $V_{ef}(\vec{r})$ distinto do primeiro que deve compensar a contribuição da interação elétron-elétron existente na realidade.

A partir desta hipótese, a energia cinética como um funcional da densidade eletrônica é introduzida para o sistema virtual de N elétrons não interagentes como sendo $T_{ef}[\mathbf{n}]$.⁶³ Com isso, a energia cinética exata necessita de uma correção $T_c[\mathbf{n}]$ que, no entanto, para muitos casos pode ser desprezada. Analogamente, o termo exato relativo ao funcional de Coulomb pode ser escrito como uma soma do termo de *Hartree* $E_H[\mathbf{n}]$ com uma correção $\Delta U[\mathbf{n}]$ que leva em consideração a natureza quântica dos elétrons interagentes.⁶⁰ Por fim, a expressão para o funcional da energia pode ser dada por:

$$E[\mathbf{n}] = T_{ef}[\mathbf{n}] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_H[\mathbf{n}] + E_{XC}[\mathbf{n}] \quad (49)$$

onde a segunda parcela depois do sinal de igualdade representa a energia de interação elétron-núcleo, e $E_{XC}[\mathbf{n}]$ representa o funcional de troca-correlação, que pode ser definido como o conjunto das correções desconhecidas citadas até então, ou seja, $T_c[\mathbf{n}]$ e $\Delta U[\mathbf{n}]$. O funcional de troca-correlação deve conter todos os efeitos puramente quânticos em questão, levando em consideração os efeitos de troca, ou seja, a repulsão de Pauli entre elétrons de mesmo *spin*; a correção que compensa a auto-interação espúria existente em $E_H[\mathbf{n}]$ e efeitos de correlação eletrônica, ou seja, aqueles provenientes da tendência de dois elétrons de *spins* distintos se evitarem mutuamente durante seus movimentos no espaço,⁶⁰ impedindo a divergência da função de onda na singularidade da ocupação, por ambos os elétrons, das mesmas coordenadas espaciais.

De posse da energia como um funcional da densidade eletrônica, o segundo teorema de *Hohenberg-Kohn* poderia ser aplicado através da busca

pela densidade que torna a derivada do funcional da energia com relação à $n(\vec{r})$ nula, já que esta será a densidade eletrônica do estado fundamental. O número total de elétrons do sistema, no entanto, deve permanecer constante. Contudo, uma expressão explícita válida para $T_{ef}[\mathbf{n}]$ em termos da densidade eletrônica não é conhecida para sistemas não homogêneos, e, portanto, deve-se recorrer à hipótese de *Kohn-Sham* e resolver o problema de N elétrons não interagentes submetidos a um potencial $V_{ef}(\vec{r})$ através da resolução de N equações de *Schrödinger* para orbitais de um elétron ψ_j ($j = 1, N$).⁶⁰

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\vec{r}) \quad (50)$$

Para um sistema como esses, a densidade eletrônica é dada por:

$$n(\vec{r}) = \sum_j f_j |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (51)$$

onde ψ_j são os orbitais ocupados, e f_j é o fator de ocupação do orbital j ($0 \leq f_j \leq 2$).

A equação (50) representa uma maneira alternativa de encontrar a energia e a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema real de N elétrons que interagem entre si, em vez de minimizar o funcional da energia em termos da densidade eletrônica diretamente. Para isso, é necessário que $V_{ef}(\vec{r})$ assuma a seguinte expressão:⁶⁰

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}; [n]) \quad (52)$$

onde $V_{ext}(\vec{r})$ é o potencial de interação elétron-núcleo, o termo seguinte é o potencial para interação entre os elétrons, e $V_{xc}(\vec{r}, [n])$ é o chamado potencial de troca-correlação. Ao substituirmos (52) em (50), obtemos, em conjunto com (51), as equações de *Kohn-Sham* para sistemas com resultante de *spin* nula. Estas equações, juntamente com os teoremas de *Hohenberg-Kohn* e a busca

dos funcionais de troca-correlação mais adequados para descrição de cada tipo de sistema desejado, regem a DFT.

A equação (50) se assemelha bastante à de *Schrödinger*, porém, tanto o termo escrito como uma integral, quanto o termo de troca-correlação existentes dentro de $V_{ef}(\vec{r})$ dependem da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, que por sua vez depende dos orbitais *Kohn-Sham* ψ_j , portanto, assim como no método HF, o problema é não linear e, usualmente, é abordado através da utilização de um potencial ou densidade-tentativa inicial, que é então iterada até atingir a auto-consistência. Uma observação importante é que, a princípio, os autovalores ϵ_j não representam as auto-energias dos elétrons no sistema real, visto que o sistema auxiliar virtual foi introduzido, na verdade, para reproduzir a densidade eletrônica do sistema eletrônico real, não para fornecer a função de onda ou seus autovalores.⁶⁰

Na implementação prática da DFT, em analogia à teoria de *Hartree-Fock*, os orbitais KS são expandidos em um conjunto de funções de base, como em (18), o que transforma as expressões abordadas aqui em equações matriciais, e o problema de resolver as N equações KS em um problema de álgebra linear, resolvido por técnicas tradicionais de diagonalização.⁶⁰

CAPÍTULO 4

Discussão de Resultados

4.1. Abordagem Inicial do GA

Um estudo sobre clusters homogêneos de metais alcalinos (Na, K, Rb e Cs) utilizando o potencial Gupta foi realizado por Lai *et al.*⁶⁴ empregando um algoritmo genético padrão e também o método *basin hopping*. Portanto, antes de dar início aos cálculos das ligas Na_xK_y , uma abordagem dos sistemas de sódio e potássio respectivamente puros (Na_n e K_n , $2 \leq n \leq 15$) foi realizada empregando o GA modificado descrito na seção 2.2 de modo a obter uma comparação entre esses resultados. Com exceção de pequenos desvios, como estruturas mais compactas, as formas geométricas obtidas para os clusters de sódio e potássio puros pelo método Gupta/GA modificado são essencialmente as mesmas daquelas reportadas na literatura,⁶⁴ indicando que estas já se tratavam, em princípio, de mínimos globais.

Ao se estudar o crescimento de clusters, faz-se útil a comparação da energia de uma estrutura de N átomos com a energia de estruturas "vizinhas" com $N + 1$ e $N - 1$ átomos para explorar as estabilidades relativas desses clusters. Isto pode ser realizado através do cálculo da segunda diferença de energia, que pode ser útil na previsão de possíveis números mágicos de átomos em um cluster,⁶⁵ e tem a sua expressão apresentada a seguir:

$$\Delta_2 E_b(N) = 2E_b(N) - E_b(N-1) - E_b(N+1) \quad (53)$$

onde E_b é a energia média de ligação, dada por $E_b = -V_{clus}/N$.

Maiores estabilidades de clusters de tamanhos específicos, quando comparados com suas "vizinhanças", são evidenciadas por valores altos e positivos de $\Delta_2 E_b$. As energias totais de coesão (V_{clus}), assim como as energias médias de ligação (E_b) obtidas para os clusters estudados de Na e K, respectivamente puros, são listadas nas Tabelas 2 e 3 respectivamente, estando em boa concordância (desvios na terceira casa decimal) com valores obtidos para estudos desses sistemas através do método *basin hopping* e de um algoritmo genético distinto do utilizado aqui.⁶⁴

Tabela 2: Energias (em eV) associadas aos clusters constituídos por sódio

| | V_{clus} | E_b |
|-----------|------------|---------|
| Na_2 | -0,57518 | 0,28759 |
| Na_3 | -1,1594 | 0,38648 |
| Na_4 | -1,8377 | 0,45942 |
| Na_5 | -2,5125 | 0,50249 |
| Na_6 | -3,2676 | 0,54461 |
| Na_7 | -3,9798 | 0,56854 |
| Na_8 | -4,7177 | 0,58972 |
| Na_9 | -5,4680 | 0,60756 |
| Na_{10} | -6,2497 | 0,62497 |
| Na_{11} | -7,0459 | 0,64054 |
| Na_{12} | -7,9300 | 0,66083 |
| Na_{13} | -8,8868 | 0,68360 |
| Na_{14} | -9,6019 | 0,68585 |
| Na_{15} | -10,437 | 0,69580 |

Tabela 3: Energias (em eV) associadas aos clusters constituídos por potássio

| | V_{clus} | E_b |
|----------|------------|---------|
| K_2 | -0,49189 | 0,24594 |
| K_3 | -0,99230 | 0,33077 |
| K_4 | -1,5735 | 0,39337 |
| K_5 | -2,1481 | 0,42962 |
| K_6 | -2,7893 | 0,46489 |
| K_7 | -3,3943 | 0,48490 |
| K_8 | -4,0153 | 0,50191 |
| K_9 | -4,6457 | 0,51619 |
| K_{10} | -5,3117 | 0,53117 |
| K_{11} | -5,9824 | 0,54385 |
| K_{12} | -6,7281 | 0,56067 |
| K_{13} | -7,5398 | 0,57997 |
| K_{14} | -8,1365 | 0,58118 |
| K_{15} | -8,8261 | 0,58841 |

Através dos dados dispostos nas tabelas acima é possível perceber a maior estabilidade dos clusters formados apenas por sódio quando comparados com seus correspondentes formados por átomos de potássio; um

aumento da energia média de ligação também é observado, conforme o número total de átomos do cluster aumenta.

A segunda diferença de energia para os clusters puros de sódio e potássio é apresentada na Figura 4, onde fica evidente um padrão semelhante para ambos os casos.

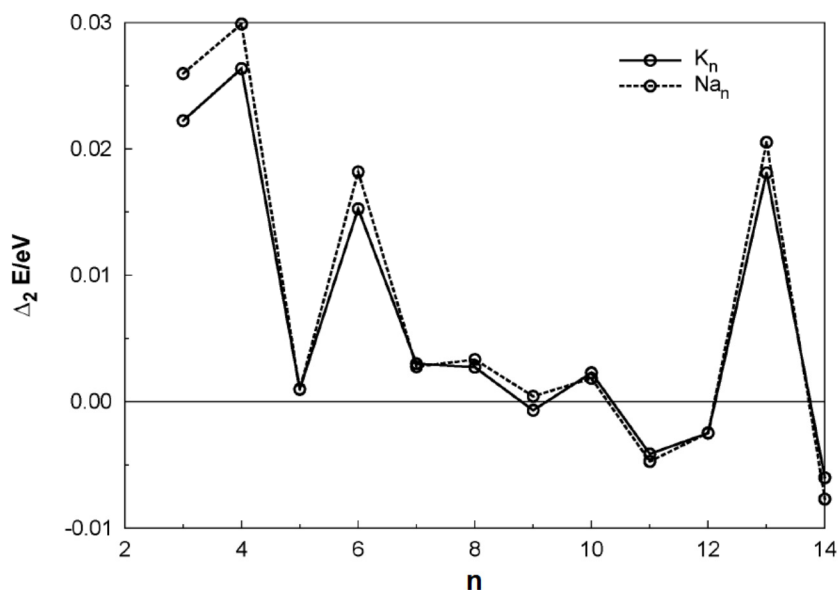


Figura 4 – Segunda diferença de energia para os clusters homonucleares de sódio e potássio.

Os picos observados em 4, 6 e 13 átomos indicam suas estabilidades relativas contra os números de átomos que compõem os clusters "vizinhos". Tais picos correspondem, como esperado, às geometrias mais simétricas encontradas dentre todos os clusters de diferentes números de átomos estudados aqui dentro da abordagem Gupta/GA modificado. Estas geometrias se tratam, respectivamente, de um tetraedro, um octaedro e um icosaedro. Os clusters com 13 átomos são de importância especial visto que são os menores icosaedros de Mackay possíveis para o crescimento desses aglomerados atômicos, o que pode torná-los bons candidatos para cálculos de níveis mais altos. No gráfico da Figura 4 também se pode observar que os clusters de sódio apresentam $\Delta_2 E_b$ ligeiramente maiores do que aquelas dos clusters de potássio. No entanto, o foco maior deste trabalho está nas ligas compostas por sódio e potássio, e, para uma discussão mais aprofundada sobre os clusters puros destes metais alcalinos, recomenda-se ao leitor o trabalho de Lai *et al.*⁶⁴

A tarefa de descrever uma liga é muito mais laboriosa do que a investigação a respeito de suas contrapartes homonucleares, visto que para uma dada nuclearidade várias composições distintas são possíveis. Como um exemplo, consideramos o crescimento por adição de átomos de sódio, um a um, a um átomo individual de potássio, assim como o processo recíproco de adicionar átomos de potássio a um átomo individual de sódio, o que se mostra útil na elucidação de propriedades gerais do crescimento. As estruturas obtidas para Na_xK_1 são mostradas na Figura 5, onde todas elas se assemelham àquelas dos clusters de sódio puro, exceto pelos comprimentos de ligação alongados observados em torno dos átomos de potássio. Um aspecto importante à respeito destas ligas é a tendência geral observada dos átomos de potássio ocuparem sítios da superfície para todas as composições testadas, como já constatado para clusters de Na-K com 55 átomos (exceto nos limites de concentrações diluídas de sódio²). Esta tendência também está de acordo com dados experimentais, onde a evidência de tal comportamento foi obtida através de espectroscopia fotoeletrônica.⁷

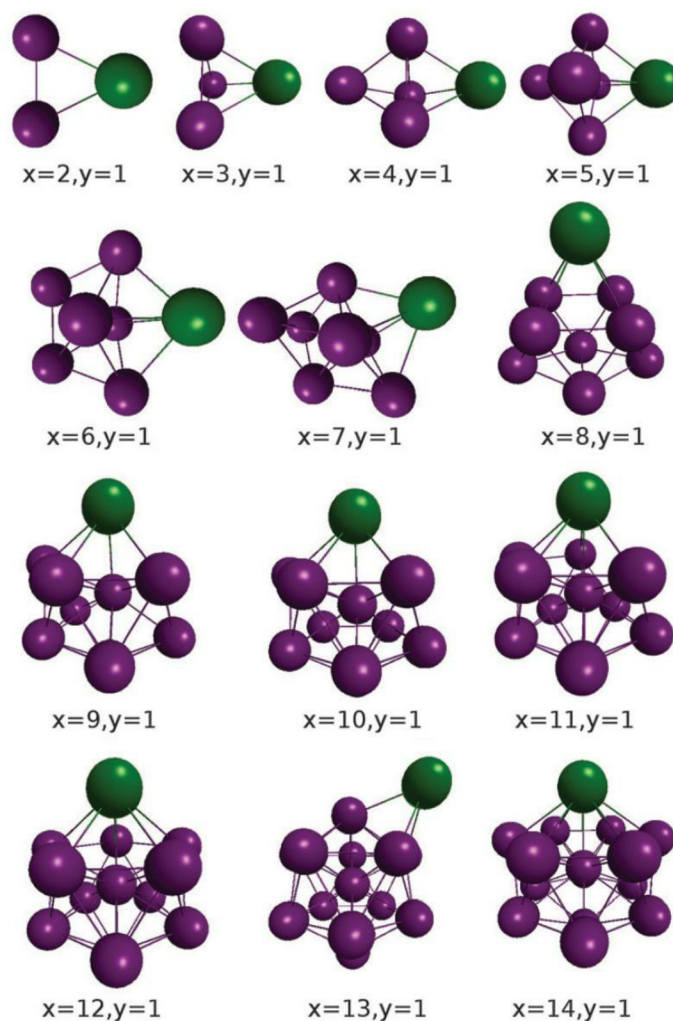


Figura 5 – Estruturas dos clusters Na_xK_y otimizados pelo método Gupta/GA modificado para o crescimento por adição de átomos de Na (roxo) a um átomo individual de K (verde).

Em uma primeira aproximação, pode-se esperar que para uma liga A_xB_y com força de ligação A-B maior que as forças das ligações A-A e B-B, a mistura será favorecida, enquanto a segregação das espécies A e B pelo cluster será esperada no caso oposto. A partir do momento em que fixamos os parâmetros do potencial Gupta que controlam a força das ligações Na-K como médias dos parâmetros homonucleares, a força das primeiras não poderá ser maior do que a das últimas, e a segregação é esperada, como mostrado na Figura 5. Portanto, somente os cálculos de estrutura eletrônica poderão remover a parcialidade desta análise para corroborar ou não a abordagem Gupta/GA modificado.

Uma característica interessante desta abordagem é que a partir de clusters com 10 átomos já se pode perceber o desenvolvimento de um icosaedro, faltando apenas alguns vértices, que vai se completando à medida que mais átomos são adicionados até a forma final que ocorre em $N = 13$. A partir de então, a adição de um novo átomo de sódio não altera o icosaedro inicial, mas a adição de um segundo átomo de sódio leva o sistema a assumir a forma de um novo poliedro.

Se por um lado as estruturas de Na_xK_1 se assemelham notavelmente às suas contrapartes homonucleares, este panorama é modificado no caso recíproco Na_1K_y mostrado na Figura 6, onde para os clusters com $y = 8$ e 9 as geometrias se alteram por uma característica peculiar: a existência de um átomo central. Isso ocorre pela tendência dos átomos de sódio em ocuparem o centro e as camadas internas enquanto os átomos de potássio são segregados pela superfície, o que é de fato observado experimentalmente.⁷

Para os casos específicos apresentados nas Figuras 5 e 6, as energias totais de coesão (V_{clus}) e as energias médias de ligação (E_b), associadas a cada composição, estão dispostas nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4: Energias (em eV) associadas aos clusters de sódio dopados com um único átomo de potássio

| | V_{clus} | E_b |
|--------------|------------|---------|
| Na_1K_1 | -0,53206 | 0,26603 |
| Na_2K_1 | -1,1025 | 0,36751 |
| Na_3K_1 | -1,7705 | 0,44262 |
| Na_4K_1 | -2,4476 | 0,48951 |
| Na_5K_1 | -3,2676 | 0,53129 |
| Na_6K_1 | -3,9024 | 0,55749 |
| Na_7K_1 | -4,7177 | 0,58038 |
| Na_8K_1 | -5,3947 | 0,59941 |
| Na_9K_1 | -6,2497 | 0,61834 |
| $Na_{10}K_1$ | -6,9854 | 0,63504 |
| $Na_{11}K_1$ | -7,8579 | 0,65482 |
| $Na_{12}K_1$ | -8,8011 | 0,67701 |
| $Na_{13}K_1$ | -9,5474 | 0,68196 |
| $Na_{14}K_1$ | -10,367 | 0,69580 |

Tabela 5: Energias (em eV) associadas aos clusters de potássio dopados com um único átomo de sódio

| | V_{clus} | E_b |
|--------------|------------|---------|
| Na_1K_1 | -0,53206 | 0,26603 |
| Na_1K_2 | -1,0468 | 0,34893 |
| Na_1K_3 | -1,6384 | 0,40959 |
| Na_1K_4 | -2,2260 | 0,44520 |
| Na_1K_5 | -2,8694 | 0,47824 |
| Na_1K_6 | -3,4939 | 0,49912 |
| Na_1K_7 | -4,1288 | 0,51610 |
| Na_1K_8 | -4,8193 | 0,53548 |
| Na_1K_9 | -5,5638 | 0,55638 |
| Na_1K_{10} | -6,2765 | 0,57059 |
| Na_1K_{11} | -6,9568 | 0,57973 |
| Na_1K_{12} | -7,7762 | 0,59817 |
| Na_1K_{13} | -8,3668 | 0,59763 |
| Na_1K_{14} | -9,0371 | 0,60248 |

A segunda diferença de energia calculada para o crescimento das ligas mantendo um átomo fixo é apresentada na Figura 7, onde se pode notar que o gráfico para Na_xK_1 pode ser facilmente relacionado com aquele dos clusters homonucleares. O gráfico para Na_1K_y também apresentou tendência semelhante, exceto pelas diferenças nas vizinhanças de $y = 8$ e 9 , que correspondem com os clusters onde houve mudança nas estruturas quando comparadas com os casos homonucleares.

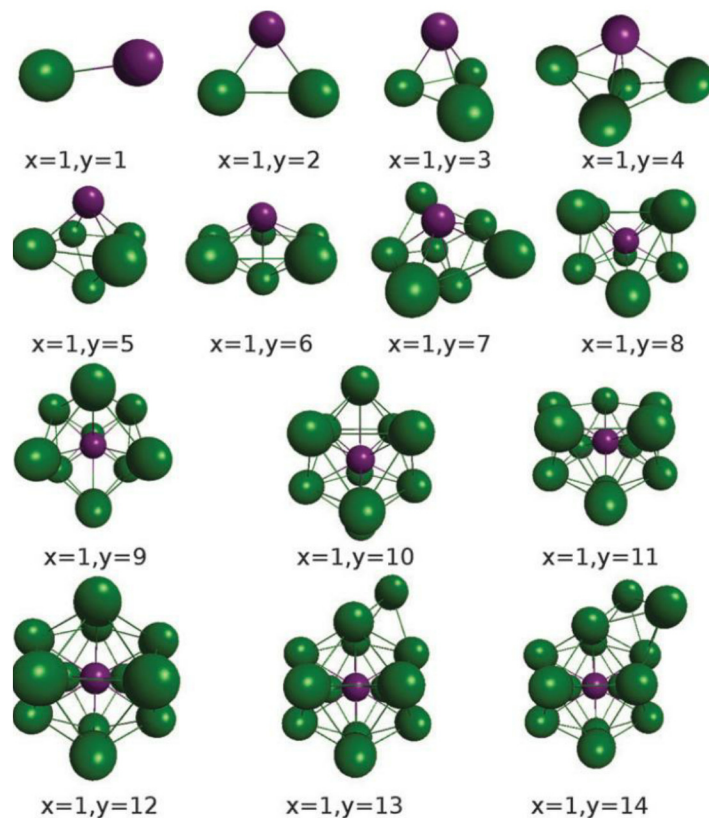


Figura 6 – Estruturas dos clusters Na_1K_y otimizadas pelo método Gupta/GA modificado para o crescimento por adição de átomos de K (verde) a um átomo individual de Na (roxo).

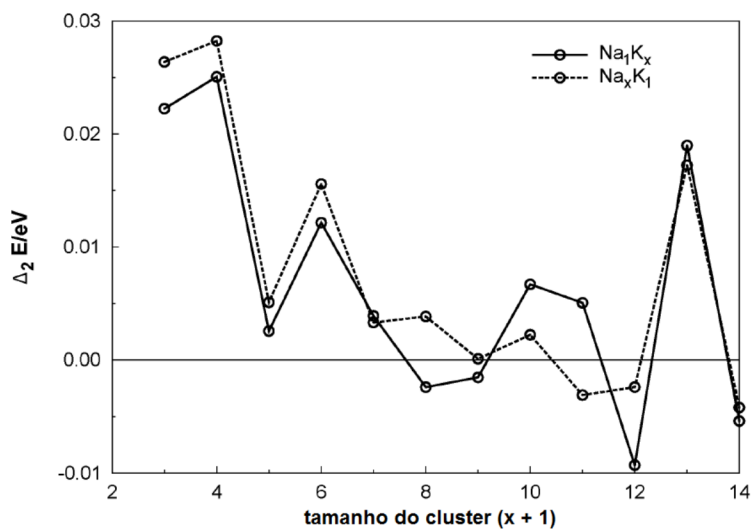


Figura 7 – Segunda diferença de energia calculada para os clusters com um único átomo dopante.

Apesar das estruturas de 4 átomos fornecidas pelo potencial Gupta como geometrias tetraédricas se destacarem em todos os gráficos de segunda

diferença de energia apresentados até aqui, elas representam um conflito com dados disponíveis na literatura^{11,15,17} para clusters homonucleares de metais alcalinos, que apontam para uma configuração planar. Por essa razão nos voltamos agora para a verificação da confiabilidade dos resultados obtidos pelo potencial empírico para pequenos clusters através da realização de cálculos *ab initio*.

4.2. Cálculos *Ab Initio*

Mesmo se assumirmos que a abordagem com o GA modificado foi capaz de encontrar as melhores estruturas possíveis, o potencial Gupta pode não ser adequado para uso fora de sua faixa apropriada de aplicabilidade. Por exemplo, os parâmetros usados para descrição das interações Na-Na e K-K foram ajustadas por Li *et al.*²⁶ segundo uma base de dados para sódio e potássio baseada na aproximação de densidade local (LDA). Esta última consiste em tomar a energia total do sistema como uma função da constante de rede, e, portanto, aponta que o estudo de estruturas através do potencial Gupta dentro da abordagem do GA modificado aplicada a clusters pequenos deve estar fora do escopo deste potencial. De fato, existe evidência experimental¹⁷ de que o trímico de potássio (K_3) tem simetria C_{2v} e que o K_4 assume uma geometria planar na forma de diamante (D_{2h}), enquanto os resultados apresentados pela abordagem com o potencial Gupta prevêem estruturas mais simétricas: D_{3h} e T_d , respectivamente.

Dada a intenção de avaliar a validade das estruturas encontradas na seção anterior, precisos cálculos de referência foram realizados para os menores clusters, bem como a validade de diferentes abordagens quânticas foram estudadas para clusters com menos de 10 átomos. Esta análise é também bastante útil na decisão de por qual tipo de cálculo de estrutura eletrônica optar no tratamento de clusters maiores. Os resultados de referência para os clusters de 3 e 4 átomos são apresentados na Tabela 6 e correspondem àqueles obtidos por cálculos CCSD(T) correlacionando todos os elétrons com o conjunto de funções de base def2-TZVPP. Estes resultados, com todas as ligas de 4 átomos apresentando geometrias planares com forma de diamante, estão de acordo com aqueles disponíveis na literatura para os

clusters puros. As duas ligas triatômicas apresentaram geometrias angulares, com a estrutura de Na_2K sendo ligeiramente assimétrica. Para as espécies de três átomos existem também isômeros lineares, porém os cálculos mostraram que a estrutura angular é o mínimo global. Até a data deste trabalho não haviam sido encontradas publicações de resultados para estas ligas com este nível de cálculo.

Os estados quarteto de Na_3 e K_3 , ou seja, aqueles com multiplicidade de *spin* igual a 4, também foram explorados e revelaram triângulos equiláteros como mínimos, em acordo com a previsão feita pela abordagem Gupta/GA modificado. No entanto, em contraste com o observado nos resultados fornecidos pelo potencial Gupta, as distâncias de ligação obtidas pelo método *ab initio* foram muito grandes e indicam estruturas de van der Waals, como analisado por Higgins *et al.*⁶⁶

A correlação dos elétrons mais internos desempenha um papel importante na descrição de átomos mais pesados como o potássio, sendo pois conveniente testar se este efeito é de fato necessário na reprodução das formas assumidas pelos clusters. No caso de uma descrição satisfatória poder ser obtida sem incluir um efeito computacionalmente dispendioso como este, poder-se-ia aplicar tal metodologia para clusters maiores. Para as ligas de quatro átomos, os cálculos de referência apresentados na Tabela 6 podem ser comparados com aqueles obtidos por *coupled-cluster* não correlacionando elétrons internos, mostrados na Figura 8 abaixo.

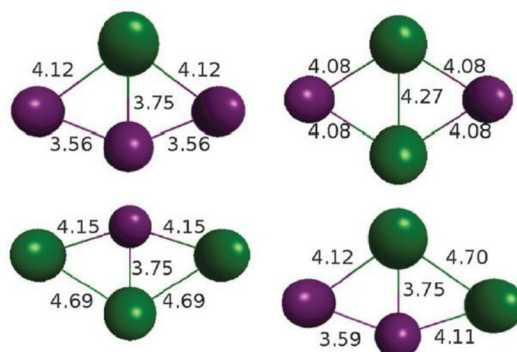


Figura 8 – Cálculos CCSD(T) para clusters de 4 átomos correlacionando apenas elétrons de valência. Átomos de sódio são representados em roxo e de potássio em verde. Os comprimentos de ligação são dados em Å.

Tabela 6: Cálculos CR-CCSD(T)-L e CCSD(T) com todos os elétrons correlacionados para clusters de 3 e 4 átomos respectivamente. O conjunto de funções de base def2-TZVPP foi utilizado. As distâncias são dadas em Å e os ângulos em graus

| Sistema | Propriedade | Referência (CCSD(T)) |
|--------------------------------|-----------------|----------------------|
| Na ₃ | R_{12} | 3,25 |
| | R_{13} | 3,25 |
| | θ | 79,15 |
| Na ₂ K ₁ | R_{K-Na_A} | 3,70 |
| | R_{K-Na_B} | 3,70 |
| | θ | 62,69 |
| Na ₁ K ₂ | R_{Na-K_A} | 3,72 |
| | R_{Na-K_B} | 3,69 |
| | θ | 100,69 |
| K ₃ ^(a) | R_{12} | 4,10 |
| | R_{13} | 4,10 |
| | θ | 77,13 |
| Na ₃ K ₁ | R_{K-Na_A} | 3,98 |
| | R_{K-Na_B} | 3,61 |
| | R_{K-Na_C} | 3,98 |
| | $R_{Na_A-Na_B}$ | 3,47 |
| | $R_{Na_B-Na_C}$ | 3,47 |
| | $R_{Na_A-Na_C}$ | 6,45 |
| | θ | 6,45 |
| Na ₂ K ₂ | $R_{K_A-Na_A}$ | 3,94 |
| | $R_{K_A-Na_B}$ | 3,94 |
| | $R_{K_B-Na_A}$ | 3,94 |
| | $R_{K_B-Na_B}$ | 3,94 |
| | $R_{K_A-K_B}$ | 4,10 |
| | $R_{Na_A-Na_B}$ | 6,74 |
| | θ | 6,74 |
| Na ₁ K ₃ | R_{K_A-Na} | 4,01 |
| | R_{K_B-Na} | 3,62 |
| | R_{K_C-Na} | 4,01 |
| | $R_{K_A-K_B}$ | 4,52 |
| | $R_{K_B-K_C}$ | 4,52 |
| | $R_{K_A-K_C}$ | 7,64 |

^(a) Otimizado no nível de teoria UCCSD(T) correlacionando também elétrons de camada interna por Hauser *et al.*¹⁸

Os resultados apresentados na Figura 8 acima estão não somente em acordo qualitativo (geometria planar em forma de diamante) com aqueles obtidos pelos cálculos de referência, como também os comprimentos de ligação se mostram bem representados. Esta comparação também corrobora previsões já realizadas^{17,67} de que a polarização dos elétrons do "core" causa uma contração adicional dos comprimentos de ligação. Os dois isômeros encontrados para Na₂K₂ também são mostrados na Figura 8, sendo o mais simétrico deles o de menor energia.

As bases de Dunning (cc-pVXZ), amplamente utilizadas em química computacional, não são atualmente disponíveis para os átomos de potássio. De modo a compará-la com o conjunto de funções de base def2-TZVPP,⁴⁴ o cluster Na₄ foi otimizado com ambas e os resultados foram comparados entre si, bem como com aquele obtido para a otimização desse sistema com CCSD(T) utilizando a base def2-TZVPP correlacionando todos os elétrons. Esta comparação está evidenciada na Tabela 7 a seguir.

Tabela 7: Resultados obtidos para o cluster Na₄ por diferentes métodos

| Propriedade ^(a) | CCSD(T) | | | MP2 |
|----------------------------|-----------------------------------|------------|-------------|------------|
| | Todos os elétrons correlacionados | def2-TZVPP | aug-cc-pVTZ | def2-TZVPP |
| R_{12} | 3,50 | 3,61 | 3,61 | 3,63 |
| R_{13} | 3,50 | 3,61 | 3,60 | 3,63 |
| R_{24} | 3,50 | 3,61 | 3,60 | 3,63 |
| R_{34} | 3,50 | 3,61 | 3,61 | 3,63 |
| R_{14} | 3,16 | 3,25 | 3,24 | 3,22 |
| Λ | 180 | 180 | 180 | 180 |

^(a) As distâncias são dadas em Å, e o ângulo diedro (Λ) em graus.

Apesar do conjunto de funções de base def2-TZVPP não ter sido ajustado especificamente para o presente caso, fica evidente, pela análise da Tabela 7, o ótimo acordo entre as geometrias otimizadas obtidas empregando esta base e aquela de Dunning. Portanto, parece razoável esperar um nível de precisão semelhante entre as duas bases para os demais clusters. Outro

aspecto interessante que pode ser extraído da Tabela 7 acima é a evidência de que um cálculo que não correlaciona todos os elétrons pode ser capaz de fornecer resultados razoavelmente bons, que vão de encontro com aqueles obtidos por cálculos totalmente correlacionados com erros em torno de 0,1 Å. Baseado nesta discussão, os cálculos subseqüentes discutidos aqui empregam orbitais de "core" congelados, a não ser que explicitado ao contrário.

Visto que os cálculos CCSD(T) se tornam rapidamente impraticáveis conforme o número total de átomos que compõem os clusters aumenta, faz-se necessária a consideração de outros métodos aproximados para descrição de aglomerados atômicos maiores. O sistema Na₄ foi utilizado para exemplificar como os cálculos MP2 se comparam com aqueles de referência, realizados no nível *coupled cluster* com todos os elétrons correlacionados. Pela análise do conteúdo exposto na Tabela 7, observa-se que os resultados obtidos em nível MP2 estão muito próximos daqueles obtidos em nível CCSD(T) totalmente correlacionado. Ademais, a principal fonte de erro parece estar mais relacionada com a falta de correlação dos elétrons de "caroço" do que com o uso do método MP2 em vez de CCSD(T). Resultados similares foram relatados por Chandrakumar *et al.*¹⁵ para pequenos clusters de sódio puro, fornecendo fortes indícios de que os cálculos MP2 são capazes de providenciar resultados suficientemente confiáveis para as formas gerais dos clusters.

A grande variedade de diferentes composições possíveis para os clusters maiores foi explorada preferindo, quando possível, as estruturas mais simétricas. As formas bipirâmide trigonal e octaédrica, previstas pelo potencial Gupta para os clusters de 5 e 6 átomos, respectivamente, estão também em desacordo com dados, disponíveis na literatura,^{11,14-16} obtidos por métodos de estrutura eletrônica para clusters desses metais alcalinos puros com esses mesmos números de átomos. Para o caso de clusters com 5 átomos, uma estrutura planar de simetria C_{2v} foi reportada, enquanto para clusters de 6 átomos, a estrutura é uma pirâmide de base pentagonal. Os cálculos CCSD(T) realizados neste trabalho para o cluster Na₅K₁ corroboram essa geometria de pirâmide de base pentagonal, sendo o isômero de mais baixa energia encontrado aquele com o átomo de potássio ocupando o topo da pirâmide, apesar da diferença de energia para o isômero menos estável ser de apenas 1

kcal.mol⁻¹. Outro resultado notável é o proveniente dos cálculos MP2, que foram suficientes para prever, corretamente, tanto a geometria planar de simetria C_{2v} para os clusters de 5 átomos, quanto a pirâmide de base pentagonal para os clusters de 6 átomos, reforçando, portanto, a viabilidade da aplicação do método MP2 onde os cálculos CCSD(T) são proibitivos.

O primeiro resultado onde a previsão do potencial Gupta coincide com aquela fornecida por método *ab initio* preciso disponível na literatura foi para clusters de sódio com 7 átomos, cuja estrutura se trata de uma bipirâmide pentagonal de simetria D_{5h} . A reotimização em nível MP2/6-311+G* sobre os resultados providos inicialmente pelo potencial Gupta foi realizada aqui, para clusters de 7 átomos, considerando estados dupletos de multiplicidade de *spin*, e apresentou concordância com a estrutura de simetria D_{5h} , porém com uma geometria ligeiramente mais contraída em comparação com o GA, como mostrado na Figura 9 abaixo.

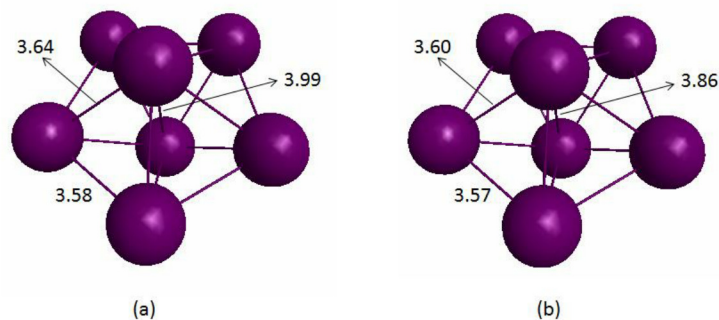


Figura 9 – Comparação entre as estruturas do cluster Na₇ obtidas pelo (a) potencial Gupta e por (b) MP2 com o conjunto de funções de base 6-311+G*. Os comprimentos de ligação são dados em Å.

Como a metodologia do GA modificado, em conjunto com o potencial empírico Gupta, se mostrou eficaz em providenciar estruturas iniciais de clusters de 7 átomos para abordagem por nível de teoria superior, somente alguns poucos passos foram necessários na reotimização de todos os compostos por cálculos MP2. Depois desta reotimização, em comparação com os resultados fornecidos pelo potencial Gupta, uma tendência de pequena contração das estruturas foi observada de modo geral, porém, principalmente dentre os átomos de sódio. Na Figura 10, está evidenciado que a geometria bipirâmide pentagonal foi essencialmente mantida para o caso das ligas Na-K

de 7 átomos, somente distorcidas devido aos diferentes comprimentos de ligação dentre os diferentes átomos interagentes. Para o caso do aglomerado de 7 átomos de potássio, as ligações contidas no plano formado pela base pentagonal da estrutura se contraíram após os cálculos MP2, enquanto todas as demais se alongaram.

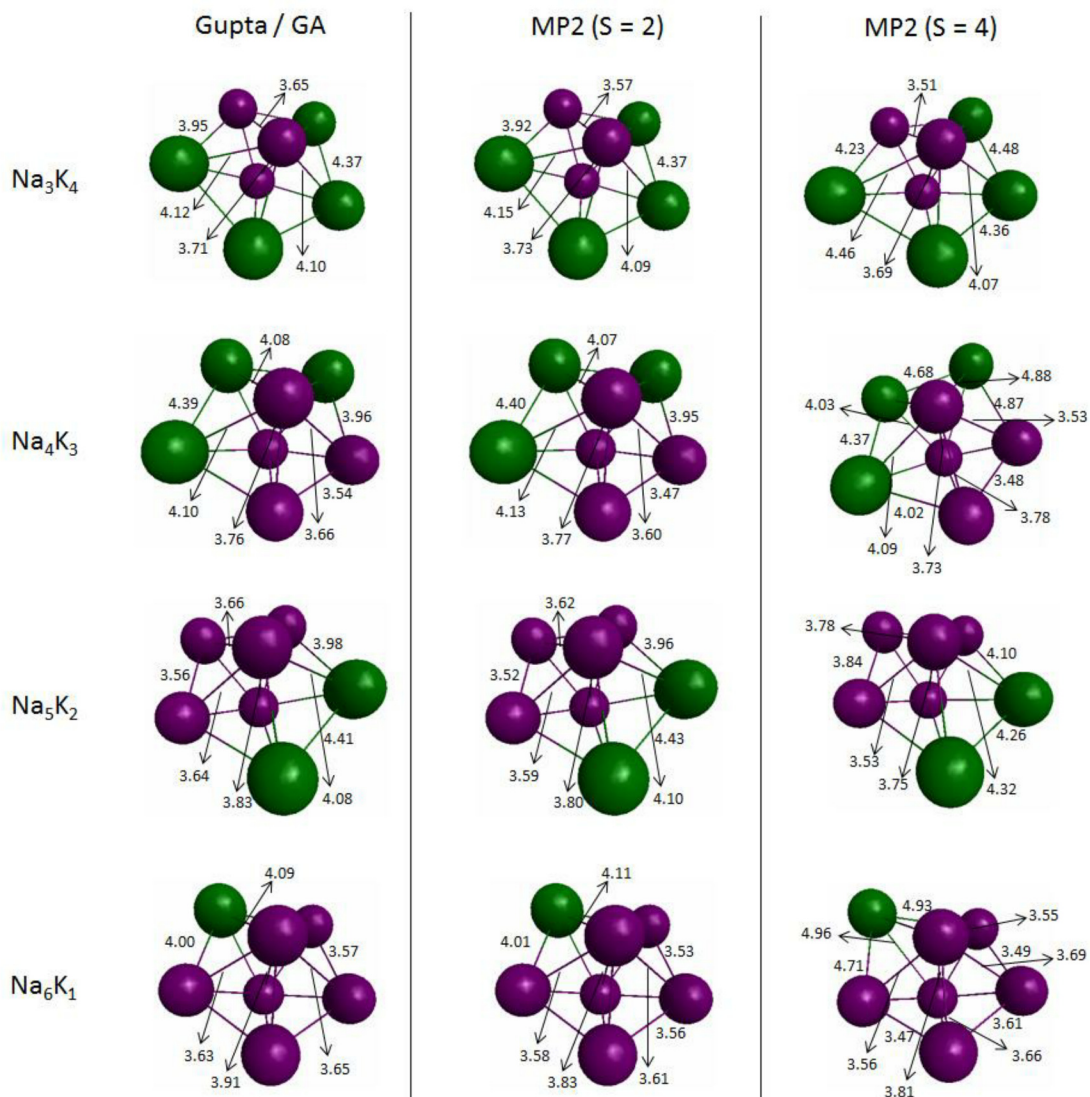


Figura 10 – Comparação entre mínimos obtidos pela metodologia Gupta/GA modificado e por MP2/6-311+G* para estados dupletto e quarteto de multiplicidade de *spin* para clusters de sódio (roxo) e potássio (verde) com 7 átomos. Os comprimentos de ligação são dados em Å.

Os estados quarteto de multiplicidade de *spin* também foram explorados para os clusters de 7 átomos, para os quais só foram encontrados mínimos, dentro da abordagem MP2, para os clusters Na₃K₄, Na₄K₃, Na₅K₂ e Na₆K₁. As estruturas desses clusters são apresentadas na Figura 10 acima, sendo suas

diferenças de energia para os estados duplete ($\Delta E = E_{quarteto} - E_{duplete}$) iguais a 68,0, 76,7, 80,3 e 83,5 kJ.mol⁻¹, respectivamente, apontando dupletos mais estáveis. Neste caso, as geometrias previstas pelo potencial Gupta foram mais próximas daquelas previstas pelos cálculos MP2 para o estado duplete.

Para os clusters de 8 átomos, os resultados previstos pelo potencial Gupta estão novamente de acordo com os resultados obtidos aqui pelos cálculos MP2 para os clusters de sódio e potássio, assim como com a estrutura do Na₈ disponível na literatura,¹⁵ indicando a possibilidade de utilização do potencial Gupta como referência para clusters maiores. Tanto o Na₇K₁ quanto o Na₁K₇ apresentados nas Figuras 5 e 6, respectivamente, puderam ser otimizados por cálculos MP2, onde dois isômeros diferentes foram obtidos para o Na₇K₁. Para este último, o isômero mais estável foi exatamente o previsto pela abordagem Gupta/GA modificado, apresentando o átomo de potássio na periferia da estrutura, seguindo a mesma tendência mencionada anteriormente dos átomos de potássio não ocuparem sítios mais internos nos sistemas Na-K.

Cálculos MP2 também foram empregados com o conjunto de funções de base LANL2DZ para explorar o estado duplete de multiplicidade de *spin* dos clusters Na₁K₈ e Na₈K₁. Neste nível de cálculo, dois isômeros distintos foram encontrados e confirmados como mínimos para cada uma das ligas de 9 átomos mencionadas, sendo que nenhum deles estavam de acordo com os resultados previstos pelo potencial Gupta. Os isômeros mais estáveis de 9 átomos são mostrados na Figura 11 abaixo.

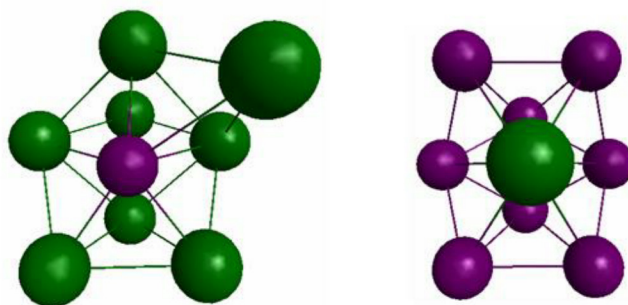


Figura 11 – Estruturas mais estáveis fornecidas pela abordagem MP2 com LANL2DZ para os clusters Na₁K₈ (esquerda) e Na₈K₁ (direita).

A estrutura obtida para o Na₁K₉ pela abordagem Gupta/GA modificado, apresentada na Figura 6, também foi confirmada por cálculos MP2 com um

átomo de sódio central cercado por átomos de potássio. No entanto, a estrutura otimizada para Na_9K_1 apresentou uma frequência imaginária. Portanto, torna-se complicado afirmar de antemão se o potencial empírico Gupta será capaz de produzir resultados correspondentes a mínimos verdadeiros, apesar da discussão realizada até aqui indicar os seus limites inferiores. Visto que cálculos de estrutura eletrônica para números de átomos maiores se tornam muito demorados, as atenções agora se voltam para a escolha de um bom funcional para cálculos DFT que possam ser estendidos para sistemas maiores.

4.3. Cálculos DFT

Após a análise feita sobre os resultados obtidos a partir de cálculos *ab initio* em nível CCSD(T) e MP2, diferentes maneiras de abordar os sistemas discutidos aqui através de cálculos DFT podem ser exploradas e avaliadas em termos de suas precisões em relação aos resultados de referência. A presente análise poderá então se tornar um novo ponto de referência, especialmente se cálculos posteriores são desejáveis sobre clusters formados por um número de átomos maior. Portanto, uma comparação é realizada, na Tabela 8, entre os resultados de referência apresentados na seção anterior obtidos por CCSD(T) correlacionando todos os elétrons e os resultados obtidos utilizando diferentes funcionais de troca e correlação e conjuntos de funções de base em uma abordagem DFT.

Nota-se que os cálculos DFT não foram sempre capazes de prever as estruturas corretas. Por exemplo, para o caso do cluster Na_1K_2 , o mínimo encontrado no nível de referência não foi sequer aproximadamente reproduzido pela usual abordagem B3LYP. Outro erro observado e apresentado na Tabela 8 é a obtenção da estrutura simétrica (no nível CCSD(T)) para o cluster Na_1K_3 como um estado de transição no nível DFT, que por sua vez relaxa para um mínimo distorcido (apresentado na Tabela 8). Somente o funcional SVWN5 empregando o conjunto de funções de base LANL2DZ foi capaz de prever a estrutura correta para este último caso.

Tabela 8: Comparação entre os resultados de referência e diversas abordagens DFT. Os resultados estão apresentados na forma de diferenças (referência menos DFT)

| | Propriedade | Referência | B3LYP def2- TZVPP | SVWN5 def2- TZVPP | SVWN5 LANL2DZ + ECP | PBE LANL2DZ + ECP |
|--------------------------------|-----------------|------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Na ₂ K ₁ | R_{K-Na_A} | 3,70 | 0,02 | 0,12 | -0,03 | -0,08 |
| | R_{K-Na_B} | 3,70 | 0,02 | 0,12 | -0,03 | -0,08 |
| | θ | 62,69 | -4,19 | -2,12 | -8,73 | -5,23 |
| Na ₁ K ₂ | R_{Na-K_A} | 3,72 | — ^(a) | 0,14 | -0,01 | -0,07 |
| | R_{Na-K_B} | 3,69 | — ^(a) | 0,11 | -0,04 | -0,10 |
| | θ | 100,69 | — ^(a) | -1,85 | 8,41 | 1,58 |
| Na ₃ K ₁ | R_{K-Na_A} | 3,98 | -0,01 | 0,11 | -0,06 | -0,11 |
| | R_{K-Na_B} | 3,61 | 0,07 | 0,16 | 0,02 | -0,03 |
| | R_{K-Na_C} | 3,98 | -0,01 | 0,11 | -0,06 | -0,11 |
| | $R_{Na_A-Na_B}$ | 3,47 | 0,01 | 0,09 | -0,25 | -0,22 |
| | $R_{Na_B-Na_C}$ | 3,47 | 0,01 | 0,09 | -0,25 | -0,22 |
| | $R_{Na_A-Na_C}$ | 6,45 | -0,04 | 0,14 | -0,40 | -0,38 |
| Na ₂ K ₂ | $R_{K_A-Na_A}$ | 3,94 | 0,00 | 0,12 | -0,08 | -0,13 |
| | $R_{K_A-Na_B}$ | 3,94 | 0,00 | 0,12 | -0,08 | -0,13 |
| | $R_{K_B-Na_A}$ | 3,94 | 0,00 | 0,12 | -0,08 | -0,13 |
| | $R_{K_A-Na_B}$ | 3,94 | 0,00 | 0,12 | -0,08 | -0,13 |
| | $R_{K_A-K_B}$ | 4,10 | 0,09 | 0,22 | 0,20 | 0,06 |
| | $R_{Na_A-Na_B}$ | 6,74 | -0,04 | 0,16 | -0,30 | -0,32 |
| Na ₁ K ₃ | R_{K_A-Na} | 4,01 | -0,70 | -0,26 | -0,07 | -0,55 |
| | R_{K_B-Na} | 3,62 | -0,30 | 0,08 | 0,01 | -0,11 |
| | R_{K_C-Na} | 4,01 | 0,40 | 0,39 | -0,07 | -0,14 |
| | $R_{K_A-K_B}$ | 4,52 | 0,48 | 0,48 | 0,14 | 0,28 |
| | $R_{K_B-K_C}$ | 4,52 | -1,83 | -0,46 | 0,14 | -0,54 |
| | $R_{K_A-K_C}$ | 7,64 | -0,65 | 0,03 | 0,02 | -0,37 |

^(a) O método não obteve sucesso em otimizar este mínimo.

Apesar desses erros, bons resultados foram obtidos para outros sistemas. A precisão das geometrias otimizadas utilizando o conjunto de base def2-TZVPP e o funcional SVWN5 deve ser enfatizada, já que esta foi a única abordagem dentre as examinadas capaz de prever corretamente as estruturas dentro de um desvio máximo de ângulo e comprimento de ligações de 5 % e 3 %, respectivamente, com relação aos resultados de referência. Todos os resultados apresentados na Tabela 8 foram confirmados como mínimos por análise vibracional.

O uso de um potencial nuclear efetivo foi explorado com a utilização do conjunto de funções de base LANL2DZ,^{68,69} que por sua vez, trata explicitamente os orbitais de “core” mais externos, juntamente com os de valência para elementos a partir do potássio até o ouro na tabela periódica.⁶⁹ Esta característica parece possibilitar a realização de cálculos de elétrons de valência essencialmente com a mesma precisão com que cálculos totalmente correlacionados, mas com uma exigência computacional muito menor.⁶⁹ Nas discussões seguintes, os resultados referentes aos diferentes funcionais e conjuntos de funções de base utilizados neste trabalho são também comparados com resultados *ab initio* que não os de referência aqui gerados.

Uma configuração planar de simetria D_{2h} para os clusters puros de 4 átomos foi obtida para o estado simpleto de multiplicidade de *spin* por cálculos DFT, assim como previsto experimentalmente por Kornath *et al.*¹⁷ para o K_4 . A abordagem LANL2DZ + ECP com os funcionais PBE, PW91 e SVWN5, assim como a utilização do funcional SVWN5 em conjunto com as funções de base def2-TZVPP, foram testadas para os clusters Na_4 e K_4 , e alguns dos resultados são apresentados na Figura 12 em conjunto com aqueles obtidos por CCSD(T) correlacionando todos os elétrons. A comparação entre a abordagem DFT e os cálculos de referência (CCSD(T) totalmente correlacionado) evidenciada na Figura 12 exibe um resultado ainda melhor quando o potencial nuclear efetivo é empregado.

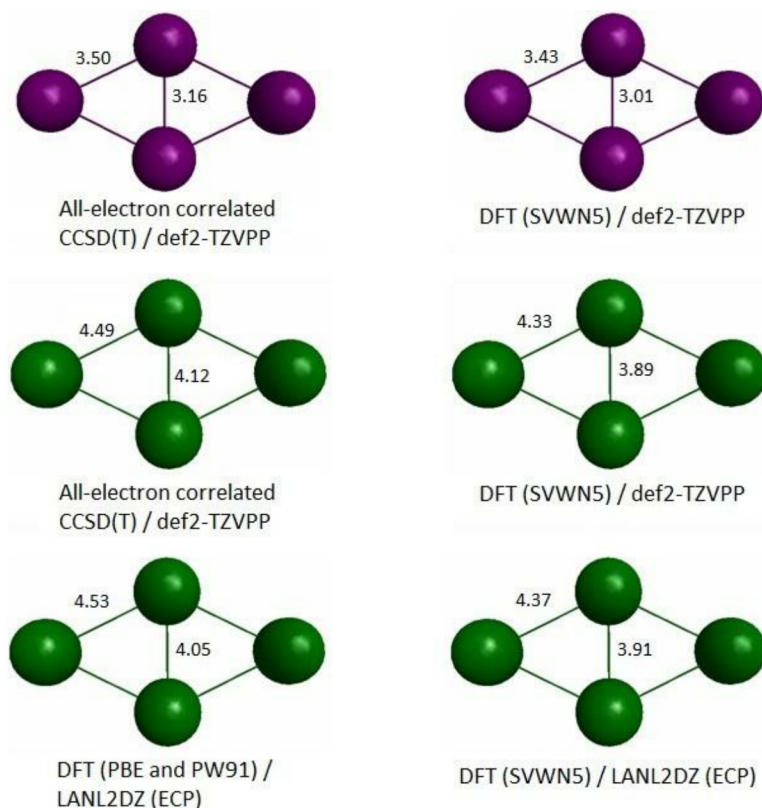


Figura 12 – Clusters homonucleares de 4 átomos de sódio (roxo) e de potássio (verde) em estado simples de multiplicidade de *spin*. Todos os comprimentos de ligação são dados em Å.

Como já mencionado anteriormente, a abordagem Gupta/GA modificado prevê, erroneamente, as estruturas dos mínimos de energia associados aos clusters de 4 átomos como sendo tetraedros. Evidentemente, o potencial empírico não é capaz de distinguir diferentes multiplicidades de *spin*, contudo, dentro da abordagem DFT esta análise é possível e o estado tripleto também foi explorado, para o qual diferentes mínimos foram obtidos, exibidos na Figura 13. Quando o tetraedro fornecido pelo potencial Gupta foi utilizado como ponto de partida para a reotimização em nível DFT, o cluster K_4 (tripleto) foi deformado para produzir uma estrutura chamada tetraedro oblato, que corresponde a uma geometria entre o tetraedro inicial e a forma planar característica do estado simples. Este tetraedro oblato foi também analisado e determinado por Verdicchio *et al.*⁷⁰ Resultados análogos foram obtidos para o estado tripleto do Na_4 , para o qual previsão similar foi realizada por Bonačić-Koutecký *et al.*¹⁶ Para o estado quinteto de multiplicidade de *spin*, um tetraedro expandido em relação àquele fornecido pelo potencial Gupta foi obtido para

todos os funcionais testados e ambos os conjuntos de funções de base (def2-TZVPP e LANL2DZ), tanto para o Na_4 quanto para o K_4 . Os estados simpleto obtidos foram, em média, 15,3 e 21,2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mais estáveis que os tripletos para os clusters K_4 e Na_4 , respectivamente. O estado quinteto do K_4 , por sua vez, situa-se 103 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ acima do seu estado simpleto em energia, enquanto o estado quinteto do Na_4 é mais energético que seu estado simpleto por um valor maior que 120 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Um estudo mais específico e detalhado sobre os estados tripleto e quinteto de K_4 e Na_4 , que corroboram as formas discutidas aqui para esses clusters, pode ser encontrado no trabalho de Verdicchio *et al.*⁷⁰

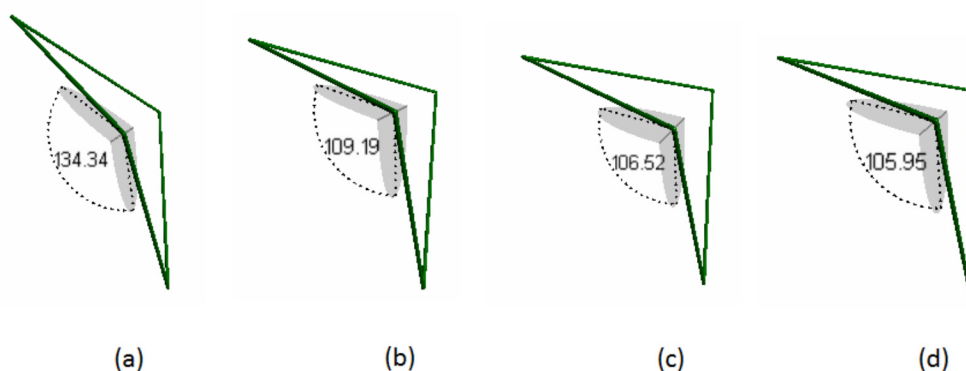


Figura 13 – Ângulo diedro para o estado tripleto de estruturas obtidas para o K_4 por abordagem DFT nos níveis (a) B3LYP com função de base def2-TZVPP, (b) SVWN5, (c) PW91 e (d) PBE todos juntamente com a função de base LANL2DZ + ECP.

Para o caso das ligas de 4 átomos, as estruturas obtidas para o estado simpleto de multiplicidade de *spin* pela abordagem DFT se assemelham aos resultados obtidos por CCSD(T) mostrados na Figura 8, apresentando essencialmente a mesma forma planar, porém com comprimentos de ligação menores. Tal contração é esperada também para os resultados CCSD(T) se a correlação dos elétrons do "core" é incluída. Os cálculos DFT também forneceram a estrutura simétrica para o Na_2K_2 como o isômero mais estável, assim como apontado pela abordagem CCSD(T) na seção anterior. Novamente, a abordagem com o funcional SVWN5 e conjunto de funções de base def2-TZVPP apresentou maior constância, sempre fornecendo aproximadamente os mesmos erros quando comparada com os resultados de referência, apesar de não ter sido capaz de prever a simetria correta do mínimo associado ao cluster Na_1K_3 . As abordagens com os funcionais PBE e SVWN5

com o conjunto de funções de base LANL2DZ (ECP) foram sempre compatíveis entre si, exceto para o sistema Na_1K_3 , para o qual somente o funcional SVWN5, com a utilização do potencial nuclear efetivo, foi capaz de prever o mínimo de energia corretamente. Quanto ao funcional B3LYP juntamente com o conjunto de funções de base def2-TZVPP, apesar de apresentar os melhores acordos com os resultados de referência para alguns clusters, falha na previsão dos mínimos de energia corretos para Na_1K_2 , Na_4 , Na_1K_3 e K_4 , não sendo mais levado em consideração daqui em diante.

Em um estado tripleto, uma estrutura planar também foi encontrada para os clusters Na_1K_3 e Na_3K_1 , porém agora com dois átomos de sódio conectados pela diagonal menor do losango formado, para o último caso. Dois isômeros foram obtidos para Na_2K_2 com estruturas análogas àquelas dos estados tripleto dos clusters puros de 4 átomos desses elementos, o tetraedro oblato. Uma delas apresenta átomos adjacentes iguais, enquanto a outra apresenta átomos opostos iguais, sendo a primeira a menos simétrica e a mais estável. O tetraedro foi sempre a estrutura encontrada para o estado quinteto de todas as diferentes composições avaliadas para as ligas de 4 átomos.

Ligas maiores desses metais alcalinos também foram estudadas utilizando DFT de modo a comparar os resultados deste último método com aqueles obtidos por MP2 na seção anterior. Devido aos resultados apresentados na Tabela 8 e discutidos até aqui, o conjunto de funções de base def2-TZVPP foi empregado juntamente com o funcional SVWN5, assim como o conjunto de funções de base LANL2DZ foi empregado juntamente com os funcionais SVWN5 e PBE. Estas três abordagens DFT convergiram para geometrias muito similares para todas as estruturas discutidas aqui.

Para os sistemas de cinco e seis átomos, os cálculos DFT forneceram estruturas que estão de acordo com a literatura para clusters puros:^{11,14-16} uma estrutura planar de simetria C_{2v} e uma pirâmide pentagonal, respectivamente. Para o caso das ligas, os resultados (apresentados na Figura 14 para o caso de 5 átomos) estão de acordo com os cálculos MP2 realizados na seção anterior para todos os composômeros avaliados para essas nuclearidades (5 e 6) e com os cálculos CCSD(T) para o sistema Na_5K_1 .

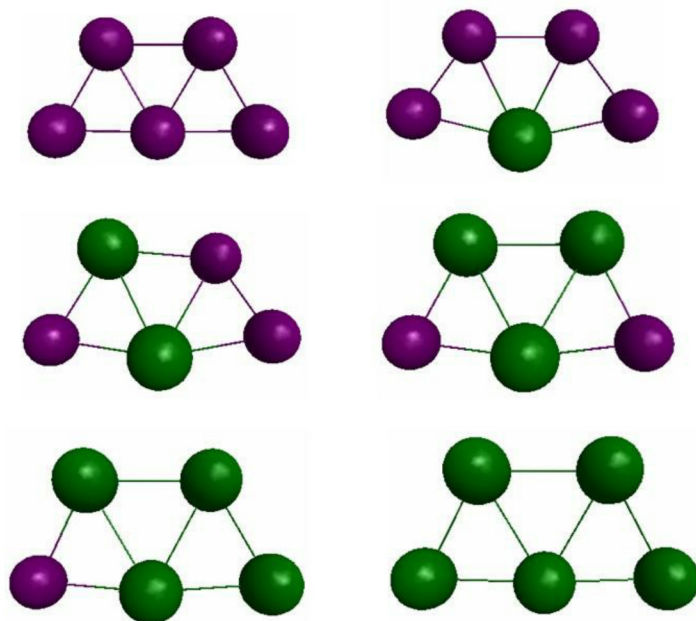


Figura 14 – Isômeros mais estáveis obtidos pela abordagem DFT para os clusters de sódio e potássio de 5 átomos. O padrão de cores segue o das figuras anteriores.

A bipirâmide pentagonal, prevista pelo potencial Gupta, foi confirmada com sucesso para os clusters de 7 átomos, tanto pela reotimização em nível MP2, quanto pela abordagem DFT realizada, assim como ocorreu para clusters de 8 átomos tais como K_8 , Na_8 , Na_1K_7 e Na_7K_1 . Estas últimas estruturas condizem com as geometrias previstas pelo potencial empírico Gupta e foram confirmadas como mínimos de energia pelos cálculos MP2 e DFT realizados aqui, estando também em acordo com o trabalho de Chandrakumar *et al.*¹⁵ Para clusters de sódio e potássio, respectivamente puros, de 9 átomos, as estruturas obtidas pela abordagem Gupta/GA modificado foram novamente confirmadas pelos cálculos DFT, que estão de acordo com as geometrias encontradas no trabalho de Solov'yov *et al.*¹¹ Entretanto, uma estrutura diferente pode também ser confirmada como um mínimo de energia para os clusters K_9 e Na_9 dentro da abordagem DFT utilizando def2-TZVPP/SVWN5 e LANL2DZ/SVWN5;PBE. Particularmente, esta diferente estrutura encontrada para o cluster Na_9 está de acordo com a forma reportada no trabalho de Bonačić-Koutecký *et al.*¹⁶ e é mais estável do que aquela encontrada também pela abordagem Gupta/GA modificado, apesar da diferença de energia entre elas ser menor que 1 kcal.mol^{-1} . Para as ligas Na_1K_8 e Na_8K_1 , as previsões do

potencial Gupta não foram confirmadas pela abordagem DFT realizada aqui, que forneceu estruturas semelhantes àquela do Na_9 . Para o cluster Na_8K_1 , em particular, uma das estruturas DFT está em bom acordo com o resultado obtido por cálculos MP2 na seção anterior. Uma comparação entre essas estruturas é apresentada na Figura 15.

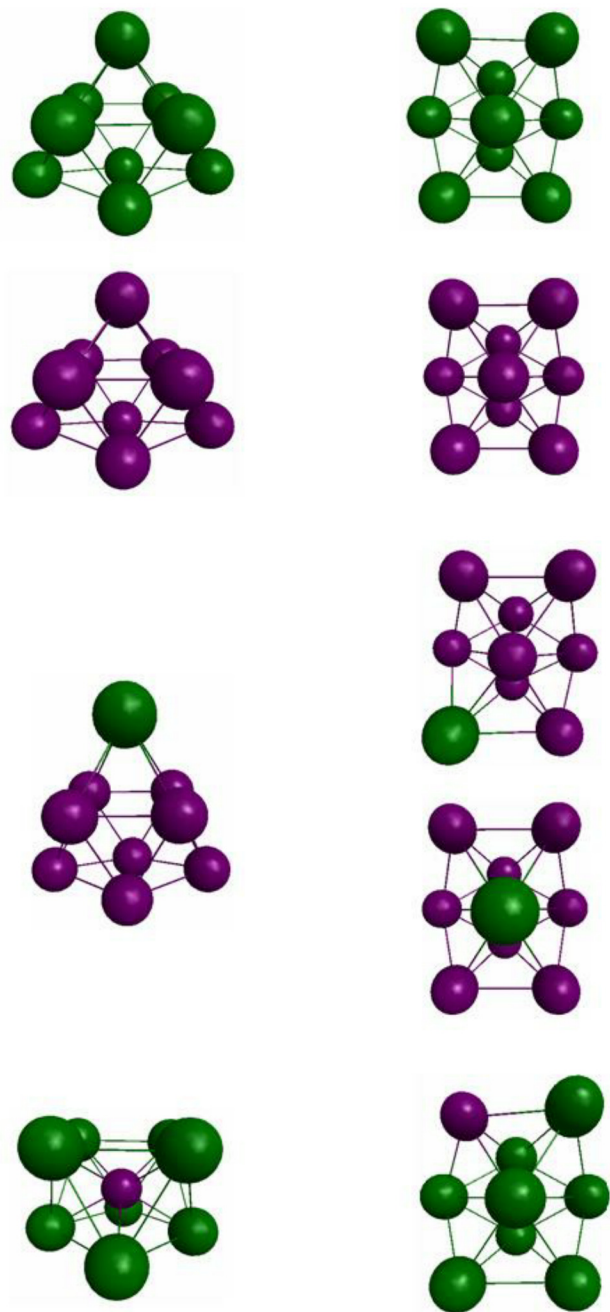


Figura 15 – Mínimos de energia para clusters de 9 átomos obtidos por Gupta/GA modificado (esquerda) e pela abordagem DFT (direita). O padrão de cores segue o das figuras anteriores.

Para os clusters com 10 átomos, entretanto, nem mesmo o Na₁K₉ pode ser confirmado como um mínimo de energia dentro da abordagem DFT, como ocorreu quando MP2 foi empregado, reforçando o fato que é difícil afirmar, de antemão, a partir de qual nuclearidade exatamente o potencial Gupta passa a ser sistematicamente capaz de prever as estruturas correspondentes aos mínimos reais de energia.

4.4. Abordagem Posterior do GA

Como discutido nas seções anteriores e no artigo publicado com os resultados expostos até aqui,⁷¹ o potencial Gupta falha na previsão das estruturas corretas para clusters compostos por poucos átomos (menos que 7), visto que os parâmetros utilizados para descrever as interações Na-Na e K-K foram ajustados por Li *et al.*²⁶ segundo uma base de dados que segue a aproximação local de densidade (LDA), sendo mais adequados para estruturas que se assemelhem mais ao *bulk* formado pelos átomos em questão. Entretanto, o procedimento do GA modificado acoplado ao potencial Gupta forneceu resultados para os clusters de 7 e 8 átomos em acordo com resultados *ab initio*, assim como para alguns clusters de 9 e 10 átomos, que puderam ser confirmados por DFT e MP2, respectivamente.

Portanto, com o objetivo de explorar o crescimento dos clusters de sódio e potássio, a abordagem clássica foi retomada para clusters a partir de 7 átomos em um processo de crescimento sistemático dessas ligas até 55 átomos, para o qual a estrutura em forma de icosaedro já foi confirmada como um mínimo de energia (para os clusters puros ou para as ligas nos limites diluídos) em abordagens quântica² e clássica. Para esta última, particularmente, um procedimento GA padrão, o método *basin hopping* e uma combinação de técnicas de *quenching* simulado e algoritmos evolutivos foram empregados.^{27,64}

Ao estudar clusters de ligas com diferentes composições, é útil comparar a energia de uma estrutura de N átomos em uma dada proporção atômica, contra as estruturas de composições “vizinhas”, de modo a explorar suas estabilidades relativas. Isto pode ser calculado pela segunda diferença de energia composicional² pela expressão abaixo:

$$\Delta_2 E_{b(c)} = V_{clus}(x-1) + V_{clus}(x+1) - 2V_{clus}(x) \quad (54)$$

Maior estabilidade de composições específicas comparadas às suas “vizinhanças” é evidenciada por valores grandes e positivos de $\Delta_2 E_{b(c)}$.

Na Figura 16, a segunda diferença de energia composicional para clusters com $N = 7, 8, 10, 15$ e 20 é apresentada. Uma tendência geral oscilatória de $\Delta_2 E_{b(c)}$ pode ser observada com a composição, juntamente com maiores estabilidades relativas para clusters na região de composições rica em sódio, exceto para os clusters de 20 átomos, onde composições com maior estabilidade relativa aparecem na região rica em potássio.

Uma tendência peculiar também pode ser observada para clusters com $N = 7, 8$ e 20 , onde composições com números ímpares de átomos de sódio foram, em geral, mais estáveis do que a média de suas duas composições “vizinhas”. As estruturas de cada cluster com maiores valores de $\Delta_2 E_{b(c)}$ apresentados nos gráficos da Figura 16 são mostrados na Figura 17.

Outra quantidade útil para a análise dos clusters dessas ligas é o excesso de energia, que pode fornecer perspectivas sobre a favorabilidade da formação da liga em relação aos correspondentes clusters puros.^{2,72} Dentro da abordagem realizada aqui, o excesso de energia de um cluster de liga com N átomos de composição $\text{Na}_x\text{K}_{N-x}$ é definido como:²

$$E_{exc}(A_x B_{N-x}) = V_{clus}(A_x B_{N-x}) - x \frac{V_{clus}(A_N)}{N} - (N-x) \frac{V_{clus}(B_N)}{N} \quad (55)$$

onde valores negativos para $E_{exc}(A_x B_{N-x})$ favorecem a formação da nanoliga correspondente.

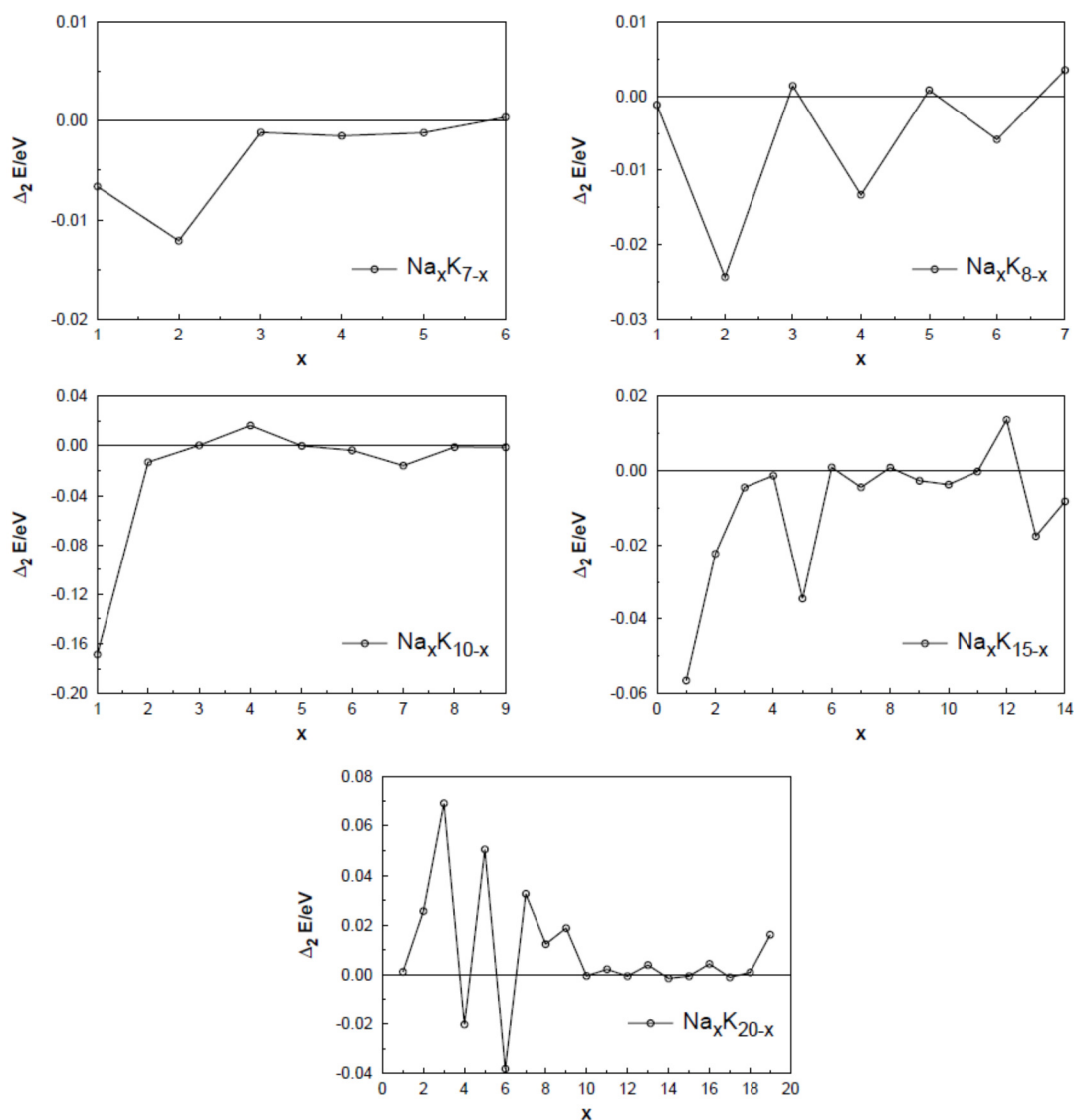


Figura 16 – Segunda diferença de energia composicional para clusters de sódio e potássio com 7, 8, 10, 15 e 20 átomos.

Neste trabalho, todas as possíveis composições para os clusters com 7, 8, 10, 15 e 20 átomos foram otimizadas pelo GA modificado acoplado ao potencial empírico Gupta, e seus excessos de energia são mostrados nos gráficos da Figura 18. Como já mencionado, os clusters de 7 átomos compõem o menor tamanho para qual o potencial Gupta foi capaz de prever as estruturas corretas (bipirâmides pentagonais). Para estes clusters, um mínimo para o excesso de energia é obtido para o Na_2K_5 .

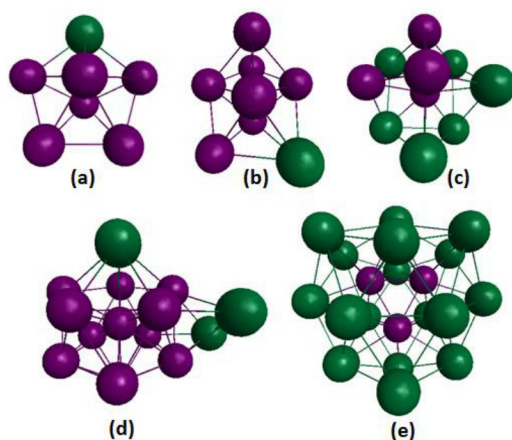


Figura 17 – Clusters com composições que obtiveram os maiores valores de $\Delta_2 E_{b(c)}$: (a) Na_6K_1 , (b) Na_7K_1 , (c) Na_4K_6 , (d) Na_{12}K_3 e (e) Na_3K_{17} .

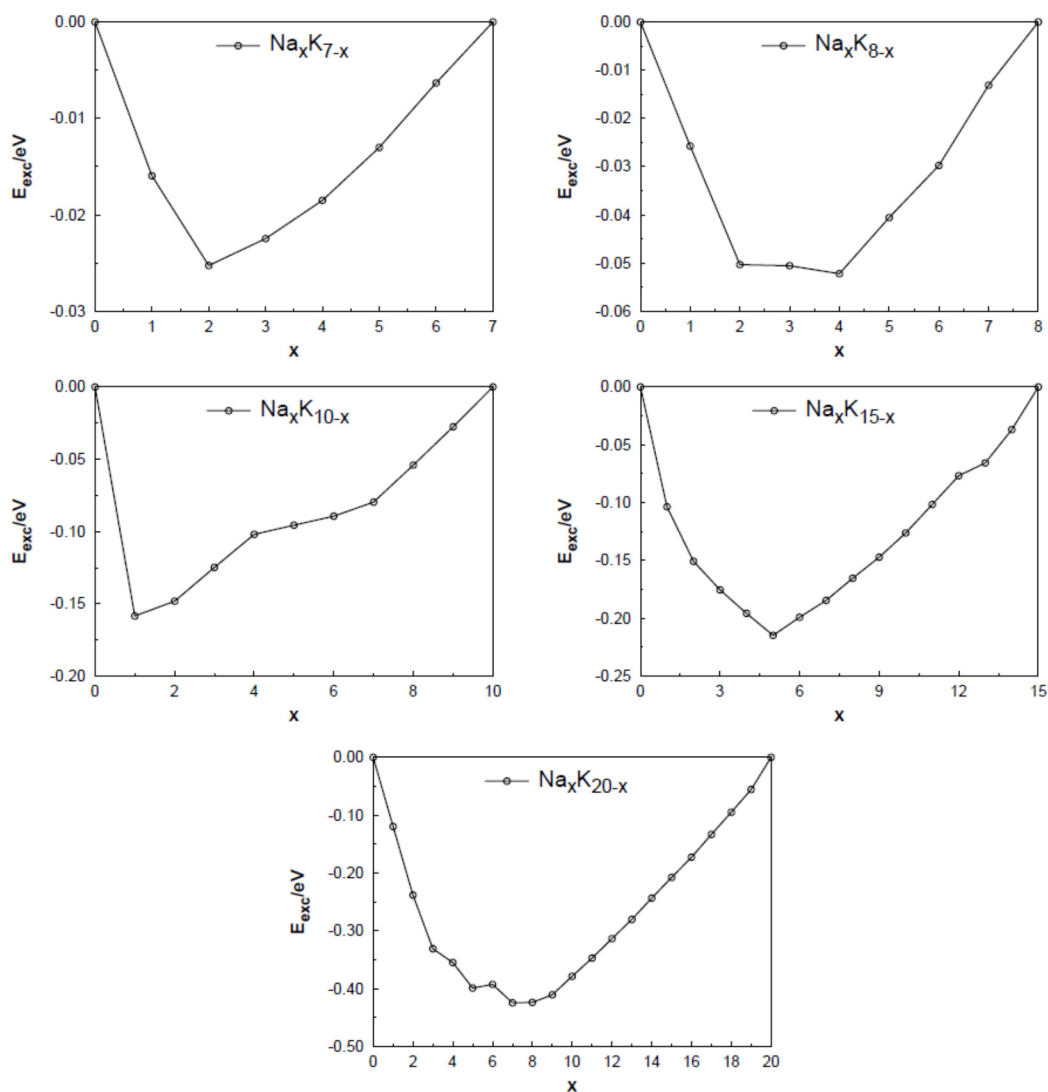


Figura 18 – Excesso de energia para clusters de sódio e potássio com 7, 8, 10, 15 e 20 átomos.

Existe um mínimo no excesso de energia para cada tamanho diferente de cluster estudado aqui, o que indica uma tendência bastante interessante em relação às ligas compostas por sódio e potássio, a ser discutida nos próximos parágrafos. O caso de clusters com 8 átomos é também típico, onde o potencial Gupta também prevê corretamente as mesmas estruturas encontradas pelos cálculos *ab initio*.

Um comportamento diferenciado para o excesso de energia associado aos clusters formados por 10 átomos pode ser observado na Figura 18. Apesar de a forma prevista pelo potencial Gupta para os clusters Na_{10} , K_{10} e até mesmo Na_9K_1 serem muito similares, o Na_1K_9 apresenta um arranjo atômico completamente diferente, onde um átomo de sódio ocupa uma posição central (sítio inexistente nos primeiros casos citados). Isto pode retratar a tendência dos átomos de sódio ocuparem os núcleos dos clusters enquanto os átomos de potássio são segregados para superfície. Ademais, a estrutura prevista pelo potencial Gupta para o Na_1K_9 , mínimo para o excesso de energia de clusters com 10 átomos, foi confirmada aqui por método *ab initio*. É interessante enfatizar ainda que a forma assumida por este mínimo de excesso de energia ocorre, dentro da abordagem pelo potencial Gupta, também para os clusters Na_2K_8 , Na_3K_7 e Na_4K_6 . Visto que estes quatro sistemas são consideravelmente distintos dos demais, também compostos por 10 átomos, e apresentam energia muito menor, o excesso de energia calculado para eles é diferente, apresentando um padrão irregular no gráfico da Figura 18.

Para 15 e 20 átomos, todas as possíveis composições foram também analisadas e elas mostram um padrão mais regular para o excesso de energia. No caso de clusters de 15 átomos, existe uma pequena irregularidade próximo a $x = 13$, na região rica em sódio, porém, a investigação sobre as configurações geométricas desses clusters revela que Na_{13}K_2 e Na_{14}K_1 foram as únicas composições nas quais as estruturas das ligas não diferiram da forma assumida por suas contrapartes homonucleares. O restante do gráfico mostra uma curva suave correspondente às estruturas cujas formas remetem àquela do Na_{12}K_3 apresentado em (d) da Figura 17.

Dentre as ligas de 20 átomos, os clusters Na_3K_{17} , Na_4K_{16} e Na_5K_{15} são aqueles que causam o padrão irregular no gráfico do excesso de energia.

Estas são exatamente as composições que levaram a formas significativamente diferentes quando comparadas às respectivas estruturas de sódio ou potássio puras. Portanto, é esperado que um padrão regular associado ao gráfico de excesso de energia signifique, de um modo geral, que os clusters de diferentes composições tenham formas similares, e que irregularidades correspondam a diferentes arranjos relativos a certas composições.

Para clusters de 20 átomos, a presente abordagem forneceu estruturas para as composições $\text{Na}_x\text{K}_{20-x}$ (exceto para $x = 3, 4, 5$) que estão de acordo com a forma assumida pelo Na_{20} segundo dados disponíveis na literatura¹¹ (obtidos por cálculos de química quântica). A composição Na_7K_{13} corresponde a um mínimo de excesso de energia, para esta nuclearidade, fornecido pela abordagem Gupta/GA modificado. Este cluster é formado pelo empilhamento de três bipirâmides pentagonais, com anéis pentagonais alternados, que compartilham os átomos posicionados nos vértices superior e/ou inferior desta unidade estrutural de 7 átomos, formando uma estrutura maior de 19 átomos. O átomo de potássio remanescente vem pela lateral para recobrir a bipirâmide pentagonal central, composta somente por átomos de sódio. Tal estrutura de 20 átomos se assemelha àquela assumida pelo Na_{20} disponível na literatura^{11,27}, denominada no trabalho de Reyes-Nava *et al.*²⁷ como um duplo icosaedro "tampado". Ademais, esta mesma estrutura do Na_{20} compõe o núcleo da nanoliga obtida aqui como mínimo de excesso de energia para os clusters de 55 átomos, o $\text{Na}_{20}\text{K}_{35}$.

Para clusters com mais de 20 átomos o procedimento para a investigação do crescimento destes sistemas foi realizado incrementando o tamanho e composição desses clusters de 5 em 5 unidades. Os excessos de energia associados a esses sistemas otimizados também foram calculados e são apresentados na Figura 19.

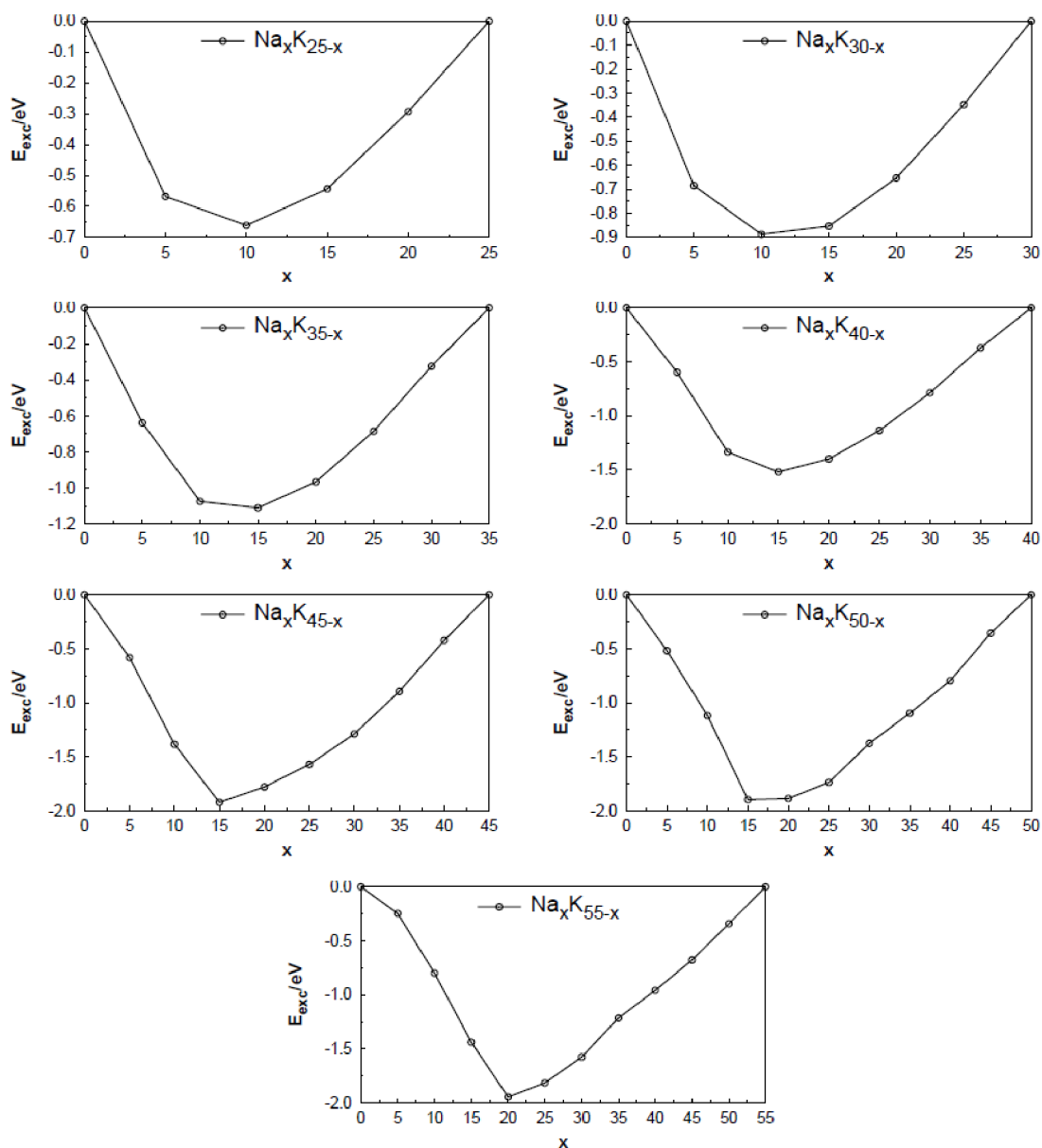


Figura 19 – Excesso de energia para clusters de sódio e potássio com 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 55 átomos.

As irregularidades mencionadas nos gráficos de excesso de energia parecem se reduzir conforme as análises avançam para clusters maiores, assim como se torna notável que o mínimo presente nesses gráficos se torna mais agudo. O aparecimento desta tendência em direção ao mínimo de excesso de energia para os clusters de 45, 50 e 55 átomos se contrapõe ao padrão associado com os sistemas menores da Figura 19, para os quais uma parábola poderia ser razoavelmente ajustada. Isto pode ser devido à formação

de estruturas de formas diferentes dentre os composômeros de maiores nuclearidades, assim como também observado para o caso de 55 átomos por Aguado *et al.*², corroborando a expectativa exposta aqui. Apesar disso, uma discussão mais detalhada requereria uma exploração mais minuciosa das composições possíveis desses sistemas.

Uma conclusão bastante interessante que surge da análise dos gráficos apresentados nas Figuras 18 e 19 é que existe um mínimo para o excesso de energia para os clusters em que o sódio representa de 30 a 40 % do número total de átomos. Isso indica que a formação das nanoligas é melhor favorecida quando a porcentagem de sódio alcança essa faixa ótima de composições, sendo provável que tais clusters sejam os mais plausíveis de serem encontrados em experimentos. O meticoloso trabalho de Aguado *et al.*^{2,22} para o caso de clusters de metais alcalinos de 55 átomos empregando cálculos DFT também confirma esta tendência para esta nuclearidade específica. Para uma representação visual, as ligas com composições que fornecem os menores valores para o excesso de energia em cada nuclearidade explorada aqui, de 20 a 55, são apresentadas na Figura 20. A tendência observada experimentalmente dos átomos de sódio ocuparem os sítios mais internos das estruturas desses clusters, enquanto os átomos de potássio ocupam os sítios mais externos⁷ foi prevista corretamente pela abordagem Gupta/GA modificado.

Para clusters compostos por 20 átomos ou mais, todas as composições que levaram a mínimos de excesso de energia apresentam uma estrutura interna de 7 átomos de sódio (como aquelas mostradas na Figura 9) ou combinações destas bipirâmides pentagonais, resultantes de interpenetrações ou empilhamentos das mesmas. Estas estruturas internas, sem as camadas exteriores formadas pelos átomos de potássio podem ser vistas na Figura 21. À parte destes aglomerados internos de sódio mencionados, várias formas do tipo bipirâmide pentagonal como aquelas assumidas pelas ligas Na-K de 7 átomos são vistas interconectadas, nas camadas mais externas, para compor os clusters maiores por inteiro (Figura 20).

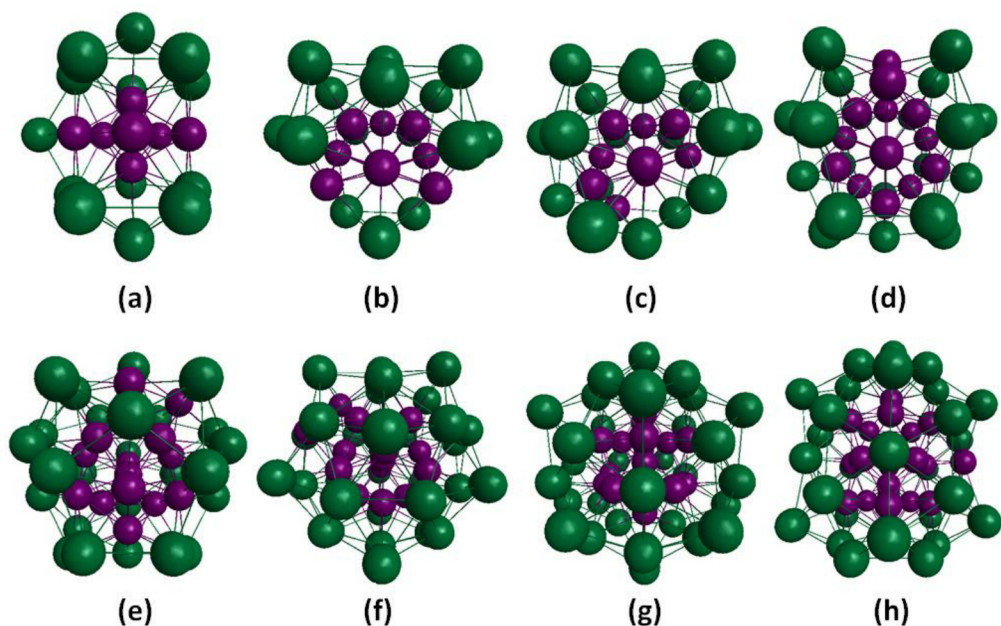


Figura 20 – Clusters com composições correspondentes aos mínimos de excesso de energia para suas respectivas nuclearidades: (a) Na_7K_{13} , (b) $\text{Na}_{10}\text{K}_{15}$, (c) $\text{Na}_{10}\text{K}_{20}$, (d) $\text{Na}_{15}\text{K}_{20}$, (e) $\text{Na}_{15}\text{K}_{25}$, (f) $\text{Na}_{15}\text{K}_{30}$, (g) $\text{Na}_{15}\text{K}_{35}$ e (h) $\text{Na}_{20}\text{K}_{35}$.

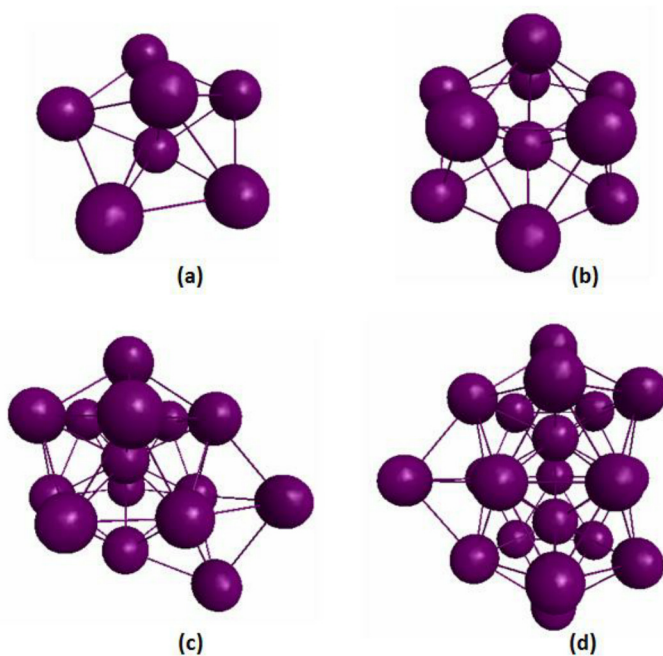


Figura 21 – Estruturas que compõem as camadas internas dos clusters (a) Na_7K_{13} , (b) $\text{Na}_{10}\text{K}_{15}$, $\text{Na}_{10}\text{K}_{20}$, (c) $\text{Na}_{15}\text{K}_{20}$, $\text{Na}_{15}\text{K}_{25}$, $\text{Na}_{15}\text{K}_{30}$, $\text{Na}_{15}\text{K}_{35}$ e (d) $\text{Na}_{20}\text{K}_{35}$.

Particularmente para o cluster com 35 átomos de composição $\text{Na}_{15}\text{K}_{20}$, da Figura 20, duas unidades adjacentes de bipirâmides pentagonais (no topo

da estrutura em (d)) compõem a superfície do cluster juntamente com várias unidades adjacentes de pirâmides pentagonais. Esta última corresponde à forma para qual, em uma abordagem quântica, obteve-se convergência para um mínimo de energia para clusters de 6 átomos formados por metais alcalinos puros^{11,14-16} e para as ligas de sódio e potássio, tais como a composição Na_5K_1 , para a qual um cálculo em nível CCSD(T) foi realizado, como já discutido. Situação análoga a esta do cluster de 35 átomos ocorre também para o cluster de 40 átomos mostrado na Figura 20, onde pirâmides e bipirâmides pentagonais são intercaladas ao longo da superfície.

Para o caso dos clusters com 55 átomos, como já mencionado, um trabalho minucioso foi realizado por Aguado *et al.*^{2,22}, onde é mostrado que a forma icosaédrica é assumida por clusters homonucleares de metais alcalinos, assim como por suas ligas nos limites de concentrações diluídas. Resultados como esses também foram obtidos pela abordagem clássica discutida aqui para clusters puros de sódio e potássio, assim como para a liga desses dois elementos no limite de diluição de potássio, ou seja, na região de composições ricas em sódio. O aumento da proporção de átomos de potássio mantém a forma essencialmente icosaédrica até o $\text{Na}_{45}\text{K}_{10}$, com distorções devido à incompatibilidade de tamanhos desses átomos. A preferência dos átomos de potássio em ocupar os vértices das estruturas confere com os resultados disponíveis na literatura² para tal limite diluído deste elemento. Os cálculos realizados dentro da abordagem Gupta/GA modificado também puderam reproduzir a estrutura do Na_{54}K_1 otimizada por Aguado *et al.*² em nível DFT.

Por outro lado, na região de composições ricas em potássio, a abordagem clássica discutida aqui pareceu diferir ligeiramente daquela realizada por Aguado *et al.*² para a estrutura de 55 átomos. Apesar da forma essencialmente icosaédrica ter sido mantida para o Na_5K_{50} , um *homotop* diferente foi encontrado aqui como mínimo global (mesmo arranjo geométrico espacial que difere apenas nas posições dos átomos de Na e K pelos sítios atômicos). A estrutura do Na_2K_{53} , por sua vez, apresentou a mesma tendência de um átomo de sódio central e o outro na superfície, entretanto, diferentemente da abordagem DFT de Aguado, um defeito pode ser observado

em um dos vértices do icosaedro, onde falta um átomo de potássio que está agora posicionado próximo ao átomo de sódio da superfície.

Para o caso particular do cluster de 55 átomos de menor excesso de energia abordado neste trabalho, o $\text{Na}_{20}\text{K}_{35}$ mostrado em (h) na Figura 20, uma estrutura que se assemelha àquela do $\text{Na}_{19}\text{K}_{36}$ obtida por Aguado *et al.*² foi encontrada, onde uma estrutura na forma de duplo icosaedro composta somente por átomos de sódio forma o "núcleo" da estrutura principal, e o átomo de sódio remanescente está localizado na superfície do cluster. O sistema coeso de sódio formado se compara com a forma encontrada para o Na_{20} tanto no presente trabalho, quanto no trabalho de Solov'yov *et al.*¹¹, empregando cálculos DFT.

4.5. Acoplamento do GA com Otimização Quântica

Com intuito de investigar sistemas em nanoescala, torna-se necessário modelar as interações existentes entre os átomos da maneira mais precisa possível, porém, ao mesmo tempo, os cálculos devem continuar computacionalmente factíveis.⁶⁰ Como já discutido, abordar os sistemas de clusters descritos neste trabalho por métodos de estrutura eletrônica de alto nível requer a possibilidade de se partir de uma configuração composicional e espacial que esteja o mais próxima de um mínimo real de energia possível. Caso contrário, muitos passos de sucessivas avaliações das imediações da superfície de energia potencial através de, por exemplo, cálculos de gradientes por derivações numéricas, serão requeridos para o possível alcance deste mínimo de energia. Tudo isso demanda alto desempenho computacional e longo tempo de processamento.

Fornecer condições iniciais de qualidade é uma etapa crucial da investigação desses sistemas e compõe o pré-estudo realizado sobre esses clusters através de uma metodologia de menor custo computacional que possa explorar um grande número de possibilidades estruturais, de maneira eficiente, para diferentes composições. O potencial empírico Gupta falhou sistematicamente na previsão das estruturas dos clusters de sódio e potássio com menos de 7 átomos, e, apesar de ter sido capaz de gerar resultados comprovados por cálculos *ab initio* para clusters de 7, 8, 9 e 10 átomos, não é

possível afirmar de antemão que este potencial empírico fornecerá condições iniciais razoáveis para todas as composições possíveis e diferentes nuclearidades desses clusters, mesmo que para números de átomos maiores que possam aproximar o sistema da faixa de aplicabilidade apropriada deste potencial.

Com o acoplamento do procedimento evolucionário, característico de um algoritmo genético padrão, à otimizações locais e avaliações energéticas dentro de uma abordagem quântica de baixo custo computacional, a probabilidade de se obter um indivíduo, resultante da convergência do algoritmo representado no fluxograma da Figura 22, que corresponda à uma condição inicial razoável para cálculos de estrutura eletrônica de alto nível aumenta significativamente e de maneira muito eficiente.

Isto se deve ao fato de nenhuma recorrência a potenciais empíricos, clássicos ou semi-clássicos existir no decorrer do procedimento evolucionário implementado para o método proposto. Apesar de requerer metodologias mais sofisticadas, modelar as interações entre os átomos ou moléculas sem qualquer parametrização, informação ou dependência experimental, mas apenas resolvendo a equação de *Schrödinger* para os elétrons pode ser muito mais interessante. Os métodos *ab initio*, ou de primeiros princípios, atacam esse tipo de problema partindo apenas dos teoremas básicos da mecânica quântica. Estes métodos não são necessariamente exatos, visto que aproximações geralmente são tomadas em algum estágio da teoria ou em sua implementação prática, de tal maneira a tornar os cálculos computacionalmente factíveis. Entretanto, cálculos de primeiros princípios não exigem dados experimentais e podem, portanto, ser utilizados no tratamento de sistemas sobre os quais nenhuma informação prévia é conhecida.⁶⁰

No método do GA-Quântico (Q-GA) desenvolvido pelo atual grupo de pesquisa associado a este trabalho, todas as otimizações estruturais em busca de mínimos de energia são realizadas pelo pacote GAMESS-US para cálculos de química quântica. No presente trabalho, este tratamento quântico foi sempre realizado em nível MP2 com utilização de potencial nuclear efetivo e conjunto de funções de base LANL2DZ.

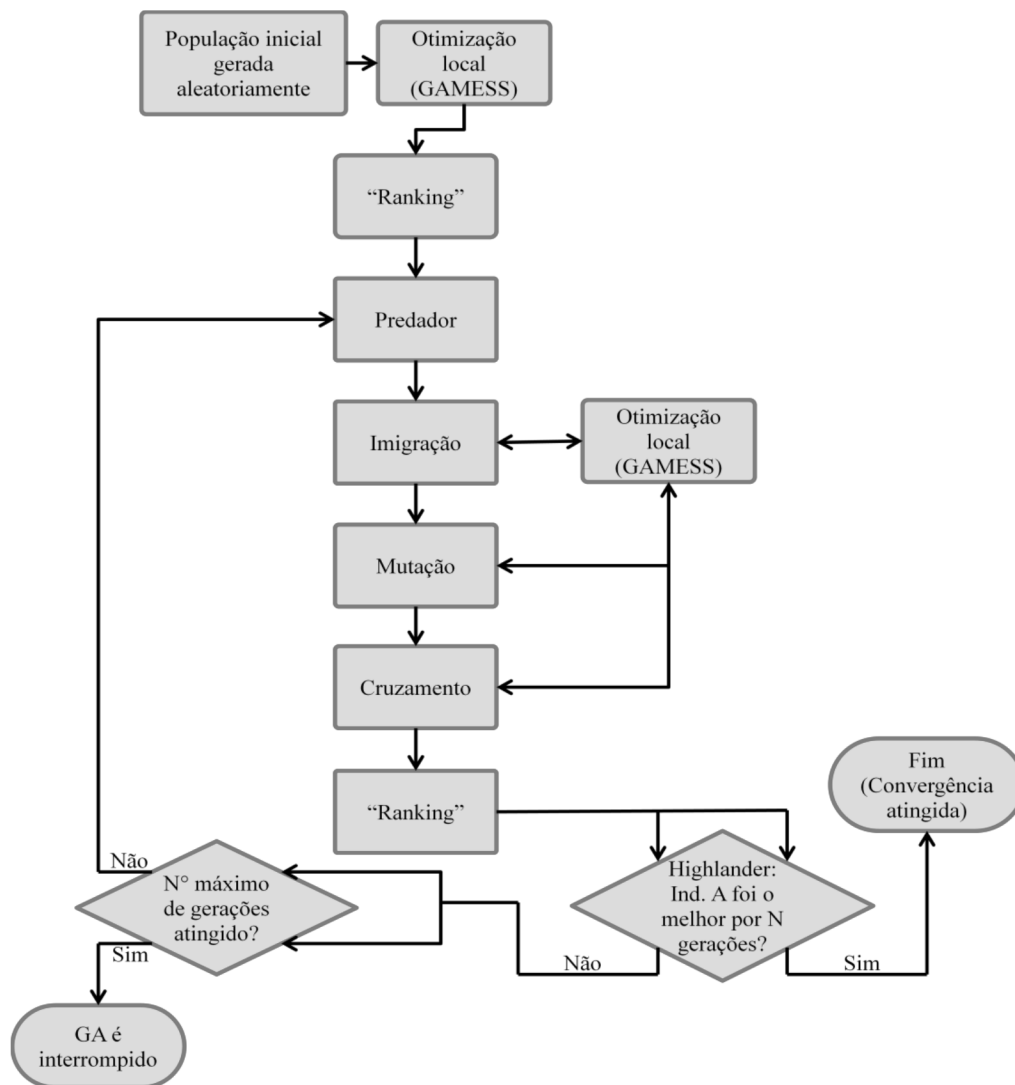


Figura 22 – Fluxograma mostrando o funcionamento do GA acoplado à otimização e avaliação da energia dos clusters por metodologia quântica através do pacote GAMESS-US.

O procedimento se inicia, como de costume, pela geração aleatória de coordenadas para os átomos que compõem cada cluster da população inicial, cujo número de indivíduos é pré-estabelecido pelo usuário. Esta geração de indivíduos, apesar de aleatória, não permite que átomos sejam criados com as mesmas coordenadas, tampouco de modo que estejam exageradamente próximos ou distantes. Em seguida, permite-se que os indivíduos relaxem para o mínimo local mais próximo pela técnica BFGS implementada no GAMESS-US. Por terem sido gerados de modo aleatório, a probabilidade destes indivíduos iniciais estarem próximos a um mínimo profundo é pequena, assim como uma otimização rigorosa de suas estruturas em busca de um mínimo de

energia pode demandar um tempo além do tolerável, e, ainda sim, ser frustrada e tornar a metodologia inviável. Por isso, a tolerância de convergência do gradiente de energia calculado pelo GAMESS-US se inicia em valores mais altos, aceitando como mínimos estruturais com a maior componente do gradiente igual ou menor que 0,5.

Após a otimização local, os indivíduos resultantes são listados em ordem crescente de energia (quântica), formando-se um *ranking*. Caso não seja alcançada convergência na otimização de algum indivíduo, sua energia será nula e ele aparecerá na última posição do *ranking*. Em seguida, o operador Predador entra em ação e extermina 25 % dos indivíduos da população inicial, não de modo aleatório, mas sim escolhendo aqueles menos adaptados, ou seja, de maior valor de energia potencial. No entanto, o número de clusters da população inicial deve ser mantido constante, e, para isso, os três operadores subsequentes têm a função de gerar novos indivíduos, porém de maneiras distintas. O operador Imigração é o primeiro com esta função a atuar, e a executa pela geração totalmente aleatória de novos indivíduos, que assim como descrito para os clusters da população inicial, são relaxados para o mínimo local mais próximo em otimização realizada pelo GAMESS-US. Este operador, como evidenciado pelo próprio nome, simula a imigração de indivíduos para este *habitat* sujeito ao procedimento evolucionário, e confere à população uma diversidade imparcial. Do número N' de clusters que devem ser reincorporados à população corrente, após a atuação do Predador, 5 % vêm do operador Imigração. Caso 5 % de N' não seja um número inteiro, arredonda-se para o inteiro mais próximo, e se 5 % de N' for menor que a unidade, adiciona-se o mínimo de um indivíduo.

O operador Mutação vem em seguida e é aplicado sobre os indivíduos da população inicial que o Predador não exterminou. Ele age realizando deslocamentos aleatórios nas coordenadas dos átomos de alguns clusters, mantendo os originais e gerando os mutantes, que também são relaxados para o mínimo local de energia mais próximo por otimizações realizadas pelo GAMESS-US. Por fim, o operador Cruzamento age selecionando, aleatoriamente, pares de indivíduos restantes da população inicial para servirem como genitores de novos indivíduos. O *crossover* ocorre baseado em

um método proposto recentemente na literatura, onde uma esfera é utilizada para o corte e emenda das estruturas dos genitores, em vez de um plano, como habitual.³⁷ Neste método, cada genitor é dividido em duas partes, uma no interior da esfera e a outra na parte externa. Se a parte interna de cada genitor contém o mesmo número de átomos, permutam-se essas partes dos genitores.³⁷ Caso não seja possível a utilização desta esfera, o *crossover* é realizado pela simples média aritmética das coordenadas dos clusters pais. De qualquer maneira, após a formação da descendência, a otimização local pelo BFGS implementado no GAMESS-US é novamente realizada, agora sobre os clusters filhos. A reintegração da população inicial, para cada geração, termina aqui. Do número N' de clusters que devem ser reincorporados à população corrente, após a atuação do Predador, 20 % vem do operador Mutação, de maneira análoga ao descrito para o operador Imigração. O restante é proveniente do operador Cruzamento.

Depois da aplicação de todos esses operadores descritos, um novo ranqueamento é realizado e o indivíduo melhor adaptado (no topo do *ranking*) é avaliado pelo operador *Highlander*. Este procedimento consiste simplesmente em avaliar se o dito indivíduo foi o primeiro colocado da listagem crescente de energia potencial por um número N de gerações consecutivas, pré-estabelecido pelo usuário. Em caso positivo, diz-se que o *Highlander* perdurou, o procedimento para, e a convergência é alcançada para este indivíduo, dado como resultado. Em caso negativo, avalia-se se o número máximo de gerações permitidas, $N_{máx}$, também definido pelo usuário, foi atingido. Se não, o procedimento recomeça a partir da ação do operador Predador; se sim, o Q-GA é interrompido e não é assumida convergência alguma.

No início do procedimento evolucionário, poucas gerações se passaram e os indivíduos disponibilizaram de poucos ciclos para evoluírem para estruturas razoáveis. Por isso, assim como descrito para o primeiro ciclo, a tolerância de convergência do gradiente de energia calculado pelo GAMESS-US se situa em altos valores. Conforme o Q-GA avança para números de gerações maiores, o critério de convergência da otimização realizada pelo GAMESS-US se torna cada vez mais exigente, até atingir o valor de 0,0005

como máximo aceitável para a maior componente do gradiente de energia da estrutura a ser considerada um mínimo.

O Q-GA descrito nesta seção e apresentado no fluxograma da Figura 22 foi empregado, até a presente data, no estudo dos clusters de sódio e potássio com 4 a 9 átomos. A intenção é fazer uma comparação entre as estruturas fornecidas como condição inicial por este método, para reotimização em níveis mais exatos de teoria, com aquelas fornecidas pela abordagem Gupta/GA modificado. Pela análise dos resultados obtidos para os clusters mencionados, fica evidente a superioridade do Q-GA em relação ao Gupta/GA modificado na previsão de estruturas que correspondam a pontos de partida próximos a mínimos reais. Para todas as nuclearidades abordadas pelo Q-GA até o momento foi possível encontrar resultados em concordância com aqueles previstos, em seções anteriores deste trabalho, por cálculos *ab initio* e DFT.

Evidências da eficiência do método Q-GA são apresentadas na Figura 23 e na Tabela 9, que apresentam, respectivamente, as estruturas obtidas para duas misturas NaK de 4 átomos que podem ser comparadas com aquelas da Figura 8 (obtidas por CCSD(T)), e uma comparação do tempo levado para obtenção dos resultados para estes mesmos clusters via Q-GA e CCSD(T) totalmente correlacionado.

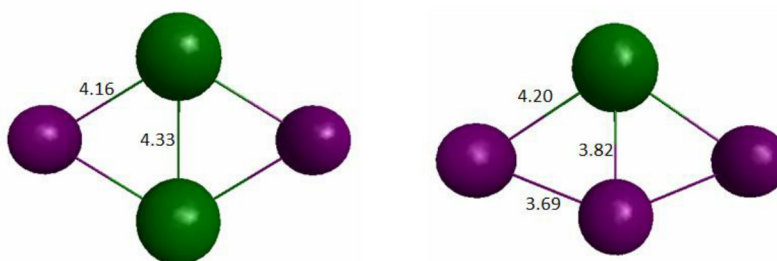


Figura 23 – Estruturas obtidas para os clusters Na_2K_2 (esquerda) e Na_3K_1 (direita) pelo método Q-GA. Os comprimentos de ligação são dados em Å.

Tabela 9: Comparação do tempo gasto, em horas, para otimização de clusters de sódio e potássio de 4 átomos pelas abordagens CCSD(T) correlacionando todos os elétrons e Q-GA. Todos os cálculos foram realizados em máquinas idênticas

| | CCSD(T) _{Corr} | Q-GA |
|-------------------------|-------------------------|-------|
| Na_2K_2 | 184,7 | 15,95 |
| Na_3K_1 | 167,5 | 12,27 |

Analisando os dados acima, pode-se ver a excelente concordância qualitativa da forma estrutural alcançada para os clusters de 4 átomos pelo método Q-GA, assim como os pequenos desvios quantitativos evidenciados por comprimentos de ligação próximos àqueles obtidos tanto por CCSD(T) correlacionando somente os elétrons de valência, quanto correlacionando todos os elétrons. A precisão fornecida pelo Q-GA se torna ainda mais atrativa quando comparamos o tempo gasto por este método na obtenção do resultado com aquele gasto pelo CCSD(T) totalmente correlacionado. O tempo necessário por este último foi de 11,5 a 13,7 vezes maior do que o necessário pelo primeiro caso (para cálculos realizados em máquinas idênticas), para esta nuclearidade, evidenciando a alta relação custo-benefício do Q-GA. É válido ressaltar que para o caso do Na_2K_2 o presente algoritmo foi capaz de encontrar, como mínimo de energia, o isômero mais estável segundo a análise feita por CCSD(T) neste trabalho.

Para o caso dos clusters de 5 átomos, a estrutura planar de simetria C_{2v} confirmada aqui por cálculos MP2 e DFT e por dados disponíveis na literatura foi também obtida pelo Q-GA. No entanto, o fato mais interessante é que a convergência obtida para todas as composições dentro desta nucleatidade corresponderam exatamente aos isômeros encontrados como mais estáveis pela abordagem DFT, apresentados na Figura 14.

Para os clusters de 6 e 7 átomos, as estruturas de pirâmide pentagonal e bipirâmide pentagonal, já muito discutidas neste trabalho, também foram obtidas pela convergência do algoritmo exposto nesta seção, assim como um mínimo diferente dos abordados aqui para clusters de 6 átomos foi encontrado. Este mínimo tem forma triangular plana e foi obtido para a composição Na_2K_4 , apresentando os átomos de sódio em dois dos vértices do triângulo, e os demais átomos de potássio distribuídos pelo vértice restante e pelos pontos médios das arestas do triângulo formado. Esta geometria remete a uma estrutura reportada na literatura para clusters de 6 átomos de sódio puro.¹¹

Estruturas de 8 e 9 átomos em concordância qualitativa com as já discutidas e obtidas aqui por MP2 e DFT também foram encontradas através do Q-GA, no entanto, os mínimos são relativos a isômeros distintos para o caso das ligas. Apesar destas diferenças, os resultados obtidos até então são

animadores, e conclusões mais precisas a respeito da metodologia proposta requererão maiores investigações, a serem realizadas. Algumas dessas estruturas podem ser observadas na Figura 24.

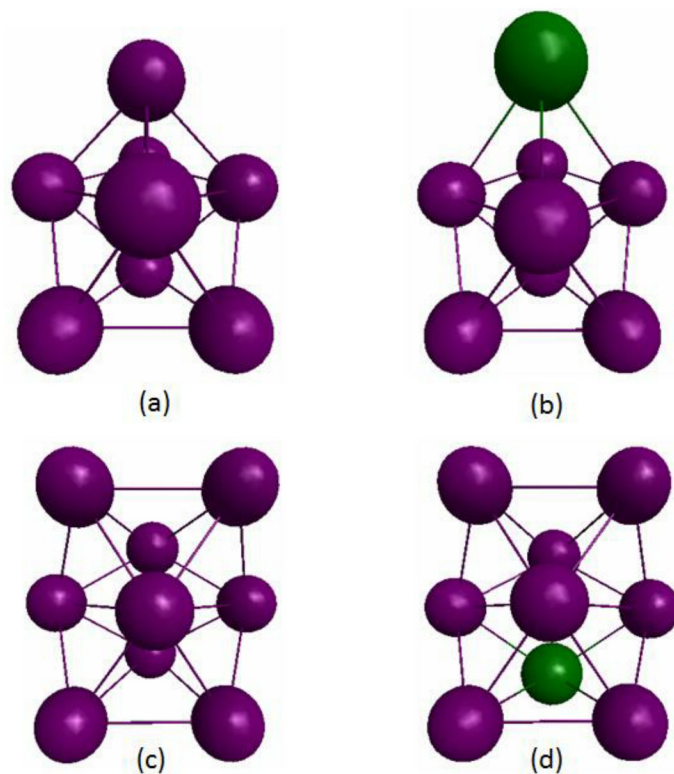


Figura 24 – Estruturas obtidas para os clusters (a) Na_8 , (b) Na_7K_1 , (c) Na_9 e (d) Na_8K_1 pelo método Q-GA.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Perspectivas

Inicialmente, um algoritmo genético modificado pela adição de dois novos operadores evolucionários (aniquilador e história) foi empregado acoplado a uma expressão analítica empírica de energia potencial visando a obtenção dos mínimos globais associados aos clusters Na_xK_y ($x + y \leq 15$). Conforme análise realizada, a energia desses sistemas cresce (e a energia média de ligação diminui) conforme mais átomos de sódio são substituídos por átomos de potássio. A tendência geral dos átomos de sódio ocuparem o centro das estruturas enquanto os átomos de potássio são segregados pela superfície foi observada, como já esperado.^{2,7}

Resultados de referência foram obtidos para os clusters menores através de cálculos CCSD(T) correlacionando todos os elétrons, que por sua vez, serviram como base para avaliação da validade dos resultados providos pelo método Gupta/GA modificado e por cálculos MP2 e DFT. Ademais, a abordagem CCSD(T) realizada sobre as ligas com menos de 7 átomos corrobora estudos prévios relatados na literatura a respeito de clusters homonucleares destes metais alcalinos (Na e K). As estruturas previstas aqui para os clusters desta mistura não haviam ainda sido encontradas em periódicos científicos e este trabalho rendeu uma publicação na revista *physical chemistry chemical physics*.⁷¹

O potencial empírico Gupta se mostrou inapropriado para o tratamento de clusters com menos de 7 átomos, mas este panorama começa a mudar a partir desta nuclearidade, onde a geometria bipirâmide pentagonal obtida foi confirmada por cálculos *ab initio*. Ainda assim, erros ocorrem para estruturas um pouco maiores e os resultados dentro da abordagem Gupta/GA modificado também não são absolutamente confiáveis para clusters tão pequenos, mesmo que com mais de 7 átomos.

Os cálculos MP2 foram suficientes para prever estruturas corretas, tais como as geometrias planar de simetria C_{2v} , pirâmide pentagonal e bipirâmide pentagonal dos clusters de cinco, seis e sete átomos, respectivamente. Portanto, este nível de teoria pode ser aplicado onde os cálculos CCSD(T) se tornam proibitivos. Cálculos DFT foram testados com os funcionais B3LYP, PW91, PBE e SVWN5 utilizando os conjuntos de funções de base def2-TZVPP e LANL2DZ (ECP). Apesar dos bons e estáveis resultados fornecidos pela

abordagem SVWN5/def2-TZVPP, foi no nível SVWN5/LANL2DZ em que os resultados de mais alta relação custo-benefício foram obtidos, fornecendo desvios em torno de 5% daqueles considerados como referência (CCSD(T) totalmente correlacionado).

Conforme o número de átomos que compõem um cluster cresce, um tratamento mecânico-quântico do sistema por métodos de estrutura eletrônica, mesmo que por um nível de teoria mais simples, pode se tornar inviável. Portanto, é ainda interessante explorar a abordagem Gupta/GA modificado, porém, agora dentro da região em que este potencial é aplicável com maior confiabilidade. Esta abordagem, por exemplo, quando aplicada a clusters de sódio e potássio de 15 até 55 átomos, permaneceu capaz de prever com sucesso a segregação observada experimentalmente entre os átomos desta liga. Todas as estruturas discutidas aqui apresentaram átomos de sódio ocupando sítios internos enquanto os átomos de potássio se distribuem pela superfície.

Uma faixa fixa de 30 a 40 % na proporção de sódio na composição dos clusters foi verificada como sendo capaz de produzir as menores energias de excesso ao longo do crescimento de tal sistema. Isto indica que a formação das nanoligas com composições dentro desta margem de concentração de sódio devem ser favorecidas quando comparadas com suas contrapartes homonucleares.

O processo de crescimento do sistema NaK parece ser baseado no empilhamento de arranjos de estruturas de seis e/ou sete átomos desses metais alcalinos, que consistem em pirâmides pentagonais e bipirâmides pentagonais, respectivamente. Essas estruturas de seis e sete átomos foram confirmadas aqui como mínimos de energia, para todas as composições, por cálculos *ab initio*.

A abordagem do GA modificado acoplado ao potencial empírico Gupta forneceu icosaedros de Mackay como mínimos de energia para os clusters de 55 átomos de sódio e potássio respectivamente puros, assim como para os limites de diluição destes elementos, no caso da liga. Estes resultados estão em bom acordo com aqueles obtidos por cálculos DFT disponíveis na literatura,

especialmente para os casos dos clusters ricos em sódio e na descrição do comportamento do potássio em ocupar os vértices dessas estruturas.²

O desenvolvimento de um algoritmo genético que não recorre a potenciais empíricos, clássicos ou semi-clássicos foi possível e tornou viável um pré-estudo dos clusters menores, dentro de uma abordagem quântica, capaz de fornecer ótimas condições iniciais para reotimização em níveis mais elevados de teoria. Esta abordagem apresentou, até agora, uma excelente relação custo-benefício, chegando a fornecer estruturas em ótima concordância qualitativa (e pequenos desvios quantitativos) com resultados de cálculos CCSD(T) totalmente correlacionados, que demandaram de 11,5 a 13,7 vezes mais tempo computacional que aquele necessário para o algoritmo genético acoplado à otimização quântica.

Apesar da avaliação e comparação das profundidades dos mínimos obtidos pelo Q-GA e demais métodos abordados aqui para os clusters maiores necessitar ainda da obtenção de mais dados, os resultados já disponíveis para os clusters menores são muito animadores e proporcionam perspectivas promissoras de prioridade central para o grupo de pesquisa associado a este trabalho, que visa intensificar as investigações e aprimoramentos do método Q-GA, validando-o para sistemas diversos em composição e tamanho.

CAPÍTULO 6

Referências Bibliográficas

- 1 Rodrigues, D. D. C., Nascimento, A. M., Duarte, H. A. & Belchior, J. C. *Chem. Phys.* **349**, 91-97 (2008).
- 2 Aguado, A. & López, J. M. *J. Chem. Phys.* **133**, 094302 (2010).
- 3 Jensen, P. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1695 (1999).
- 4 Baletto, F. & Ferrando, R. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371 (2005).
- 5 Chen, C. *et al. Science* **343**, 1339 (2014).
- 6 Wilcoxon, J. P. & Provencio, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6402 (2004).
- 7 Tchapyguine, M. *et al. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, 033405 (2009).
- 8 Bréchnignac, C., Cahuzac, P., Carlier, F. & Leygnier, J. *Chem. Phys. Lett.* **164**, 433 (1989).
- 9 Selby, K. *et al. Phys. Rev. B* **40**, 5417 (1989).
- 10 Selby, K. *et al. Phys. Rev. B* **43**, 4565 (1991).
- 11 Solov'yov, I. A., Solov'yov, A. V. & Greiner, W. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **65**, 053203 (2002).
- 12 Knight, W. D. *et al. Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984).
- 13 Knight, W. D., Clemenger, K., deHeer, W. A. & Saunders, W. A. *Phys. Rev. B* **31**, 2539 (1985).
- 14 Banerjee, A., Ghanty, T. K. & Chakrabarti, A. *J. Phys. Chem. A* **112**, 12303-12311 (2008).
- 15 Chandrakumar, K. R. S., Ghanty, T. K. & Ghosha, S. K. *J. Chem. Phys.* **120**, 6487 (2004).
- 16 Bonačić-Koutecký, V., Fantucci, P. & Koutecký, J. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **37**, 4369-4374 (1988).
- 17 Kornath, A., Ludwig, R. & Zoermer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **37**, 1575 (1998).
- 18 Hauser, A. W., Callegari, C., Soldán, P. & Ernst, W. E. *J. Chem. Phys.* **129**, 044307 (2008).
- 19 Shih, W.-H. & Stroud, D. *Phys. Rev. B* **32**, 804 (1985).
- 20 Tostmann, H. *et al. Phys. Rev. B* **61**, 7284 (2000).
- 21 González, D. J., González, L. E. & Stott, M. J. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 07781 (2005).
- 22 Aguado, A. & López, J. M. *J. Chem. Phys.* **135**, 134305 (2011).
- 23 Lordeiro, R. A., Guimarães, F. F., Belchior, J. C. & Johnston, R. L. *Int. J. Quantum Chem.* **95**, 112 (2003).
- 24 Gupta, R. P. *Phys. Rev. B* **23**, 6265 (1981).
- 25 Cleri, F. & Rosato, V. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **48**, 22 (1993).

- 26 Li, Y., Blaisten-Barojas, E. & Papaconstantopoulos, D. A. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **57**, 15549 (1998).
- 27 Reyes-Nava, J. A., Garzón, I. L., Beltrán, M. R. & Michaelian, K. *Rev. Mex. Fís.* **48**, 450 (2002).
- 28 Hartke, B. Z. *Phys. Chem.* **214**, 1251 (2000).
- 29 Johnston, R. L. & Roberts. *Soft Computing Approaches in Chemistry: Studies in Fuzziness and Soft Computing*. 1st edn, (Springer-Verlag, 2003).
- 30 Guimarães, F. F., Belchior, J. C., Johnston, R. L. & Roberts, C. *J. Chem. Phys.* **116** (2002).
- 31 Wales, D. J. & Scheraga, H. A. *Science* **285**, 1368 (1999).
- 32 Niesse, J. A. & Mayne, H. R. *J. Comput. Chem.* **18**, 1233 (1997).
- 33 Leary, R. H. *J. Global Optim.* **18**, 367 (2000).
- 34 Wales, D. J. & Hodges, M. P. *Chem. Phys. Lett.* **286**, 65 (1998).
- 35 Eiben, A. E. & Rudolph, G. *Theo. Comp. Sci.* **229**, 3 (1999).
- 36 Silva, E. S. A., Duarte, H. A. & Belchior, J. C. *Chem. Phys.* **323**, 553-562 (2006).
- 37 Chen, Z., Jiang, X., Li, J. & Li, S. *J. Chem. Phys.* **138**, 214303 (2013).
- 38 Schmidt, M. W. *et al. J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- 39 Schlegel, H. B. *Adv. Chem. Phys.* **67**, 249 (1987).
- 40 Zeiri, Y. *Phys. Rev. E* **51**, R2769 (1995).
- 41 Roberts, C., Johnston, R. L. & Wilson, N. *Theoret. Chim. Acta* **104**, 123 (2000).
- 42 Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007-1023 (1989).
- 43 Kendall, R. A., Dunning Jr., T. H. & Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **96**, 6796-6806 (1992).
- 44 Weigend, F. & Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- 45 Schuchardt, K. L. *et al. J. Chem. Inf. Model.* **47**, 1045 (2007).
- 46 Watts, J. D., Gauss, J. & Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **98**, 8718-8733 (1993).
- 47 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- 48 Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. & Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- 49 Hertwig, R. H. & Koch, W. *Chem. Phys. Lett.* **268**, 345 (1997).
- 50 Perdew, J. P. *et al. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **46**, 6671 (1992).
- 51 Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- 52 Slater, J. C. *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).

- 53 Vosko, S. H., Wilk, L. & Nusair, M. *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- 54 Iron, M. A. *Mol. Phys.* **101**, 1345-1361 (2003).
- 55 Szabo, A. & Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. (Dover Publications, 1989).
- 56 Griffiths, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. 2nd edn, (Pearson Prentice Hall, 2005).
- 57 Sherrill, C. D. *An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory*, <<http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/hf-intro/hf-intro.pdf>> (2000).
- 58 Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*. 2nd edn, (John Wiley & Sons, Ltd, 1961).
- 59 Raghavachari, K., Trucks, G. W., Pople, J. A. & Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- 60 Finocchi, F. *Density Functional Theory for Beginners: Basic Principles and Practical Approaches* (Institut des NanoSciences de Paris (INSP) CNRS and University Pierre et Marie Curie, 2011).
- 61 Parr, R. G. & Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. (Oxford University Press, 1989).
- 62 Chermette, H. *Coord. Chem. Rev.* **178-180**, 699-721 (1998).
- 63 Kato, T. *Commun. Pure Appl. Math.* **10**, 151 (1957).
- 64 Lai, S. K., Hsu, P. J., Wu, K. L., Liu, W. K. & Iwamatsu, M. *J. Chem. Phys.* **117**, 10715 (2002).
- 65 Harbola, M. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **89**, 1036-1039 (1992).
- 66 Higgins, J. *et al. Science* **273**, 629-631 (1996).
- 67 Muller, W., Flesch, J. & Meyer, W. *J. Chem. Phys.* **80**, 3297-3310 (1984).
- 68 Wadt, W. R. & Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **82**, 284-298 (1985).
- 69 Hay, P. J. & Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **82**, 299-310 (1985).
- 70 Verdicchio, M., Evangelisti, S., Leininger, T. & Monari, A. *J. Chem. Phys.* **136**, 094301 (2012).
- 71 Silva, M. X., Galvão, B. R. L. & Belchior, J. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 8895 (2014).
- 72 Ferrando, R., Jellinek, J. & Johnston, R. L. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **108**, 845 (2008).