

Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG

Instituto de Ciências Exatas – ICEx

Departamento de Química

Mateus Xavier Silva

**ESTUDO DA ESTABILIDADE E PROPRIEDADES DE
CLUSTERS ATÔMICOS POR MÉTODOS *AB INITIO*
DE ALTO NÍVEL**

Belo Horizonte

2019

UFMG/ICEx/DQ. 1306^a

T. 593^a

Mateus Xavier Silva

**ESTUDO DA ESTABILIDADE E PROPRIEDADES DE
CLUSTERS ATÔMICOS POR MÉTODOS *AB INITIO*
DE ALTO NÍVEL**

Tese apresentada ao
Departamento de Química
do Instituto de Ciências
Exatas da Universidade
Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para
obtenção do grau de
Doutor em Ciências –
Química.

Belo Horizonte

2019

Ficha Catalográfica

S586e Silva, Mateus Xavier
2019 Estudo da estabilidade e propriedades de clusters
T atômicos por métodos ab initio de alto nível
[manuscrito] / Mateus Xavier Silva. 2019.
[xv], 127 f. : il.

Orientador: Jadson Cláudio Belchior.

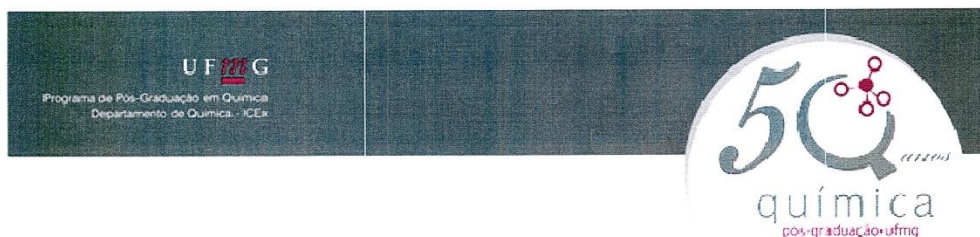
Coorientador: Breno Rodrigues Lamaghère Galvão.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Funcionais de
densidade - Teses 3. Mecanismos de reação (Química) -
Teses 4. Algoritmos genéticos - Teses 5. Estrutura
eletrônica - Teses 6. Nitrogênio - Teses 7.
Nanotecnologia - Teses I. Belchior, Jadson Cláudio,
Orientador II. Galvão, Breno Rodrigues Lamaghère,
Coorientador III. Título.

CDU 043



"Estudo da Estabilidade e Propriedades de Clusters Atômicos por Métodos *ab initio* de Alto Nível"


Mateus Xavier Silva

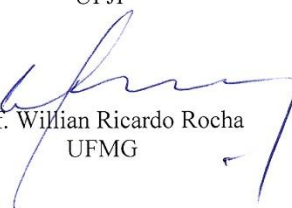
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Jadson Cláudio Belchior - Orientador
UFMG


Prof. Breno Rodrigues Lamaghère Galvão - Coorientador
CEFET-MG


Prof. Maicon Pierre Lourenço
UFES


Prof. Maikel Yusat Ballester Furones
UFJF


Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG


Prof. João Paulo Ataíde Martins
UFMG

Belo Horizonte, 26 de outubro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Heitor Avelino de Abreu, meu primeiro contato com a físico-química, pela primeira oportunidade em iniciação científica na área de química teórica e computacional, assim como por chamar minha atenção para a área na qual atualmente caminho para fundamentar minha vida profissional e acadêmica.

Ao Professor Dr. Jadson Cláudio Belchior, pela sua colaboração e orientação não só neste trabalho, mas em minha vida profissional e acadêmica, bem como nas perspectivas futuras dela. Às oportunidades que me proporcionou e aos caminhos que me auxiliou a enxergar, sempre de maneira cordial.

Ao Professor Dr. Breno Rodrigues Lamaghere Galvão por toda paciência, cooperação, orientação, embasamento teórico, experiência e discussões que me ampararam indispensavelmente no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas de trabalho Frederico, Maurício, Cayo e Gabriel pela boa companhia e pelas colaborações e enriquecimentos que conferiram, respectivamente, a este trabalho e à minha capacitação frente às ferramentas necessárias para desenvolvê-lo. Também por serem sempre prestativos.

Ao Professor Dr. João Pedro Braga pela colaboração principalmente através das intensas e produtivas discussões sobre os mais variados temas da ciência. Pela sua admirável relação com o conhecimento. A Ciência pela Ciência.

Ao aluno de iniciação científica e colega Mateus Macedo Quintano, graduando em química e a quem tive o prazer de auxiliar e orientar em sua romântica (e muitas vezes frustrante) caminhada introdutória à ciência no Brasil.

Aos Professores Doutores João Paulo Ataíde Martins, Willian Ricardo Rocha, Maicon Pierre Lourenço, Maikel Yusat Ballester Furones, Heitor Avelino de Abreu e Luis Argel Poveda Calvino pela participação na banca avaliadora deste trabalho.

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

Às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

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

RESUMO

Em escala nanométrica as propriedades de agregados atômicos e moleculares são altamente dependentes de seus tamanhos e se alteram de modo não uniforme com o crescimento do sistema. Dado que essas propriedades são distintas daquelas do sistema macroscópico, novos tipos de materiais com diferentes aplicações podem ser obtidos. Atenção específica é dada para clusters metálicos, frequentemente aplicados em catálise, e para clusters atômicos de nitrogênio, que têm chamado a atenção da comunidade científica por serem bons candidatos a materiais de alta densidade de energia. Existe um interesse crescente atualmente no emprego de materiais nanométricos como novos possíveis tipos de combustíveis. Para ser considerado eficiente, um material combustível deve ser suficientemente instável de modo a reagir com outro sistema e liberar quantidade significativa de energia. Por outro lado, deve ser estável o suficiente para ser sintetizado e estocado sem se decompor espontaneamente. Ademais, esses materiais devem gerar produtos consideravelmente menos tóxicos que aqueles já difundidos hoje em dia, além de apresentarem melhores performances e serem técnica e economicamente viáveis. Nesse contexto, sistemas de polinitrogênio têm sido estudados devido à sua dissociação em moléculas de N_2 inertes, processo que pode liberar enormes quantidades de energia. A abordagem comum no estudo de clusters envolve o uso inicial de potenciais analíticos empíricos como um modo rápido de se avaliar a energia do sistema, explorando-o através de métodos de otimização global como os algoritmos genéticos. Tais potenciais muitas vezes oferecem uma descrição pobre do sistema, especialmente no regime de poucos átomos, já que são incapazes de reproduzir efeitos quânticos. Portanto, um algoritmo genético acoplado a cálculos de estrutura eletrônica foi desenvolvido para, em um primeiro momento, buscar pelo mínimo global na superfície de energia potencial *ab initio* de nanoligas. Isso permite uma busca imparcial sobre novas estruturas que não poderiam ser reveladas por potenciais empíricos. O critério de convergência para o gradiente da energia nas otimizações locais é progressivamente reduzido ao longo das gerações, diminuindo o número de avaliações de energia necessárias. Um caso estudado foi a liga Na-K em nível MP2/ECP, onde a eficiência do algoritmo na obtenção do mínimo global foi demonstrada. Uma análise particular da transição 2D-3D-2D para o caso de 6 átomos foi apresentada em detalhes pela primeira vez. Estruturas completamente novas também foram obtidas para clusters maiores. Em sequência, esse algoritmo genético quântico foi aprimorado e aplicado na exploração de hipersuperfícies de energia potencial DFT de clusters atômicos de nitrogênio de camada fechada de até 10 átomos. Um parâmetro de corte para a distância interatômica, definido pelo usuário, e um “gerenciamento de operadores” foram adicionados ao procedimento evolucionário padrão. Os funcionais de troca e correlação B3LYP e PBE foram explorados com as funções de base 6-31G usando o algoritmo. Posterior reavaliação das estruturas geradas foi realizada pela reotimização e análise vibracional em níveis MP2 e CCSD(T) empregando funções de base maiores e consistentes com correlação. As energias de ligação de todas as estruturas estáveis de polinitrogênio encontradas foram calculadas e comparadas, assim como suas energias de dissociação em moléculas de N_2 , N_3^+ e N_3^- . Com a presente abordagem, estruturas de polinitrogênio previamente reportadas foram confirmadas, assim como a estabilidade de novas estruturas puderam ser previstas. Pode-se também concluir que o perfil da superfície de energia potencial depende claramente do método de cálculo empregado. Investigações teóricas das curvas de energia potencial eletrônica associadas à dissociação do N_4 (T_d) em $2N_2$ também foram realizadas para o estado fundamental e primeiros estados excitados utilizando CASSCF(12,12). Os gráficos contendo os caminhos de dissociação envolveram estados singleto e tripleto, onde foi possível observar interseções cônicas e cruzamentos intersistema. Possíveis canais de dissociação alternativos foram inferidos a partir desses cruzamentos e da fotoexcitação dessa espécie. Evidências foram obtidas para resolução de um possível mecanismo de reação envolvendo a abstração de um átomo de N de uma molécula de N_2 em um estado eletrônico excitado, por outra molécula de N_2 excitada, para produzir N_3 linear.

Palavras-Chave: Cluster, Nanoliga, Polinitrogênio, Algoritmo Genético, Estrutura Eletrônica.

ABSTRACT

STUDY OF PROPERTIES AND STABILITY OF ATOMIC CLUSTERS THROUGH HIGH LEVEL *AB INITIO* METHODS

At the nanoscale the properties of an atomic or molecular aggregate depend largely on its size, changing in a non-uniform pattern as the system increases. Given that these properties are distinct from the bulk matter, new types of materials with different applicability may be found. Specific focus is given to metallic clusters, often with potential application in catalysis, and to atomic nitrogen clusters, which have been lately calling the attention of the scientific community for being good candidates for high energy density materials. There is a rising interest nowadays in employing nanoscale materials as new possible types of fuels. To be considered an efficient fuel, the candidate material must be sufficiently unstable in order to react with another system and then release a considerable amount of energy. On the other hand, it must be stable enough to be synthesized and stored without spontaneously decomposing itself. To accomplish the goal of being considered “green” these materials must not only generate reasonably less toxic products than the current widely spread fuels do, but also demonstrate higher performances while being technically as well as economically attractive. In this context, polynitrogen systems have been studied due to their dissociation into inert N_2 molecules that may release huge amounts of energy. The normal approach taken in the study of clusters is to first use an empirical analytic potential, such as to have a fast way of evaluating the energy, and explore it using global optimization methods such as genetic algorithms. Such empirical potentials often turn out to be a poor representation of the system, especially in the few atoms regime, since they cannot reproduce quantum effects. Therefore, a genetic algorithm coupled to electronic structure calculations was developed for searching, in the first instance, the global minimum in the *ab initio* potential energy landscape of alloy clusters. This allows a non-biased search over new structures that could not be unraveled by empirical potentials. The convergence criterion for the energy gradient in local optimization is progressively reduced over the generations in order to require less energy evaluations. A case studied is the Na-K alloy with MP2/ECP energies, where it is demonstrated that the algorithm is efficient in obtaining global minima. Particular analysis of a 2D-3D-2D transition in the 6-atoms case is studied in detail for the first time. Completely new structures are unveiled for larger alloy clusters. Subsequently, this quantum genetic algorithm was upgraded and employed to survey the DFT potential energy hypersurfaces of closed-shell atomic nitrogen clusters up to ten atoms. An atom-atom distance threshold parameter, controlled by the user, and an “operator manager” were added to the standard evolutionary procedure. Both B3LYP and PBE exchange-correlation functionals with 6-31G basis set were explored using the algorithm. Further evaluation of the structures generated was performed through reoptimization and vibrational analysis within MP2 and CCSD(T) levels employing larger correlation consistent basis set. The binding energies of all stable polynitrogen structures found were calculated and compared, as well as their energies relative to the dissociation into N_2 , N_3^+ and N_3^- molecules. With the present approach we confirmed some previously reported polynitrogen structures and predicted the stability of new ones. We can also conclude that the energy surface profile clearly depends on the calculation method employed. Theoretical investigations of the electronic potential energy curves associated with the dissociation of the N_4 (T_d) into two N_2 molecules were also performed for the electronic ground state and the first excited states using CASSCF(12,12) level of theory. The graphs containing the dissociation paths studied involved singlet and triplet states, where it was possible to observe both conical intersections and intersystem crossings. Possible alternative dissociation channels for the N_4 (T_d) were then inferred from these crossings and photoexcitation of this species. Insights were also provided to unravel a possible reaction mechanism involving the abstraction of a nitrogen atom from a N_2 molecule in an excited electronic state, by another excited N_2 molecule, to produce linear N_3 .

Keywords: Cluster, Nanoalloy, Polynitrogen, Genetic Algorithm, Electronic Structure.

LISTA DE ABREVIATURAS

- 6-311+G* — Funções de Base de Valência Desdobrada de Pople e Colaboradores de Qualidade Triplo-Zeta com Função Difusa e Função de Polarização em Átomos Pesados
- 6-31G — Funções de Base de Valência Desdobrada de Pople e Colaboradores de Qualidade Duplo-Zeta
- 6-31G* — Funções de Base de Valência Desdobrada de Pople e Colaboradores de Qualidade Duplo-Zeta com Função de Polarização em Átomos Pesados
- AO — Operador Aniquilador
- aug-cc-pV(N)Z — Augmented-Correlation-Consistent Polarized Valence N-Zeta: Funções de base de Correlação-Consistente de Dunning e Colaboradores de Qualidade N-Zeta (podendo N ser duplo, triplo, quádruplo e assim por diante) com Polarização e Funções Difusas
- B3LYP — Funcional de Troca e Correlação Híbrido Becke, Three-Parameter, Lee-Yang-Parr
- BFGS — Método Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno de Minimização
- BH — Basin-Hopping
- CAPES — Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CASSCF — Complete Active Space Self-Consistent Field (Campo Autoconsistente de Espaço Ativo Completo)
- CC — Coupled Cluster
- CCD — Coupled Cluster with Double Substitutions (Coupled Cluster com Substituições Duplas)
- cc-pCV(N)Z — Correlation-Consistent Polarized Core-Valence N-Zeta: Funções de base de Correlação-Consistente de Dunning e Colaboradores de Qualidade N-Zeta (podendo N ser duplo, triplo, quádruplo e assim por diante) com Polarização e Correlação de Elétrons de Carço
- cc-pCV(N)Z-F12 — Correlation-Consistent Polarized Core-Valence N-Zeta: Funções de base de Correlação-Consistente de Dunning e Colaboradores de Qualidade N-Zeta (podendo N ser duplo, triplo, quádruplo e assim por diante) com Polarização e Correlação de Elétrons de Carço para Cálculos Explícitamente Correlacionados
- cc-pV(N)Z — Correlation-Consistent Polarized Valence N-Zeta: Funções de base de Correlação-Consistente de Dunning e Colaboradores de Qualidade N-Zeta (podendo N ser duplo, triplo, quádruplo e assim por diante) com Polarização
- CCSD — Coupled Cluster with Single and Double Substitutions (Coupled Cluster com Substituições Simples e Duplas)
- CCSD(T) — Coupled Cluster with Single and Double Substitutions and Perturbative Triples (Coupled Cluster com Substituições Simples e Duplas e Tratamento Perturbativo das Triplas)
- CCSD(T)-F12 — Explicitly Correlated Coupled Cluster with Single and Double Substitutions and Perturbative Triples (Coupled Cluster Explícitamente

Correlacionado com Substituições Simples e Duplas e Tratamento Perturbativo das Triplas)

- CCSDT — Coupled Cluster with Single, Double and Triple Substitutions (Coupled Cluster com Substituições Simples, Duplas e Triplas)
- CI — Configuration Interaction (Interação de Configuração)
- CNPq — Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- CSF — Configuration State Function (Função de Estado de Configuração)
- def2-TZVPP — 2nd Generation Default Basis Set with Triple Zeta-Valence plus Polarization: Funções de base de Ahlrichs e Colaboradores de Qualidade Triplo-Zeta com Polarização
- DFT — Density Functional Theory (Teoria do Funcional de Densidade)
- DNA — Ácido Desoxirribonucleico
- EAM — Embedded-Atom Method
- ECP — Effective Core Potential (Potencial Efetivo de Carço)
- FAPEMIG — Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
- GA — Genetic Algorithm (Algoritmo Genético)
- GA-1 — Algoritmo Genético Padrão Contendo os Operadores História e Aniquilador
- GA-1b — Algoritmo Genético Padrão Contendo o Operador Aniquilador
- GGA — Generalized Gradient Approximation (Aproximação do Gradiente Generalizado)
- H — Hamiltoniano
- $H^{(0)}$ — Hamiltoniano de Ordem Zero
- HEDM — High Energy Density Material (Material de Alta Densidade de Energia)
- HF — Hartree-Fock
- HO — Operador História
- HOMO — Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia)
- IHME — Instituto de Métricas e Avaliação da Saúde da Universidade de Washington
- ISC — Intersystem Crossing (Cruzamento Intersistema)
- KS — Kohn-Sham
- LANL2DZ — Los Alamos National Laboratory Double-Zeta: Combinação de Potencial Efetivo de Carço com Funções de Base de Valência de Qualidade Duplo-Zeta
- LCAO — Linear Combination of Atomic Orbitals (Combinação Linear de Orbitais Atômicos)
- LUMO — Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia)
- M05-2X — Funcional de Troca e Correlação Híbrido Minnesota 05
- M06 — Funcional de Troca e Correlação Híbrido Minnesota 06 (27 % da energia de troca proveniente da teoria de Hartree-Fock)
- M06-2X — Funcional de Troca e Correlação Híbrido Minnesota 06 (54 % da energia de troca proveniente da teoria de Hartree-Fock)

- M06-L — Funcional de Troca e Correlação Local Minnesota 06
- MBPT — Many-Body Perturbation Theory (Teoria de Perturbação de Muitos Corpos)
- MCSCF — Multiconfigurational Self-Consistent Field (Campo Autoconsistente Multiconfiguracional)
- MP — Møller-Plesset Perturbation Theory (Teoria de Perturbação Møller-Plesset)
- MP2 — Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory (Teoria de Perturbação Møller-Plesset de Segunda Ordem)
- MP2-F12 — Explicitly Correlated Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory (Teoria de Perturbação Møller-Plesset de Segunda Ordem Explicitamente Correlacionada)
- MP4SDTQ/DZP — Møller-Plesset Perturbation Theory to Fourth Order with Single, Double, Triple and Quadruple Excitations and Polarized Double-Zeta Basis Set (Teoria de Perturbação Møller-Plesset de Quarta Ordem com Excitações Simples, Duplas, Triplas e Quádruplas e Função de Base do Tipo Duplo-Zeta Polarizada)
- MRCI — Multireference Configuration Interaction (Interação de Configuração Multi Referência)
- NIST — National Institute of Standards and Technology
- OMS — Organização Mundial da Saúde
- PBE — Funcional de Troca e Correlação Perdew-Burke-Ernzerhof Pertencente à Classe Aproximação do Gradiente Generalizado
- PBE0 — Funcional de Troca e Correlação Híbrido Perdew-Burke-Ernzerhof
- PES — Potential Energy Surface (Superfície de Energia Potencial)
- PW91 — Funcional de Troca e Correlação Perdew-Wang Pertencente à Classe Aproximação do Gradiente Generalizado
- QCISD(T) — Quadratic Configuration Interaction with Single and Double Substitutions and Perturbative Triples (Interação de Configuração Quadrática com Substituições Simples e Duplas e Tratamento Perturbativo das Triplas)
- QGA — Quantum Genetic Algorithm (Algoritmo Genético Quântico)
- QGA-b — Algoritmo Genético Quântico Adaptado para Sistemas Dissociativos
- RHF — Restricted Hartree-Fock (função de onda Hartree-Fock Restrita)
- ROHF — Restricted Open-Shell Hartree-Fock (função de onda Hartree-Fock Restrita de Camada Aberta)
- SCF — Self-Consistent Field (Campo Autoconsistente)
- SI — Sistema Internacional de Unidades
- SVWN5 — Funcional de Troca e Correlação Slater-Vosko-Wilk-Nusair (versão 5) Pertencente à Aproximação da Densidade Local
- VSXC — Funcional de Troca e Correlação de van Voorhis e Scuseria

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Ação do operador cruzamento: par de clusters progenitores gerando quatro novos indivíduos. 37
- Figura 2**– Fluxograma mostrando o funcionamento de um algoritmo genético convencional. 39
- Figura 3**– Fluxograma mostrando o funcionamento do QGA. 66
- Figura 4** – Estruturas obtidas pelo QGA para clusters de 4 átomos contendo sódio (representado em roxo) e potássio (representado em verde). Os comprimentos de ligação são dados em Å, enquanto aqueles obtidos por cálculos CCSD(T) com todos os elétrons correlacionados são dados entre parênteses. 69
- Figura 5** – Estruturas obtidas pelo QGA para os clusters Na_3K_2 e Na_4K_1 empregando a primeira semente (a) e empregando as outras duas sementes (b), que forneceram os homotops corretos. Os átomos de sódio são representados em roxo e os de potássio em verde. 70
- Figura 6** – Estrutura mais estável para cada composição dos clusters de sódio e potássio de seis átomos com suas energias de ligação dadas em kcal mol^{-1} em nível MP2/ECP e considerando a energia de ponto zero. Todos os homotops possíveis foram examinados manualmente para verificação do resultado do QGA. Os átomos de sódio são representados em roxo e os de potássio em verde. 70
- Figura 7** – Energias de todos os isômeros do Na_2K_4 calculadas em vários níveis de teoria e relativas à forma mais estável. Os cálculos empregando ECP foram realizados utilizando o conjunto de funções de base LANL2DZ, enquanto os demais foram realizados utilizando o conjunto de funções de base def2-TZVPP. As linhas pontilhadas correspondem a um isômero em particular que tem sua geometria alterada de maneira mais significativa em função das diferentes abordagens utilizadas, de modo a facilitar a visualização. A barra azul indica a única estrutura que apresentou frequência vibracional imaginária. 71
- Figura 8** – Estrutura mais estável de cada composição para clusters de sete átomos obtidas pelo método QGA. As energias de ligação são dadas em kcal mol^{-1} em nível MP2/ECP e considerando a energia de ponto zero. Os átomos de sódio são representados em roxo e os de potássio em verde. ... 73
- Figura 9** – Estrutura mais estável de cada composição para clusters de oito átomos obtidos pelo método QGA. As energias de ligação são dadas em kcal mol^{-1} em nível MP2/ECP e considerando a energia de ponto zero. Os átomos de sódio são representados em roxo e os de potássio em verde. ... 73
- Figura 10** – Novo isômero obtido para o cluster Na_1K_7 , que é quase degenerado em relação à estrutura para a mesma composição apresentada na Figura 9. A imagem à esquerda mostra um eixo de simetria C_3 , enquanto na visão rotacionada à direita o mesmo eixo está perpendicular à página. 74

Figura 11 – O mínimo global putativo obtido para o cluster Na_1K_8 é mostrado à esquerda, juntamente com outros dois isômeros. Os números correspondem às suas energias relativas em kcal mol^{-1}	75
Figura 12 – Estruturas tetraédrica e retangular plana otimizadas para o N_4 utilizando o método CCSD(T)-F12 e o conjunto de funções de base de cc-pCVTZ-F12.....	76
Figura 13 – Mínimos de energia encontrados pelo QGA-b para o tetranitrogênio. Os isômeros (a) N_4 (D_{2h}) e (b) N_4 (T_d) foram reotimizados e confirmados como mínimos de energia para todos os métodos mostrados na figura.....	80
Figura 14 – Mínimos de energia encontrados para N_5^+ pelo QGA-b. As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados.	80
Figura 15 – Mínimos de energia encontrados para N_5^- pelo QGA-b. As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados. O asterisco (*) sobrescrito denota que aquela estrutura é um ponto estacionário com uma frequência imaginária naquele nível de teoria.....	81
Figura 16 – Mínimos de energia encontrados após reotimização das estruturas fornecidas pelo QGA-b para N_6 . As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados. O asterisco (*) sobrescrito denota que aquela estrutura é um ponto estacionário com uma frequência imaginária naquele nível de teoria.....	82
Figura 17 – Mínimos de energia encontrados após reotimização das estruturas fornecidas pelo QGA-b para N_7^+ . As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados. O asterisco (*) sobrescrito denota que aquela estrutura é um ponto estacionário com uma frequência imaginária naquele nível de teoria.	83
Figura 18 – Mínimos de energia encontrados após reotimização das estruturas fornecidas pelo QGA-b para N_7^- . As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados.....	84
Figura 19 – Mínimos de energia encontrados após reotimização das estruturas fornecidas pelo QGA-b para N_8 . As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados.....	85
Figura 20 – Mínimos de energia encontrados após reotimização das estruturas obtidas pelo QGA-b para N_9^+ . As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia de acordo com os métodos listados.....	86
Figura 21 – Mínimos de energia encontrados após reotimização das estruturas fornecidas pelo QGA-b para N_9^- . As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados.....	86
Figura 22 – Mínimos de energia encontrados após reotimização das estruturas fornecidas pelo QGA-b para N_{10} . As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro	

dos respectivos métodos listados. O asterisco (*) sobrescrito denota que aquela estrutura é um ponto estacionário com uma frequência imaginária naquele nível de teoria.....	87
Figura 23 – Energia de ligação por número de átomos do cluster em $kcal\ mol^{-1}$ de todos os isômeros estudados para cada nuclearidade de acordo com cada método empregado na reotimização.....	89
Figura 24 – Energia de dissociação em $kcal\ mol^{-1}$ de todos os isômeros estudados para cada nuclearidade de acordo com cada método empregado na reotimização. Os valores apresentados são relativos à energia liberada na dissociação dos clusters pares em moléculas de N_2 e dos clusters catiônicos e aniônicos ímpares em $N_2 + N_3^+$ e $N_2 + N_3^-$, respectivamente.	89
Figura 25 – Energia de ligação por número de átomos do cluster em $kcal\ mol^{-1}$ do isômero mais estável para cada nuclearidade e método empregado na reotimização.	90
Figura 26 – Energia de dissociação em $kcal\ mol^{-1}$ do isômero de mais alta energia para cada nuclearidade e método empregado na reotimização. Os valores apresentados são relativos à energia liberada na dissociação dos clusters pares em moléculas de N_2 e dos clusters catiônicos e aniônicos ímpares em $N_2 + N_3^+$ e $N_2 + N_3^-$, respectivamente.	91
Figura 27 – Energia, em $kcal\ mol^{-1}$, referente ao “gap” HOMO-LUMO de todos os isômeros obtidos dentro da abordagem DFT para cada nuclearidade.	92
Figura 28 – Superfícies de energia potencial para a dissociação do N_4 (T_d) em $2N_2$ pelo caminho de menor energia e maior simetria geradas por cálculos CASSCF(12,12)/cc-pVTZ. Os três estados eletrônicos singlete de mais baixa energia são mostrados.	95
Figura 29 – Superfícies de energia potencial para a dissociação do N_4 (T_d) em $2N_2$ pelo caminho de menor energia e maior simetria geradas por cálculos CASSCF(12,12)/cc-pVTZ. Os três estados eletrônicos tripleto de mais baixa energia são mostrados.	96
Figura 30 – Superfícies de energia potencial para a dissociação do N_4 (T_d) em $2N_2$ pelo caminho de menor energia e maior simetria geradas por cálculos CASSCF(12,12)/cc-pVTZ. Os seis estados eletrônicos de mais baixa energia são mostrados.....	97
Figura 31 – Superfícies de energia potencial para a dissociação do N_4 (T_d) em $2N_2$ pelo caminho de menor energia e maior simetria geradas por cálculos CASSCF(12,12)/cc-pVTZ. Os seis estados eletrônicos singlete de mais baixa energia são mostrados.	98
Figura 32 – Superfícies de energia potencial para a dissociação do N_4 (T_d) em $2N_2$ pelo caminho de simetria C_s geradas por cálculos CASSCF(12,12)/cc-pVTZ. Os seis estados eletrônicos de mais baixa energia são mostrados.....	99
Figura 33 – Curvas de energia potencial construídas em nível CASSCF(12,12)/cc-pVTZ associadas ao mecanismo de abstração proposto para a formação de $1-N_3$ a partir de $2N_2$. Somente o caso em que todos os átomos estão dispostos ao longo de uma linha foi considerado, e as coordenadas utilizadas são apresentadas. Os estados relativos às representações irredutíveis B_1 e B_2 , do grupo	

C_{2v} , são degenerados. A representação X para o estado eletrônico de uma espécie indica o estado fundamental..... 101

Figura 34 – Diagrama de níveis de energia gerado por cálculos em nível MRCI/cc-pVTZ para configurações representativas do mecanismo proposto para a formação de $1-N_3$ a partir de $2N_2$. Os níveis mostrados à esquerda, ao centro e à direita podem ser qualitativamente associados às respectivas regiões do gráfico apresentado na figura anterior..... 103

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Comparação do número necessário de avaliações de energia para uma execução de cada algoritmo testado. Todas as abordagens encontraram o mesmo suposto mínimo global..... 68
- Tabela 2.** Comprimentos de ligação em Å obtidos para o tetranitrogênio tetraédrico e retangular plano por cálculos CASSCF(12,12)/cc-pVTZ. São também apresentadas comparações com os resultados obtidos por cálculos CASSCF(20,16) e CCSD(T)-F12. 94
- Tabela 3.** Comprimentos de ligação obtidos para o N_4 (T_d) e N_4 (D_{2h}) e a diferença de energia entre eles por cálculos DFT/cc-pVTZ utilizando diversos funcionais de troca e correlação. Os desvios apresentados são em relação aos resultados obtidos por cálculos CCSD(T)-F12/cc-pCVTZ-F12.. 106

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	16
1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Relevância	17
1.2. Potenciais Empíricos	18
1.3. Clusters.....	21
1.4. Clusters Metálicos	24
1.5. Clusters de Nitrogênio.....	26
1.6. Tratamento do Sistema e Demanda Computacional	28
1.6.1. Algoritmo Genético (GA)	28
1.6.2. Teoria do Funcional de Densidade	29
1.6.3. Métodos de Estrutura Eletrônica de Alto Nível	30
CAPÍTULO 2	31
2. OBJETIVOS.....	32
CAPÍTULO 3	35
3. METODOLOGIA	36
CAPÍTULO 4	44
4. TEORIA E ABORDAGEM COMPUTACIONAL.....	45
4.1. A Química Quântica.....	45
4.2. A Teoria de Hartree-Fock.....	47
4.3. Os Métodos MP2, CI e Coupled Cluster	51
4.4. O Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF).....	56
4.5. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	59
CAPÍTULO 5	63
5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS	64
5.1. O Algoritmo Genético na Superfície de Energia Potencial MP2 (QGA).....	64
5.2. Avaliação da Eficiência do QGA	67
5.3. Exploração MP2 do Panorama Energético do Sistema Na-K pela Abordagem QGA	68

5.4. Investigação MP2 de Clusters Maiores pela Abordagem QGA	72
5.4.1. Clusters de 7 Átomos	72
5.4.2. Clusters de 8 Átomos	73
5.4.3. Clusters de 9 Átomos	74
5.5. Sistemas de Polinitrogênio	75
5.6. Adequação do QGA para Abordagem de Sistemas de Polinitrogênio (QGA-b).....	76
5.6.1 Investigação de Estruturas de Polinitrogênio pela Abordagem QGA-b.....	79
5.6.2 Tendência Energética e Estabilidade dos Polinitrogênios Abordados pelo QGA-b.....	88
5.7. Superfícies de Energia Potencial Associadas ao Sistema N ₄ (T _d)	93
5.8. A Formação do Radical I-N ₃ Através de um Complexo Ativado I-N ₄	100
5.9. O Sistema Tetranitrogênio Abordado por DFT	105
CAPÍTULO 6	108
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	109
CAPÍTULO 7	113
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
APÊNDICE A	119
A. QGA – EXEMPLO DE <i>INPUT</i>	120

CAPÍTULO 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1. Relevância

A nanociência compõe uma área de pesquisa atual, cujo objetivo principal é o estudo de fenômenos relativos a sistemas da ordem de grandeza de 10^{-9} m, e onde um intenso desenvolvimento foi observado na década de 80. Aglomerados de átomos ou moléculas, também denominados clusters, podem, portanto, ser considerados um tipo de material relativamente novo caracterizados como nano-partículas, possuindo de alguns poucos átomos ou moléculas até milhares deles. Quanto menor o número de átomos que compõem o cluster, maiores dificuldades são acrescentadas ao seu estudo experimental, sendo a abordagem teórica uma alternativa sólida e largamente utilizada para lidar com tais sistemas. Observam-se na literatura interesses tanto experimentais quanto teóricos com relação a esses materiais, onde existem trabalhos significantes a respeito da composição, dinâmica da superfície, interface de ligas metálicas e ainda um notável interesse no entendimento da dependência das propriedades físicas e químicas acerca do tamanho desses materiais.¹⁻¹²

Em escala nanométrica as propriedades de agregados atômicos ou moleculares dependem amplamente de seus tamanhos, alterando-se de modo não uniforme conforme o número de átomos ou moléculas do sistema aumenta. Uma vez que essas propriedades são distintas daquelas apresentadas pelo *bulk* (limite em que o material passa a se comportar como no regime macroscópico), novos tipos de materiais com diferentes aplicabilidades podem ser encontrados. A gama de propriedades associadas a esses materiais pode ser largamente ampliada se levarmos em consideração a possibilidade de misturas, sendo esperado que essas propriedades físicas e químicas possam ser ajustadas e refinadas através da mudança da composição de uma dada mistura.

Por outro lado, há atualmente um interesse considerável na possível utilização dessa classe de materiais como novos tipos de combustíveis que possam contribuir com a diminuição da taxa de emissão de poluentes no mundo. O Brasil já se demonstra preocupado e ciente dos graves danos causados pela poluição atmosférica oriunda principalmente da queima de combustíveis fósseis. Em audiência pública realizada em maio de 2018 em São Paulo, a Procuradoria Regional da República da 3ª região em conjunto com Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) propôs a revisão da resolução 03/90 – que define os padrões de qualidade do ar para o Brasil e suas consequências para o meio ambiente e a saúde. Essa revisão se fez necessária em virtude dos dados alarmantes divulgados por agências de saúde como a Organização Mundial da Saúde (OMS) e o Instituto de Métricas e Avaliação da Saúde da Universidade de Washington (IHME).

Segundo a OMS, a cada ano morrem cerca de 7 milhões de pessoas no mundo em decorrência da exposição à micropartículas poluentes em suspensão no ar. Já o IHME, coloca a poluição do ar como o quarto maior fator de risco de mortes prematuras em todo o mundo, acima de fatores ambientais como consumo de água insalubre e falta de saneamento básico. Considerando as perdas econômicas calculadas através desses dados, estima-se que apenas o Brasil gere perdas e despesas da ordem de 4,9 bilhões de dólares por ano com

poluição atmosférica. No relatório dessa audiência são propostas soluções para a gestão da qualidade do ar que envolvam inovações tecnológicas visando à limitação da emissão de CO₂ e à atualização de motores movidos à diesel.¹³

Dado o atual panorama mundial, é, portanto, de grande interesse que esses novos combustíveis desenvolvidos sejam limpos, ou seja, amigáveis ao meio ambiente. Além disso, para ser qualificado como combustível eficiente, um material deve ser suficientemente instável de modo a reagir com outra substância para liberar grande quantidade de energia. Ao mesmo tempo, deve ser suficientemente estável para que seja sintetizado e estocado sem que se decomponha espontaneamente.¹⁴ Para que esses materiais sejam considerados realmente “verdes”, não somente devem gerar produtos substancialmente menos tóxicos que os combustíveis atualmente difundidos, mas também apresentar desempenho mais alto que esses últimos, tornando-se realmente atrativos.¹⁵ Nesse sentido, sistemas de polinitrogênio têm sido estudados devido ao potencial uso como materiais de alta densidade de energia (HEDM – do inglês *high-energy density materials*), onde sua dissociação em moléculas de N₂ inertes pode liberar enormes quantidades de energia.^{14,16}

Outro conceito importante na teoria de clusters atômicos e moleculares se baseia no termo conhecido como números mágicos. Esses números podem estar associados a tamanhos específicos para os clusters capazes de conferir maior estabilidade ao sistema, analogamente ao que acontece com a estrutura nuclear e eletrônica dos átomos, gerando sua organização em camadas. No caso dos clusters, a ocorrência de números mágicos é algo que pode ser identificado por seus espectros de massa. No caso de misturas, números mágicos também podem estar associados a composições que melhor estabilizam o sistema.¹⁷

1.2. Potenciais Empíricos

Para prevermos as propriedades de tais sistemas, como polarizabilidade, energias de ionização, afinidades eletrônicas e assim por diante, é necessário determinar o arranjo espacial mais provável de se encontrar o cluster de interesse, ou seja, deve-se buscar, em princípio, pelo mínimo global da hipersuperfície de energia potencial. A procura por tais estruturas em função do mínimo de energia já é bastante complicada para sistemas homonucleares onde o número de coordenadas internas a serem exploradas é muito grande e cresce rapidamente com o número de átomos do sistema. O problema se torna ainda mais complexo quando lidamos com misturas, visto que para cada mínimo de energia em potencial com uma dada geometria, podem existir vários isômeros que surgem das permutações entre átomos de elementos distintos.

Assim, faz-se necessário definir as regras que governam as interações existentes entre os átomos do sistema. Uma expressão analítica que fosse capaz de descrever com precisão como a energia potencial de um sistema de N átomos depende de suas coordenadas nucleares ($\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$) seria altamente desejada, pois simplificaria drasticamente a abordagem do problema. No entanto, uma função energia potencial $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ exata não é conhecida para sistemas como esses, que só poderão ser rigorosamente descritos dentro dos domínios da mecânica quântica. A grande dificuldade está no fato de que abordar

quanticamente tais sistemas rapidamente se torna computacionalmente proibitivo com o aumento do número de átomos e/ou elétrons presentes. Uma alternativa é a proposição de uma expressão analítica parametrizada para compor a função energia potencial, que deverá ter seus parâmetros ajustados para que seja capaz de reproduzir, por exemplo, um conjunto de dados experimentais dos sistemas de interesse. Esses são os chamados potenciais empíricos, já bem conhecidos na literatura pela gama de aplicabilidades e ampla variedade de opções disponíveis, como por exemplo os potenciais de *Lennard-Jones*,¹⁸ *Morse*,¹⁹ *Sutton-Chen*,²⁰ *Gupta*,²¹ *Finnis-Sinclair*²² e *Stillinger-Weber*.²³

Em uma descrição da interação interatômica por potenciais empíricos, um sistema de N átomos pode ter a sua energia potencial total representada, de maneira geral, por uma expansão de muitos corpos do tipo $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \sum_i U_i(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} U_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i<j<k} U_{ijk}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots$.²⁴ Nessa expressão, U_i é o termo de um único corpo, que pode estar presente para descrever a interação de cada átomo com um campo externo ou, por exemplo, com as condições de fronteira do sistema. O termo de dois corpos, ou potencial de par, é representado por U_{ij} e descreve a interação entre quaisquer pares de átomos do sistema em função da separação entre eles, não sendo afetado pela presença dos demais átomos. Já as parcelas seguintes contêm os termos que envolvem mais corpos, como U_{ijk} , o termo de três corpos que descreve como a interação entre dois corpos é modificada pela presença de um terceiro. Baseado nessa expansão, pode-se categorizar os potenciais empíricos tipicamente em potenciais de par (quando somente U_{ij} está presente) ou potenciais de muitos corpos (quando U_{ijk} ou termos de ordem superior estão presentes).

Os potenciais de pares são geralmente utilizados para descrever gases inertes e interações intermoleculares do tipo *van der Waals*, assim como para investigação de efeitos ou propriedades gerais, que não sejam específicas de cada material. Dentre os potenciais de pares, os potenciais de *Morse* e de *Lennard-Jones* são provavelmente os mais conhecidos pela comunidade científica de modo geral, sendo este último um dos mais utilizados para abordar sistemas químicos.²⁴ É dado pela expressão $U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$, em que ε é a profundidade do mínimo de energia associado a um par de partículas, σ é a distância finita entre duas partículas na qual a energia potencial associada à interação entre elas é zero, e r_{ij} é a distância entre as partículas i e j . Os parâmetros ε e σ podem então ser ajustados para reproduzir cálculos de química quântica mais precisos ou dados experimentais. No exemplo do potencial de *Lennard-Jones*, o termo elevado à 12ª potência tem curto alcance e modela a repulsão existente entre átomos muito próximos. A sua origem física está no princípio da exclusão de *Pauli*, em que a energia do sistema aumenta bruscamente a partir de um limiar de sobreposição das densidades eletrônicas desses átomos. Já o termo elevado à 6ª potência é atrativo e de longo alcance, descrevendo a coesão do sistema e modelando a atração devido às forças de dispersão. No entanto, um comportamento exponencial seria fisicamente mais apropriado para a descrição da repulsão entre átomos, assim como a descrição da interação atrativa seria mais adequada se também fosse levada em consideração a formação de uma ligação química efetiva. O potencial de *Morse*, por exemplo, contempla essas considerações em sua expressão, dada por

$U_{Morse}(r_{ij}) = \varepsilon \left[e^{-2\alpha(r_{ij}-r_e)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_e)} \right]$, que possui três parâmetros: ε , α e r_e . Assim surgem diferentes expressões para potenciais empíricos voltados para diferentes propósitos e melhor adaptados e parametrizados para abordar diferentes classes de sistemas.

Interações descritas por potenciais de par, em geral, favorecem a formação de estruturas compactas de clusters, uma vez que otimizam o número de ligações entre os átomos.²⁴ Isso pois esses potenciais não levam em consideração o ambiente no qual os átomos estão inseridos, ou seja, a dependência da força das ligações individuais com os arredores ou com o número de átomos ligados entre si. Assim, um átomo no interior de um material acaba sendo tratado de maneira muito similar a um átomo que se encontra, por exemplo, na superfície desse material. Ademais, o caráter direcional das ligações químicas não é levado em consideração dentro dessa abordagem, e sistemas cujas ligações envolvidas têm natureza covalente pronunciada acabam sendo mal descritos. Portanto, levar em consideração termos de ordem superior para compor um potencial de muitos corpos se torna importante na descrição de sistemas que assumem configurações de estruturas abertas, em vez de um empacotamento compacto. Pequenos clusters de Au, por exemplo, têm estruturas planares energeticamente favorecidas em relação às tridimensionais mais compactas,²⁵ e sistemas como Na₃, Au₃ e Au₄ apresentam distorções de *Jahn-Teller*²⁶ e não formam triângulos regulares ou um tetraedro regular, como seria esperado de acordo com um típico potencial de par.²⁴ A descrição das interações químicas entre os átomos de Si é um exemplo em que o caráter direcional das ligações envolvidas é importante e deve ser levado em consideração. Isso foi possível através da introdução explícita de um termo de três corpos na expansão do potencial de *Stillinger-Weber*, apresentado em 1985.²³ Dessa maneira a rede do diamante, por exemplo, pode ser prevista pelo potencial como a configuração mais estável para esse sistema.

Uma alternativa aos potenciais de pares e aos de muitos corpos, seria a construção de um potencial efetivo de muitos corpos, ou seja, uma expressão onde os efeitos de muitos corpos fossem incluídos, mas com uma dependência apenas das distâncias interatômicas de pares.²⁴ Isso pode ser encontrado em potenciais como *Finnis-Sinclair*, *Sutton-Chen* e *Gupta*. Nessa abordagem a descrição das ligações químicas é baseada no conceito da densidade eletrônica local, onde a energia de um átomo é determinada a partir da densidade eletrônica no sítio em que este se encontra, que por sua vez possui contribuições de todos os demais átomos do sistema. Um método representativo dessa classe de potenciais é o chamado *Embedded-Atom Method* (EAM), bastante utilizado na descrição de ligações metálicas, e cuja principal propriedade física incorporada é a moderação da força de ligação pela presença de outras ligações. Ou seja, a força da ligação é dependente da coordenação do átomo, sendo que a sua elevação leva ao enfraquecimento das ligações individuais. As principais limitações do EAM são bem caracterizadas, sendo este mais adequado para sistemas puramente metálicos com ligações sem caráter direcional, e incapaz de tratar significativamente a covalência e transferência de carga.²⁷

Uma abordagem típica no estudo de clusters se dá primeiramente através do uso de um potencial analítico empírico como os descritos acima, de modo a tornar possível uma avaliação rápida da energia do sistema. A esta avaliação, associam-se métodos de

otimização global tais como algoritmos genéticos²⁸ (GA) ou *basin-hopping*²⁹ (BH) para se determinar, na função da energia potencial, a estrutura que corresponde ao mínimo do potencial.³⁰ No entanto, os potenciais empíricos frequentemente oferecem uma representação pobre do sistema, especialmente no regime de poucos átomos, uma vez que eles não são capazes de reproduzir efeitos quânticos.³¹ Mesmo com a utilização de expressões contendo termos de muitos corpos, muitas vezes esses potenciais não são capazes de produzir estruturas precisas de clusters.²⁴ Por isso, a teoria do funcional de densidade (DFT) tem sido empregada³² na confirmação das estruturas previamente obtidas. Ademais, devido à evolução dos recursos computacionais nos últimos anos, as otimizações via GA e BH começaram a ser empregadas diretamente na superfície de energia potencial (PES) DFT,^{6,33,34} permitindo uma busca imparcial por novas estruturas que não poderiam ser determinadas pelos potenciais empíricos, além de ser possível considerar a exploração de diferentes multiplicidades de *spin*.

A abordagem estática do panorama energético de sistemas de clusters pode ser complementada por uma dinâmica molecular, onde um dado mínimo de energia obtido previamente pelo processo de otimização global pode servir de ponto de partida para uma simulação.³⁰ Investigações teóricas acerca do comportamento de clusters e nanofios durante o processo de fusão, por exemplo, podem ser realizadas por simulações computacionais empregando *Monte Carlo* e dinâmica molecular,³⁵ visando compreender as propriedades mecânicas e evoluções estruturais durante o aquecimento,³⁶ bem como determinar a temperatura e estabilidade térmica do processo.^{37,38} O estudo de propriedades estruturais e termodinâmicas de clusters e nanofios de Pd foi realizado por *Miao* e colaboradores³⁵ através de simulações de dinâmica molecular empregando o potencial de *Sutton-Chen*. Já o *Embedded-Atom Method* foi utilizado por *Henriksson* e colaboradores³⁹ para modelar a interação entre átomos de W através do potencial de *Finnis* e *Sinclair*. Nesse estudo, potenciais de par baseados em DFT também foram utilizados para modelar a interação entre átomos de He e He-W para simular a formação de clusters de hélio em tungstênio utilizando dinâmica molecular. Até mesmo simulações de dinâmica molecular *ab initio* têm sido realizadas para investigar esse tipo de sistema, como na abordagem de *Raty* e colaboradores,⁴⁰ em que o crescimento de nanotubos de carbono em nanopartículas metálicas é investigado. Simulações de dinâmica de não equilíbrio também podem fornecer informações relevantes sobre conversões entre sistemas (como entre isômeros) pela avaliação da dificuldade de se superarem barreiras de energia potencial, bem como é possível estimar temperaturas de dissociação e inferir sobre a cinética e o mecanismo desse processo.³⁰

1.3. Clusters

Clusters são agregados de partículas, sejam átomos ou moléculas, cujas propriedades vão desde aquelas apresentadas por essas espécies individuais até as observadas no limite do *bulk* do material,⁴¹ ou seja, propriedades conhecidas do material em questão no limite em que o número de partículas formadoras do sistema 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*.³² A presença dos clusters em nosso cotidiano é bem anterior ao seu estudo formal pelo método científico. A fotografia, por exemplo, só foi originalmente possível pela utilização de sais de prata cujos cristais são fotossensíveis, gerando clusters desse metal sobre esses cristais e constituindo as imagens. Suspensões coloidais de cobre, prata e ouro, por sua vez, são responsáveis pelas cores de vitrais, muito utilizados como ornamentos de catedrais. O próprio fulereno, C₆₀, pode ser encontrado em fuligem resultante da queima de matéria a base de carbono ou mesmo no espaço.⁴²

Em geral, os clusters podem ser estudados em fase gasosa, em um feixe molecular, adsorvidos em uma superfície ou aprisionados em uma matriz inerte. A geração experimental de clusters consiste em um conjunto de processos que envolvem a vaporização dos átomos de interesse para a composição do sistema – em que os mesmos são produzidos na fase gasosa, a nucleação – onde ocorre a condensação dos átomos ou moléculas para formação de um núcleo – e o crescimento – onde mais átomos ou moléculas se adicionam ao núcleo formado. Pode também haver a etapa de coalescência, onde clusters menores se fundem para formar clusters maiores. Da mesma forma, esses aglomerados podem diminuir de tamanho, em vez de crescer, por exemplo através de evaporação ou fragmentação. Dependendo das condições da fonte geradora de clusters, uma distribuição diferente de tamanhos pode ser gerada, como através do controle de fatores como pressão e temperatura – com temperaturas baixas e pressões altas, por exemplo, clusters maiores são favorecidos.⁴²

Esses aglomerados podem ser subdivididos de acordo com os tipos de átomos que os compõem ou pela natureza das ligações químicas envolvidas. Metais do “bloco s” da tabela periódica, como os alcalinos e alcalinos terrosos por exemplo, apresentam ligação metálica, deslocalizada e não direcional, envolvendo os orbitais s de valência. O grau de covalência das ligações químicas envolvidas cresce quando orbitais do tipo p ou d começam a participar mais efetivamente nas interações entre os átomos do cluster. Quando metais de transição estão envolvidos, por exemplo, os orbitais de valência são do tipo d, e a ligação passa a ter um caráter muito mais direcional.⁴² A composição química constitui, portanto, um fator determinante capaz de modificar as propriedades físicas e químicas dos clusters.⁴³ Os aglomerados compostos pela mistura de diferentes átomos, cujas estruturas podem revelar formas totalmente distintas daquelas assumidas por suas contrapartes homonucleares, podem ser considerados como um tipo relativamente novo de material, e são temas frequentes em pesquisas científicas atuais tanto experimentais quanto teóricas.^{1-3,7} O motivo é a existência de um grande número de possibilidades de combinações entre tamanho e composição capazes de gerar resultados interessantes, como os casos em que elementos imiscíveis no limite do *bulk* se tornam miscíveis em nanoescala,³² ou pelo aprimoramento da atividade e durabilidade de catalisadores,⁴⁴ ou também por desvios na absorvância de materiais bimetálicos para o vermelho ou azul dependendo da ordem de deposição dos elementos,⁴⁵ e até mesmo a ocorrência de segregação núcleo-superfície entre os elementos compondo o sistema.⁴⁶

É natural que se busque, no estudo de clusters, uma conexão entre as propriedades observadas para seus constituintes fundamentais e aquelas da matéria condensada. Em geral

esses estudos estão associados ao crescimento desse tipo de sistema e à avaliação do comportamento de suas propriedades no curso desse processo. Busca-se encontrar a partir de que ponto as propriedades dos clusters passam a se assemelhar de fato àquelas da matéria condensada, como por exemplo a evolução da estrutura de bandas característica dos metais, assim como a própria condutividade desse tipo de material.⁴² Elementos que podem formar semicondutores no estado sólido, como carbono e silício, podem também formar clusters semicondutores, cujas ligações químicas serão covalentes, fortes e direcionais. Nos casos de clusters heteroatômicos essas ligações também poderão apresentar polaridade devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos. No caso limite em que essa diferença de eletronegatividade seja muito acentuada, essas ligações poderão ser melhor descritas eletrostaticamente, como ligações iônicas.⁴² Forças de dispersão também podem ser as responsáveis pela formação de clusters, principalmente no regime de baixas temperaturas, onde até mesmo átomos de gases nobres podem apresentar estados ligados devido às interações de *van der Waals*. Da mesma forma, clusters moleculares podem ser formados por interações entre dipolos, multipolos ou ligações de hidrogênio, por exemplo, pela expansão supersônica de vapor molecular. É interessante notar que fenômenos quânticos como superfluidez podem se manifestar nesse regime.⁴²

Por se tratarem de sistemas finitos e possuírem uma alta razão superfície/volume, efeitos devido à energia de superfície se tornam importantes e podem levar à formação de estruturas não cristalinas, gerando a possibilidade de construção de novos materiais que não seriam estáveis fora desta escala.^{32,41,47} Estima-se que até mesmo para clusters de tamanho considerado médio (cerca de 10 mil átomos) aproximadamente 20 % do total de átomos se encontre na superfície. Essa fração só cai abaixo de 1 % para um número total de átomos maior que cerca de 6×10^7 átomos.⁴² A físico-química desses sistemas é, portanto, muitas vezes associada àquela de superfícies de sólidos, podendo os clusters servirem como modelo para o estudo de catálises heterogêneas. Devido ao menor número de coordenação dos átomos na superfície em relação ao interior do material, rearranjos na superfície ou coordenação com ligantes são esperados na tentativa de elevar esse número de coordenação e diminuir a energia do sistema. No caso de clusters, isso pode gerar uma gama grande de isômeros próximos em energia, assim como tornar possível a confecção de catalisadores utilizando nanopartículas metálicas depositadas em um substrato inerte.⁴²

A química teórica desempenha um papel importante no estudo de clusters uma vez que muitas de suas propriedades são difíceis de serem obtidas ou medidas experimentalmente. Assim, modelos teóricos e computacionais podem ajudar na interpretação de dados espectroscópicos e espectrométricos. Do mesmo modo, o estudo desses sistemas pode servir como um teste para os modelos desenvolvidos para descrevê-los a partir de princípios da física atômica e do estado sólido. Já no âmbito experimental, os ensaios envolvendo clusters podem, de modo geral, ser divididos em três etapas principais: a geração dessas espécies, a investigação – através de técnicas espectroscópicas, por exemplo – e a detecção, que geralmente envolve espectrometria de massas. O desenvolvimento atual das técnicas experimentais permite um grande avanço no estudo desse tipo de sistema, em particular devido ao desenvolvimento de técnicas envolvendo feixes moleculares, que permitem o estudo de clusters em um ambiente relativamente livre de interações entre

partículas. No entanto, alguns desafios ainda permanecem, como a geração de feixes de clusters de tamanhos específicos e selecionados, bem como a determinação específica da estrutura desses aglomerados, uma vez que geralmente muitos isômeros de energias próximas entre si estão disponíveis. É também usual estudar clusters após a deposição desses sobre uma superfície como grafeno, silício ou óxidos inorgânicos utilizando técnicas de microscopia. No entanto, nem sempre é possível inferir sobre as propriedades do cluster livre a partir daquelas obtidas para ele depositado em um substrato.⁴²

1.4. Clusters Metálicos

Os clusters metálicos têm atraído a atenção do meio científico como objetos peculiares, apoiados por experimentos bem sucedidos tais como a observação de ressonâncias plasmônicas,⁴⁸⁻⁵⁰ bem como devido à ponte que a investigação das propriedades desses sistemas pode gerar entre o estudo de átomos individuais e o estado sólido.⁵¹ Nos anos 80, estudos de clusters de metais alcalinos realizados por *Knight* e colaboradores revelaram um padrão periódico de picos intensos em seus espectros de massa correspondente a clusters de sódio com 8, 20, 40, 58 e 92 átomos produzidos em uma expansão supersônica com gás carreador argônio.⁵² Esses números foram associados a uma estabilidade elevada dessas nuclearidades em relação às vizinhas e foram denominados números mágicos. Segundo os autores, tal fenômeno pode ser entendido em termos de um modelo de camadas eletrônicas no qual elétrons independentes e deslocalizados de caráter atômico do tipo 3s estão ligados a um poço de potencial esféricamente simétrico.⁵² Trata-se de um modelo mecânico quântico denominado *jellium model*, que também se mostrou capaz de descrever o comportamento dos potenciais de ionização e afinidades eletrônicas de pequenos clusters de metais alcalinos.⁴² É interessante notar que o *jellium model* foi originalmente desenvolvido para descrever as estruturas e estabilidades de núcleos atômicos. No entanto, também foi utilizado para descrever a estrutura eletrônica do átomo, e, como descrito acima, pode ser extrapolado para uma escala ainda maior para abordar clusters contendo até milhares de átomos, evidenciando o apelo teórico no estudo desse tipo de sistema.⁴²

Apesar da estrutura em camadas ter sido originalmente associada a clusters de sódio, também se observa esse comportamento em clusters de outros metais alcalinos e nobres, assim como em clusters de metais bivalentes e trivalentes.⁵³ Além das características típicas de abundâncias notáveis de certas nuclearidades nos espectros de massa desses aglomerados, potenciais de ionização e polarizabilidades experimentais corroboram previsões de preenchimentos de níveis eletrônicos desses sistemas modelados como poços de potencial esféricos.⁵³ Medidas precisas de potenciais de ionização^{54,55} para clusters de potássio, por exemplo, evidenciam descontinuidades na tendência dessa propriedade com o crescimento desses aglomerados. Esse comportamento é previsto teoricamente pelo *jellium model* conforme esses sistemas têm suas camadas totalmente preenchidas, assim como é também observado pelas abundâncias dessas nuclearidades em espectros de massa.⁵⁴ Essas abundâncias, por sua vez, também podem ser comparadas com o cálculo das segundas diferenças de energia eletrônica, como definida no trabalho de *Aguado e López*,³² para

clusters de nuclearidades vizinhas para evidenciar a concordância entre maiores abundância e estabilidade para tamanhos específicos de clusters.⁵³ Experimentos envolvendo íons de cobre, prata e ouro também apresentam resultados que vão de encontro àqueles obtidos para metais alcalinos.^{54,56} A forte atração científica pelos clusters metálicos também se dá pelo seu potencial em aplicações tecnológicas em escala nanométrica.⁵⁷ 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.

Tanto efeitos de confinamento quântico como a alta razão superfície por volume conferem aos nanomateriais características inovadoras tais como propriedades estruturais,¹ catalíticas,⁵⁸⁻⁶² ópticas,^{17,63-65} magnéticas⁵ ou até de superátomos.^{66,67} Neste âmbito, em particular, nanopartículas bimetalicas constituem um ensaio promissor dada a dependência de suas propriedades físicas e químicas no tamanho do cluster e em suas composições e ordenamento químico específicos. Todos esses graus de liberdade resultam em uma rica diversidade estrutural e de comportamento eletrônico, que podem ser usados no ajuste e otimização de propriedades como a seletividade catalítica para uma reação química em particular.¹ Os dois metais nobres Ag e Au, por exemplo, são conhecidos e empregados por apresentarem ressonâncias plasmônicas, apesar de serem opticamente bastante diferentes.² Tal fenômeno persiste em partículas de prata de tamanho muito reduzido, enquanto para o ouro as ressonâncias plasmônicas são fortemente atenuadas para partículas de tamanho abaixo de 2 nm ,² o que torna o estudo do sistema composto pela mistura dessas duas espécies altamente atrativo. Enquanto nanoclusters de ouro puro possuem características desejáveis em numerosas aplicações como optoeletrônica, bioreconhecimento e catálise,³ nanopartículas de prata podem amplificar a seção de choque do espalhamento Raman de moléculas adsorvidas em sua superfície por um fator de $10^{14} - 10^{15}$, o que pode tornar possível a detecção de uma única molécula através dessa técnica, sendo que estudos recentes mostraram uma amplificação comparável da seção de choque Raman quando pequenos clusters de prata são encapsulados em estruturas de dendrímeros e peptídeos.^{7,68} Metais nobres também têm sido amplamente investigados para utilização como catalisadores, a exemplo de pequenos clusters de irídio com aplicabilidades promissoras em processos como atividade catalítica na abertura do anel de cicloalcanos.⁶⁹ Clusters de paládio-irídio, por sua vez, apresentam atividade catalítica na hidroconversão da tetralina, hidrogenação da benzonitrila e na oxidação preferencial do CO para eliminação de impurezas na produção de H_2 .⁴

Esses aglomerados envolvendo a combinação de diferentes elementos metálicos, também chamados nanoligas, podem apresentar diferentes estruturas e graus de associação ou segregação entre seus componentes dependendo do método ou das condições de geração desses clusters, como temperatura e pressão.¹⁷ As nanoligas podem ser produzidas em diferentes meios, como feixes de clusters, suspensões coloidais, suportadas em superfícies ou no interior de poros, e, de modo geral, podem ser classificadas de acordo com seus padrões de associação, ou ordenamento químico, e suas estruturas geométricas.^{17,42} Pelo menos quatro padrões principais de combinação entre dois componentes de um cluster podem ser discriminados: segregação núcleo-superfície, segregação em sub-clusters, formação de mistura e formação de multicamadas.¹⁷ No primeiro caso, há formação de um

núcleo composto de átomos de um dos elementos que compõem o cluster cercado por uma camada composta de átomos do outro elemento constituindo a superfície do aglomerado. No segundo caso são formadas sub-unidades, cada uma composta de apenas um dos elementos que compõem o cluster, que compartilham uma interface onde há mistura dos elementos. No terceiro caso, há combinação entre os elementos formadores do cluster por toda sua extensão, podendo ocorrer de maneira ordenada ou aleatória. Por fim, as nanoligas também podem apresentar camadas intercaladas de tipos de átomos diferentes, por exemplo, em uma estrutura como a de uma cebola.¹⁷ Do ponto de vista estrutural, esses sistemas podem ser cristalinos ou não, sendo as estruturas não cristalinas as que levam a geometrias mais compactas de modo geral. Isso se deve a um empacotamento mais eficiente dos átomos que, no entanto, é obtido às custas de maiores tensões internas ou distâncias interatômicas desfavoráveis, cuja energia adicional é proporcional ao volume do cluster.^{17,42} Conseqüentemente, estruturas cristalinas devem ser favorecidas conforme o tamanho do sistema aumenta.

De um modo geral, fica também evidente o quão distinto os clusters podem ser de seus análogos de tamanho estendido, uma vez que propriedades como miscibilidade, absorvância ou magnetismo podem se intensificar, modificar ou até ocorrerem somente no regime de partículas subnanométricas, que passam então a ter maior aplicabilidade que suas contrapartes macroscópicas. Na catálise heterogênea, por exemplo, esses sistemas subnanométricos têm chamado atenção não somente pelas frequências de *turnover* (número de revoluções do ciclo catalítico por unidade de tempo) que apresentam, mas também pela estabilidade a repetidos ciclos e seletividade de reações catalisadas por clusters de metais como ouro, prata, paládio e platina.⁵ Esses clusters realizam suas funções catalíticas através da ligação de pequenos adsorbatos moleculares, onde o sítio preferencial de ligação dessas moléculas é controlado pela geometria do cluster e sua estrutura eletrônica.⁵

Obter informação estrutural dessas partículas é essencial, porém complicado do ponto de vista experimental, o que justifica a necessidade da abordagem teórica e de simulações computacionais como uma ferramenta para previsão e suporte das observações experimentais e suas análises. Com esse conhecimento, o ajuste de parâmetros do cluster pode gerar alternativas a métodos convencionais, como, por exemplo, na otimização de propriedades ópticas de materiais, onde a utilização de dopantes nas estruturas do *bulk* pode ser substituída pela variação do tamanho dessas nanopartículas.⁶

1.5. Clusters de Nitrogênio

Clusters de nitrogênio também têm recebido atenção considerável por serem bons candidatos a materiais de alta densidade de energia, ou HEDM,¹⁰ sendo que somente algumas das espécies N_n ($n \geq 3$) foram sintetizadas até então,⁷⁰⁻⁷⁷ apesar de várias estruturas estáveis já terem sido previstas teoricamente.¹⁶ O nitrogênio é o elemento químico mais abundante na atmosfera terrestre, e a fotodissociação da molécula de N_2 retém grande interesse devido à sua importância na química da atmosfera da Terra e de vários outros ambientes astronômicos.¹² A fotoquímica do nitrogênio gasoso tem sido estudada intensamente,^{78,79} e, com o suporte de cálculos de química quântica, a formação de N_3 linear

a partir da reação $N_2 + N_2$ é esperada possivelmente sobre fotoexcitação através de um complexo ativado de N_4 linear. A extensão desses estudos para a fase sólida pode ser capaz de explorar se efeitos de matriz são capazes de gerar caminhos de reação alternativos para formação de espécies de polinitrogênio.¹²

O primeiro membro da família dos compostos de polinitrogênio (N_n), a molécula de N_2 , é uma espécie extremamente estável. Em seu estado eletrônico fundamental, $^1\Sigma_g^+$, apresenta energia de ligação de $226 \text{ kcal mol}^{-1}$,⁸⁰ o que justifica a inexistência natural em nosso planeta de sistemas com $n > 2$, visto que a tripla ligação existente na molécula de nitrogênio gasoso é muito mais forte do que a soma de três ligações simples ($3 \times 38,2 = 114,6 \text{ kcal mol}^{-1}$) ou 3/2 vezes uma ligação dupla ($1,5 \times 99,9 = 149,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) envolvendo átomos de N. Conseqüentemente, clusters de polinitrogênio têm a tendência de se decomporem em moléculas de N_2 , liberando enormes quantidades de energia por unidade de massa sem a geração de restos ou subprodutos ambientalmente danosos.¹⁶

A síntese de clusters de nitrogênio, no entanto, não se trata de algo trivial por vias bem conhecidas,^{12,16} mas sim de um desafio para a comunidade científica, fato evidenciado pela pequena quantidade de alótropos do nitrogênio experimentalmente observados em mais de 200 anos de pesquisa. O íon azida, N_3^- , foi sintetizado pela primeira vez em 1890,⁷⁰ e somente em 1999 a preparação do cátion de pentanitrogênio, N_5^+ , foi publicada.⁷¹ Algumas outras espécies como N_3 , N_3^+ e N_4^+ foram observadas somente como gases isolados, radicais ou íons livres de matriz.⁷³⁻⁷⁷ Apenas recentemente pesquisas acerca desses sistemas preveem a existência e a estabilidade inclusive de sólidos cujos cristais são formados por moléculas de polinitrogênios com padrões de repetição espacial bem definidos. Até mesmo sugestões de possíveis estratégias de preparação são fornecidas e indicam a possibilidade de obtenção de tais sistemas à pressões e temperaturas ambientes.^{9,81,82} A síntese efetiva de sais de polinitrogênio em altas pressões, por sua vez, já é uma realidade e pode ser encontrada na literatura.⁸³

Nesse contexto, previsões teóricas constituem uma alternativa próspera para o descobrimento e exploração de novos alótropos de nitrogênio,^{9,10} onde uma gama de metodologias como simulações por cálculos *ab initio*,⁸⁴ estudos por teoria do funcional de densidade,⁸⁵ técnicas evolucionárias de primeiros princípios⁸⁶ e algoritmos genéticos⁸⁷ podem ser empregadas.

Apesar dos cálculos envolvendo os diversos possíveis isômeros de polinitrogênio indicarem altas energias potenciais em relação ao nitrogênio molecular, somente alguns deles exibem uma característica essencial que os tornam bons candidatos a HEDM: significativa barreira energética de dissociação. Isso permite que a espécie em questão tenha um tempo de vida suficientemente longo para detecção experimental e possível uso.¹⁶ Acompanhando as previsões teóricas da existência e da estabilidade de clusters de polinitrogênio como N_8 , N_6 e N_4 , surge também o desafio de detectar tais espécies, o que leva a uma formidável cooperatividade entre experimento e teoria no estudo desses sistemas, a exemplo da detecção do N_4 por espectrometria de massas por neutralização-reionização.¹¹

1.6. Tratamento do Sistema e Demanda Computacional

Um tratamento mecânico-quântico completo para sistemas do tipo discutido até aqui é desejável visando uma avaliação precisa de suas propriedades, no entanto, tal abordagem necessita de computação de alto desempenho, e, portanto, a demanda computacional é elevada. Contudo, pode ser considerado um procedimento 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 *ab initio* para varrer todas essas possibilidades pode ser muito longo. Por isso, um pré-estudo qualitativo pode ser uma alternativa como condição inicial para um posterior tratamento mais rigoroso.

Como mencionado anteriormente, 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 (como algoritmos genéticos, por exemplo). Em seguida, a validade dessa metodologia pode ser verificada pela utilização do melhor método de estrutura eletrônica acessível. No entanto, o tratamento de sistemas com dimensões típicas de clusters foge, na maioria das vezes, do domínio da mecânica clássica, e uma abordagem quântica se faz necessária. Dentro dessas condições, uma abordagem através da metodologia DFT pode contribuir na análise quantitativa de sistemas de clusters. A sigla é proveniente do inglês para *Density Functional Theory*, uma metodologia que ainda não encontrou consenso na comunidade científica em ser considerada *ab initio*.^{88,89} 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.

1.6.1. Algoritmo Genético (GA)

Devido à existência de um grande número de mínimos locais, que mascaram a presença do mínimo global na superfície de energia potencial associada aos clusters, a dificuldade em encontrar o mínimo global para esse tipo de sistema é notável. Por causa disso, muitos métodos sistemáticos de otimização frequentemente falham, como o do máximo declive, o do gradiente conjugado, ou quase-Newton.⁴¹ Uma opção interessante 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. 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.⁹⁰

Como mencionado, os algoritmos genéticos são inspirados na teoria da evolução de Darwin e fazem parte da computação evolucionária, um ramo da inteligência artificial. Nesta técnica, o problema é resolvido por um processo evolutivo e a solução obtida (o indivíduo sobrevivente) é, portanto, a mais bem adaptada, ou seja, é desenvolvida. Pode-se

fazer uma analogia biológica: nas células de um organismo vivo, há um mesmo conjunto de cromossomos, constituídos de genes (blocos de DNA) que ocupam posições específicas, que por sua vez codificam proteínas determinadas. Podemos dizer que cada gene, ou conjunto de genes, codifica uma determinada característica do ser vivo, como por exemplo, a cor dos olhos. Durante a reprodução, ocorre o processo de cruzamento dos genes, onde há combinação dos genes dos pais para formação de novos cromossomos. Existe, nesse processo, a probabilidade de que essa descendência sofra mutações, processo onde o DNA é ligeiramente modificado em relação ao que deveria ser originalmente devido a, por exemplo, erros na cópia dos genes dos pais. O resultado dessas mutações pode ser vantajoso, desfavorável ou indiferente para o indivíduo. A descendência, agora biologicamente “pronta”, enfrenta o meio ao qual está submetida, adaptando-se ou não. O seu sucesso em sobreviver serve como uma medida da sua adaptação.⁹¹

Na resolução de um problema através de um GA, procura-se por uma solução que seja melhor que todas as demais, e que se encontra em meio a elas no espaço de todas as soluções possíveis para o problema em questão. Encontrar soluções ótimas, dentro desta abordagem, significa promover uma competição entre indivíduos-teste que irão, progressivamente, lutar por seus direitos de se reproduzirem.⁹⁰ Esse direito 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). Na utilização de métodos padrão desses algoritmos, faz-se em geral, uso de operadores genéticos evolucionários (como os de cruzamento, mutação e seleção natural) que são aplicados à população de teste, visando à otimização do sistema. Para determinar os indivíduos mais bem adaptados, a “qualidade” (adequação) de cada um é avaliada de acordo com o parâmetro pré-estabelecido citado, que pode estar contido em uma função chamada *fitness function*.

A alternativa atraente de utilização de GAs como método de minimização 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 a demanda computacional.^{92,93} 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. No entanto, essa associação pode introduzir uma parcialidade prejudicial ao estudo de clusters. Por isso, o acoplamento de um GA eficiente a métodos *ab initio* de estrutura eletrônica para avaliações de energias e minimizações locais pode produzir uma nova ferramenta que complementa as atuais abordagens de GA's em superfícies de energia potencial DFT,⁹⁴ como por exemplo, através de métodos *ab initio* como MP2.³¹

1.6.2. Teoria do Funcional de Densidade

Sendo a função de onda que carrega informações importantes acerca do sistema objeto de estudo algo puramente matemático, há uma motivação por uma busca de algum observável físico com o qual se possa trabalhar na determinação da energia ou de outras propriedades de um sistema. Baseado na dependência do Hamiltoniano no número total de

elétrons do sistema, um observável físico plausível seria a densidade eletrônica, já que integrada em todo o espaço fornece o número de elétrons, e, além disso, é uma função apenas das três coordenadas espaciais, independentemente do tamanho do sistema. Em uma abordagem simplificada isso propicia que, conhecida uma densidade eletrônica, pode-se construir um potencial efetivo que modele o sistema multieletrônico de interesse através de um sistema virtual em que os elétrons não interagem entre si, e onde tal potencial deve compensar a contribuição elétron-elétron existente fisicamente. Por fim, de acordo com a hipótese de *Kohn-Sham*, resolvem-se N equações de *Schrödinger* para orbitais de um elétron, utilizando o potencial efetivo citado, para que as autofunções e seus respectivos autovalores sejam determinados iterativamente.

No método DFT, as propriedades dos tipos de sistemas discutidos até aqui podem ser determinadas através do uso de funcionais (uma função cujo argumento é também uma função), que por sua vez são dependentes da densidade de elétrons. Trata-se de um método com boa relação custo-benefício para alcançar um dado nível de precisão, algumas vezes com alta tolerância, sendo, portanto, muito utilizado em física e química computacional.

1.6.3. Métodos de Estrutura Eletrônica de Alto Nível

De posse de resultados totalmente otimizados pelas metodologias computacionalmente amenas supracitadas, uma reavaliação por níveis de teoria mais altos pode ser realizada de modo mais eficiente, por exemplo, empregando métodos *post-Hartree-Fock* como teoria de perturbação de ordem n (MP n), interação de configuração (CI) e *coupled cluster* (CC), onde a correlação eletrônica é levada em consideração através de um formalismo mais robusto^{95,96} e elegante que na DFT. Se o estudo da fotoquímica do sistema for de interesse, métodos multiconfiguracionais como CASSCF (sigla para método do campo autoconsistente de espaço ativo completo, ou, do inglês, *complete active space self-consistent field*) podem ser empregados. As funções de onda obtidas por métodos multiconfiguracionais de campo autoconsistente, por sua vez, podem então ser usadas como estados de referência para métodos de multi referência, como MRCI (interação de configuração multi referência). Este último pode ser empregado para cálculos de energia de estados estacionários previamente obtidos por métodos de menor demanda computacional, caso valores mais confiáveis de diferenças de energias entre esses estados sejam desejados.

Um balanço entre a utilização de cada um desses métodos deve ser realizado com cuidado em função do objetivo de cada estudo em particular. O uso dessas teorias em conjunto fornece uma poderosa ferramenta para o estudo da química, sendo esses métodos complementares na sustentação das previsões dos comportamentos de sistemas que poderemos, então, buscar obter na prática.

CAPÍTULO 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

- *Desenvolvimento e teste de um algoritmo genético acoplado a métodos de estrutura eletrônica empregados na avaliação das energias e otimizações locais das geometrias de clusters atômicos.*

Em estudos anteriores previsões teóricas acerca de pequenos clusters de sódio-potássio foram realizadas^{31,97} e pudemos concluir que o potencial analítico empírico *Gupta*^{21,98} falha na previsão das configurações espaciais corretas nos casos dos menores aglomerados estudados. À época, a abordagem utilizada foi baseada na suposição de que as estruturas das misturas dos elementos em questão seguiriam a mesma tendência daquelas já conhecidas para os clusters puros. Isso introduziu uma parcialidade indesejada na análise fazendo com que novos mínimos gerados pela presença de diferentes átomos não pudessem ser descobertos por esse método.

Consequentemente, o algoritmo desenvolvido deve ser eficiente em requerer poucos cálculos da energia, uma vez que esta será a parte do cálculo a demandar mais tempo. Assim, a abordagem proposta é baseada, em um primeiro momento, no acoplamento de um GA com cálculos rápidos envolvendo teoria de perturbação de segunda ordem e potencial efetivo de caroço (MP2/ECP), constituindo a primeira exploração direta de uma superfície de energia potencial MP2 associada a clusters.⁹⁹

- *Adequação e aplicação do algoritmo genético desenvolvido e acoplado a cálculos de química quântica para exploração das superfícies de energia potencial DFT associadas a clusters atômicos de nitrogênio.*

Ainda dentro do contexto de clusters atômicos, os sistemas de polinitrogênio chamam atenção pela possibilidade de constituírem um novo tipo de material capaz de armazenar grandes quantidades de energia, como apresentado no item 1.5 da Introdução. Estados ligados de polinitrogênios correspondem a mínimos locais na superfície de energia potencial que tendem a se dissociar em moléculas de N₂. Isto significa que tais sistemas podem ser utilizados para estocar energia se existir uma barreira razoável capaz de prevenir que estes se dissociem. Ainda além, não havendo a necessidade de um agente oxidante, nenhum subproduto prejudicial é gerado e um combustível ambientalmente amigável pode ser projetado.

A adaptação do algoritmo visa torná-lo apropriado para abordar sistemas dissociativos como os de polinitrogênio, restringindo-o à exploração principalmente das regiões da superfície de energia potencial onde estruturas individuais possam ser formadas envolvendo todos os átomos de nitrogênio. A investigação mais aprofundada das estruturas fornecidas pelo algoritmo genético, empregando níveis de teoria mais altos, também é pretendida. Com esta etapa do trabalho, portanto, pretende-se obter possíveis candidatos a materiais de alta densidade de energia e avaliar suas viabilidades para tal.

- *Investigação teórica de superfícies de energia potencial associadas ao sistema N_4 (T_d) em seu estado eletrônico fundamental e nos estados eletrônicos excitados de mais baixa energia por métodos de estrutura eletrônica multiconfiguracionais.*

Dado o particular interesse científico atual em isômeros do N_4 devido ao seu potencial uso como HEDM¹⁰, este sistema é também objeto de estudo desse trabalho. A preparação e detecção experimentais de uma estrutura em cadeia aberta para o N_4 foi publicada no ano de 2002,¹¹ sendo seu tempo de meia vida muito curto (da ordem de microssegundo) para que maiores interesses voltados para seu uso como HEDM fossem esperados. Em particular, maior atenção tem sido dada para o isômero tetraédrico, N_4 (T_d), cuja energia relativa a duas moléculas de N_2 foi estimada em $186 \text{ kcal mol}^{-1}$ por cálculos de *coupled cluster* (CCSD(T))¹⁰⁰. Portanto, dada esta grande diferença de energia, sintetizar N_4 (T_d) a partir de moléculas de N_2 se torna inviável, fazendo-se necessário investigar outras possíveis rotas mais favoráveis de preparo desse isômero. Através dos gráficos gerados, poderemos buscar por cruzamentos entre as superfícies de energia potencial eletrônica na tentativa de obter informações acerca da fotoquímica dessa espécie e propor canais alternativos de formação e/ou dissociação do N_4 (T_d).

- *Investigação e racionalização de um possível mecanismo de formação de um importante polinitrogênio encontrado na alta atmosfera: o radical azida (N_3 linear).*

Através de uma abordagem envolvendo multi-estados eletrônicos do sistema de tetranitrogênio, sem a restrição da geometria tetraédrica, pretendemos investigar a formação do radical azida a partir de moléculas de N_2 (excitadas e no estado fundamental). Portanto, o estudo da abstração de um átomo de nitrogênio de uma molécula de N_2 por outra molécula de N_2 , em diferentes estados eletrônicos, será apresentado através de um mecanismo em linha envolvendo tetranitrogênio linear ($1-N_4$) como complexo ativado. A disponibilidade de dados experimentais acerca da fotoexcitação de N_2 sólido capaz de levar à formação do radical azida poderá auxiliar na descrição teórica do processo.

- *Comparação entre abordagens em níveis DFT, MP2 e coupled cluster de sistemas de polinitrogênio.*

O apelo atrativo do possível emprego do N_4 (T_d) (bem como de outros polinitrogênios) como um HEDM depende altamente de sua estabilidade quando exposto à atmosfera, o que determinará seu tempo de vida. Assim, sua estabilidade na presença de moléculas abundantes em nossa atmosfera, como O_2 , N_2 e CO_2 , constitui um parâmetro importante a ser levado em consideração. Acompanhar as mudanças na estrutura eletrônica desses sistemas conforme essas moléculas interagem, por exemplo, pode nos permitir inferir sobre a reatividade de tais substâncias. Dado o rápido aumento da demanda computacional com o tamanho do sistema para métodos multiconfiguracionais, abordagens desse tipo devem exigir o emprego de métodos computacionalmente menos dispendiosos.

Portanto, outro objetivo consiste em gerar resultados de referência para clusters atômicos de nitrogênio específicos (como N_4 (T_d) e N_4 (D_{2h})). Esses resultados poderão ser comparados com aqueles gerados a partir de cálculos DFT utilizando vários funcionais de troca e correlação distintos de modo a encontrar a combinação que melhor reproduz os cálculos de mais alto nível. A partir das estruturas obtidas para outros polinitrogênios via GA-DFT e suas respectivas reavaliações em níveis MP2 e *coupled cluster*, também será possível comparar os resultados gerados pelos diferentes níveis de teoria empregados.

CAPÍTULO 3

Metodologia

3. METODOLOGIA

O bom entendimento dos sistemas que lidaremos nesse estudo depende, inicialmente, da capacidade de geração de estruturas plausíveis para os clusters cujas informações à respeito sejam escassas na literatura. Para tal, devido ao alto número de possibilidades, métodos evolucionários como o algoritmo genético se mostram eficientes,^{92,93} desde que as energias dos sistemas envolvidos sejam obtidas dentro de um nível de teoria apropriado. São muitos os tipos de algoritmos genéticos disponíveis na literatura, apesar de um algoritmo básico ser comum à maioria deles. A metodologia padrão aplicada ao estudo de clusters é apresentada brevemente a seguir e servirá como referência para o desenvolvimento do GA acoplado a cálculos de estrutura eletrônica, denominado mais adiante como QGA (*quantum genetic algorithm*).

Para otimização de um cluster com um dado número total de átomos e 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 (em geral através de um potencial empírico) e o passo extra de permitir que as estruturas relaxem para o mínimo local mais próximo pode ser dado utilizando, por exemplo, o método *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* (BFGS) de minimização.¹⁰¹ Os indivíduos são então ranqueados segundo suas estabilidades energéticas de acordo com uma função de adequação chamada *fitness function*. Os operadores evolucionários básicos do GA (cruzamento, mutação e seleção natural) são então aplicados à população para criar novas gerações de indivíduos. Estes são novamente ranqueados e submetidos à seleção natural, que eliminará os indivíduos menos adaptados mantendo o tamanho da população constante. O ciclo se repete até alcançar a convergência ou um número máximo de iterações predeterminado.

O operador cruzamento é utilizado com a finalidade de misturar “informação genética” entre dois indivíduos de uma dada população para fornecer nova descendência. Ele é aplicado a dois membros previamente testados pela *fitness function* e selecionados por um dado método escolhido. Isso se dá de tal forma que se possa ponderar quais clusters terão maior possibilidade de passar adiante suas informações genéticas para gerações subsequentes em função do quão bem adaptados eles se encontram. É interessante que os indivíduos mais bem adaptados sobrevivam para passar adiante sua “carga genética”, mas, ao mesmo tempo, não se deve descartar arbitrariamente os indivíduos menos adaptados para que a diversidade possa ser assegurada. Existem diversos métodos para seleção dos progenitores;⁹¹ um deles é a seleção por estado estacionário, onde a cada geração alguns poucos bons indivíduos com alto valor de *fitness function* são escolhidos como progenitores, e alguns maus indivíduos com baixo valor de *fitness function* são descartados, sendo substituídos pela nova descendência. Os demais membros são simplesmente mantidos. Outra possibilidade é o método de seleção por roleta, que seleciona os progenitores em uma população fazendo com que a probabilidade de um cluster ser escolhido para cruzamento seja proporcional ao seu valor de adequação dado pela *fitness function*. Esse método é análogo a uma roleta de um jogo de azar, porém com pesos diferentes para números da sorte diferentes. Para casos onde os valores da *fitness function* para diferentes indivíduos são

muito distantes, a seleção por roleta pode não ser interessante perante o fato de que membros com menor adequação talvez quase nunca sejam escolhidos. Os valores de adequação dos indivíduos podem então ser recalculados apenas em função da posição que cada um ocupa no *ranking* de indivíduos, em vez da utilização dos valores de energia. Dentre outras opções particulares de cada algoritmo, também é possível que a seleção de progenitores seja realizada de modo completamente aleatório.

Uma vez escolhidos os clusters progenitores, o operador cruzamento pode agir de diferentes maneiras de modo a combinar suas estruturas para gerar novos clusters. Tipicamente, esse operador age de modo a gerar uma, duas ou quatro descendências por par desses indivíduos selecionados, através de cortes únicos ou duplos. Na primeira possibilidade, um corte aleatoriamente direcionado é realizado em cada um dos progenitores e em seguida uma das partes de um indivíduo é conectada a uma das partes do outro. Na segunda possibilidade, os novos membros gerados são constituídos por duas partes de um dos progenitores e uma parte do outro.^{92,93} Ambos os procedimentos são esquematizados na Figura 1.

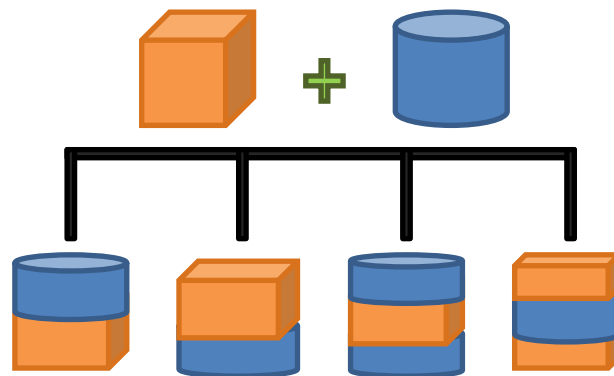


Figura 1 – Ação do operador cruzamento: par de clusters progenitores gerando quatro novos indivíduos.

A aplicação do operador mutação ao sistema, por sua vez, ocorre após a aplicação do operador cruzamento e, como na natureza, é um fenômeno de ocorrência baixa e lenta. Este operador pode agir, por exemplo, deslocando aleatoriamente uma fração dos átomos em um cluster ou aplicando uma rotação a uma parte dele. O resultado de uma mutação pode ser profícuo e favorável ou não, o que é atribuído à natureza estocástica do processo. Essas operações são importantes para prevenção contra uma convergência prematura para um mínimo local.^{41,92,93}

Após a aplicação dos operadores cruzamento e mutação, a seleção natural age sobre o sistema através de um operador “predador”. Ele escolhe os indivíduos menos adaptados, ou seja, de maior energia (menor valor da *fitness function*), para que sejam eliminados. Os demais são mantidos e passam para a geração subsequente, mantendo o número de clusters na população constante. O cruzamento e a mutação realizados com membros da população de uma geração também podem levar à perda dos melhores indivíduos e à diminuição da adaptação daquela população. É por essa razão que a seleção natural pode ser preparada para ser elitista, em vez de estocástica. Por exemplo, a ação do predador pode ocorrer sobre os indivíduos em uma lista de classificação composta por uma população intermediária que

contém os progenitores, a descendência, os mutantes, bem como demais membros que não são resultados de cruzamento ou mutação. Dessa forma a perda das melhores soluções referentes a cada geração pode ser evitada, assim como oscilações nas energias dos clusters, o que torna o método mais eficiente na tentativa de encontrar o mínimo global.^{92,93}

Ao final de cada geração (ou ciclo do GA), uma avaliação da convergência da população é realizada. Esta é uma etapa administradora do processo evolucionário em que, caso uma determinada população esteja caminhando adequadamente rumo à convergência, dadas as condições previamente estabelecidas, o processo é mantido de modo que ela assim o faça. Caso contrário, essa etapa de gerenciamento pode modificar parâmetros do processo, ou até mesmo criar uma nova população na tentativa de encontrar outra solução. O critério de convergência pode ser específico para cada problema ou sistema estudados, mas um exemplo comum é assumir que a convergência é obtida quando todos os indivíduos da população se tornam idênticos dentro de uma tolerância preestabelecida. O desvio padrão de um parâmetro ou grandeza associados aos indivíduos pode ser utilizado para esta avaliação, como por exemplo o desvio padrão das energias dos clusters da população ao final de cada geração. Outra possibilidade é assumir a convergência quando um indivíduo específico se mantém como o mais bem adaptado por um número preestabelecido de gerações consecutivas. Em qualquer circunstância, se o critério de convergência ainda não foi atingido, repete-se completamente o ciclo descrito até aqui. O procedimento continua até que o critério de convergência seja atingido ou até que um número máximo de gerações preestabelecido seja alcançado. O funcionamento de um GA como o descrito até aqui pode ser resumido pelo fluxograma apresentado na Figura 2.

Em trabalhos anteriores envolvendo clusters de metais alcalinos,^{31,97} utilizamos um método aprimorado (que aqui denominaremos GA-1) em relação ao padrão em que dois operadores evolucionários foram acrescentados: os operadores história (HO) e aniquilador (AO).^{92,102} Na abordagem GA-1, após a aplicação dos operadores evolucionários convencionais, AO e HO fazem suas primeiras atuações, 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 (indivíduos importantes de cada geração, porém que não correspondam à convergência da mesma).¹⁰² 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. No entanto, essa 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. Este é apenas um exemplo de modificação do procedimento padrão na busca por maior eficiência na solução de problemas específicos empregando algoritmos genéticos. No capítulo 5 serão apresentados dois algoritmos genéticos, semelhantes entre si, cujos procedimentos foram aprimorados para que as

avaliações de energia e minimizações locais pudessem ser feitas dentro de uma abordagem de química quântica, em vez da utilização de potenciais empíricos.

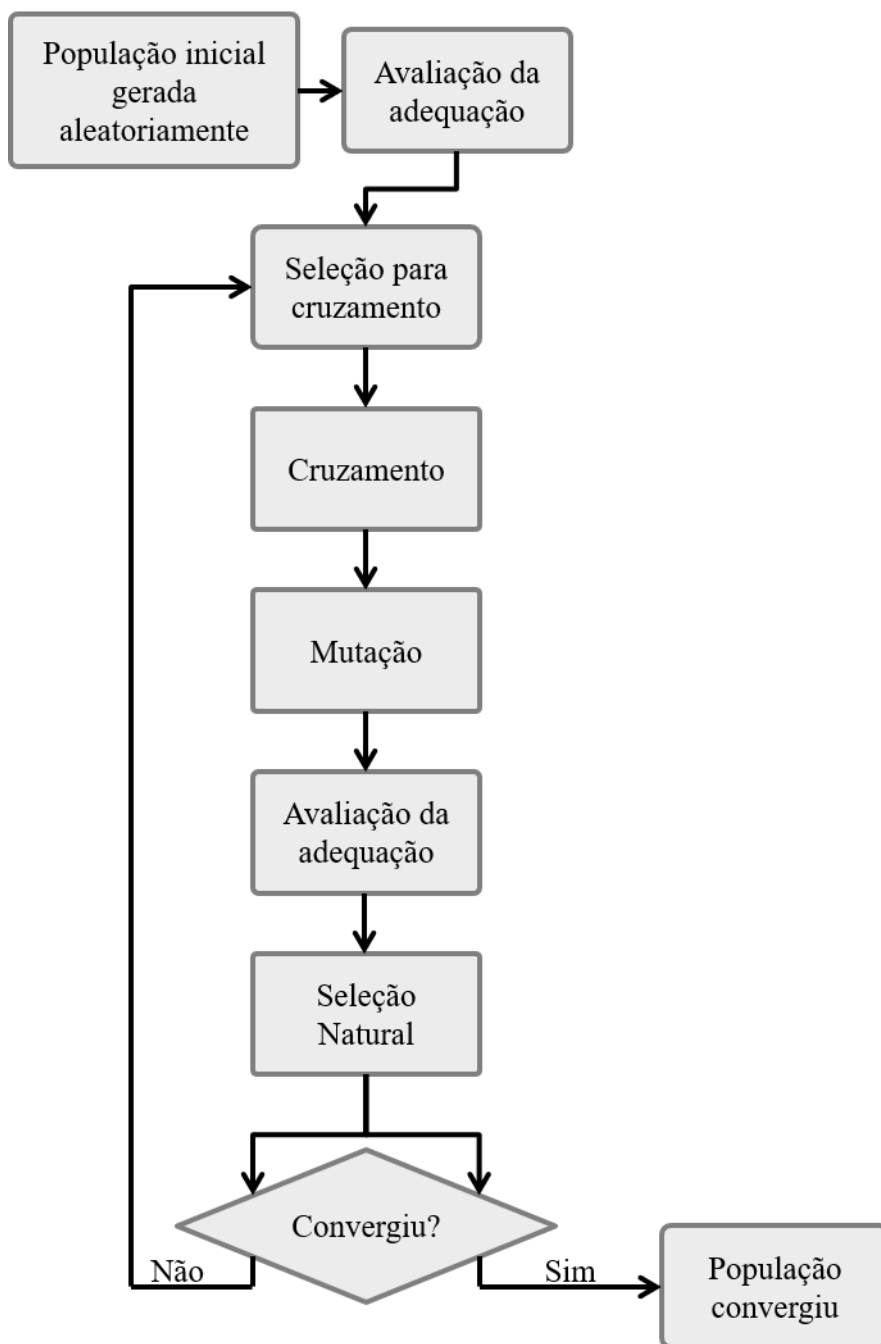


Figura 2– Fluxograma mostrando o funcionamento de um algoritmo genético convencional.

Uma vez que lidamos com sistemas em escala subnanométrica, compostos por poucos átomos, efeitos oriundos do comportamento quântico da matéria se tornam muito importantes e passamos a trabalhar em um domínio onde a aplicabilidade de potenciais analíticos ou empíricos se torna altamente questionável e ineficaz.³¹ Devemos, portanto, recorrer à aproximações razoáveis para a resolução das equações de *Schrödinger* associadas aos sistemas sob investigação.

Inicialmente, em um cálculo de estrutura eletrônica, as equações de *Hartree-Fock* devem ser resolvidas para que os orbitais moleculares associados à solução para o estado fundamental do sistema estudado sejam obtidos. Nesta abordagem, a correlação eletrônica existente entre elétrons de *spin* antiparalelos não é incluída. O significado físico do termo correlação eletrônica é usualmente descrito como o efeito causado pelos elétrons ao “evitarem” uns aos outros enquanto realizam seus movimentos devido à repulsão elétrica existente entre eles. No método *Hartree-Fock*, assume-se que a interação elétron-elétron pode ser descrita por um potencial dependente somente das funções de onda dos demais elétrons, ou seja, pode ser interpretada como um elétron sob o efeito de um campo médio gerado pelos demais elétrons. Se desejamos levar em consideração o efeito dessa correlação, devemos optar por um formalismo mais completo para abordar o problema de estrutura eletrônica, ou por aprimoramentos ao método *Hartree-Fock*. A utilização da teoria de perturbação ou o uso de funções de onda mais completas do que aquelas compostas apenas por um único determinante de *Slater* são alternativas a serem empregadas.

Apesar da energia devido à correlação eletrônica representar, em geral, apenas uma pequena fração da energia eletrônica total – e absoluta do sistema, ela representa uma parcela muito importante dessa energia, uma vez que as forças de dispersão, por exemplo, não podem ser descritas sem ela. Na molécula de N_2 , por exemplo, a correlação eletrônica representa cerca de 0,5 % da energia eletrônica total, mas aproximadamente 50 % da energia de ligação – energia do sistema ligado relativa à energia de seus componentes isolados.¹⁰³

Conceitualmente, a maneira mais simples de se incluir a correlação eletrônica e aprimorar a solução *Hartree-Fock* é pela utilização do CI, onde a função de onda do sistema é construída como uma combinação linear de vários determinantes de *Slater* ou funções de estado configuracionais, e os coeficientes dessa expansão são determinados pela imposição de que a energia seja mínima. No entanto, a aplicação de um CI completo é computacionalmente proibitiva e a correção da solução *Hartree-Fock* acaba muitas vezes recaindo sobre métodos como *coupled cluster*, ou perturbativos como MP2. O CI é um método de referência única, porém forma a base para os métodos multi referência.

Quando estamos interessados no estudo de radicais, estados excitados, quebra e formação de ligações ou estados de quase degenerescência, bem como na fotoquímica de um sistema, métodos multiconfiguracionais e multi referência se fazem necessários, uma vez que a correlação eletrônica desempenha um papel importante e precisa ser bem descrita. Além disso, um único determinante de *Slater* não é capaz de descrever sistemas onde diferentes estados eletrônicos são muito próximos em energia. As superfícies de energia potencial envolvidas devem ser exploradas não somente nas regiões muito próximas aos mínimos, mas também ao longo de geometrias distorcidas, e, estados de transição e interseções cônicas devem ser encontradas. Nesse contexto, a utilização do método do campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF) é importante na geração de funções de onda com maior grau de flexibilidade e qualitativamente corretas que servirão de estados de referência dos sistemas em estudo. O método MCSCF consiste basicamente no método CI em que os orbitais moleculares são também variados, juntamente com os coeficientes da expansão da função de onda em vários determinantes de *Slater*.

No presente projeto, os métodos de interação de configuração multi referência (MRCI) e do campo autoconsistente de espaço ativo completo (CASSCF) são exemplos de abordagens multi referência e multiconfiguracional empregadas, respectivamente. Em um breve resumo, o primeiro envolve excitações de elétrons a partir de todos os determinantes presentes no MCSCF, enquanto o segundo divide o espaço dos orbitais ocupados em um conjunto de orbitais inativos (ou de camada fechada) e um conjunto de orbitais ativos. Todos os orbitais inativos são duplamente ocupados em cada determinante de *Slater*, enquanto os orbitais ativos possuem ocupações variáveis e todos os determinantes de *Slater* que possam ser criados com os elétrons restantes distribuídos de todas as formas possíveis dentre os orbitais ativos são levados em consideração. Em outras palavras, trata-se de um *full CI* dentro do espaço ativo.

Todos os cálculos de estrutura eletrônica realizados aqui fazem uso dos pacotes de química quântica GAMESS-US¹⁰⁴ e MOLPRO.¹⁰⁵ A inclusão da correlação de elétrons mais internos é importante para cálculos envolvendo átomos de potássio e bastante recomendada para átomos de sódio, conforme demonstrado por M. A. Iron.¹⁰⁶ No entanto, a exploração via GA requer milhares de minimizações locais e avaliações de energia, tornando cálculos completamente correlacionados proibitivos. Nesse trabalho, o QGA desenvolvido⁹⁹ acopla um algoritmo genético a cálculos MP2 utilizando o conjunto de funções de base LANL2DZ incluindo um potencial efetivo de caroço (ECP) de modo a levar em conta os efeitos citados de modo aproximado. Isso foi alcançado pela combinação do algoritmo genético desenvolvido com o pacote GAMESS-US. Desse modo, a hipersuperfície de energia potencial MP2 associada a nanoligas de sódio e potássio pode ser explorada. A combinação MP2/ECP é bastante rápida e permite que a exploração via GA seja realizada em um tempo razoável para uma dúzia de átomos. É importante enfatizar que só recentemente GA's estão sendo acoplados a cálculos de química quântica, e a maioria deles emprega métodos DFT. Esse trabalho constitui o primeiro a empregar cálculos MP2,⁹⁴ tornando-o um GA exclusivamente *ab initio*.

Depois de obtermos os supostos mínimos globais da superfície de energia potencial MP2/ECP para o sistema Na-K a partir do QGA, fazemos uma verificação adicional das estruturas através de reotimizações empregando outros métodos. Todas as reotimizações empregaram o conjunto de funções de base def2-TZVPP.¹⁰⁷ Em um primeiro passo, as estruturas foram confirmadas utilizando MP2, porém sem a utilização do ECP. Reotimizações em nível DFT também foram realizadas utilizando os funcionais de troca e correlação B3LYP¹⁰⁸⁻¹¹⁰ e SVWN5.^{111,112} Em alguns casos particulares, cálculos adicionais *coupled cluster* com substituições simples e duplas e tratamento perturbativo das triplas (CCSD(T))¹¹³ também foram realizados para avaliar e comparar estruturas específicas. Os cálculos de reotimização foram realizados utilizando ambos os pacotes, GAMESS-US e MOLPRO. Para evitar contaminação de *spin*, os cálculos foram baseados em funções de onda *Hartree-Fock* restrita (RHF) para sistemas de camada fechada, e *Hartree-Fock* restrita de camada aberta (ROHF) para os demais. Todo o estudo apresentado foi realizado dentro da aproximação de *Born-Oppenheimer*.

O QGA também foi aprimorado para se tornar adequado à abordagem de sistemas dissociativos como os polinitrogênios. Essa versão é denominada aqui QGA-b e também

está acoplada somente ao pacote GAMESS-US. No entanto, o QGA-b foi utilizado para explorar as superfícies de energia potencial de clusters atômicos de nitrogênio com até dez átomos, sempre de camada fechada, em nível DFT com os funcionais de troca e correlação B3LYP e PBE e o conjunto de funções de base 6-31G.¹¹⁴

Para alguns casos específicos de polinitrogênios abordados, como os tetranitrogênios, os conjuntos de funções de base de *Dunning*^{115,116} cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ foram empregados em cálculos CCSD(T), MP2-F12^{117,118} e CCSD(T)-F12^{119,120} (exceto VQZ). Para cálculos CASSCF(12,12), MP2 e DFT também foram utilizadas as bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ. Dentro do nível DFT, funcionais GGA (PBE¹²¹ e PW91¹²²), *hybrid*-GGA (B3LYP e PBE0¹²³), *meta*-GGA (VSXC¹²⁴ e M06-L¹²⁵) e *hybrid-meta*-GGA (M05-2X,¹²⁶ M06-2X¹²⁷ e M06¹²⁷) foram testados em busca dos resultados que melhor comparassem àqueles obtidos por métodos de alto nível como CCSD(T)-F12.

Análise vibracional também foi realizada para todos os métodos (exceto MRCI) e estruturas reportadas como pontos estacionários de modo a confirmar se elas correspondiam de fato com mínimos reais na superfície de energia potencial. Dentro dessa análise, a aproximação do oscilador harmônico é empregada para descrever as vibrações moleculares. No caso mais simples de moléculas diatômicas, a energia potencial vibracional clássica é dada por $U_{vib} = \frac{1}{2}k(r - r_{eq})^2$, onde k é a constante de força da ligação, r é o comprimento da ligação e r_{eq} é o comprimento de ligação no equilíbrio. A frequência vibracional é dada por $\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, onde μ é a massa reduzida do sistema e k pode ser obtido pela derivada segunda da energia, U_{vib} , em relação a r , avaliada no equilíbrio. A derivada segunda de U_{vib} , por sua vez, fornece a curvatura da função energia potencial vibracional; se tiver valor positivo em um ponto onde a primeira derivada é nula, tem-se um mínimo; se o valor for negativo, tem-se um máximo. Portanto, se as coordenadas internas do sistema configuram um mínimo de energia, k será positivo, e a frequência vibracional será real e positiva. Se as coordenadas internas do sistema configuram um máximo de energia, k será negativo, e a frequência vibracional será imaginária.

No caso de sistemas poliatômicos, o problema passa a ser multidimensional, porém análogo ao já exposto. A energia vibracional clássica será $U_{vib} = \frac{1}{2}(r - r_{eq})^\dagger H(r - r_{eq})$, onde r agora passa a ser um vetor contendo as coordenadas atômicas, r_{eq} define a estrutura no equilíbrio e H é a chamada matriz *Hessiana*. A *Hessiana*, no presente contexto, é a matriz cujos elementos são as segundas derivadas da energia em relação às coordenadas atômicas. Através de uma transformação conveniente das coordenadas espaciais, r , em um conjunto único de coordenadas novas, q , as chamadas coordenadas normais, pode-se resolver a equação de *Schrödinger* para esse problema multidimensional de movimento molecular. Cada componente de q correspondente a uma vibração molecular se refere a um modo normal do sistema.⁹⁶ Os modos normais são autovetores da matriz *Hessiana*, cujos autovalores (λ_i) fornecem as frequências vibracionais (ω_i) daqueles modos pela relação $\omega_i = \sqrt{\lambda_i}$. Um modo normal é caracterizado por um movimento oscilatório harmônico concertado de vários átomos do sistema, com a mesma frequência característica e em fase, porém com

amplitudes diferentes. Todas as configurações observadas de um sistema podem ser geradas a partir de seus modos normais.

Através dos autovalores da matriz *Hessiana* calculada sobre um ponto estacionário (onde o gradiente da energia é nulo), pode-se determinar a natureza desse ponto. Se todos λ_i são positivos, todos ω_i serão reais e positivos e teremos um ponto de mínimo; se todos λ_i são negativos, todos ω_i serão imaginários e teremos um ponto de máximo; se valores positivos e negativos são obtidos para λ_i , valores reais e imaginários serão obtidos para ω_i e teremos um ponto de sela. Para o caso específico em que apenas uma frequência imaginária está presente, caracteriza-se um estado de transição, onde o movimento ao longo do modo normal correspondente causa, necessariamente, a diminuição da energia do sistema.

CAPÍTULO 4

Teoria e Abordagem Computacional

4. TEORIA E ABORDAGEM COMPUTACIONAL

4.1. 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*:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dt} \quad (1)$$

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:

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

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 (1) e nos preocuparmos apenas com a equação de *Schrödinger* independente do tempo, que se trata de uma equação de autovetores e autovalores, estes últimos correspondendo às possíveis energias totais E do sistema:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3)$$

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 apresenta solução exata apenas para alguns poucos casos bastante 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, sem levar em conta efeitos relativísticos, é dado por:

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

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 (4), 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:

$$E = - \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{2n^2} \quad (5)$$

$$\mu = \frac{M_N m_e}{M_N + m_e} \quad (6)$$

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 (1) se tornaria simplesmente:

$$E = - \frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \quad (7)$$

onde agora a energia é dada em *hartree*. O estado fundamental do átomo de hidrogênio, por exemplo, tem energia igual a $-0,5$ *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:⁹⁵

$$\hbar = m_e = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1 \quad (8)$$

Como discutido até então, o grande problema do Hamiltoniano em (4) 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 %.¹²⁸ 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 (4), 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.

4.2. 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.¹²⁹

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*:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (9)$$

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.⁹⁵

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \quad (10)$$

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

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \left(\frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (11)$$

A flexibilidade variacional na função de onda em (9) que nos permite minimizar a energia em (10) 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:

$$f(i)\chi_j(x_i) = \varepsilon_j \chi_j(x_i) \quad (12)$$

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

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \left(\frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + v^{HF}(i) \quad (13)$$

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 (12) 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 (12). 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".¹²⁹ Abaixo, cada *spinor* χ_i é expandido em termos dos orbitais atômicos que formam a base:

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \tilde{\chi}_{\mu} \quad (14)$$

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 (14), é conhecido como "combinação linear de orbitais atômicos" (LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals*).⁹⁶

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.⁹⁶

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.⁹⁶

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,^{115,116} 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 (14) em (12), chegamos em:

$$f(x_1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \tilde{\chi}_{\nu}(x_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \tilde{\chi}_{\nu}(x_1) \quad (15)$$

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*:⁹⁵

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (16)$$

onde

$$F_{\mu\nu} = \int dx_1 \tilde{\chi}_{\mu}^*(x_1) f(x_1) \tilde{\chi}_{\nu}(x_1) \quad (17)$$

$$S_{\mu\nu} = \int dx_1 \tilde{\chi}_{\mu}^*(x_1) \tilde{\chi}_{\nu}(x_1) \quad (18)$$

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 (14). Por fim, a equação (16) em sua forma matricial se escreve:

$$FC = SC\varepsilon \quad (19)$$

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 (18), 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 (19) 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.⁹⁵ 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.¹²⁹

4.3. 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.⁹⁶

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.⁹⁵ 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).⁹⁵

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

$$H = H^{(0)} + \lambda V \quad (20)$$

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 :

$$\psi_0 = \psi_0^{(0)} + \lambda \psi_0^{(1)} + \lambda^2 \psi_0^{(2)} + \dots \quad (21)$$

$$\varepsilon_0 = E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \dots \quad (22)$$

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:

$$(H^{(0)} + \lambda V)|\psi_0\rangle = \varepsilon_0|\psi_0\rangle \quad (23)$$

Se substituirmos as equações (21) e (22) na equação (23), e considerarmos somente as igualdades envolvendo as mesmas potências de λ , chegamos em (mostrando somente de λ^0 até λ^2):

$$H^{(0)}|\psi_0^{(0)}\rangle = E_0^{(0)}|\psi_0^{(0)}\rangle; \rightarrow p/\lambda^0 \quad (24)$$

$$H^{(0)}|\psi_0^{(1)}\rangle + V|\psi_0^{(0)}\rangle = E_0^{(0)}|\psi_0^{(1)}\rangle + E_0^{(1)}|\psi_0^{(0)}\rangle; \rightarrow p/\lambda^1 \quad (25)$$

$$H^{(0)}|\psi_0^{(2)}\rangle + V|\psi_0^{(1)}\rangle = E_0^{(0)}|\psi_0^{(2)}\rangle + E_0^{(1)}|\psi_0^{(1)}\rangle + E_0^{(2)}|\psi_0^{(0)}\rangle; \rightarrow p/\lambda^2 \quad (26)$$

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

A equação (24) 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 :⁹⁶

$$\langle\psi_0|\psi_0^{(0)}\rangle = 1 \quad (27)$$

o que tem como consequência:

$$\langle\psi_0^{(n)}|\psi_0^{(0)}\rangle = \delta_{n0} \quad (28)$$

A partir das duas imposições acima, trabalhamos com a equação (25) multiplicando pela esquerda por $\langle\psi_0^{(0)}|$ e resolvendo para $E_0^{(1)}$ para obter:

$$\langle\psi_0^{(0)}|V|\psi_0^{(0)}\rangle = E_0^{(1)} \quad (29)$$

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.⁹⁶

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.¹²⁸

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{i>0} c_i \psi_i^{(0)} \quad (30)$$

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 (25) pela esquerda por $\langle\psi_j^{(0)}|$, expandindo os $|\psi_0^{(1)}\rangle$ como na equação (30), e resolvendo para c_j :

$$c_j = \frac{\langle \psi_j^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (31)$$

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:¹²⁸

$$E_0^{(2)} = \sum_{j>0} \frac{|\langle \psi_j^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (32)$$

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*:⁹⁶

$$H^{(0)} = \sum_i^n f_i \quad (33)$$

onde n é o número de funções de base e f_i é definido como em (13). 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*:⁹⁶

$$V = \sum_i^{oc.} \sum_{j>i}^{oc.} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{oc.} v^{HF}(i) \quad (34)$$

ou

$$V = \sum_i^{oc.} \sum_{j>i}^{oc.} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{oc.} \sum_j^{oc.} \left(J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right) \quad (35)$$

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*.⁹⁶

Conseqüentemente, 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 (32), 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.⁹⁶

Os cálculos MP2 podem ser realizados com razoável agilidade, apresentando uma demanda 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.⁹⁶

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 dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. 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:⁹⁵

$$E_{corr} = \epsilon_0 - E_0 \quad (36)$$

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*:⁹⁵

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (37)$$

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 (37) 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 (37) quando aplicado à função de onda *Hartree-Fock* de N elétrons. Este operador pode ser definido da seguinte maneira:⁹⁶

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + \dots + T_n \quad (38)$$

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:

$$T_2 = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} t_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (39)$$

onde as amplitudes t em (39) fazem o papel dos coeficientes c em (37).

Definido o operador T , a equação (37) pode ser reescrita como:

$$|\Phi_0\rangle = (t_0 + T)|\psi_0\rangle \quad (40)$$

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.⁹⁵ 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 (37) 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.⁹⁵

A superação desse 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:⁹⁶

$$|\psi_{CC}\rangle = e^T |\psi_0\rangle \quad (41)$$

A vantagem da utilização da exponencial na equação (41) 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 (41) passa a ser:

$$|\psi_{CCD}\rangle = \left(1 + T_2 + \frac{T_2^2}{2!} + \frac{T_2^3}{3!} + \dots \right) |\psi_0\rangle \quad (42)$$

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.⁹⁶

A partir da terceira parcela dentro dos parênteses da equação (42) 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 essas excitações de ordem superior que a tornam não consistente em tamanho, e, portanto, a utilização da exponencial em (41), é a formulação matemática que torna o método *coupled cluster* consistente em tamanho.⁹⁶

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 (38). 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.⁹⁶ A energia *coupled cluster* é dada por:

$$\langle \psi_0 | e^{-T} H e^T | \psi_0 \rangle = E_{CC} \quad (43)$$

A utilização da expansão do operador T em (38) 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 a demanda 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.⁹⁶ 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).¹³⁰

4.4. O Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF)

Como já mencionado, a interação existente entre os elétrons em uma espécie química é rígida, segundo o método *Hartree-Fock*, por um potencial médio, em que cada elétron se move como se estivesse sob o efeito de um campo elétrico estático médio gerado pelos demais elétrons. Essa é a aproximação fundamental da teoria de *Hartree-Fock* que, de maneira geral, falha em descrever sistemas químicos principalmente por ignorar o movimento correlacionado de cada elétron com todos os demais. Não só a correlação

dinâmica, proveniente do caráter dinâmico da interação elétron-elétron, é ignorada, mas também a possibilidade de que mais de uma configuração eletrônica possa ser equivalente ou importante na descrição do estado eletrônico de uma molécula.

Uma maneira bastante intuitiva de aprimorar as soluções *Hartree-Fock* é aumentando a flexibilidade de uma das restrições impostas pelo método: a função de onda formada por um determinante de *Slater* único. Uma escolha bastante plausível para fazê-lo seria escrever a função de onda Φ_0 como:

$$\Phi_0 = c_0\psi_{HF} + c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots \quad (44)$$

onde os c_i são os coeficientes da expansão e indicam o peso da contribuição de cada determinante ψ_i , assim como asseguram a normalização de Φ_0 . Uma vez que a função de onda *Hartree-Fock* consiste em uma aproximação razoável para muitos propósitos e é comumente utilizada como ponto de partida para métodos de nível superior, é útil utilizar o determinante HF na expansão de uma função de onda mais completa. De modo geral, a função de onda HF domina a combinação linear em (44), o que não quer dizer que o efeito da correlação eletrônica seja necessariamente pequeno nesses casos. Esta pode ser formada por várias contribuições individualmente pequenas dos demais determinantes.⁹⁶

No entanto, existem sistemas em que vários coeficientes da expansão (44) podem apresentar valores expressivos ou até mesmo similares, como no caso de moléculas com orbitais de fronteira degenerados ou muito próximos em energia. Nesse caso, a chamada correlação não dinâmica, ou estática, é importante e o sistema não será bem descrito por uma abordagem com determinante único.

Se imaginarmos um sistema com quatro orbitais moleculares de fronteira (φ_1 , φ_2 , φ_3 e φ_4) cujos autovalores sejam crescentes de 1 para 4, mas com φ_2 e φ_3 degenerados, e com 4 elétrons a serem distribuídos, logo, empregando uma regra análoga à de *Hund*, diremos que esse sistema será de camada aberta e corresponderá a um tripleto com configuração eletrônica $\dots\varphi_1^2\varphi_2^1\varphi_3^1$. No entanto, se desejarmos abordar o estado singleto de camada fechada para esse sistema, qual deveria ser a configuração eletrônica levada em consideração? $\dots\varphi_1^2\varphi_2^2\varphi_3^0$ ou $\dots\varphi_1^2\varphi_2^0\varphi_3^2$? Espera-se que ambas sejam equivalentes.

No entanto, existe um problema com a natureza do processo autoconsistente (SCF), onde somente os orbitais ocupados contribuem para a energia eletrônica, enquanto os orbitais virtuais não.⁹⁶ Para abordarmos o caso citado no final do parágrafo anterior utilizando a metodologia *Hartree-Fock* para sistemas de camada fechada (RHF), somente um dos orbitais degenerados (φ_2 ou φ_3) será ocupado. O cálculo então otimizará as formas de todos os orbitais ocupados do sistema e gerará a melhor função de onda de determinante único possível de ser formada com os orbitais moleculares utilizados. Obviamente, devemos esperar que funções de onda igualmente adequadas sejam geradas independentemente de qual orbital molecular degenerado tenha sido escolhido como ocupado, e, portanto, ambas devem contribuir com pesos similares na expansão (44).

A qualidade e as características dos orbitais φ_2 e φ_3 após a obtenção da função de onda RHF pelo procedimento SCF, porém, dependerá do fato de terem sido designados

como ocupados ou virtuais anteriormente à otimização. Se φ_2 tiver sido escolhido como ocupado, teremos:

$$|\psi_{RHF}\rangle = |\dots\varphi_1^2\varphi_2^0\varphi_3^0\rangle \quad (45)$$

enquanto a função de onda resultante caso φ_3 tenha sido escolhido como orbital ocupado será:

$$|\psi_{RHF}\rangle = |\dots\varphi_1^2\varphi_2^0\varphi_3^2\rangle \quad (46)$$

Nota-se que os três orbitais moleculares de fronteira compondo a função de onda (45) passam a ser diferentes daqueles compondo a função de onda em (46) após a otimização realizada pelo SCF. Ou seja, se gerarmos um novo determinante a partir de (45) simplesmente pela mudança de ocupações dos orbitais $\varphi_2 \rightarrow \varphi_3$, não chegaremos em (46), mas sim em (47):

$$|\psi_{RHF}\rangle = |\dots\varphi_1^2\varphi_2^0\varphi_3^2\rangle \quad (47)$$

Assim como esperamos que ambas as funções de onda (45) e (46) sejam adequadas para descrever o sistema hipotético proposto no estado eletrônico singlete de camada fechada, o mesmo deve ser esperado com relação aos autovalores de energia desses determinantes, que por sua vez devem ser significativamente menores que aquele associado à função de onda (47).

Por fim, dada a natureza do sistema, o que desejamos é que φ_2 e φ_3 sejam tratados de modo equivalente durante o processo de otimização dos orbitais, ou seja, que as melhores formas para esses orbitais moleculares sejam encontradas de maneira simultânea e correlacionada, e que a energia de uma função de onda que carregue as duas configurações seja minimizada. Esse tipo de função de onda é dita do tipo multiconfiguracional de campo autoconsistente (MCSCF) porque os orbitais são otimizados para uma combinação de configurações.⁹⁶ Para o caso hipotético discutido até aqui teríamos:

$$|\psi_{MCSCF}\rangle = a_1|\dots\varphi_1^2\varphi_2^2\rangle + a_2|\dots\varphi_1^2\varphi_3^2\rangle \quad (48)$$

A função de onda em (48) não precisa ser necessariamente biconfiguracional. De um modo geral, em um cálculo MCSCF a expansão pode ser maior e os orbitais moleculares que devem ser ocupados nos determinantes que aparecem na função de onda podem ser especificados. Feito isso, o formalismo encontra, variacionalmente, os orbitais ótimos como resultado da combinação linear de funções de base, e os coeficientes ótimos que representam o peso de cada determinante (ou funções de estado de configuração – CSF's) na função de onda multiconfiguracional.⁹⁶

A especificação dos orbitais moleculares a serem incluídos no MCSCF, bem como suas ocupações e a flexibilidade da expansão da função de onda não são questões triviais e dependem das características específicas de cada sistema a ser abordado. No sistema hipotético discutido aqui, por exemplo, se os quatro orbitais moleculares de fronteira fossem razoavelmente próximos em energia (como comumente ocorre em um sistema π), a função de onda biconfiguracional não teria sido uma boa escolha. Melhor seria se todos os orbitais

moleculares φ_1 , φ_2 , φ_3 e φ_4 fossem considerados orbitais ativos, ou seja, orbitais que pudessem ser ocupados por nenhum, um, ou dois elétrons em quaisquer determinantes que fizessem parte da expansão de $|\psi_{MCSCF}\rangle$. A notação frequentemente usada para se referir ao espaço ativo escolhido no método MCSCF é dada por (m,n) , onde “ m ” é o número de elétrons e “ n ” é o número de orbitais disponíveis para distribuição desses elétrons.

O número total de CSF's (ou de combinações lineares de determinantes de *Slater* adaptadas para serem autofunções dos operadores de *spin* total e de projeção do *spin*) singleto possíveis em uma abordagem MCSCF(4,4) como a do caso hipotético discutido aqui é 20, o que tornaria a expansão (48) bem maior do que a apresentada. Cálculos desse tipo podem escalar rapidamente e se tornarem computacionalmente proibitivos. Um espaço ativo (14,12) para um sistema de camada fechada pode chegar a um total de 169884 CSF's,⁹⁶ dos quais podemos escolher um conjunto menor e específico, baseado em alguma intuição química importante ou qualquer outra racionalização do sistema, para incluímos em uma expansão particular de $|\psi_{MCSCF}\rangle$ e realizar um cálculo MCSCF geral. No entanto, se optarmos por incluir todas as configurações possíveis na expansão de $|\psi_{MCSCF}\rangle$, teremos o chamado cálculo CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*), uma vez que teremos escolhido incluir o espaço ativo completo.

De qualquer modo, em um cálculo MCSCF, poderemos ter basicamente os orbitais cujas formas são fixadas àquelas determinadas pelo cálculo HF, assim como suas ocupações são fixas em 0 ou 2 (orbitais congelados); orbitais que participam da otimização no procedimento MCSCF, mas que também possuem suas ocupações fixas em 0 ou 2 (orbitais inativos); e orbitais aos quais são permitidos todos os possíveis esquemas de ocupação (orbitais do espaço ativo).

4.5. A Teoria do Funcional da 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*.¹³¹

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.¹³² 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 (11).¹³¹

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*.¹³¹

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \cdots \int d^3r_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (49)$$

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.¹³³ 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 $T_{ef}[n]$.¹³⁴ Com isso, a energia cinética exata necessita de uma correção $T_c[n]$ 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* $E_H[n]$ com uma correção $\Delta U[n]$ que leva em consideração a natureza quântica dos elétrons interagentes.¹³¹ Por fim, a expressão para o funcional da energia pode ser dada por:

$$E[n] = T_{ef}[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (50)$$

onde a segunda parcela depois do sinal de igualdade representa a energia de interação elétron-núcleo, e $E_{xc}[n]$ representa o funcional de troca-correlação, que pode ser definido como o conjunto das correções desconhecidas citadas até então, ou seja, $T_c[n]$ e $\Delta U[n]$. 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 $E_H[n]$ 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,¹³¹ 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 $T_{ef}[n]$ 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 ($j = 1, N$):¹³¹

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\vec{r}) \quad (51)$$

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

$$n(\vec{r}) = \sum_j f_j |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (52)$$

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 (51) 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:¹³¹

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}; [n]) \quad (53)$$

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 substituímos (53) em (51), obtemos, em conjunto com (52), 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 (51) 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.¹³¹

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 (14), 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.¹³¹

CAPÍTULO 5

Discussão de Resultados

5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1. O Algoritmo Genético na Superfície de Energia Potencial MP2 (QGA)

Uma vez que os métodos de estrutura eletrônica demandam muito mais tempo computacional que os potenciais empíricos, o algoritmo genético usual deve ser adaptado para ser mais eficiente e também menos restritivo. Enquanto na abordagem envolvendo o potencial empírico é possível executar o GA múltiplas vezes para diferentes sementes de números aleatórios, e por muitas gerações, no nível MP2 estaremos presos a um número bem menor de execuções, gerações e tamanho das populações. Portanto, a amostragem da superfície de energia potencial não poderá ser tão minuciosa.

No algoritmo genético desenvolvido aqui, ou QGA, o procedimento se inicia pela geração aleatória de um dado número de coordenadas de clusters que constituem a população inicial (nesse trabalho ajustada para 32), sem permitir comprimentos de ligação menores que $0,1 \text{ \AA}$ ou que átomos sejam posicionados muito distantes uns dos outros (eles são contidos em uma esfera de raio ajustável). A energia desses indivíduos é então avaliada usando o pacote GAMESS-US, e, em seguida, a relaxação de suas coordenadas é permitida através de uma simples otimização de geometria com alta tolerância no critério de convergência para que o tempo gasto no processo seja reduzido (a tolerância no gradiente é inicialmente ajustada para $0,5 E_H a_0^{-1}$). Após a otimização local, os indivíduos resultantes são ranqueados de acordo com suas energias. Caso a convergência de algum indivíduo falhe (seja no cálculo *ab initio* de sua energia ou na otimização de sua geometria), sua energia é igualada a zero e o mesmo é considerado como o menos adaptado.

Inicia-se então o processo evolucionário e para cada novo indivíduo criado subsequentemente uma otimização local usando o GAMESS-US é realizada, tornando nosso algoritmo “*Lamarckiano*”. O termo é uma alusão à afirmação de *Jean-Baptiste de Lamarck* que características fenotípicas adquiridas ao longo da vida do indivíduo podem se tornar hereditárias. O espaço genotípico em um GA é definido em termos dos operadores genéticos (como cruzamento e mutação), através dos quais os progenitores de uma geração são modificados para dar origem à descendência. Já o espaço fenotípico é definido diretamente pelo problema, por exemplo, através da otimização da energia dos indivíduos.¹³⁵ Em algoritmos “*Lamarckianos*” as informações fenotípicas podem ser passadas adiante para as próximas gerações. Esses tipos de algoritmos já se mostraram interessantes no aprimoramento da eficiência de algoritmos genéticos.^{94,136} Uma nova característica foi adicionada ao presente procedimento: o critério de convergência para o gradiente da energia nas otimizações locais se torna progressivamente mais rigoroso no decorrer das gerações, e, portanto, além do caráter “*Lamarckiano*”, essa nova característica torna o processo evolucionário um “*Design Inteligente*”. Isso foi implementado para evitar que muito tempo seja gasto com a população inicial, que normalmente consiste de indivíduos não adaptados. Outra vantagem é a grande redução do número necessário de avaliações da energia dos indivíduos no procedimento como um todo. Uma vez que o critério de convergência se torna cada vez mais rigoroso conforme a população evolui, o resultado final de uma execução do QGA terá seu gradiente convergido conforme os padrões normais do GAMESS-US.

O primeiro operador do ciclo evolucionário foi escolhido como um predador que elimina 25 % da população (aqueles de maior energia). Uma vez que o número de clusters que compõem a população inicial deve permanecer constante, esta ação é seguida por três outros operadores que criam novos indivíduos. O primeiro é o chamado operador imigração, que simula a imigração de novos indivíduos para o presente habitat através da geração de clusters de maneira totalmente aleatória, garantindo uma diversidade imparcial à população. Os outros dois são os operadores mutação e cruzamento, que fazem uso de clusters que não foram eliminados pelo operador predador para gerar novos indivíduos e completar a população. O operador mutação simplesmente promove deslocamentos aleatórios nas coordenadas de alguns clusters sobreviventes. O operador cruzamento, por sua vez, seleciona pares de clusters de modo aleatório para serem empregados como pais geradores de descendência.

O *crossover* então ocorre baseado em um método proposto recentemente em que uma esfera é utilizada para cortar e unir as estruturas dos clusters pais, em vez do plano usual.¹³⁷ Nesse método, cada progenitor é dividido em duas partes, uma que fica no interior de uma esfera matemática e a outra que fica na região externa dessa mesma esfera. Se a parte interna da esfera de cada cluster pai contém o mesmo número de átomos, elas são permutadas entre os progenitores.¹³⁷ Para aplicação em misturas, seria também necessário que os números de cada tipo de átomo contidos nas esferas fossem iguais, impondo uma complicada limitação para sua aplicabilidade. Portanto, em vez disso, requeremos apenas que o número de átomos dentro das esferas seja igual, e, caso a composição dentro de cada esfera seja diferente, usamos apenas as coordenadas cartesianas de todos os átomos no interior delas, e substituímos os elementos enquanto for necessário para manter a composição correta da prole. Se a utilização do método da esfera mesmo assim falhar, o *crossover* é realizado através de uma média aritmética simples das coordenadas dos clusters progenitores. Já foi relatado na literatura que o método da esfera é capaz de reduzir significativamente o número de avaliações de energia para cada minimização local necessária para se encontrar os mínimos globais quando comparado ao tradicional método *plane-cut-splite*.¹³⁷ Esse tipo de procedimento é, portanto, altamente desejável para GA's acoplados a cálculos dispendiosos de química quântica.

Como já mencionado, depois da ação do predador novos indivíduos devem ser incorporados à população corrente para que o tamanho da população seja mantido constante. Isto é feito da seguinte maneira: 5 % são provenientes da imigração, 20 % do operador mutação e 75 % do operador cruzamento. No caso da porcentagem designada não corresponder a um número inteiro, o resultado é arredondado para o inteiro mais próximo. Se a porcentagem corresponder a menos que um, ainda assim um único indivíduo é adicionado.

Após todos esses operadores evolucionários terem sido aplicados à população, um novo ranqueamento é feito baseado nas energias dos indivíduos resultantes. Tudo isso é repetido por várias gerações até que um critério de convergência é alcançado e o algoritmo para. Uma vez que em todas as gerações existem indivíduos provenientes de imigração, que são aleatórios e podem não convergir junto ao pacote GAMESS-US (e terão suas energias igualadas a zero), não podemos usar o desvio padrão da população como um critério de

parada para o QGA. Por isso simplesmente avaliamos se o indivíduo que lidera o *ranking* de energia potencial permaneceu como líder por um dado número consecutivo de gerações, aqui ajustado para 50. Se sim, dizemos que o indivíduo persistiu com sucesso, o procedimento para a convergência é atingida para esse indivíduo, dado ao final como resposta. Se não, verificamos se o número máximo permitido de gerações (aqui ajustado para 300 para clusters com menos de 7 átomos, e 400 para os clusters maiores) foi atingido, caso em que o QGA é interrompido e a convergência não é alcançada.

O funcionamento do QGA descrito pode ser resumido pelo fluxograma apresentado na Figura 3 abaixo:

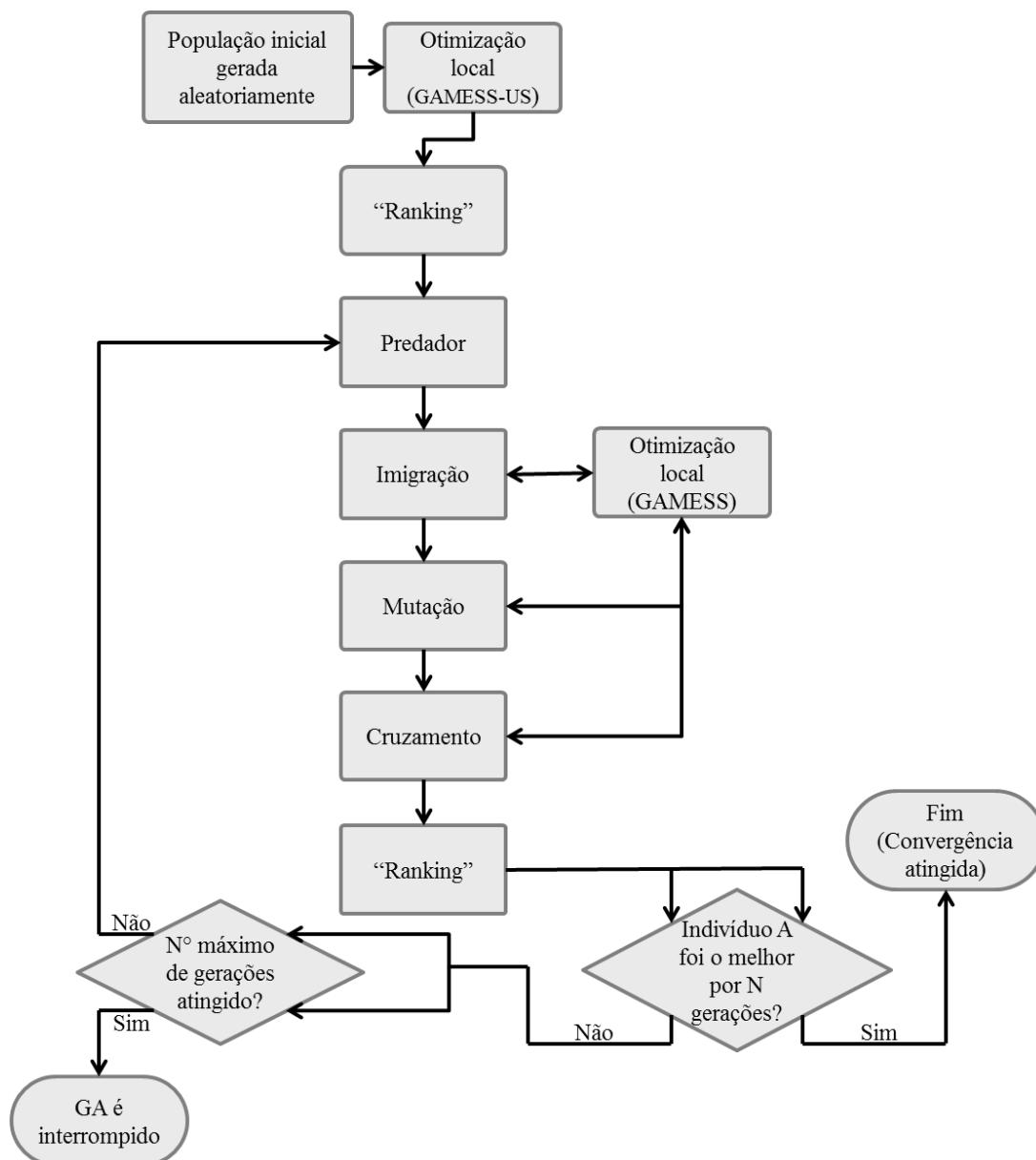


Figura 3– Fluxograma mostrando o funcionamento do QGA.

5.2. Avaliação da Eficiência do QGA

Para testar a relação de custo-benefício do presente algoritmo, comparamos a sua capacidade de encontrar os mesmos mínimos de outras abordagens já conhecidas, porém com menor esforço computacional. Dado que o tempo gasto por uma busca via GA depende tanto do nível de teoria empregado no cálculo das energias quanto no *hardware* específico utilizado, avaliamos suas eficiências através do número de vezes que a energia precisou ser calculada para que o processo se completasse em cada algoritmo.

Como já mencionado no capítulo 3 (Metodologia), utilizamos o GA-1 em estudos realizados^{31,97} sobre ligas de sódio e potássio e ele será utilizado aqui como referência para as comparações desejadas. Devemos, no entanto, notar que os operadores história e aniquilador, presentes no GA-1, não são empregados no QGA. Pode ser argumentado que a comparação com o GA-1 não seria adequada devido ao operador história ser muito dispendioso, e, por essa razão, também executamos os cálculos utilizando o GA-1 com o operador história desabilitado (referido como GA-1b a partir de agora). Já que o GA-1 não pode ser adequadamente interligado a *softwares* de cálculos de estrutura eletrônica como o GAMESS-US, optamos por testar a eficiência das abordagens GA-1 e QGA utilizando um potencial empírico^{21,98} para o sistema Na-K previamente estudado. Deve ser também levado em consideração que o algoritmo do QGA requer uma chamada ao pacote GAMESS-US para a realização das otimizações locais. Uma vez que isso não poderá ser usado nesta comparação, optamos pelo uso das otimizações locais via BFGS para todos os algoritmos simplesmente considerando um critério de convergência do gradiente de $1,0 \times 10^{-5} \text{ eV/\text{Å}}$.

Dez composições de clusters foram selecionadas e avaliadas por ambos os métodos. O número de clusters na população inicial em ambos os casos foi escolhido como 32 e duas sementes de números aleatórios distintas foram utilizadas. Diferentemente do QGA, a abordagem GA-1 realiza mutações em 15 % da população, tem o número máximo de gerações de 200 e não faz uso do operador imigração e do método da esfera para o *crossover*. Ambas as abordagens encontraram os mesmos supostos mínimos globais em todos os casos estudados, mas o QGA foi muito mais eficiente. Como mostrado na Tabela 1, o GA-1 precisou, em média, de 86 vezes mais avaliações de energia do que o QGA. Se o operador história é desabilitado (GA-1b), os mesmos mínimos são encontrados e o QGA realiza, em média, quase quatro vezes menos avaliações de energia do que o GA-1b. A razão para a maior eficiência do QGA vem do uso do método da esfera para a realização do *crossover*¹³⁷ e também pela sua simplicidade, que, por outro lado, pode significar que ele não será tão eficiente para clusters muito maiores, com um número muito maior de coordenadas. No entanto, devido à abordagem de química quântica inserida no QGA, o seu foco maior reside, de fato, sobre clusters não muito grandes.

É interessante lembrar que o uso progressivo do aumento da rigurosidade do critério de convergência do gradiente nas otimizações locais não pode ser empregado nesta comparação, o que se acredita reduzir ainda mais o número de cálculos necessários. Portanto, os valores mostrados na Tabela 1 devem ser ainda mais favoráveis à abordagem do QGA.

Tabela 1. Comparação do número necessário de avaliações de energia para uma execução de cada algoritmo testado. Todas as abordagens encontraram o mesmo suposto mínimo global.

Sistema	GA-1	GA-1b	QGA	GA-1/QGA	GA-1b/QGA
Na ₄ K ₄	1.519.045	70.613	18.446	82,3	3,8
Na ₁₀ K ₂	4.027.598	151.216	20.016	201,2	7,6
Na ₆ K ₆	3.059.926	163.930	44.184	69,3	3,7
Na ₂ K ₁₀	848.785	6.907	24.376	34,8	0,3
Na ₁₄ K ₂	4.579.327	220.336	33.778	135,6	6,5
Na ₈ K ₈	4.502.303	221.248	51.880	86,8	4,3
Na ₂ K ₁₄	295.963	10.142	71.262	4,2	0,1
Na ₁₇ K ₃	5.618.119	282.086	53.820	104,4	5,2
Na ₁₀ K ₁₀	5.240.195	257.227	48.363	108,4	5,3
Na ₃ K ₁₇	2.996.245	124.827	87.501	34,2	1,4
Média	3.268.751	150.853	45.365	86,1	3,8

5.3. Exploração MP2 do Panorama Energético do Sistema Na-K pela Abordagem QGA

Para clusters totalizando 4, 5 e 6 átomos, é possível gerar manualmente e otimizar todos os possíveis *homotops* (isômeros que surgem devido à permutação de átomos de elementos diferentes para uma mesma forma geométrica¹³⁸) para uma dada geometria molecular, e isso foi feito aqui para todas as composições possíveis antes da execução do QGA. Dessa forma foi possível verificar se o algoritmo foi capaz de encontrar efetivamente o *homotop* correto. Para clusters maiores, rapidamente se torna inviável gerar manualmente todos os possíveis *homotops*, e até mesmo determinar suas possíveis estruturas espaciais, e, portanto, para esses casos nos restringimos a confiar no algoritmo.

Para todas as composições e nuclearidades (ou número total de átomos do cluster) exploradas aqui, realizamos a busca por mínimos de energia usando três sementes de números aleatórios distintas para o algoritmo QGA. Começamos a análise do sistema Na-K com clusters de quatro átomos, para os quais o formato de um losango plano é esperado tanto para os clusters puros^{51,139-141} quanto para as misturas,³¹ em vez do tetraedro previsto pela abordagem com potencial empírico.³¹ O QGA, utilizando metodologia MP2 e funções de base LANL2DZ com ECP, encontrou os mesmos resultados em todas as três sementes para essa nuclearidade, mostrados na Figura 4. Para comparação, os comprimentos de ligação calculados utilizando CCSD(T) com todos os elétrons correlacionados são também mostrados entre parênteses, onde um bom acordo pode ser notado, com diferenças médias em torno de 6 %. Para os casos de misturas, o *homotop* correto foi obtido com sucesso para todas as composições, entre as quais os clusters Na₂K₂ e Na₃K₁ estão em acordo com cálculos de CCSD(T) com todos os elétrons correlacionados realizados em meu trabalho anterior.³¹ O *homotop* fornecido como resultado pelo QGA para o cluster Na₁K₃, no entanto, não foi calculado em nível CCSD(T) anteriormente, e, portanto, realizamos este cálculo aqui e encontramos que ele é, de fato, o *homotop* de mais baixa energia na superfície de energia potencial CCSD(T).

Para os clusters puros de cinco átomos (Na_5 e K_5), uma estrutura plana de simetria C_{2V} foi obtida pelos cálculos com QGA, em acordo com trabalho anterior³¹ e outros presentes na literatura.^{51,140,141} A mesma forma plana foi obtida aqui também para os casos envolvendo misturas, apesar de distorcidas devido à diferença do raio atômico existente entre os diferentes átomos. A abordagem do QGA foi capaz de prever com sucesso os *homotops* mais estáveis para cada composição associada a esta nuclearidade, o que é corroborado pela análise minuciosa que fizemos previamente via MP2 e DFT à respeito dos possíveis *homotops* associados ao sistema Na-K de cinco átomos.³¹ Entretanto, a primeira semente utilizada não foi suficiente para que o *homotop* correto fosse encontrado. Por exemplo, as estruturas obtidas para os clusters Na_3K_2 e Na_4K_1 (mostradas na Figura 5) com a utilização da primeira semente não correspondem aos *homotops* mais estáveis. Por outro lado, a segunda e a terceira sementes forneceram os *homotops* mais estáveis, levando-nos à conclusão de que uma única execução do QGA pode não ser suficiente, e, por isso, utilizamos sempre três sementes ao longo desse trabalho.

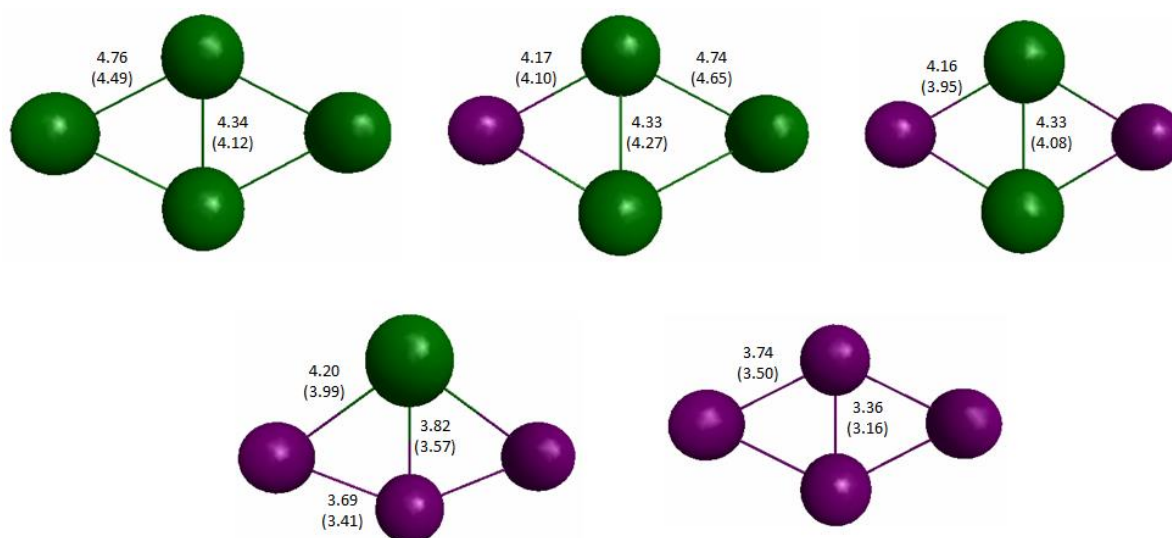


Figura 4 – Estruturas obtidas pelo QGA para clusters de 4 átomos contendo sódio (representado em roxo) e potássio (representado em verde). Os comprimentos de ligação são dados em Å, enquanto aqueles obtidos por cálculos CCSD(T) com todos os elétrons correlacionados são dados entre parênteses.

Um aspecto interessante pode ser observado para o caso de clusters de seis átomos. Já é conhecido que os clusters puros Na_6 e K_6 apresentam isômeros piramidais de simetria C_{5V} e triangulares planos de simetria D_{3h} ,^{51,142,143} que são quase degenerados e possivelmente acessíveis sobre temperaturas moderadas.¹⁴³ Aqui exploramos todas as composições para os clusters de sódio e potássio de seis átomos, o que serve como um bom teste para a abordagem do QGA, uma vez que existem muitos *homotops* quase degenerados para ambas as formas piramidal e triangular plana, tornando a busca pelo mínimo bastante difícil. Depois de gerar manualmente e otimizar todos os *homotops* possíveis, verificamos se o algoritmo obteve sucesso em encontrar os isômeros corretos. A estrutura mais estável para cada composição é mostrada na Figura 6, e somente para a composição Na_3K_3 a abordagem

do QGA falhou em encontrar o *homotop* correto. Em vez do triângulo plano com átomos alternados, o QGA encontrou uma pirâmide que está 3 kcal mol^{-1} acima em energia.

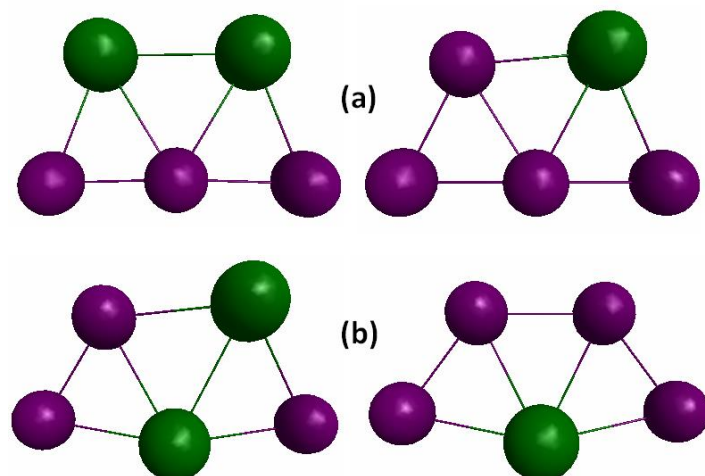


Figura 5 – Estruturas obtidas pelo QGA para os clusters Na_3K_2 e Na_4K_1 empregando a primeira semente (a) e empregando as outras duas sementes (b), que forneceram os homotops corretos. Os átomos de sódio são representados em roxo e os de potássio em verde.

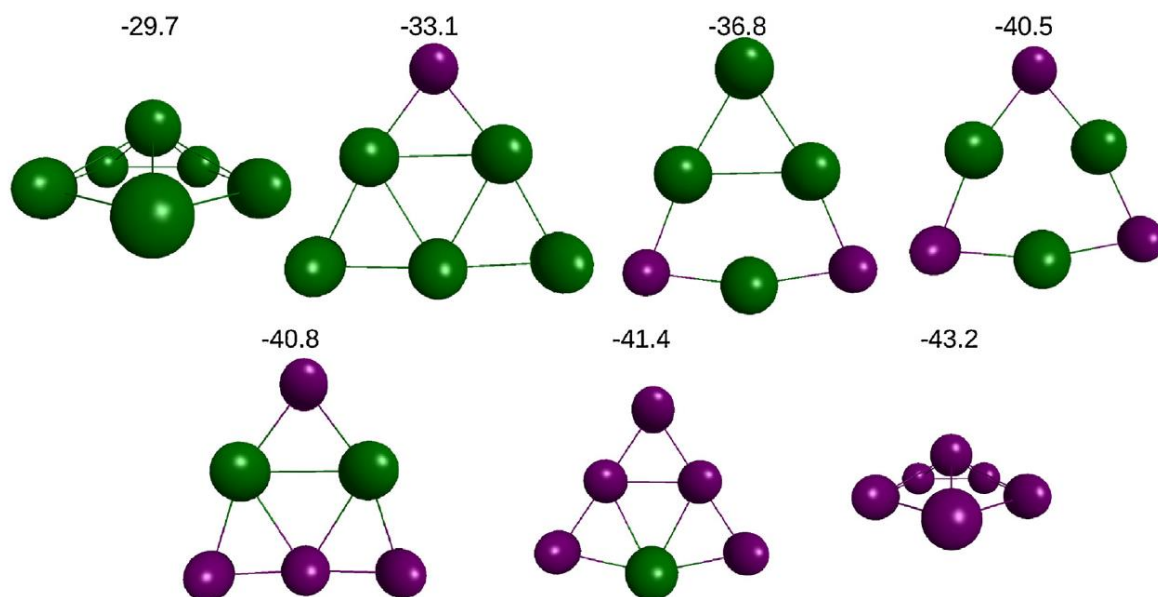


Figura 6 – Estrutura mais estável para cada composição dos clusters de sódio e potássio de seis átomos com suas energias de ligação dadas em kcal mol^{-1} em nível MP2/ECP e considerando a energia de ponto zero. Todos os homotops possíveis foram examinados manualmente para verificação do resultado do QGA. Os átomos de sódio são representados em roxo e os de potássio em verde.

Uma tendência bastante curiosa pode ser notada na Figura 6: os clusters puros de seis átomos assumem uma configuração tridimensional na forma de pirâmide, enquanto todas as possibilidades de misturas formam estruturas bidimensionais. Isso é um tanto diferente daquilo que é normalmente observado, por exemplo, no trabalho de Heiles e colaboradores sobre nanoligas de Au-Ag,³⁴ onde uma transição 2D-3D é observada quando

vamos de Au₈ para Ag₈. Em um extremo (ouro puro) temos uma estrutura 2D, e no outro (prata pura) uma 3D, com o ponto de transição situado em uma composição intermediária. O fato das diferenças de energia entre os vários isômeros serem, de um modo geral, menores que a precisão dos cálculos *ab initio* empregados, torna bastante possível que esses não sejam realmente os mínimos globais, e o ordenamento energético dentre os vários *homotops* pode mudar conforme nos aproximamos da solução exata dentro da aproximação de *Born-Oppenheimer*. Portanto, para testarmos se as estruturas apresentadas na Figura 6 são deveras as mais estáveis, tomamos a composição Na₂K₄ para otimizar todos os isômeros conhecidos em três outros métodos de estrutura eletrônica: o de alto nível CCSD(T), MP2 com e sem ECP e DFT com funcional SVWN5 com e sem ECP. As frequências vibracionais também foram calculadas para todos os métodos, exceto para o CCSD(T) devido a sua alta demanda de tempo computacional. Os resultados são apresentados na Figura 7 e contam com apenas uma ocorrência de frequência vibracional imaginária segundo apenas um dos métodos empregados e somente para o isômero de mais alta energia (destacado em azul).

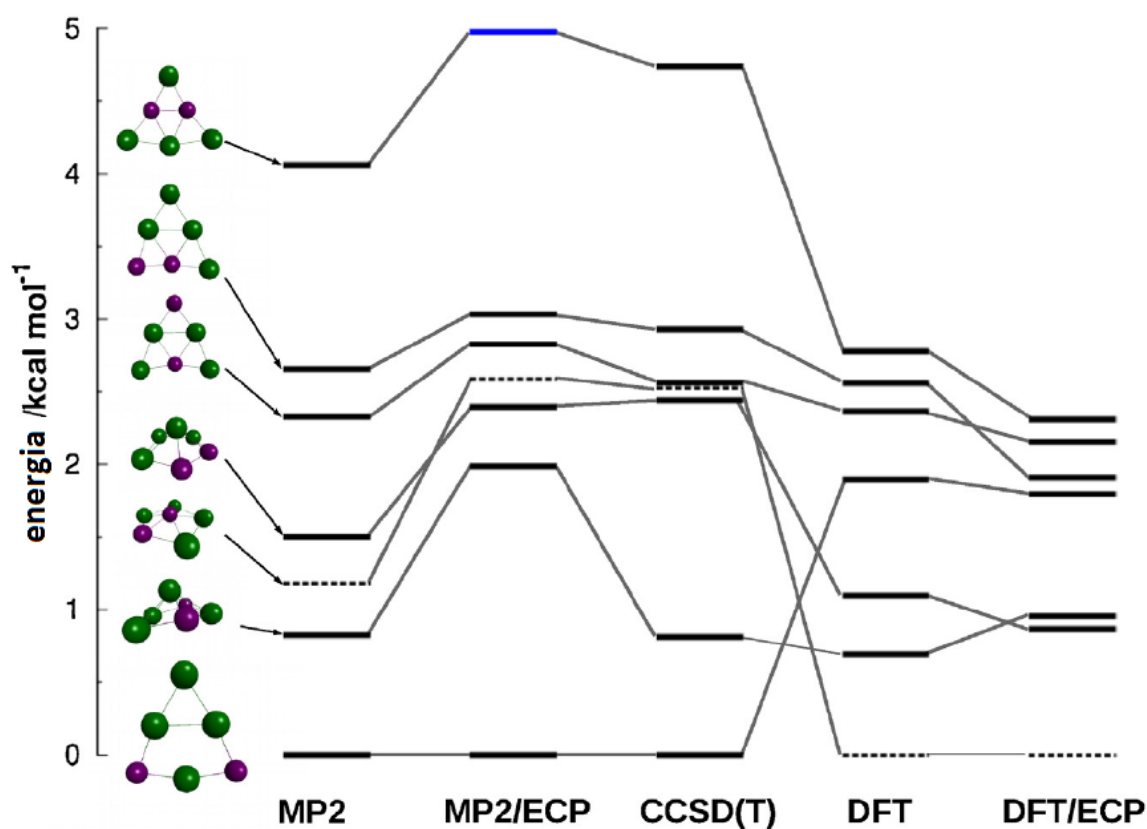


Figura 7 – Energias de todos os isômeros do Na₂K₄ calculadas em vários níveis de teoria e relativas à forma mais estável. Os cálculos empregando ECP foram realizados utilizando o conjunto de funções de base LANL2DZ, enquanto os demais foram realizados utilizando o conjunto de funções de base def2-TZVPP. As linhas pontilhadas correspondem a um isômero em particular que tem sua geometria alterada de maneira mais significativa em função das diferentes abordagens utilizadas, de modo a facilitar a visualização. A barra azul indica a única estrutura que apresentou frequência vibracional imaginária.

Como pode ser visto, para o Na_2K_4 existem três isômeros piramidais não equivalentes e quatro triangulares planos. A estrutura prevista como mínimo global da superfície de energia potencial MP2/ECP pelo algoritmo QGA é, de fato, a mais estável de acordo com a abordagem CCSD(T), e também MP2 sem a utilização do ECP. Somente as otimizações DFT com funcional de troca e correlação SVWN5 encontraram estrutura diferente, que corresponde a uma pirâmide com um átomo de sódio ocupando a posição central. Apesar das estruturas apresentadas na parte esquerda da Figura 7 diferirem muito sutilmente entre todos os métodos utilizados, o caso particular indicado por linhas pontilhadas acabou relaxando para uma configuração de um anel plano com um átomo de sódio central nos cálculos que não envolveram ECP, embora a estrutura piramidal tenha se mantido na abordagem DFT/ECP, onde ela é também um mínimo global.

Certamente, há um vasto número de funcionais de troca e correlação que poderiam gerar uma descrição mais confiável do sistema Na-K, mas vale a pena notar que os cálculos MP2, com demanda computacional semelhante, comparam-se melhor ao resultado mais preciso gerado por CCSD(T) (o que evidentemente não será necessariamente verdade para todos os sistemas). A maioria dos algoritmos genéticos acoplados a cálculos de estrutura eletrônica têm foco na utilização de DFT, e a possibilidade de empregar MP2 parece nunca ter sido explorada até então.⁹⁴ Entretanto, essa alternativa relativamente simples de cálculo *ab initio* correlacionado pode ser uma escolha interessante para diversas aplicações e deve ser levada em consideração na experimentação de novos estudos com particular atenção para sistemas envolvendo clusters.

5.4. Investigação MP2 de Clusters Maiores pela Abordagem QGA

Para clusters com sete ou mais átomos, uma busca por mínimos na superfície de energia potencial MP2/ECP também foi conduzida através do QGA para todas as composições de sódio e potássio empregando três sementes geradoras de números aleatórios distintas, mas agora sem gerar manualmente todos os possíveis *homotops* para verificar os resultados. Como já discutido, existem *homotops* que possuem energias muito próximas, e, portanto, é muito difícil obter corretamente aquele associado ao mínimo mais profundo em uma única busca do QGA. Isso não deve ser um problema grave, uma vez que vários desses mínimos podem ser de relevância prática e coexistirem sobre condições experimentais similares. De fato, para clusters maiores é infactível verificar todos os possíveis *homotops*, e devemos então passar a confiar no resultado do QGA como sendo o mais adequado.

5.4.1. Clusters de 7 Átomos

Para clusters de sete átomos, podemos ver pela Figura 8 que todas as composições levaram à mesma forma essencial: uma bipirâmide pentagonal. No caso dos clusters puros (Na_7 e K_7) essas estruturas pertencem ao grupo D_{5h} e foram previamente reportadas na literatura.^{51,140} Sementes geradoras de números aleatórios distintas levaram algumas vezes a *homotops* diferentes, mas assim como nos casos anteriores, suas diferenças de energia são

bastante pequenas, e certamente estão abaixo da incerteza do próprio cálculo *ab initio* realizado.

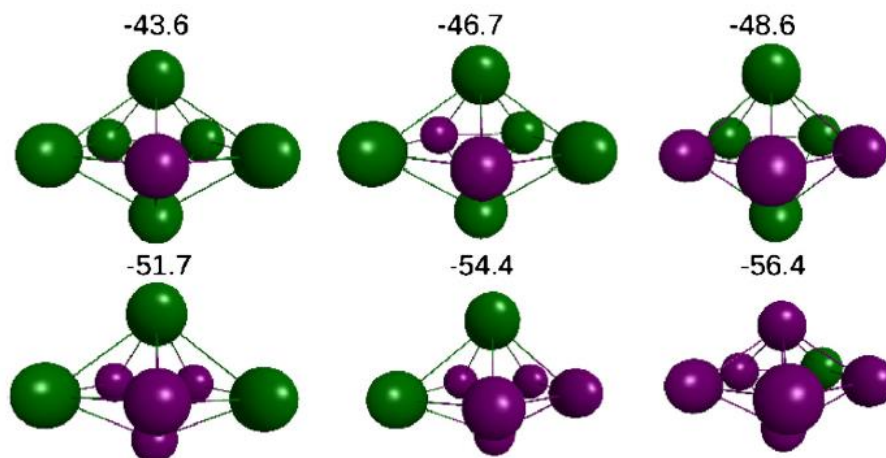


Figura 8 – Estrutura mais estável de cada composição para clusters de sete átomos obtidas pelo método QGA. As energias de ligação são dadas em $kcal\ mol^{-1}$ em nível MP2/ECP e considerando a energia de ponto zero. Os átomos de sódio são representados em roxo e os de potássio em verde.

5.4.2. Clusters de 8 Átomos

Os clusters puros de oito átomos formam uma estrutura tridimensional composta de um poliedro com a parte superior e a base semelhantes a um losango, porém não perfeitamente plano. Como pode ser visto na Figura 9, as estruturas mais estáveis obtidas pelo QGA para todas as composições estão em acordo com esse formato, sendo o cluster Na_4K_4 aquele que apresentou a estrutura mais simétrica, pertencente ao grupo D_{2d} .

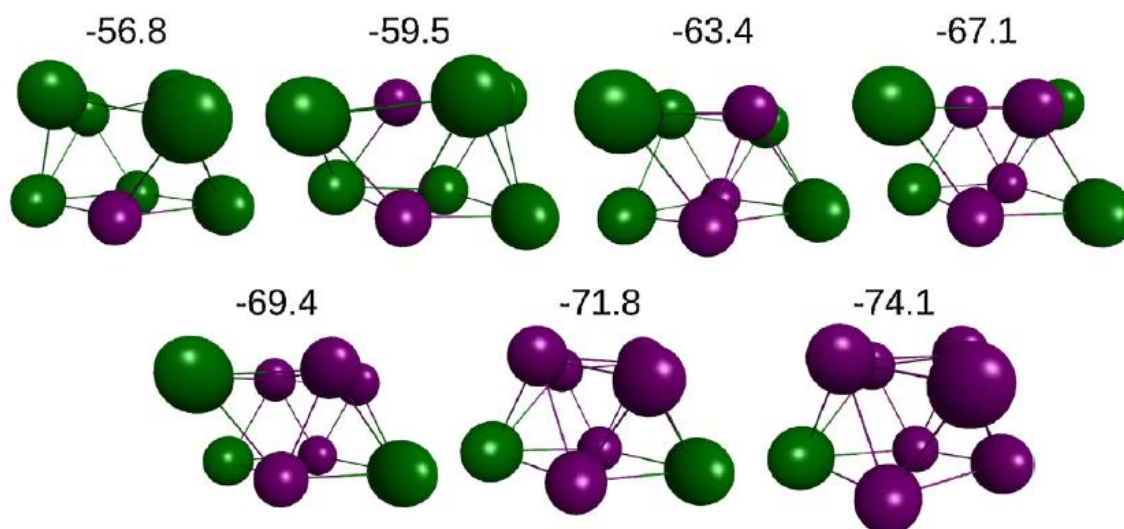


Figura 9 – Estrutura mais estável de cada composição para clusters de oito átomos obtidos pelo método QGA. As energias de ligação são dadas em $kcal\ mol^{-1}$ em nível MP2/ECP e considerando a energia de ponto zero. Os átomos de sódio são representados em roxo e os de potássio em verde.

Apesar da Figura 9 trazer a mesma forma geométrica geral para todas as composições desta nuclearidade, a busca por mínimos de energia via QGA foi capaz de revelar um isômero completamente novo para a composição Na_1K_7 , de praticamente mesma energia no nível MP2/ECP (apenas $0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ acima), mostrado na Figura 10. Essa estrutura, que se assemelha a um composto de coordenação com sete ligantes, é possivelmente a menor liga Na-K estável a apresentar a tendência experimentalmente observada⁴⁶ dos átomos de potássio serem segregados para a superfície dos clusters, enquanto os átomos de sódio ocupam as regiões mais internas.

Seria possível que essa nova estrutura fosse apenas um aspecto espúrio da hipersuperfície de energia potencial MP2/ECP, e, por essa razão, a sua estabilidade também foi verificada através de cálculos DFT utilizando os funcionais de troca e correlação B3LYP e SVWN5, assim como pela própria abordagem MP2, porém sem a utilização do ECP. Todos esses cálculos empregaram o conjunto de funções de base def2-TZVPP, bastante maior que o empregado no caso com ECP. Esse novo isômero se mostrou de fato um mínimo real e quase degenerado em relação àquele apresentado na Figura 9 em todos os cálculos citados. Inclusive, dentro da abordagem MP2 sem ECP, a estrutura mostrada na Figura 10 chegou a ser mais estável que aquela da Figura 9, apesar da diferença de energia muito pequena de $0,03 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ambos os funcionais utilizados na abordagem DFT previram que o novo isômero seria um pouco mais alto em energia que aquele da Figura 9: $1,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ segundo B3LYP e $1,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ segundo SVWN5.

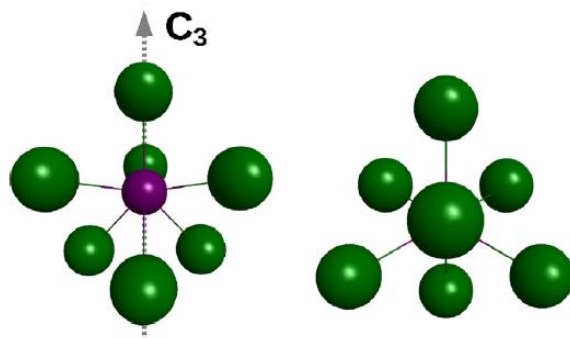


Figura 10 – Novo isômero obtido para o cluster Na_1K_7 , que é quase degenerado em relação à estrutura para a mesma composição apresentada na Figura 9. A imagem à esquerda mostra um eixo de simetria C_3 , enquanto na visão rotacionada à direita o mesmo eixo está perpendicular à página.

É interessante notar que uma nova estrutura como essa da Figura 10 dificilmente poderia ser inferida sem um conhecimento prévio acerca do sistema, e, ainda além, não é obtida através de potenciais empíricos. Isso evidencia que somente uma investigação do algoritmo genético sobre uma superfície de energia potencial *ab initio*, tal como o desenvolvido aqui, poderia revelar tais mínimos reais para esses tipos de clusters.

5.4.3. Clusters de 9 Átomos

No caso de nove átomos, o resultado mais interessante foi obtido para a composição Na_1K_8 . O suposto mínimo global encontrado pelo QGA não se assemelha a nenhuma estrutura conhecida para os clusters puros Na_9 e K_9 .³¹ Como apresentado na Figura 11, a

estrutura obtida aqui para o Na_1K_8 também apresenta um átomo de sódio central recoberto por átomos de potássio, porém menos simétrica que aquela obtida para o caso de oito átomos apresentado na Figura 10. A forma da estrutura apresentada na Figura 11 pode ser comparada à forma geral das estruturas dos clusters de oito átomos da Figura 9, porém adaptando um átomo de sódio no interior. Podemos ver que os isômeros mais regulares, também mostrados na Figura 11, possuem maior energia. Mais uma vez é importante reforçar que o uso de um algoritmo genético acoplado a métodos de estrutura eletrônica foi essencial para o descobrimento dos novos mínimos. Esse tipo de resultado também coloca em evidência a necessidade de se implementarem métodos que busquem por estruturas estáveis incluindo aquelas com geometrias afastadas do “senso” químico habitual.

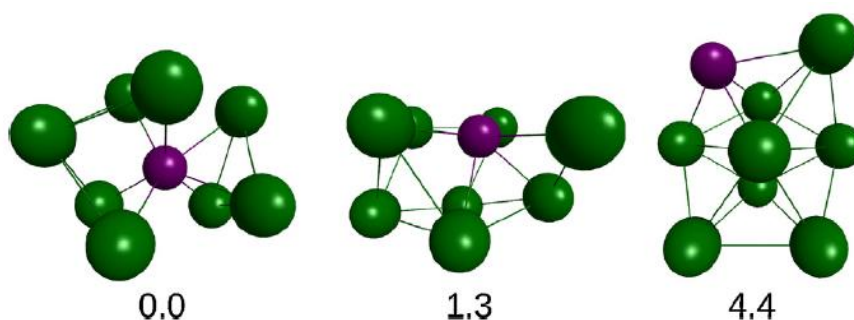


Figura 11 – O mínimo global putativo obtido para o cluster Na_1K_8 é mostrado à esquerda, juntamente com outros dois isômeros. Os números correspondem às suas energias relativas em kcal mol^{-1} .

5.5. Sistemas de Polinitrogênio

Sistemas de polinitrogênio já se mostraram bons candidatos a fontes de energia limpa,^{14-16,144,145} uma vez que liberam grandes quantidades de energia ao se decomporem e formarem a ligação tripla extremamente estável, característica do nitrogênio molecular (N_2). A questão chave é que esta ligação tripla se forma às custas da decomposição de um sistema onde existiam, predominantemente, ligações simples entre átomos de nitrogênio, muito mais fracas que as triplas obtidas ao final.

A presença de um grande número de ligações simples N-N é, portanto, desejável no estudo dessa classe de compostos devido à grande energia interna que possuem. Por outro lado, essa propriedade vem acompanhada, na maioria das vezes, de baixa estabilidade cinética.¹⁵ Espera-se que a barreira de ativação rumo à dissociação de um composto não exceda a energia da ligação mais fraca presente naquele sistema. Portanto, uma alternativa para se combinar alto conteúdo energético, ou seja, baixa estabilidade termodinâmica, com estabilidade cinética suficiente é através de estruturas em cadeia fechada ou forma de jaula.¹⁵ A barreira de energia para decomposição desse tipo de sistema pode se tornar alta devido a impossibilidade de formação de um intermediário ou estado de transição relativamente estável em energia pela quebra de apenas uma ligação. De fato, o principal caminho para a dissociação desse tipo de sistema pode acabar envolvendo a quebra simultânea de várias ligações químicas e/ou a formação de um intermediário de energia muito alta.¹⁵ Isso pode gerar a ocorrência de vários mínimos locais, cineticamente estáveis,

na superfície de energia potencial associada a clusters de nitrogênio, que por sua vez podemos tentar explorar utilizando o QGA.

Para o caso específico do sistema de tetranitrogênio (N_4), as formas tetraédrica (T_d) e retangular plana (D_{2h}) já foram previstas teoricamente e confirmadas como mínimos de energia,^{100,146-148} porém não utilizando o nível de teoria tão alto quanto o empregado nesse trabalho. *Francl* e *Chesick*¹⁴⁶ determinaram via cálculos MP4SDTQ/DZP que o N_4 (T_d) está $195 \text{ kcal mol}^{-1}$ acima de duas moléculas de N_2 e tem comprimentos de ligação igual a $1,419 \text{ \AA}$, enquanto *Lee* e *Rice*¹⁰⁰ encontraram os valores $186 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $1,472 \text{ \AA}$ para o mesmo estudo, no entanto, via CCSD(T)/DZP. O isômero retangular (D_{2h}) foi determinado como estando 12 kcal mol^{-1} acima em energia do isômero tetraédrico e teve seus comprimentos de ligação estimados ($1,290$ e $1,536 \text{ \AA}$) por *Lauderdale* e colaboradores¹⁴⁷ via MBPT(2), enquanto *Glukhovtsev* e *Schleyer*¹⁴⁸ reportaram que o isômero plano é mais estável que o N_4 (T_d) por 3 kcal mol^{-1} utilizando QCISD(T)/6-311+G*, e estimaram seus comprimentos de ligação ($1,287$ e $1,542 \text{ \AA}$) via cálculos MP2/6-31G*.

No presente trabalho, geramos manualmente e otimizamos ambos N_4 (T_d) e N_4 (D_{2h}) empregando CCSD(T)-F12/cc-pCVTZ-F12 correlacionando todos os elétrons. Esta abordagem de alto nível não tem precedentes na literatura até o momento. As estruturas tetraédrica e retangular plana foram confirmadas como mínimos na superfície de energia potencial através de cálculos de frequências vibracionais utilizando o mesmo nível de teoria citado. Determinamos que o N_4 (T_d) está $182 \text{ kcal mol}^{-1}$ acima de duas moléculas de N_2 , e, dentro dessa mesma abordagem, 1 kcal mol^{-1} acima do isômero D_{2h} . Os comprimentos de ligação obtidos são mostrados na Figura 12.

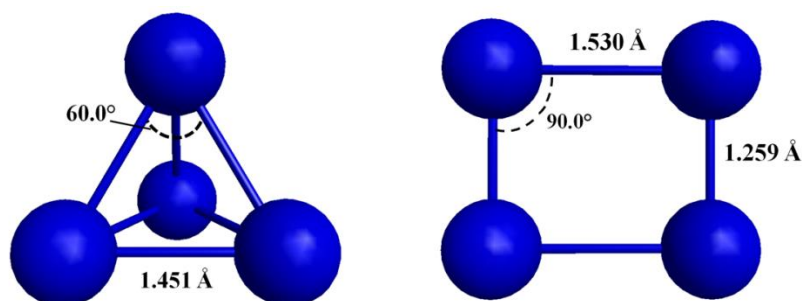


Figura 12 – Estruturas tetraédrica e retangular plana otimizadas para o N_4 utilizando o método CCSD(T)-F12 e o conjunto de funções de base de cc-pCVTZ-F12.

5.6. Adequação do QGA para Abordagem de Sistemas de Polinitrogênio (QGA-b)

Ao empregarmos o QGA descrito no item 5.1, no entanto, não obtivemos sucesso em encontrar os mínimos apresentados na Figura 12. Tentativas foram realizadas com três sementes geradoras de números aleatórios diferentes, empregando o método MP2 com e sem ECP (com funções de base LANL2DZ e cc-pVTZ, respectivamente), e até mesmo utilizando DFT (com funcionais PBE e B3LYP e funções de base cc-pVTZ) para as avaliações de energia e minimizações locais realizadas pelo QGA acoplado ao GAMESS-US. O algoritmo QGA sempre forneceu como resultado o sistema dissociado em $2N_2$. De fato, este era o resultado a se esperar de uma busca realizada com o QGA, uma vez que o

mesmo foi construído para encontrar o mínimo global de superfícies de energia potencial associadas à clusters. Para o caso de clusters metálicos, ou mais especificamente o sistema Na-K estudado, a superfície de energia potencial é composta de vários mínimos próximos em energia, e o maior desafio para o QGA parece ser encontrar o *homotop* correto para cada composição. Já para o caso de sistemas como os de polinitrogênio, clusters de hidrogênio, ou quaisquer outros que sejam energeticamente favoráveis à dissociação, o QGA não deve ser capaz de prover resultados associados à porção termodinamicamente menos estável da superfície de energia potencial, ou seja, de encontrar os mínimos locais cineticamente estáveis associados a sistemas termodinamicamente dissociativos.

Para lidarmos com o impasse acima descrito, o QGA foi adaptado e aprimorado. Assim como discutido no item 5.1, pode-se dividir o procedimento padrão de um algoritmo genético em três etapas principais. A primeira delas é a inicialização, onde um número pré-estabelecido de indivíduos são gerados aleatoriamente para compor a população inicial. A segunda é a seleção, onde os indivíduos são ranqueados de acordo com algum parâmetro associado e os menos adaptados são excluídos. A terceira etapa é a de criação, na qual novos indivíduos são gerados para substituir aqueles que foram eliminados na etapa de seleção. Isso mantém, no caso atual, o tamanho da população constante. O ordenamento classificatório e a seleção ocorrem novamente e o ciclo é repetido. A versatilidade dos algoritmos genéticos disponíveis reside basicamente na maneira como esses indivíduos são criados, modificados, ordenados e selecionados para eliminação ou geração de descendência, assim como no critério de convergência escolhido. Os principais aspectos do algoritmo genético desenvolvido para ser adequado na abordagem de sistemas dissociativos coincidem com aqueles descritos no item 5.1. Nos próximos parágrafos serão descritas as modificações realizadas e aplicadas no estudo de sistemas de polinitrogênio, assim como suas etapas específicas. De agora em diante, esse algoritmo será referido aqui como QGA-b.

Na presente abordagem, o QGA-b foi empregado na investigação da superfície de energia potencial DFT associada a sistemas neutros, catiônicos e aniônicos de polinitrogênio de diferentes tamanhos, variando de 4 a 10 átomos e sempre de camada fechada. A criação da população inicial, isto é, a geração de clusters de nitrogênio com número de átomos específico, seguiu o trabalho de Cai e colaboradores.¹⁴⁹ As coordenadas dos átomos são criadas aleatoriamente no interior de uma esfera cujo raio é uma função do número de átomos e de um parâmetro relacionado à distância de equilíbrio entre os átomos, aqui ajustado para $1,0 \text{ \AA}$. Nesse estágio, um limite inferior para a distância entre os átomos gerados também pode ser estabelecido, e, na presente abordagem, foi ajustado para $0,8 \text{ \AA}$. O número de clusters na população inicial foi ajustado para 40. A interação entre os átomos de nitrogênio, dentro do procedimento evolucionário, sempre foi calculada utilizando o pacote GAMESS-US em nível DFT com os funcionais de troca e correlação B3LYP e PBE e o conjunto de funções de base 6-31G. Cada novo indivíduo é localmente otimizado através do método padrão de otimização de geometria implementado no GAMESS-US, e, em seguida é ordenado de acordo com sua energia total. A porção (aqui ajustada para 25 %) da população com as maiores energias é eliminada.

Ao se tratar de sistemas de polinitrogênio, o mínimo global geralmente consiste em n moléculas de N_2 dissociadas, enquanto a nossa atenção está voltada para clusters compostos

de n átomos ligados de nitrogênio, preferencialmente formando estruturas em forma de jaula. Aqueles estados dissociados não são de interesse para a formação de materiais de alta densidade de energia, e, uma vez que correspondem a mínimos globais associados aos sistemas de polinitrogênio, qualquer GA convencional falharia em encontrar estruturas adequadas. Para tais casos, onde a dissociação é termodinamicamente favorável, o QGA precisou ser adaptado para explorar a porção metaestável da superfície de energia potencial e fornecer os mínimos locais associados a estados ligados de sistemas dissociativos. Para conseguir isso, duas condições foram adicionadas ao algoritmo e um novo parâmetro deve ser fornecido como *input*. Esse parâmetro corresponde a um limiar para a distância máxima permitida entre quaisquer dois átomos de um cluster, e foi definido especificamente para cada execução do QGA-b e nuclearidade dos clusters em estudo. Após a geração da população inicial todas as distâncias entre todos os átomos em cada estrutura criada são calculadas e comparadas com o valor atribuído ao limiar de distâncias. As condições a seguir devem então ser respeitadas:

1. Se, no momento da geração de uma dada estrutura, alguma distância entre dois átomos que a compõem for maior que o valor atribuído ao parâmetro de corte, o indivíduo em questão será descartado;
2. Se, depois de uma minimização local de energia, alguma distância entre dois átomos do sistema se tornar maior do que o valor estipulado como máximo, o indivíduo em questão será automaticamente considerado como o menos adaptado e, então, alocado no final do *ranking* dos indivíduos.

Para utilização dessa funcionalidade do QGA-b, no entanto, faz-se necessário que o usuário tenha um conhecimento prévio um pouco maior acerca do sistema de interesse, ou que alternativamente realize alguns testes anteriormente à definição do parâmetro. É importante ressaltar que essa definição deve ser feita de maneira razoável mediante uma análise do que se pretende explorar acerca do sistema de interesse. Nesse aspecto, uma busca realizada pelo próprio QGA-b sem o ajuste do parâmetro de corte pode fornecer *insights* valiosos sobre como ajustá-lo, uma vez que produtos termodinamicamente mais estáveis da dissociação poderão ser encontrados. Isso pode evidenciar, por exemplo, se uma parte do todo ainda forma um sistema ligado, ou se o produto termodinâmico corresponde a uma dissociação completa.

No âmbito da criação de novos indivíduos, vários operadores podem estar envolvidos. Os operadores de cruzamento combinam dois indivíduos da população para gerar descendência, enquanto os operadores de mutação modificam uma porção da população através de transformações aleatórias realizadas em alguns indivíduos. Este último age com uma probabilidade pré-estabelecida simulando sua ocorrência na natureza de modo a evitar a estagnação da população. Também foi empregado o operador imigração, que cria indivíduos da mesma maneira que a população inicial é gerada. Um novo aspecto do QGA-b é o gerenciamento desses operadores, que permite o controle da quantidade de indivíduos criados por cada um deles. Quando um novo indivíduo é gerado, sua energia é comparada com a média das energias dos indivíduos da população anterior. Se o novo indivíduo é

melhor adaptado que a média, a taxa de criação do operador envolvido é aumentada para a próxima geração. Por outro lado, essa mesma taxa será diminuída se a aplicação daquele operador não for vantajosa.

Dentre os operadores de cruzamento, estão implementados no QGA-b o *plane-cut-splice crossover*¹⁵⁰ e o *sphere-cut-splice crossover*.¹³⁷ Os operadores de mutação disponíveis são os seguintes: *angular operator*,²⁹ *angular surface operator*,¹⁵¹ *geometric center displacement operator*,^{152,153} e o *twist operator*.^{152,154} Os critérios de convergência adotados foram a permanência de um indivíduo como o melhor adaptado (menor energia) por 20 gerações consecutivas, ou a execução de 400 gerações. Para todas as nuclearidades exploradas, quatro execuções independentes do QGA-b foram realizadas com diferentes sementes geradoras de números aleatórios. Todos os mínimos fornecidos pelo QGA-b foram posteriormente reavaliados por reotimizações dentro do mesmo nível de teoria (DFT) empregando um conjunto de funções de base maior (def2-TZVPP), e também em nível MP2 e CCSD(T) empregando os conjuntos de funções de base cc-pVTZ e cc-pVDZ, respectivamente. Análise vibracional também foi realizada para todos os métodos utilizados e estruturas obtidas de modo a confirmá-las como correspondentes a mínimos reais na superfície de energia potencial. Todas as energias reportadas para os sistemas de polinitrogênio abordados pelo QGA-b levam em consideração a energia de ponto zero.

5.6.1 Investigação de Estruturas de Polinitrogênio pela Abordagem QGA-b

Todos os resultados apresentados adiante nesta seção são referentes àqueles já reotimizados e confirmados como mínimos de energia verdadeiros através de análise vibracional (a não ser que explicitamente mencionado diferente).

A investigação foi iniciada no regime de poucos átomos, onde uma variedade menor de arranjos espaciais formando estruturas em jaula é possível. Isso representa um bom teste para a abordagem do QGA-b a sistemas de polinitrogênio, uma vez que poderemos comparar seus resultados àqueles já disponíveis na literatura e também gerados aqui utilizando métodos de alto nível para esses clusters menores. Para o tetranitrogênio (N_4), por exemplo, como já mencionado, as formas tetraédrica (T_d) e retangular (D_{2h}) já foram teoricamente previstas e confirmadas como mínimos de energia.^{100,146-148} No entanto, o ordenamento energético desses isômeros ainda é conflitante devido à alta dependência desses valores com o método de estrutura eletrônica escolhido para abordá-los. Ambos os isômeros foram encontrados pelo QGA-b e são mostrados na Figura 13. O isômero T_d foi o mais estável segundo as abordagens DFT/PBE e MP2, enquanto o isômero com simetria D_{2h} foi o mais estável de acordo com os cálculos DFT/B3LYP e CCSD(T).

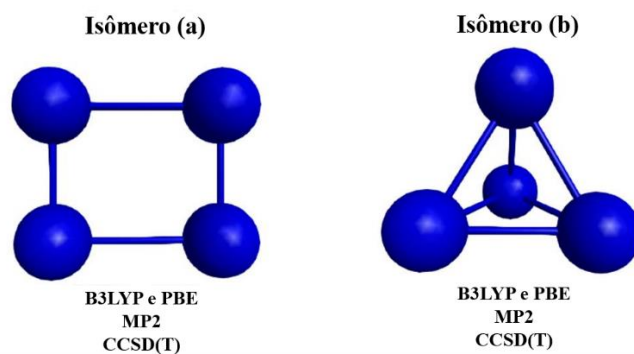


Figura 13 – Mínimos de energia encontrados pelo QGA-b para o tetranitrogênio. Os isômeros (a) N_4 (D_{2h}) e (b) N_4 (T_d) foram reotimizados e confirmados como mínimos de energia para todos os métodos mostrados na figura.

Para o pentanitrogênio, tanto o cátion (N_5^+) quanto o ânion (N_5^-) foram abordados e as estruturas encontradas estão apresentadas nas Figuras 14 e 15, respectivamente. O QGA-b forneceu resultados em bom acordo com estruturas já reportadas na literatura.¹⁶ O cátion em forma de “V” (isômero (c)) e o ânion em forma de pentágono (isômero (a)) são clusters notavelmente estáveis e possuem simetria C_{2v} e D_{5h} , respectivamente. A geometria encontrada para o cátion está de acordo com a estrutura cristalográfica reportada no trabalho de Vij e colaboradores,¹⁵⁵ enquanto o ânion corresponde ao pentazolato, que por sua vez já foi detectado¹⁵⁶ em experimentos de espectrometria de massas e sintetizado como um sal de zinco em solução e também como ácido pentazólico.¹⁵⁷

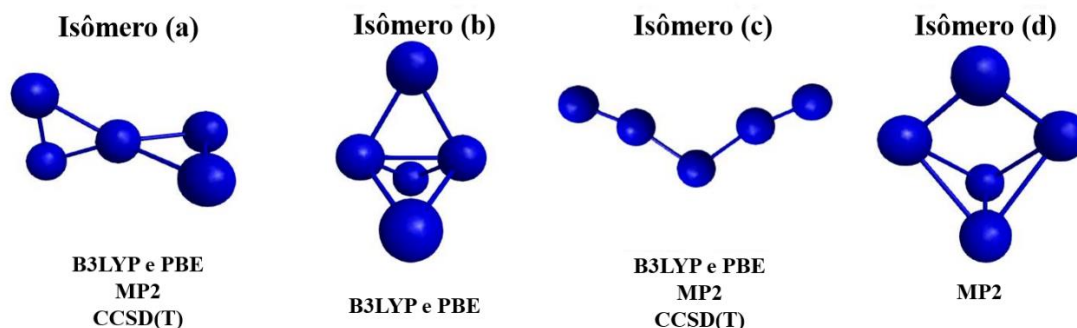


Figura 14 – Mínimos de energia encontrados para N_5^+ pelo QGA-b. As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados.

Além dos mínimos de energia mais profundos associados aos clusters N_5^+ e N_5^- , o QGA-b foi capaz de encontrar estruturas alternativas que também foram confirmadas como mínimos de energia e podem ser candidatos mais adequados a materiais de alta densidade de energia para essa nuclearidade.

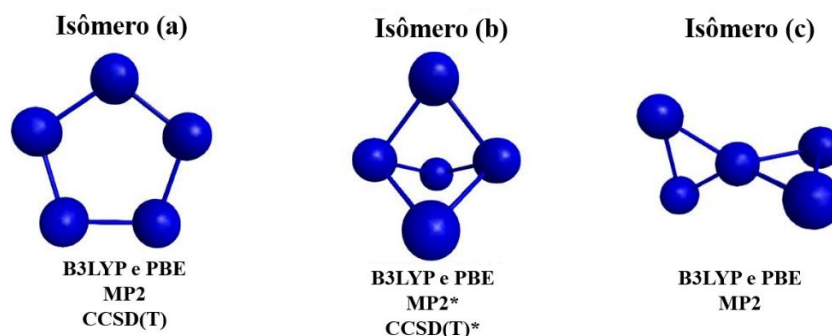


Figura 15 – Mínimos de energia encontrados para N_5^- pelo QGA-b. As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados. O asterisco (*) sobrescrito denota que aquela estrutura é um ponto estacionário com uma frequência imaginária naquele nível de teoria.

Os isômeros dos clusters N_5^+ e N_5^- com as maiores energias relativamente aos seus produtos de dissociação ($N_2 + N_3^+$ e $N_2 + N_3^-$, respectivamente) possuem estruturas bastante similares e apresentam simetria D_{3h} , sendo designados como isômero (b) nas Figuras 14 e 15. Estes últimos foram confirmados como mínimos de energia apenas em nível B3LYP e PBE. Apesar de possuírem forma análoga ao cluster de simetria C_{2v} já reportado na literatura,¹⁶ esses isômeros apresentaram maior simetria dentro da presente abordagem. Outra estrutura foi prevista aqui como um mínimo de energia para ambos os clusters N_5^+ e N_5^- , apresentada nas Figuras 14 e 15 como isômero (a) e isômero (c), respectivamente. Esta geometria apresenta simetria D_{2d} e está de acordo com resultados compilados no trabalho de Samartzis e colaboradores.¹⁶

Para o sistema N_6 , seis isômeros diferentes foram confirmados como mínimos de energia. Conforme o número de átomos compondo os clusters cresce, a variedade de possíveis arranjos atômicos também aumenta, e um número maior de execuções do QGA-b pode se fazer necessário se há a intenção de contemplar uma gama maior de possíveis isômeros. Entretanto, as estruturas previstas aqui como mínimos de energia pelo presente protocolo de busca e apresentadas na Figura 16 estão em bom acordo com os principais isômeros reportados na literatura para o hexanitrogênio.^{16,158-161}

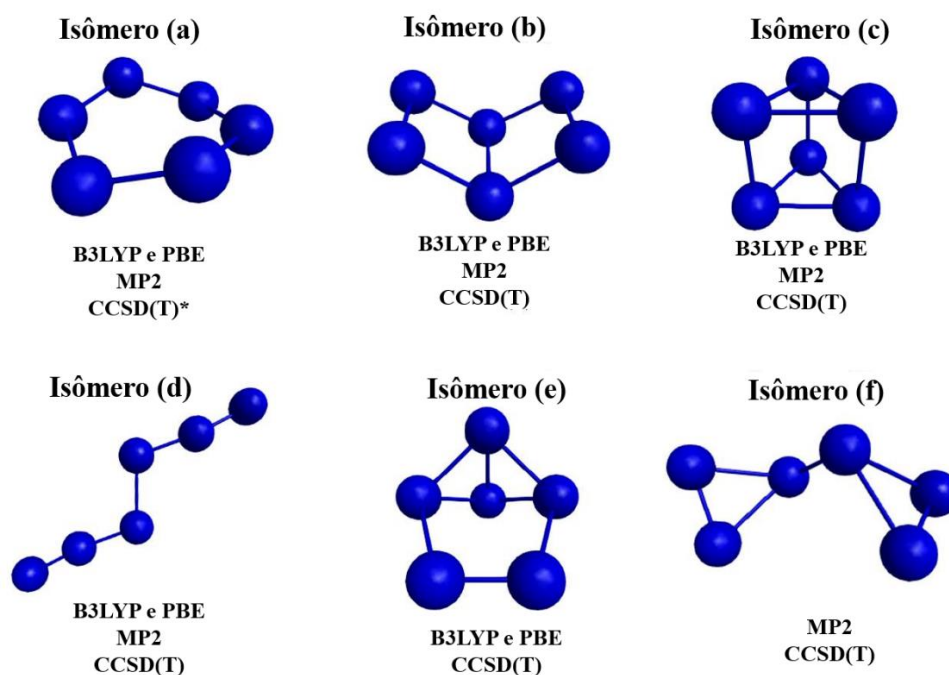


Figura 16 – Mínimos de energia encontrados após reotimização das estruturas fornecidas pelo QGA-b para N_6 . As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados. O asterisco (*) sobrescrito denota que aquela estrutura é um ponto estacionário com uma frequência imaginária naquele nível de teoria.

O isômero (d) da Figura 16, também conhecido como hexaazadiazida, tem simetria C_{2v} e foi o isômero mais estável do sistema N_6 de acordo todos os métodos de estrutura eletrônica empregados. O isômero (a) de hexanitrogênio, comumente referido como barco torcido, foi o único cluster a apresentar uma frequência vibracional imaginária dentro da abordagem CCSD(T)/cc-pVDZ. No trabalho de Tobita e Bartlett,¹⁶⁰ entretanto, essa estrutura é prevista como um mínimo de energia em nível CCSD(T) apenas quando o conjunto de funções de base cc-pVTZ é utilizado, enquanto aug-cc-pVDZ leva o sistema a uma estrutura mantida apenas por interações do tipo *van der Waals*.

A estrutura conhecida como prisma (isômero (c) da Figura 16), por sua vez, possui simetria D_{3h} e é o isômero de N_6 que se apresenta mais distante em energia de seu produto de dissociação ($3N_2$). Essa previsão vai de encontro à expectativa de que estruturas em forma de jaula associadas a sistemas de polinitrogênio favorecem baixa estabilidade termodinâmica e suficiente estabilidade cinética, fornecendo bons candidatos a HEDM's. Isso acontece devido à formação de várias ligações simples em vez de ligações múltiplas em tais estruturas, em conjunto com a maior dificuldade de formação de intermediários ou estados de transição relativamente estáveis sem que ocorra a quebra de mais de uma ligação simultaneamente.¹⁵

O cluster de hexanitrogênio apresentado na Figura 16 como isômero (f) difere sutilmente do que pode ser encontrado em publicações acerca de clusters de nitrogênio com esse tamanho.^{158,160} O análogo do isômero (f) encontrado na literatura é reportado como pertencente ao grupo pontual de simetria C_{2h} , enquanto a estrutura reportada aqui pertence ao grupo C_2 .

Para os clusters iônicos de heptanitrogênio, a maioria dos isômeros já reportados na literatura puderam ser encontrados pelo QGA-b dentro do protocolo estabelecido no final da seção 5.6 para o número de execuções do algoritmo. Ademais, o isômero (a) apresentado na Figura 17 e o isômero (c) apresentado na Figura 18 são reportados aqui, tanto quanto é de nosso conhecimento, como estruturas iônicas de N_7 nunca antes reportadas na literatura.

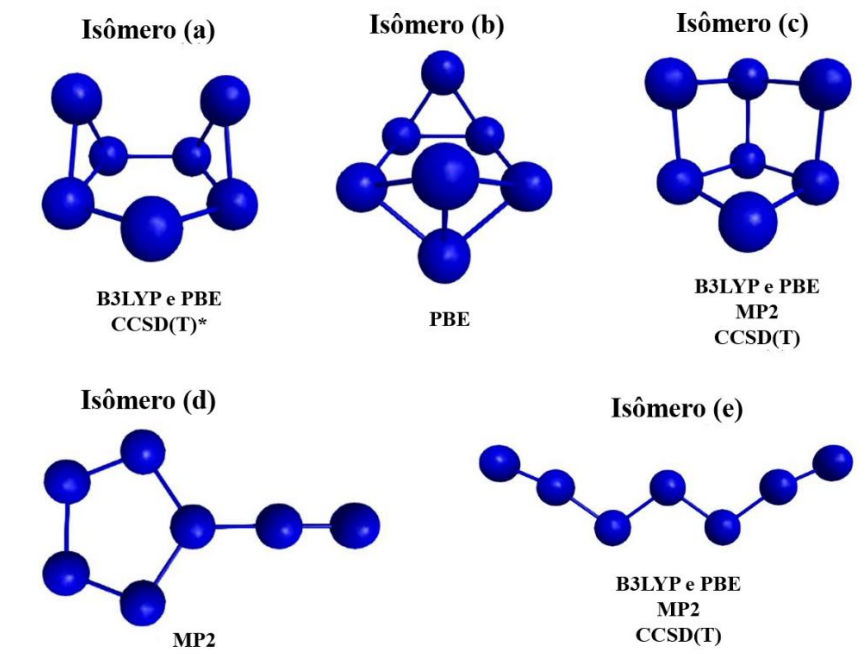


Figura 17 – Mínimos de energia encontrados após reotimização das estruturas fornecidas pelo QGA-b para N_7^+ . As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados. O asterisco (*) sobrescrito denota que aquela estrutura é um ponto estacionário com uma frequência imaginária naquele nível de teoria.

Todos os demais isômeros estão em bom acordo com as estruturas encontradas nos trabalhos de Law *et al.*,¹⁶² Liu *et al.*,¹⁶³ e Li *et al.*¹⁶⁴ Uma peculiaridade ocorre acerca da estrutura de simetria C_s do isômero (b) apresentado na Figura 17. Este cluster foi obtido aqui como um mínimo de energia para N_7^+ na abordagem DFT/PBE, enquanto Law e colaboradores¹⁶² reportam a mesma estrutura como um mínimo da superfície de energia potencial MP2 associada a N_7^- .

Analogamente aos casos de N_5^+ e N_6 , os isômeros mais estáveis de N_7^+ e N_7^- foram aqueles com estruturas de cadeia aberta (em forma de “W” para o caso de 7 átomos) designados como isômero (e) nas Figuras 17 e 18. Mais uma vez, os isômeros de mais alta energia foram aqueles que mais se aproximam de estruturas em forma de jaula, apresentando maior número de átomos de nitrogênio ligados à maior quantidade de outros átomos de nitrogênio possível. Isso pode ser melhor visualizado através dos gráficos a serem apresentados e discutidos na próxima seção (5.6.2).

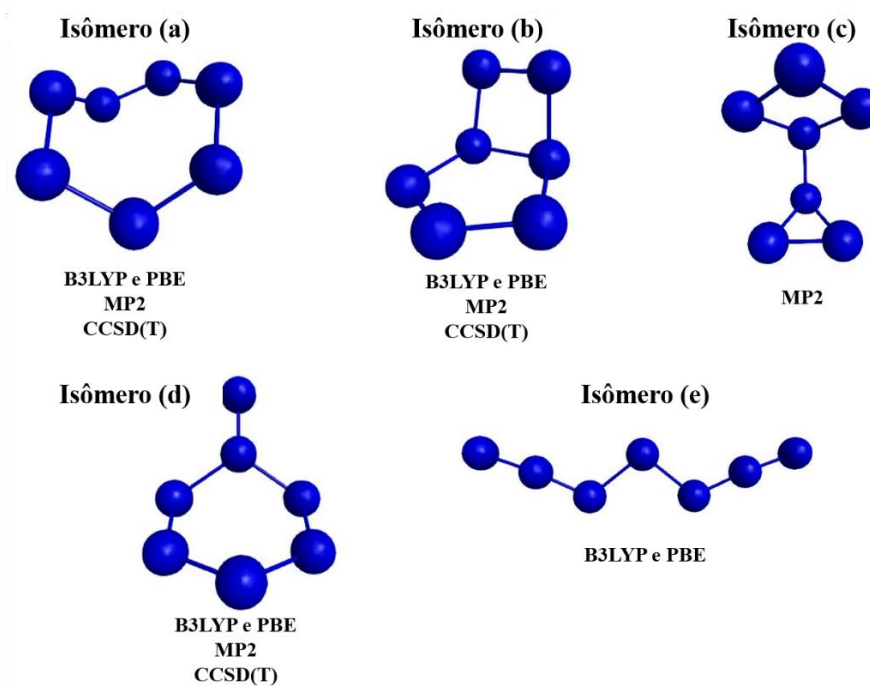


Figura 18 – Mínimos de energia encontrados após reotimização das estruturas fornecidas pelo QGA-b para N_7 . As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados.

Com relação aos clusters de octanitrogênio, o isômero (a) mostrado na Figura 19 apresenta simetria C_{2v} de acordo com todos os métodos de estrutura eletrônica empregados aqui. Apesar de ser semelhante à estrutura de simetria D_{2d} reportada por Leininger *et al.*¹⁶⁵ e Wang *et al.*,¹⁶⁶ que por sua vez, se assemelha à estrutura do ciclooctatetraeno, o isômero (a) do N_8 pode ser melhor comparado ao *cis*-tricicloocta-3,7-dieno, como nos trabalhos de Gagliardi e colaboradores.^{167,168} O isômero (b), também com simetria C_{2v} , está em bom acordo com resultados já reportados^{168,169} no qual ele aparece como um dos mais energéticos mínimos locais associados ao N_8 em abordagens *Hartree-Fock*, MP2 e DFT.¹⁶⁸ Este foi o melhor candidato a HEDM fornecido pelo QGA-b para clusters de oito átomos, sendo, também, uma estrutura em formato de jaula, mais uma vez a apresentar a menor estabilidade termodinâmica.

Vários clusters de N_8 podem ser encontrados na literatura,^{147,165,168-172} principalmente relativos a previsões teóricas de mínimos de energia ou caminhos de dissociação em moléculas de N_2 . A maioria dos estudos parecem focar nos isômeros conhecidos como octaazacubano e octaazapentaleno, que possuem formas cúbica de simetria O_h e planar bicíclica de simetria D_{2h} , respectivamente. Esses dois isômeros constituem (dentro da gama de estruturas em forma de jaula ou em cadeia fechada) os extremos de energia dos octanitrogênios já reportados, o primeiro sendo o mínimo local de mais alta energia e o segundo o de menor energia.^{165,168,173} Ambos não foram abordados no presente trabalho.

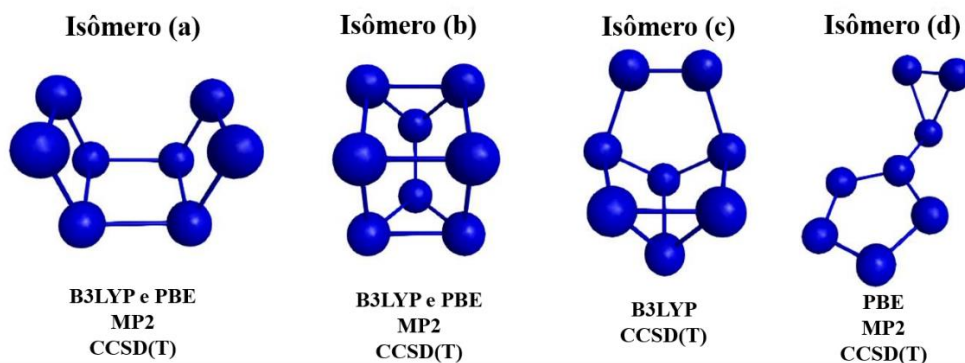


Figura 19 – Mínimos de energia encontrados após reotimização das estruturas fornecidas pelo QGA-b para N_8 . As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados.

Entretanto, o QGA-b forneceu duas estruturas para o N_8 que parecem nunca ter sido antes obtidas ou previstas pela comunidade científica, e elas estão designadas como isômeros (c) e (d) na Figura 19. Esses isômeros possuem simetria C_s e não são, simultaneamente, pontos estacionários em ambas as superfícies de energia potencial PBE e B3LYP, apesar de terem sido confirmados como mínimos de energia por cálculos CCSD(T). De fato, o isômero (d) pode ser obtido pela reotimização das coordenadas do isômero (c) em nível PBE, enquanto a reotimização da estrutura do isômero (d) em nível B3LYP não levou a um mínimo local de energia, mas, em vez disso, à dissociação do cluster. O isômero (c) possui a estrutura com a segunda maior energia em relação a $4N_2$ de acordo com cálculos em nível B3LYP ($352 \text{ kcal mol}^{-1}$), e a terceira de acordo com cálculos CCSD(T) ($359 \text{ kcal mol}^{-1}$). Por outro lado, o isômero (d) possui a estrutura de menor energia com relação a $4N_2$ de acordo com todos os métodos empregados aqui. Um maior número de execuções do QGA-b seria necessário caso se tenha a intenção de explorar a ampla variedade de isômeros disponíveis para essa nuclearidade.

Informações à respeito de clusters atômicos de nitrogênio contendo nove átomos são bastante escassas para ambos os casos neutro e iônico.^{16,174-176} Os estudos disponíveis têm foco principal nos isômeros mais estáveis com estruturas em cadeia aberta¹⁷⁴ e na determinação de suas barreiras de dissociação¹⁷⁶ e caminhos de decomposição.¹⁷⁵ Para tais isômeros, que estão fora do escopo do presente trabalho, a dissociação parece ocorrer facilmente com barreiras tipicamente de baixa energia (abaixo de 30 kcal mol^{-1}),¹⁷⁶ e podemos concluir que essas espécies não são adequadas para formar HEDM's.

Portanto, é interessante procurar por estruturas de N_9 em forma de jaula ou de cadeia fechada que possam ser confirmadas como mínimos de energia e possivelmente constituírem bons candidatos a HEDM's. Todos os mínimos de energia fornecidos pelo QGA-b para clusters de N_9^+ e N_9^- parecem ter sido previstos pela primeira vez e são apresentados nas Figuras 20 e 21, respectivamente.

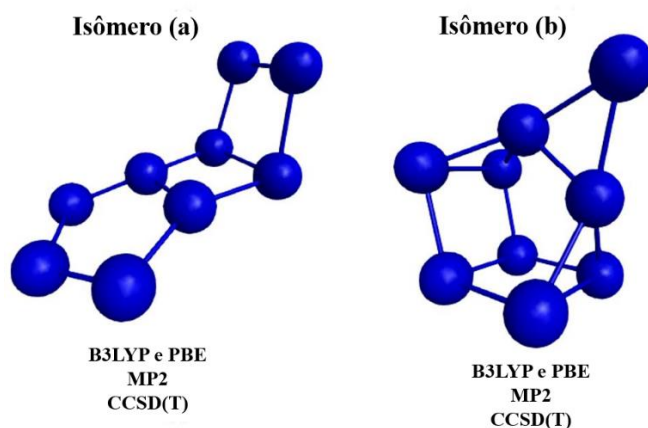


Figura 20 – Mínimos de energia encontrados após reotimização das estruturas obtidas pelo QGA-b para N_9^+ . As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia de acordo com os métodos listados.

Dentre os mínimos de energia associados a N_9^+ , pode-se observar uma estrutura de cadeia fechada (isômero (a)) com simetria C_s que se assemelha à fusão entre um anel pentagonal e o isômero (b) do cluster N_6 . Uma estrutura em forma de jaula (isômero (b)) com simetria C_{2v} também foi obtida para o cátion de nove átomos, e constitui o melhor candidato a HEDM dentro dessa nuclearidade de acordo com os cálculos realizados aqui. Essa estrutura é idêntica à do isômero (b) de octanitrogênio, porém com um átomo de nitrogênio adicional ligado à periferia do sistema.

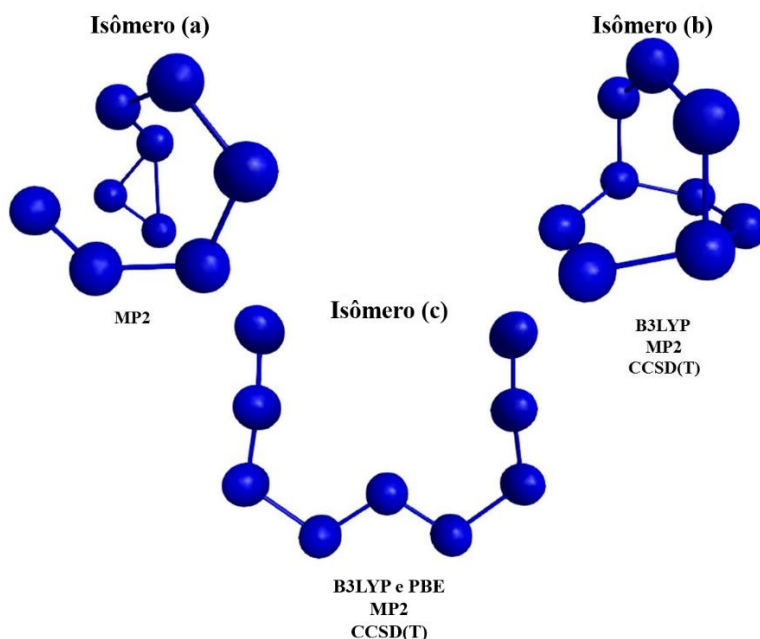


Figura 21 – Mínimos de energia encontrados após reotimização das estruturas fornecidas pelo QGA-b para N_9^- . As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados.

Já entre os mínimos de energia associados a N_9^- , podem-se notar uma estrutura essencialmente de cadeia aberta e espiralada (isômero (a)), uma estrutura de cadeia fechada

(isômero (b)) com simetria C_{2v} e outra estrutura em forma de “W” (isômero (c)), também com simetria C_{2v} e que se assemelha ao isômero (e) dos sistemas de heptanitrogênio.

Com relação aos clusters de N_{10} , puderam ser encontrados estudos à respeito de estruturas acíclicas,^{177,178} de anéis fundidos^{179,180} e envolvendo sistemas de polinitrogênio com ligações simples entre os átomos formando estruturas em forma de jaula.¹⁸¹⁻¹⁸³ Os isômeros acíclicos parecem falhar como candidatos a HEDM's,¹⁷⁸ enquanto as estruturas fechadas em jaula são reportadas como sendo as mais energéticas,^{181,183} como esperado.

Mais uma vez, o QGA-b necessitaria de maior número de execuções para explorar todos os possíveis isômeros, entretanto, ainda assim o algoritmo foi capaz de fornecer uma estrutura possivelmente nova para o sistema N_{10} que foi confirmada como um mínimo de energia. Essa estrutura é designada como isômero (a) na Figura 22 e é essencialmente uma estrutura estendida, assim como o isômero (f). Ambos isômeros apresentam simetria C_s e integram os clusters de N_{10} que, possivelmente, menos são adequados a aplicação como HEDM dentro do presente estudo, uma vez que se tratam dos mais estáveis previstos pelo QGA-b ante o sistema totalmente dissociado. Estruturas análogas ao isômero (f) podem ser encontradas no trabalho de Wang e colaboradores,¹⁷⁷ onde o mesmo padrão de um anel pentagonal com uma cadeia lateral estendida se repete, porém dispostos em diferentes conformações.

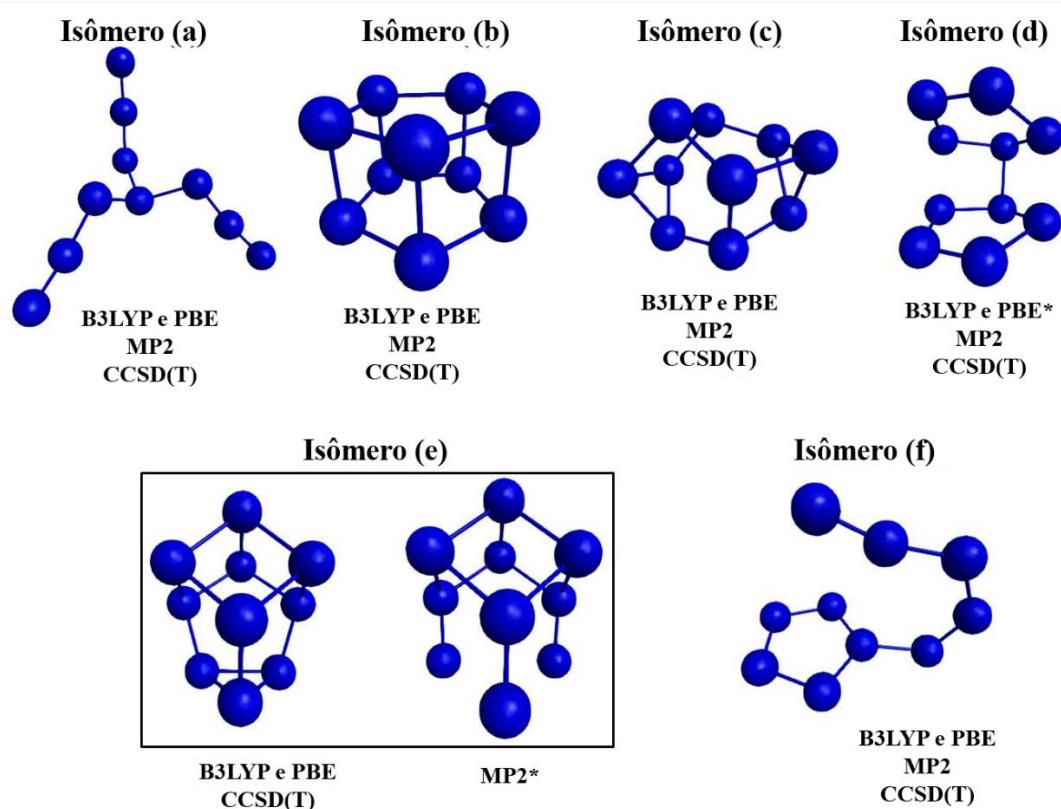


Figura 22 – Mínimos de energia encontrados após reotimização das estruturas fornecidas pelo QGA-b para N_{10} . As estruturas foram reotimizadas e confirmadas como mínimos de energia dentro dos respectivos métodos listados. O asterisco (*) sobrescrito denota que aquela estrutura é um ponto estacionário com uma frequência imaginária naquele nível de teoria.

O isômero (b) pertence ao grupo de simetria D_{5h} e consiste em dois anéis pentagonais empilhados formando uma estrutura de jaula. Sua estrutura está em bom acordo

com outros estudos disponíveis na literatura¹⁸¹⁻¹⁸³ e possui a maior energia de dissociação dentre os isômeros encontrados aqui para clusters contendo dez átomos de nitrogênio. Apesar disso, o isômero (b) não é necessariamente o melhor candidato a HEDM para o sistema N₁₀. Os isômeros (c) e (e) compõem os demais clusters de N₁₀ que possuem, segundo as previsões do QGA-b, estruturas em forma de jaula. Esses dois últimos podem ser os melhores candidatos a HEDM dentre os clusters abordados aqui para essa nuclearidade, conforme será discutido na seção 5.6.2 a seguir. Ademais, ambos estão em bom acordo com resultados já reportados na literatura.¹⁸¹⁻¹⁸³

O isômero (d), por sua vez, assemelha-se à estrutura de simetria D_{5h} do isômero (b), porém distorcido com os anéis pentagonais não mais paralelos entre si. Apesar de ser análogo ao isômero bicíclico de N₁₀ com simetria D_{2d} reportado na literatura^{169,177,179,180} como o mais estável para o presente sistema, esse último possui os anéis pentagonais diametralmente opostos um ao outro e contidos em planos ortogonais,^{169,177,179,180} diferentemente do isômero reportado aqui. A estrutura encontrada aqui para o isômero (d) não foi encontrada na literatura na conformação apresentada na Figura 22.

5.6.2 Tendência Energética e Estabilidade dos Polinitrogênios Abordados pelo QGA-b

Os gráficos apresentados nas Figuras 23 e 24 mostram a energia de ligação por número de átomos no cluster e a energia liberada na dissociação do cluster em moléculas de N₂ e íons N₃⁺ ou N₃⁻ para cada isômero estudado aqui. Para facilitar a discussão dos gráficos apresentados, adotou-se a convenção de sinal positivo quando energia é liberada na dissociação dos polinitrogênios. A energia de ligação por número de átomos (\overline{E}_b) foi avaliada neste trabalho como definida para um sistema genérico de polinitrogênio (N_m) nas equações (54) abaixo, onde $E(X)$ representa a energia total da espécie X.

$$\overline{E}_b(\text{N}_m) = \frac{mE(\text{N}) - E(\text{N}_m)}{m}$$

$$\overline{E}_b(\text{N}_m^+) = \frac{(m-1)E(\text{N}) + E(\text{N}^+) - E(\text{N}_m^+)}{m} \quad (54)$$

$$\overline{E}_b(\text{N}_m^-) = \frac{(m-1)E(\text{N}) + E(\text{N}^-) - E(\text{N}_m^-)}{m}$$

Nos gráficos das Figuras 23 e 24 se pode observar a notável estabilidade dos isômeros (c) e (e) dos cátions N₅⁺ e N₇⁺, respectivamente, e do isômero (a) do ânion N₅⁻ em relação a todos os demais clusters. Essa conclusão pode ser obtida a partir de qualquer nível de cálculo testado aqui. Existe uma tendência geral oscilatória na \overline{E}_b dos sistemas de polinitrogênio estudados conforme se dá o crescimento dos clusters, onde principalmente estruturas catiônicas possuem maiores valores de \overline{E}_b enquanto as neutras apresentam menor valor.

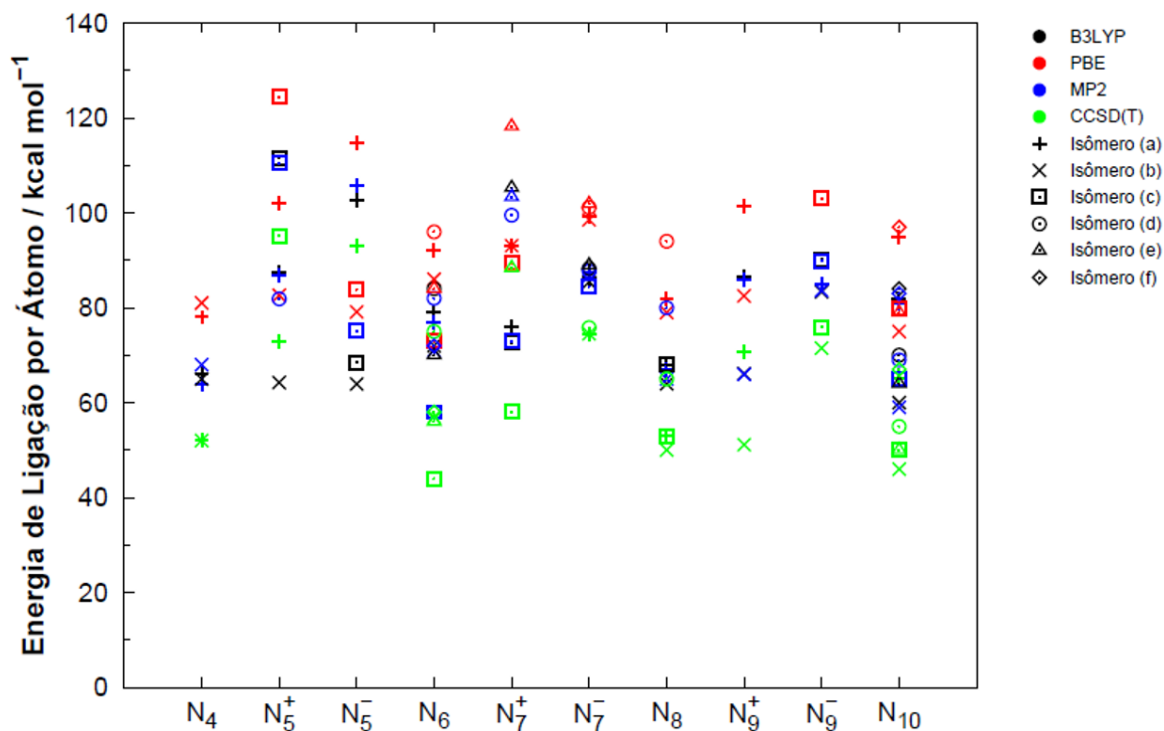


Figura 23 – Energia de ligação por número de átomos do cluster em $kcal\ mol^{-1}$ de todos os isômeros estudados para cada nuclearidade de acordo com cada método empregado na reotimização.

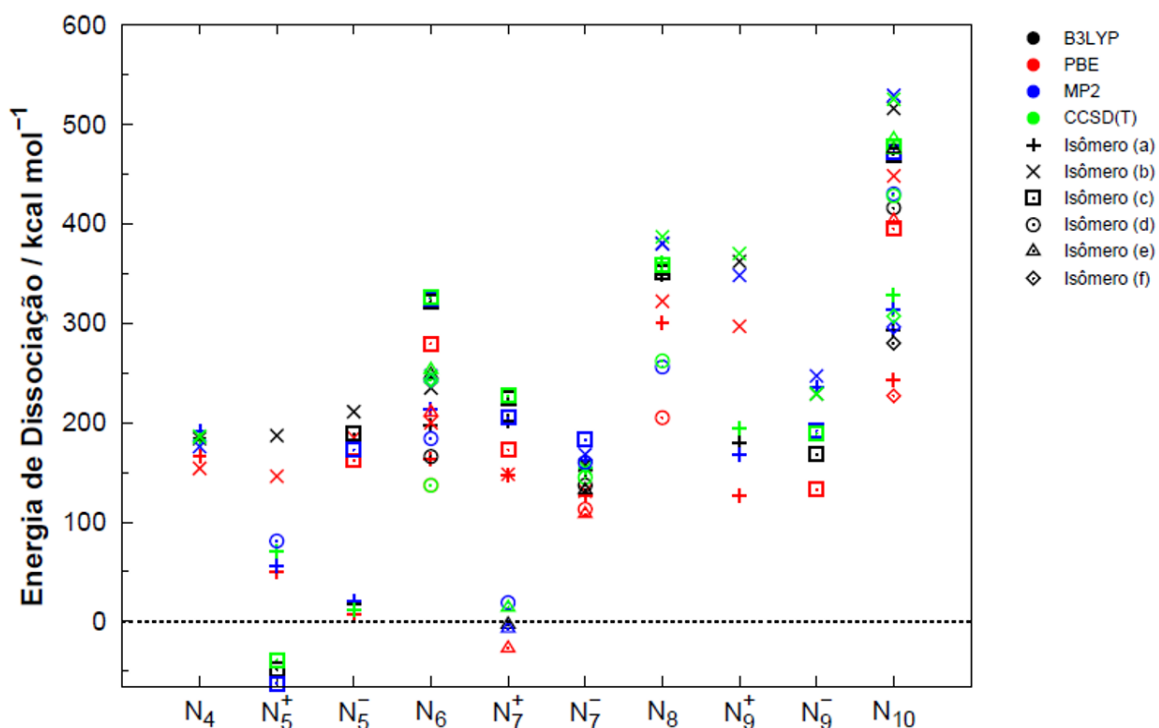


Figura 24 – Energia de dissociação em $kcal\ mol^{-1}$ de todos os isômeros estudados para cada nuclearidade de acordo com cada método empregado na reotimização. Os valores apresentados são relativos à energia liberada na dissociação dos clusters pares em moléculas de N_2 e dos clusters catiônicos e aniônicos ímpares em $N_2 + N_3^+$ e $N_2 + N_3^-$, respectivamente.

De modo geral, todos os métodos de estrutura eletrônica empregados foram consistentes na descrição do ordenamento energético dos isômeros, assim como na descrição da tendência observada em \overline{E}_b com o aumento do tamanho do sistema. Dentro dessa análise, o método DFT com funcional B3LYP foi o que apresentou melhor correlação com os resultados obtidos por cálculos *coupled cluster*. No entanto, o perfil da superfície de energia potencial depende do nível de teoria empregado, e estruturas previstas como mínimos de energia de acordo com um método podem corresponder a um estado de transição ou ponto de sela de ordem superior segundo um método diferente. A consistência entre os métodos de estrutura eletrônica empregados também foi observada na descrição das energias de dissociação dos diferentes polinitrogênicos estudados. Dentre as abordagens em nível DFT, novamente o funcional B3LYP apresentou melhor correlação com os resultados obtidos por cálculos *coupled cluster*, com desvios em relação a estes abaixo de 5 % para a maioria das energias de dissociação calculadas.

Tomando como referência as energias de ligação dos isômeros mais estáveis de acordo com cada método (Figura 25), observa-se que o comportamento oscilatório de \overline{E}_b descrito acima se torna menos pronunciado com o aumento do tamanho dos clusters. As discrepâncias na estabilidade energética média entre clusters iônicos e neutros também diminuem com o crescimento do sistema, e podemos inferir que para clusters com mais de dez átomos de nitrogênio, \overline{E}_b rapidamente convergirá para um valor essencialmente constante.

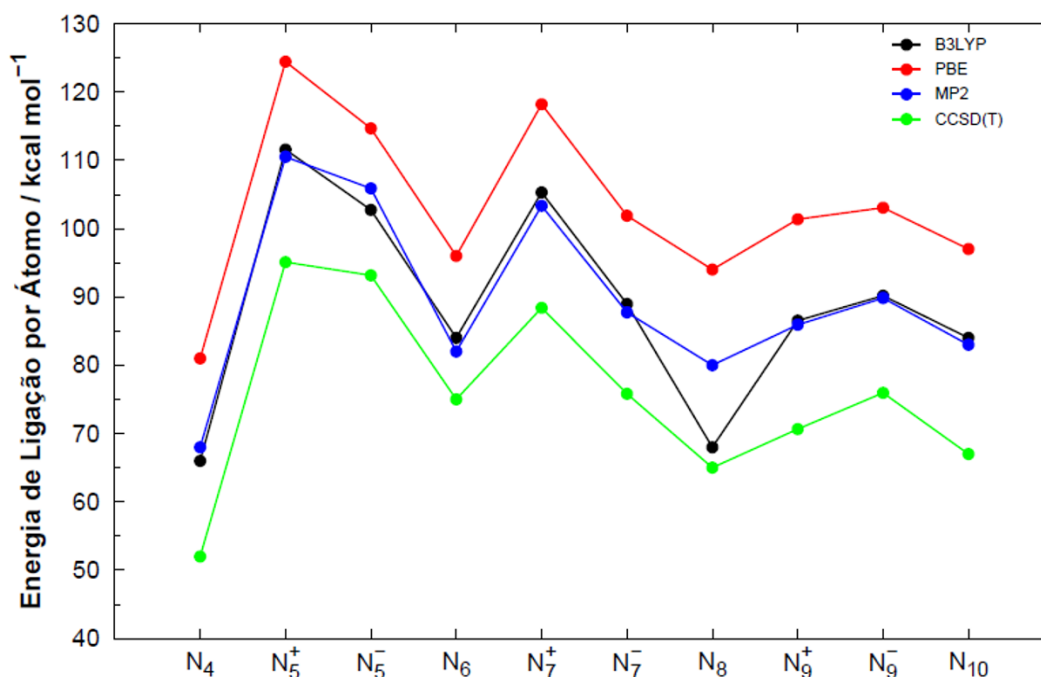


Figura 25 – Energia de ligação por número de átomos do cluster em $kcal mol^{-1}$ do isômero mais estável para cada nuclearidade e método empregado na reotimização.

Ao examinar as energias de dissociação dos clusters de nitrogênio apresentadas na Figura 24 é possível observar uma tendência oposta àquela discutida para as energias de ligação. Clusters neutros parecem, em geral, liberar quantidades bem maiores de energia na

dissociação quando comparados aos íons de polinitrogênio de composições vizinhas. Dentre os íons, as espécies catiônicas cobrem uma faixa mais larga de energias quando comparadas aos ânions. Portanto, os clusters com carga positiva podem apresentar tanto espécies de alta energia (para o propósito de HEDM), como também as de menor energia (menos adequadas à aplicação como HEDM). Os isômeros (b) e (a) do sistema N_9^+ , (c) e (e) do sistema N_7^+ e (b) e (c) do sistema N_5^+ ilustram bem esse cenário.

Além disso, a energia de dissociação dos polinitrogênios estudados apresenta uma tendência geral crescente com relação ao aumento do tamanho dos clusters, uma vez que mais moléculas de nitrogênio podem ser formadas a partir do cluster original. Isso pode ser mais facilmente observado no gráfico da Figura 26, onde são apresentados somente os valores de energia de dissociação dos isômeros mais energéticos em relação aos seus produtos de dissociação dentro de cada método empregado neste trabalho. Ao se analisar os clusters neutros, catiônicos e aniônicos separadamente, torna-se mais evidente que as energias de dissociação crescem de modo geral em função do tamanho do sistema. Deve ser enfatizado, porém, que a estabilidade notória dos clusters N_5^+ em forma de “V” e N_7^+ em forma de “W” são também evidenciadas pelos mínimos no gráfico da Figura 24, que mostram que essas estruturas são mais estáveis que seus produtos de dissociação de acordo com todos os métodos empregados aqui (exceto CCSD(T) para o caso N_7^+).

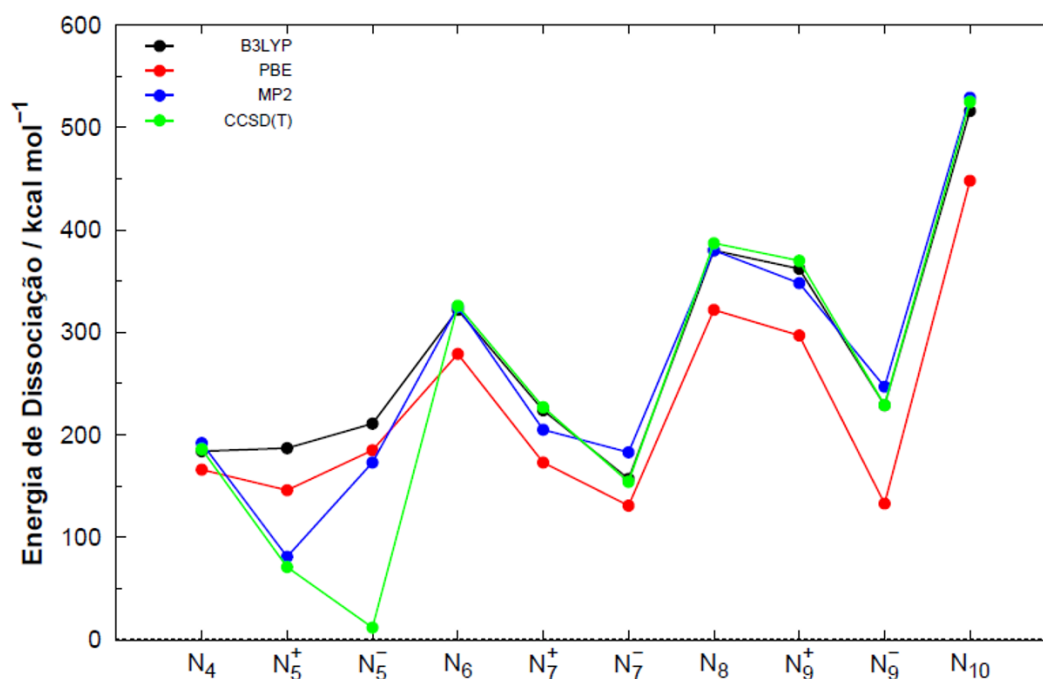


Figura 26 – Energia de dissociação em $kcal\ mol^{-1}$ do isômero de mais alta energia para cada nuclearidade e método empregado na reotimização. Os valores apresentados são relativos à energia liberada na dissociação dos clusters pares em moléculas de N_2 e dos clusters catiônicos e aniônicos ímpares em $N_2 + N_3^+$ e $N_2 + N_3^-$, respectivamente.

Uma vez que estamos interessados no possível uso de polinitrogênios como materiais de alta densidade de energia, não é suficiente que tais sistemas liberem grandes quantidades de energia ao se dissociarem enquanto se mostram energeticamente estáveis como sistemas isolados a $0\ K$. É também importante que esses clusters sejam

suficientemente inertes de modo que possam ser estocados para uso posterior. Como no presente trabalho não foi abordado o problema dinâmico de se descrever detalhadamente os possíveis caminhos de dissociação de todos esses clusters, assim como as barreiras de energia envolvidas nesses processos não foram calculadas para todos os casos, foram analisados os “*gaps*” HOMO-LUMO desses sistemas nos níveis de cálculo B3LYP e PBE. A intenção é fornecer maior compreensão à respeito do quão estável esses sistemas são, em seus estados eletrônicos fundamentais, frente a perturbações físicas ou químicas que possam afastá-los da condição de equilíbrio. Assim, poderemos inferir acerca da estabilidade cinética e reatividade química baseado nos valores obtidos para as diferenças de energia entre o orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) e aquele desocupado de menor energia (LUMO) para cada cluster. Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 27.

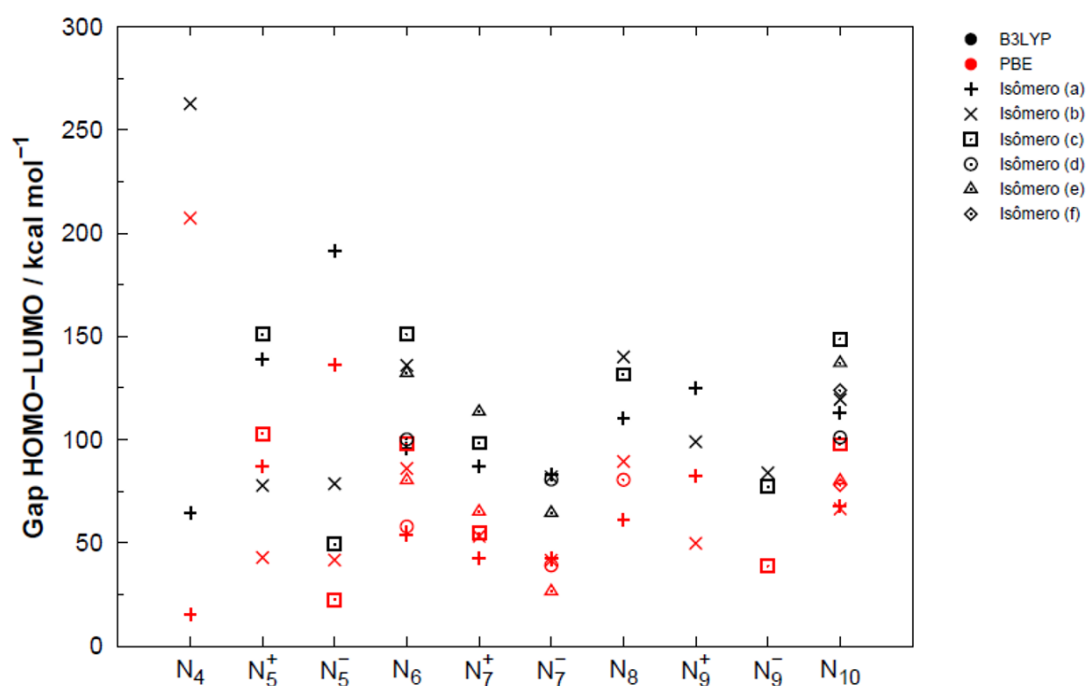


Figura 27 – Energia, em $kcal\ mol^{-1}$, referente ao “*gap*” HOMO-LUMO de todos os isômeros obtidos dentro da abordagem DFT para cada nuclearidade.

Mais uma vez os clusters neutros apresentaram os isômeros com as características mais apropriadas para bons candidatos a HEDM’s (alto valor para o “*gap*” HOMO-LUMO), corroborando os resultados de energia de dissociação apresentados na Figura 24. É interessante destacar que os isômeros com os maiores “*gaps*” HOMO-LUMO não são necessariamente aqueles com os maiores valores para a energia de dissociação. No presente trabalho, propõe-se que altos valores para a energia de dissociação em conjunto com altos valores para o “*gap*” HOMO-LUMO devem levar aos melhores possíveis candidatos a HEDM’s. O N₄ (T_d), por exemplo, seria um bom candidato a HEDM de acordo com essa abordagem, e, de fato, várias evidências teóricas que sustentam essa hipótese podem ser encontradas na literatura.^{10,14,16,100} Com isso em mente, podemos também destacar a estrutura do N₆ designada como prismato (isômero (c)), a estrutura de simetria C_{2v} do

isômero (b) do N_8 e a estrutura de simetria C_{2v} do isômero (b) do N_9^+ como possíveis bons candidatos a HEDM's.

Outro exemplo interessante ocorre com o sistema N_{10} . Apesar de apresentar a maior energia de dissociação para esta nuclearidade, o isômero (b) (Figura 22) não deve ser necessariamente o melhor candidato a HEDM para clusters com 10 átomos de nitrogênio. Isso porque esse isômero apresenta um baixo valor para o “gap” HOMO-LUMO quando comparado a outras estruturas de N_{10} com energias de dissociação comparáveis, tais como os isômeros (c) e (e). De fato, os únicos clusters que apresentaram isômeros com ambas características favoráveis, ou seja, mais alto valor para a energia de dissociação e para o “gap” HOMO-LUMO em níveis B3LYP e PBE, foram N_6 , N_8 e N_9^- .

5.7. Superfícies de Energia Potencial Associadas ao Sistema N_4 (T_d)

Dado o interesse científico em torno de espécies como o N_4 (T_d) pela possibilidade de utilização como fonte limpa de energia, o estudo de sua dissociação em duas moléculas de nitrogênio é importante. Os canais de dissociação mais intuitivos já foram estudados, por exemplo, por *Dunn e Morokuma*,¹⁴ *Francl e Chesick*,¹⁴⁶ e por *Korkin* e colaboradores,¹⁴⁴ e correspondem a caminhos na superfície de energia potencial com estruturas de simetria C_s ou D_{2d} . Esses estudos reportam que tais caminhos de dissociação são proibidos por regras de simetria de orbitais, onde o N_4 (T_d) possui configuração eletrônica correspondente a uma configuração excitada do sistema $2N_2$. Consequentemente, essa dissociação tem natureza multiconfiguracional e métodos como CASSCF são necessários para abordar o problema.

No presente trabalho, os sistemas N_4 (T_d) e N_4 (D_{2h}) foram otimizados utilizando cálculos CASSCF(20,16)/cc-pVTZ, ou seja, em que o espaço ativo consistia de todos os orbitais de valência dos átomos de nitrogênio (2s e 2p). Nesse sentido, 20 elétrons foram distribuídos entre 16 orbitais moleculares. Nesse mesmo nível de teoria, as frequências vibracionais foram calculadas e confirmaram os mínimos de energia encontrados. O comprimento de ligação encontrado para o N_4 (T_d) foi 1,472 Å, enquanto para o N_4 (D_{2h}) foram 1,273 Å e 1,558 Å. No entanto, esses cálculos tiveram alta demanda computacional e exigiram tempo excessivo de processamento, e, por essa razão, cálculos com espaço ativo menor (CASSCF(12,12)/cc-pVTZ) foram realizados. Os resultados obtidos com espaço ativo menor (apresentados na Tabela 2) foram muito próximos daqueles fornecidos pelo espaço ativo contendo a valência inteira dos átomos de nitrogênio, no entanto, através de uma demanda computacional bem menor. Cálculos das frequências vibracionais confirmaram os mínimos obtidos também nesse nível de teoria.

Tabela 2. Comprimentos de ligação em Å obtidos para o tetranitrogênio tetraédrico e retangular plano por cálculos CASSCF(12,12)/cc-pVTZ. São também apresentadas comparações com os resultados obtidos por cálculos CASSCF(20,16) e CCSD(T)-F12.

Sistema	Comprimento de Ligação – CASSCF(12,12)	Razão entre Comprimentos de Ligação – CASSCF(12,12)/CASSCF(20/16)	Razão entre Comprimentos de Ligação – CASSCF(12,12)/CCSD(T)-F12
N₄ (T_d)	1,466	0,9959	1,010
N₄ (D_{2h})	1,272	0,9992	1,010
	1,548	0,9936	1,012

Podemos notar que os cálculos multiconfiguracionais utilizando espaço ativo menor não só foram capazes de encontrar comprimentos de ligação muito próximos aos fornecidos pelo espaço ativo de valência completa, mas também apresentaram desvios na geometria de somente 1 % em relação aos resultados fornecidos pelo cálculo de referência (CCSD(T)-F12). Vários conjuntos de funções de base também foram testados, a saber: cc-pVNZ e aug-cc-pVNZ, onde $N = D, T$ ou Q . Apesar dos menores desvios com relação aos cálculos CCSD(T)-F12 terem sido obtidos, como esperado, para aug-cc-pVQZ (entre 0,8 e 0,9 %), os cálculos empregando cc-pVQZ e cc-pVTZ também ficaram muito próximos dessa precisão, porém com melhor relação custo-benefício. Portanto, as superfícies de energia potencial para dissociação do N₄ (T_d) em 2N₂ para vários estados eletrônicos foram construídas aqui empregando CASSCF(12,12)/cc-pVTZ, uma vez que muitos pontos devem ser calculados.

As superfícies de energia potencial dos três primeiros estados eletrônicos singleto associadas à dissociação do N₄ (T_d) em 2N₂ são apresentadas na Figura 28. É importante ressaltar que nenhuma restrição de simetria foi imposta na geração dessas superfícies. Mesmo assim, o caminho de menor energia apresentou simetria D_{2d}.

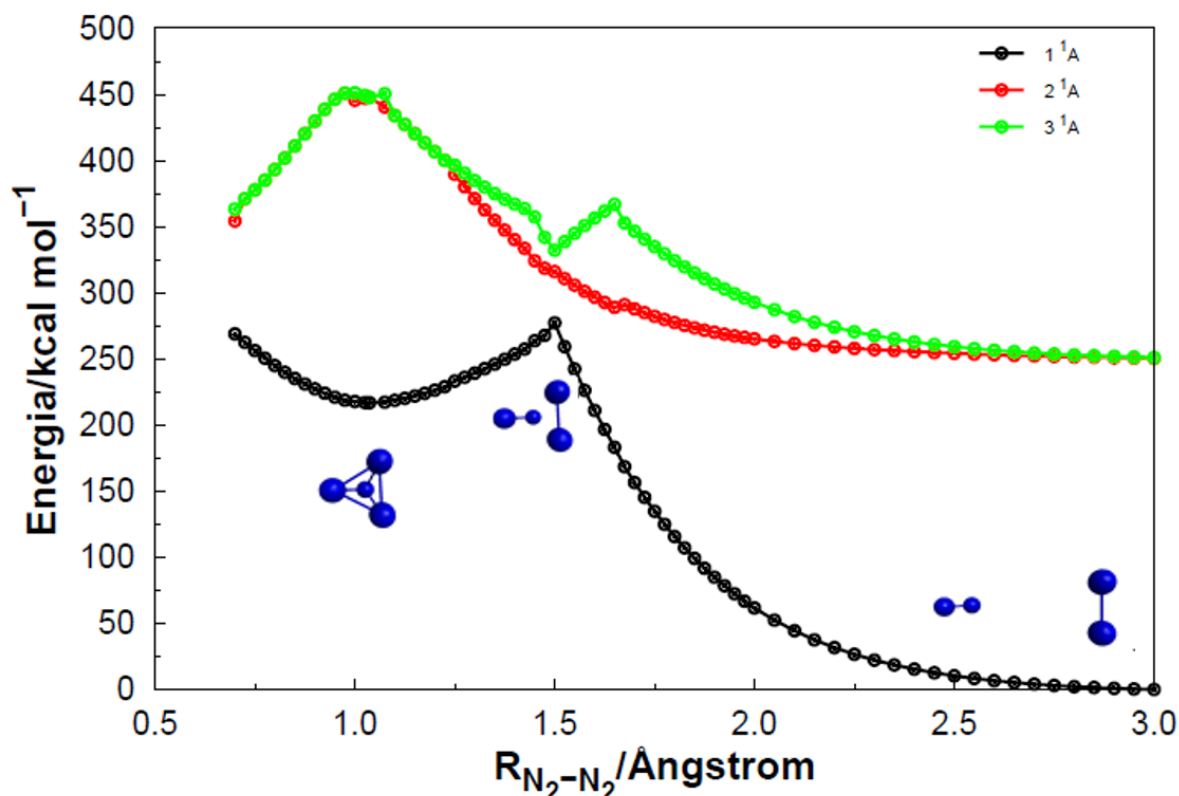


Figura 28 – Superfícies de energia potencial para a dissociação do N_4 (T_d) em $2N_2$ pelo caminho de menor energia e maior simetria geradas por cálculos CASSCF(12,12)/cc-pVTZ. Os três estados eletrônicos singlete de mais baixa energia são mostrados.

O eixo das abscissas no gráfico da Figura 28 representa a distância entre os pontos médios dos dois fragmentos N_2 que compõem o sistema N_4 (T_d). Este foi o único parâmetro mantido fixo em cada ponto calculado na construção das superfícies. Todas as demais coordenadas necessárias para descrever o sistema foram mantidas ativas e otimizadas durante as minimizações de energia realizadas em cada ponto. O mínimo da curva em preto na porção esquerda do gráfico da Figura 28 é associado ao tetraedro, e corresponde a um máximo de energia nos dois próximos estados eletrônicos singlete, degenerados nessa faixa de distância entre os dois fragmentos N_2 . Particularmente, o estado eletrônico 2^1A (em vermelho) é dissociativo, permitindo a fotodissociação do sistema, enquanto o estado eletrônico 3^1A (em verde) possui um mínimo de energia correspondente ao máximo da barreira de dissociação obtido na curva do estado fundamental (1^1A). Após esse mínimo, o degrau observado na curva em verde nos leva a inferir sobre a ocorrência de um cruzamento de superfícies entre esse estado (3^1A) e um estado eletrônico de mais alta energia (não representado no gráfico da Figura 28). Dentro dessa abordagem, a barreira de energia para a dissociação do N_4 (T_d) foi estimada em 47 kcal mol^{-1} .

Os três primeiros estados eletrônicos tripleto também foram investigados e são apresentados na Figura 29. Um gráfico contendo os três estados eletrônicos singlete e os três estados eletrônicos tripleto também foi construído e é apresentado na Figura 30.

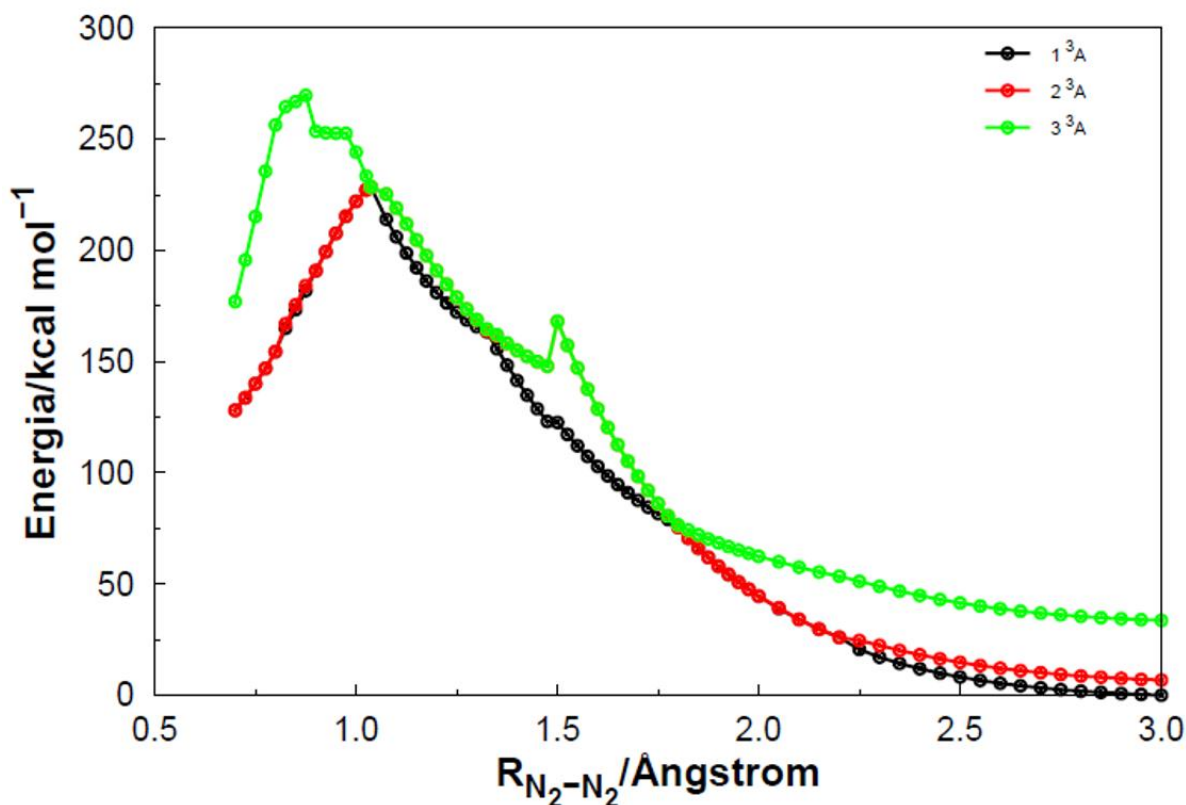


Figura 29 – Superfícies de energia potencial para a dissociação do N_4 (T_d) em $2N_2$ pelo caminho de menor energia e maior simetria geradas por cálculos CASSCF(12,12)/cc-pVTZ. Os três estados eletrônicos tripleto de mais baixa energia são mostrados.

Podemos notar pela porção esquerda dos gráficos apresentados nas Figuras 28 e 30 que o mínimo do estado fundamental singlete associado à estrutura do tetraedro corresponde também a máximos de energia em todos os estados eletrônicos tripleto calculados, que por sua vez, não apresentam mínimos e são todos dissociativos, exceto pelo estado de energia mais alta (3^3A). No entanto, esses estados não são acessíveis via excitação por fótons, uma vez que a transição singlete \rightarrow tripleto é proibida pelas regras de seleção. O estado 3^3A , representado em verde no gráfico da Figura 29, apresenta um mínimo correspondente à estrutura do ponto de máximo da barreira de dissociação obtido na curva do estado fundamental singlete (1^1A), analogamente ao que ocorre com o estado eletrônico 3^1A , representado em verde no gráfico da Figura 28. No gráfico da Figura 29 também podemos notar o cruzamento das três superfícies em torno $1,04 \text{ \AA}$ de distância entre os fragmentos N_2 , que corresponde exatamente à estrutura tetraédrica do N_4 . O cruzamento entre as três superfícies ocorre novamente em torno de $1,73 \text{ \AA}$.

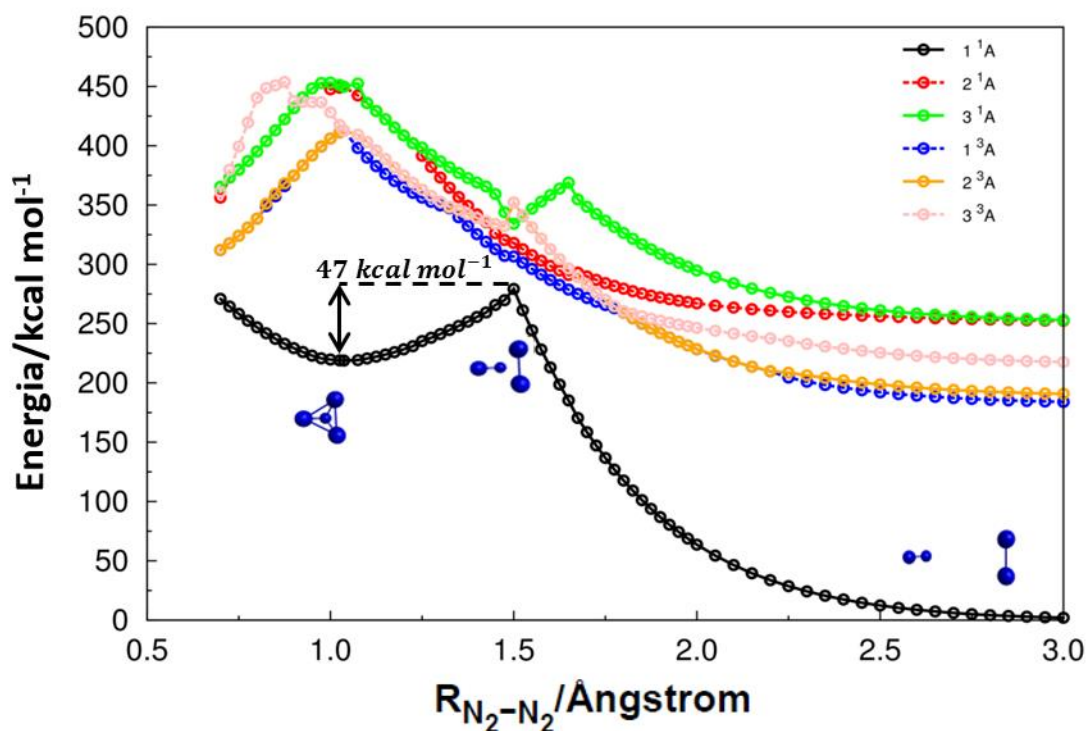


Figura 30 – Superfícies de energia potencial para a dissociação do N_4 (T_d) em $2N_2$ pelo caminho de menor energia e maior simetria geradas por cálculos CASSCF(12,12)/cc-pVTZ. Os seis estados eletrônicos de mais baixa energia são mostrados.

Através do gráfico da Figura 30 podemos perceber que, conforme esperado (os primeiros estados eletrônicos excitados do N_2 são $^3\Sigma_u^+$, $^3\Pi_g$ e $^3\Delta_u$), as curvas de energia potencial associadas aos três estados tripleto aparecem entre o estado fundamental e os estados singleto de mais alta energia no limite da dissociação do sistema. Também na Figura 30 podemos notar a existência de cruzamentos intersistema (ISC) entre o estado 3^3A (representado em rosa) e os dois estados excitados singleto (representados em vermelho e verde). Esses ISC's ocorrem tanto na porção esquerda do gráfico, correspondente a uma estrutura tetraédrica comprimida, quanto na região próxima à estrutura correspondente ao ponto de máximo obtido na curva do estado fundamental.

Um gráfico contendo os seis primeiros estados eletrônicos singleto também foi construído (Figura 31) com intuito de averiguar a existência de cruzamentos entre os estados singleto até então estudados e os de mais alta energia, que, por sua vez, pudessem justificar algumas mudanças abruptas observadas nas curvas do gráfico da Figura 28. No entanto, podemos observar que os três estados adicionais presentes no gráfico da Figura 31 seguem basicamente o mesmo comportamento do estado eletrônico de mais alta energia contido no gráfico da Figura 28. É possível notar, porém, a existência de um cruzamento entre o estado eletrônico 3^1A (representado em verde) e o estado singleto de mais alta energia (representado em rosa) na Figura 31, confirmando a inferência sobre o degrau na curva verde da Figura 28.

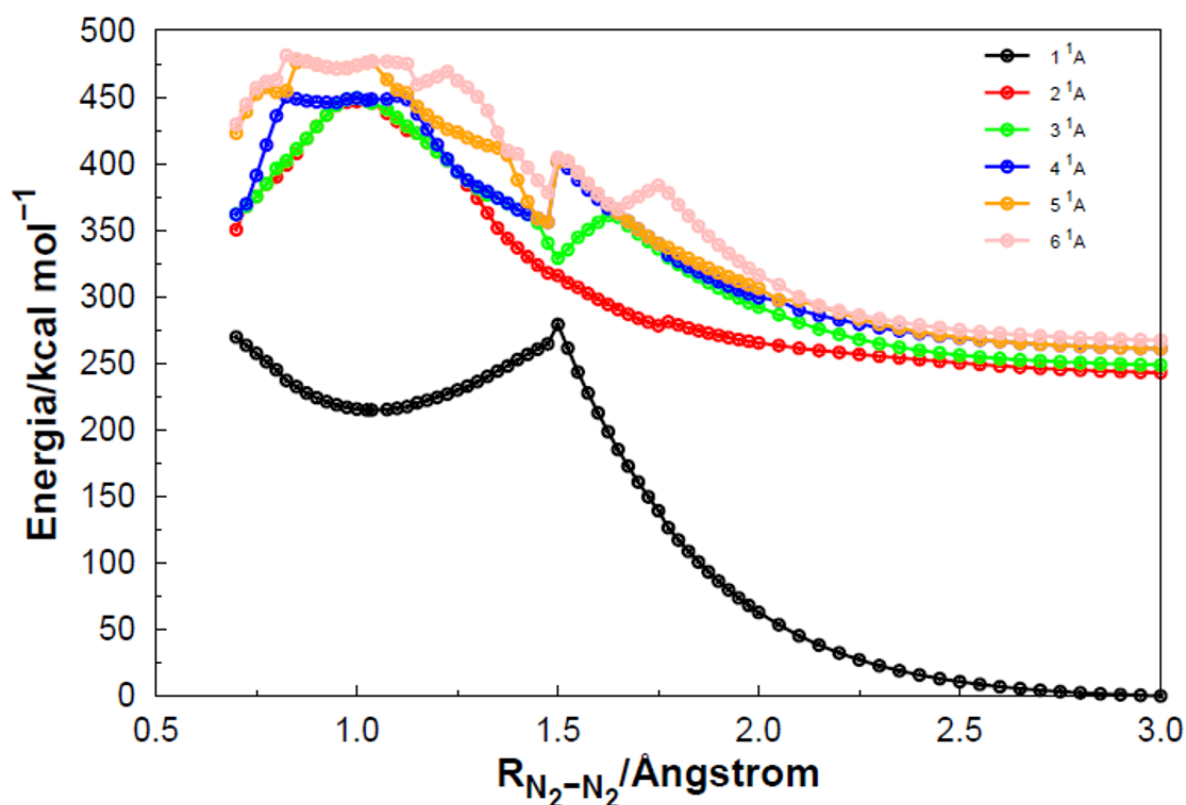


Figura 31 – Superfícies de energia potencial para a dissociação do N_4 (T_d) em $2N_2$ pelo caminho de menor energia e maior simetria geradas por cálculos CASSCF(12,12)/cc-pVTZ. Os seis estados eletrônicos singlete de mais baixa energia são mostrados.

Um estudo análogo ao apresentado até aqui para a dissociação do N_4 (T_d) em $2N_2$, porém pelo caminho de simetria C_s , foi realizado. Os resultados foram dispostos em um gráfico e são apresentados na Figura 32. Dentro dessa abordagem, a barreira de energia para a dissociação do N_4 (T_d) foi estimada em 60 kcal mol^{-1} . É importante ressaltar que os cálculos realizados não impuseram simetria às funções de onda.

Assim como no caminho de dissociação apresentado no gráfico da Figura 30, as curvas de energia potencial associadas aos três estados tripleto obtidas no estudo da dissociação com estado de transição C_s (Figura 32) também aparecem entre o estado fundamental e os estados singlete de mais alta energia no limite da dissociação do sistema, como esperado. Novamente, o mínimo de energia do estado eletrônico fundamental, correspondente ao N_4 (T_d), diz respeito a um máximo de energia em todos os estados eletrônicos excitados estudados. Se compararmos os gráficos das Figuras 30 e 32 podemos notar que os estados eletrônicos excitados do sistema N_4 (T_d) se tornam mais baixos em energia ao longo da coordenada de reação para o caso de simetria C_s . Isso ocorre conforme um fragmento de N_2 se inclina em relação ao outro (representado nas figuras), na região da barreira de energia do estado fundamental, e estes se afastam rumo à dissociação. Essa diminuição da energia dos estados eletrônicos excitados leva a um cruzamento entre o estado eletrônico fundamental (singlete), 1^1A , e o primeiro estado eletrônico excitado singlete (representado em vermelho), 2^1A , dando origem a uma interseção cônica. Portanto, apesar da barreira de energia no caso apresentado na Figura 32 ter sido estimada como mais

alta do que aquela apresentada na Figura 30, a fotoexcitação do N_4 (T_d) no primeiro caso, do seu estado eletrônico fundamental para o estado dissociativo 2^1A , pode dar início à separação dos fragmentos N_2 . Subsequentemente, o sistema pode atingir a interseção cônica e sofrer uma transição não radiativa, formando duas moléculas de nitrogênio em seus estados eletrônicos fundamentais.

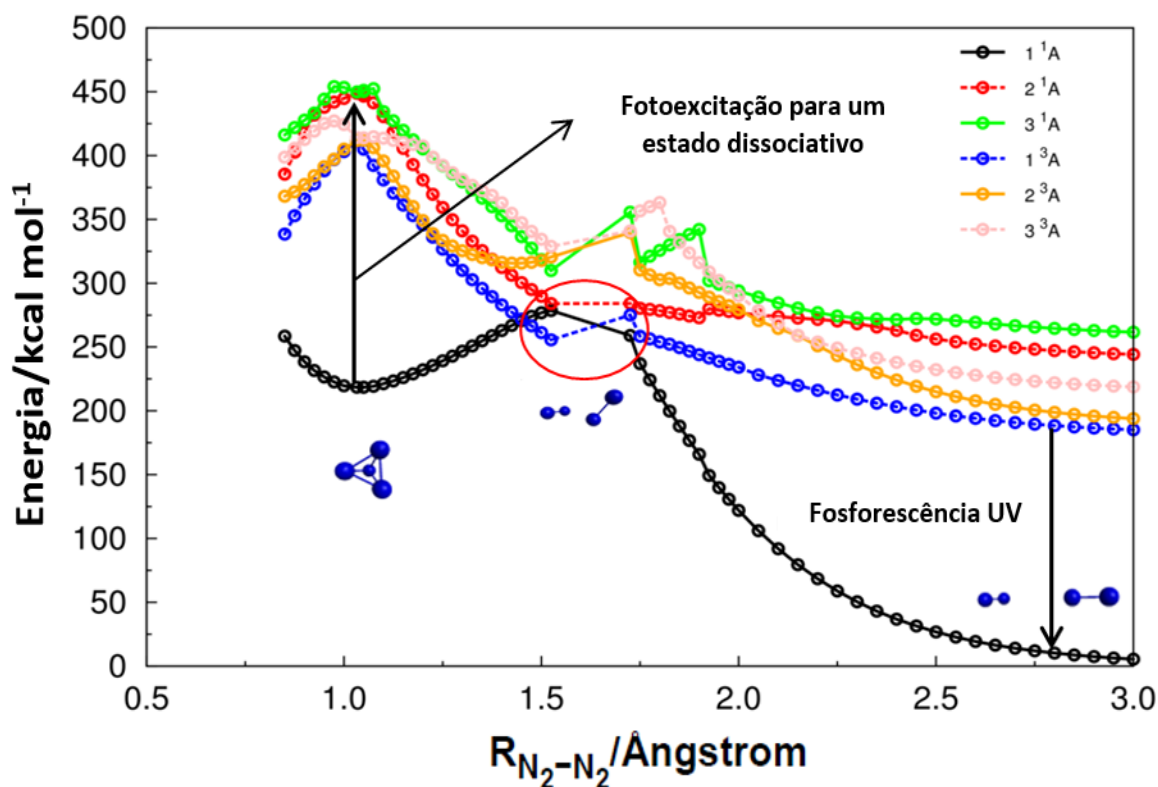


Figura 32 – Superfícies de energia potencial para a dissociação do N_4 (T_d) em $2N_2$ pelo caminho de simetria C_s geradas por cálculos CASSCF(12,12)/cc-pVTZ. Os seis estados eletrônicos de mais baixa energia são mostrados.

Outra característica diferente e interessante que surge no caminho C_s devido ao abaixamento da energia dos estados eletrônicos excitados é a ocorrência de dois ISC's entre o estado eletrônico singlete fundamental e o estado eletrônico 1^3A (representado em azul). Os resultados obtidos apontam, inclusive, para um possível mínimo de energia para o estado eletrônico tripleto correspondente à estrutura do ponto de máximo associado ao estado eletrônico singlete fundamental. A fotoexcitação do N_4 (T_d) do seu estado eletrônico fundamental para o primeiro estado excitado singlete, seguida do cruzamento entre esses estados na região da barreira de energia do caminho C_s , poderia, alternativamente, ser seguida de um cruzamento intersistema para gerar duas moléculas de N_2 , uma no estado singlete e a outra no estado tripleto (curva azul na porção direita do gráfico da Figura 32). A transição eletrônica para o estado singlete logo abaixo é proibida, e, portanto, ocorreria lentamente mediante emissão de fótons na região do ultravioleta, como no fenômeno de fosforescência. A combinação das energias características dos fótons envolvidos na excitação do N_4 (T_d) e na relaxação do possível sistema excitado e dissociado pode auxiliar na detecção dessa espécie.

A direção oposta do caminho de reação também pode ser de interesse químico para a formação do N_4 (T_d), uma vez que uma molécula de nitrogênio eletronicamente excitada pode combinar com outra, em seu estado fundamental, para gerar o tetranitrogênio em seu estado fundamental através do cruzamento intersistema. Isso poderia levar a um processo com barreira energética muito menor que aquele partindo de duas moléculas de nitrogênio ambas em seus estados eletrônicos fundamentais.

5.8. A Formação do Radical l-N₃ Através de um Complexo Ativado l-N₄

Em um trabalho de *Chou* e colaboradores,¹² um sólido de nitrogênio puro a 3 K foi irradiado com luz ultravioleta de vácuo gerada por síncrotron e isso originou linhas de absorção no infravermelho características do radical azida na sua forma linear (l-N₃). Os autores reportam o comprimento de onda de aproximadamente 144 nm como sendo o máximo capaz de produzir a espécie l-N₃, correspondente a uma energia de 8,6 eV (ou 199 kcal mol⁻¹). Ou seja, esta é a energia mínima que um fóton incidente sobre o sistema de N₂ deve ter para que a espécie l-N₃ seja formada, segundo o experimento. No mesmo trabalho, os autores inferem acerca de um mecanismo para formar l-N₃ a partir de N₂ ($X^1\Sigma_g^+$) e N (2D), e de um outro possível caminho de reação a partir de duas moléculas de N₂ no estado eletrônico $^1\Sigma_g^+$, o qual argumentam através de cálculos de química quântica em nível DFT.

Dentro da faixa do ultravioleta de vácuo explorada no experimento (105 a 160 nm, ou 11,81 a 7,75 eV), duas transições eletrônicas se mostraram dominantes segundo a inspeção realizada do perfil de absorção e das progressões vibracionais do nitrogênio sólido puro pelos autores. São elas: $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ e $w^1\Delta_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$. A faixa de radiação empregada também contempla a energia de dissociação do N₂ em seu estado fundamental, $^1\Sigma_g^+$, em dois átomos de nitrogênio também em seus estados fundamentais, 4S , que equivale a 9,8 eV (225,9 kcal mol⁻¹). Isso é importante uma vez que a reação fotoquímica, do modo como proposto pelos autores, deveria ser iniciada pela quebra da ligação N-N. No entanto, a energia necessária para dissociação do N₂ ($X^1\Sigma_g^+$) em N (2D) + N (4S) é de aproximadamente 12,1 eV (279,0 kcal mol⁻¹), e não é contemplada pelo experimento. Consequentemente, os próprios autores consideram a primeira proposta de mecanismo questionável.¹² Então, os autores propõem que a formação do l-N₃ deve se dar inicialmente pela fotodissociação do N₂ ($X^1\Sigma_g^+$) em 2N (4S), seguida por uma segunda etapa em que um dos átomos de nitrogênio no estado eletrônico 4S reage com outra molécula de N₂ ($X^1\Sigma_g^+$) para gerar l-N₃ ($X^2\Pi_g$). Essa proposição, no entanto, não explica a evidência da formação de l-N₃ ($X^2\Pi_g$) a partir da excitação com fótons de 8,6 eV, energia consideravelmente menor do que a necessária para a fotodissociação inicial (9,8 eV). Por fim, os autores concluem que outro caminho de reação deve ser possível e propõem o mecanismo N_2 ($^1\Sigma_g^+$) + N_2 ($^1\Sigma_g^+$) → l-N₃ ($^2\Pi_g$) passando por um complexo ativado de tetranitrogênio linear (l-N₄).

Contudo, as energias medidas experimentalmente permanecem controversas em relação às aquelas determinadas computacionalmente no trabalho citado,¹² que apesar de reportar a espécie l-N₄ 8,39 eV (193,5 kcal mol⁻¹) acima do sistema N₂ ($^1\Sigma_g^+$) + N₂ ($^1\Sigma_g^+$),

não esclarece a evolução do sistema para $1-N_3$ (${}^2\Pi_g$) + N (2D), $3,6$ eV ($83,0$ kcal mol $^{-1}$) acima de $1-N_4$. Por essa razão investigamos aqui o processo de abstração de um átomo de nitrogênio de uma molécula de N_2 por outra molécula de N_2 , envolvendo diferentes estados eletrônicos, na tentativa de melhor elucidar o mecanismo de formação do $1-N_3$ ($X{}^2\Pi_g$).

Para o estudo foi suposta a condição em que duas moléculas de N_2 se aproximam em linha. O comprimento de ligação de uma delas começa então a se alongar enquanto um de seus átomos se aproxima da segunda molécula de nitrogênio. O objetivo foi simular, qualitativamente, a quebra da ligação entre os átomos de uma molécula de N_2 conforme uma nova ligação fosse formada entre um de seus átomos e uma segunda molécula de N_2 . Assim, há a formação do radical azida, $1-N_3$, passando pela formação de um complexo ativado de tetranitrogênio linear, analogamente ao que é descrito no trabalho de *Chou* e colaboradores.¹² Dessa forma foram construídas as curvas de energia potencial ao longo da coordenada de reação para oito estados eletrônicos distintos. Essas curvas, juntamente com a descrição das coordenadas adotadas, são apresentadas no gráfico da Figura 33.

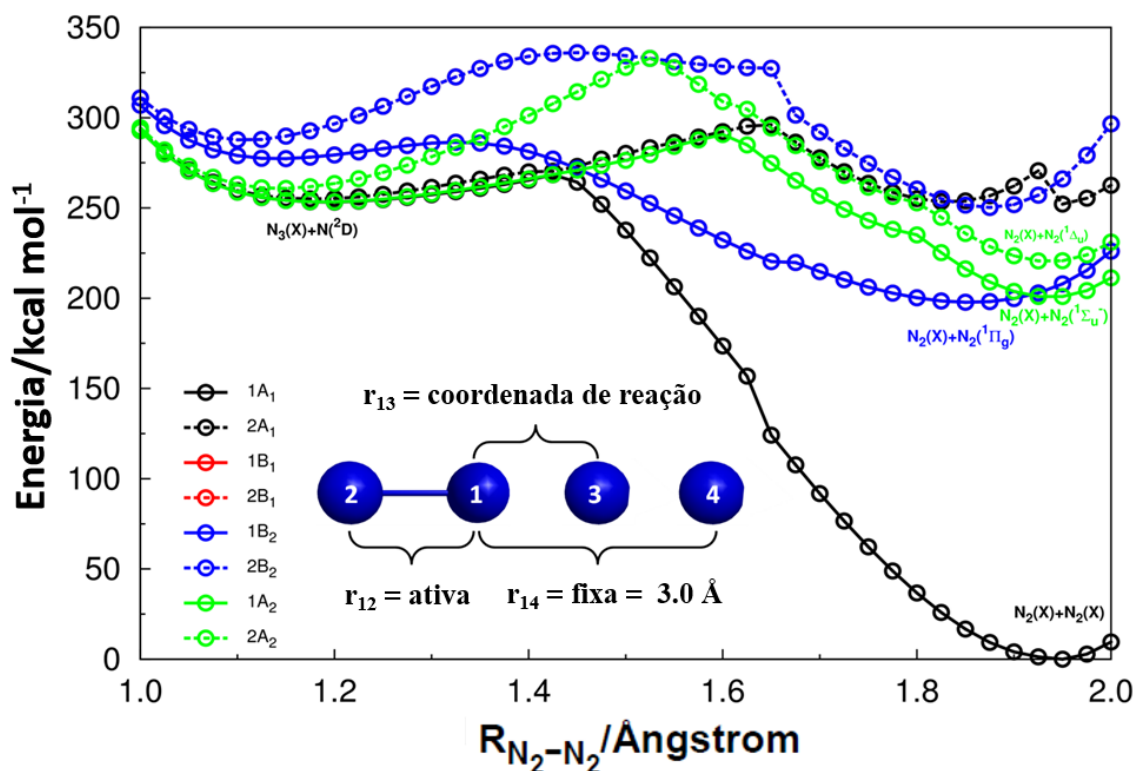


Figura 33 – Curvas de energia potencial construídas em nível CASSCF(12,12)/cc-pVTZ associadas ao mecanismo de abstração proposto para a formação de $1-N_3$ a partir de $2N_2$. Somente o caso em que todos os átomos estão dispostos ao longo de uma linha foi considerado, e as coordenadas utilizadas são apresentadas. Os estados relativos às representações irredutíveis B_1 e B_2 , do grupo C_{2v} , são degenerados. A representação X para o estado eletrônico de uma espécie indica o estado fundamental.

Dada a simetria do problema, foi imposto que a função de onda do sistema pertencesse ao grupo pontual C_{2v} . Isso amenizou computacionalmente a abordagem do processo e permitiu que múltiplos estados eletrônicos fossem levados em consideração. Como pode ser visto no gráfico da Figura 33, dois estados eletrônicos foram sempre

calculados para cada representação irredutível pertencente ao grupo C_{2v} . Ao longo da coordenada estudada, os respectivos estados eletrônicos pertencentes às representações irredutíveis B_1 e B_2 foram sempre degenerados. Somente estados com multiplicidade de *spin* singleto foram considerados, uma vez que partimos de um sistema composto de duas moléculas de N_2 em seus estados eletrônicos fundamentais ($^1\Sigma_g^+$), e estamos considerando que o início do processo se baseia em uma fotoexcitação para um estado singleto, conforme o experimento citado.¹² Além disso, o mesmo experimento apresenta evidências de que o estado final do sistema é composto por $I-N_3$ ($^2\Pi_g$) + N (2D), uma vez que a emissão de fótons de aproximadamente 521 nm ($2,4\text{ eV}$ ou $54,9\text{ kcal mol}^{-1}$) foi detectada¹² e tais fótons são característicos do decaimento de N (2D) para o seu estado eletrônico fundamental, 4S . Pelas regras de adição de momento angular, no âmbito da mecânica quântica, os estados $^2\Pi_g$ e 2D dos produtos individuais só poderiam gerar estados de multiplicidade de *spin* total singleto ou tripleto para o sistema.

Na porção esquerda do gráfico da Figura 33 se observa o sistema composto por $I-N_3 + N$, enquanto na porção direita se observa o sistema dissociado em duas moléculas de N_2 . Na porção central, onde se encontram as barreiras de energia entre o sistema dissociado e a formação do radical azida, tem-se o complexo ativado $I-N_4$. Na porção direita, os momentos angulares orbitais do sistema também são mostrados para as curvas de maior interesse na descrição do mecanismo, permitindo a atribuição dos estados eletrônicos das moléculas de N_2 envolvidas ($1B_1$ e $1B_2 \rightarrow ^1\Sigma_g^+ + ^1\Pi_g$; $1A_2 \rightarrow ^1\Sigma_g^+ + ^1\Sigma_u^-$; $2A_2 \rightarrow ^1\Sigma_g^+ + ^1\Delta_u$). Esses momentos angulares foram obtidos por cálculos CASSCF(12,12)/cc-pVTZ e os valores apresentados são referentes à componente do momento angular orbital eletrônico total sobre o eixo que contém todos os átomos do sistema. A simbologia utilizada segue a nomenclatura internacional em que o estado eletrônico é classificado de acordo com o valor de $|M_L|$.⁸⁰

O cálculo dos momentos angulares orbitais contribuiu para as atribuições corretas dos estados eletrônicos de cada molécula de N_2 na porção dissociada do gráfico junto à base de dados NIST (*National Institute of Standards and Technology*).¹⁸⁴ Uma vez que a coordenada r_{14} , como definida na Figura 33, foi mantida fixa em $3,0\text{ \AA}$, a porção direita do gráfico (Figura 33) não representa o sistema dissociado de maneira que as duas moléculas de N_2 estejam suficientemente distantes para que não haja interação entre elas. Analogamente, na porção esquerda do gráfico, as espécies $I-N_3 + N$ não estão isoladas uma da outra. Em conjunto com o fato de que o método CASSCF, de modo geral, não leva em consideração a correlação dinâmica entre os elétrons, as curvas construídas têm caráter qualitativo e servem para fornecer uma noção acerca do comportamento do sistema. Portanto, apenas o ordenamento energético das curvas na porção direita do gráfico da Figura 33 nos levaria a uma atribuição errada dos estados eletrônicos aos quais pertencem.

Para uma descrição mais apropriada do sistema dentro de uma análise quantitativa, cálculos MRCI/cc-pVTZ foram realizados para as configurações representativas do processo de formação do $I-N_3$ visando à obtenção de valores precisos de energia. Os resultados mais relevantes são apresentados no diagrama de níveis de energia da Figura 34. Nesse diagrama, onde a restrição de simetria C_{2v} também foi aplicada aos cálculos, pode-se observar o sistema $I-N_3 + N$ à esquerda, a espécie $I-N_4$ ao centro e o sistema $N_2 + N_2$ à

direita, analogamente ao gráfico da Figura 33. As correlações entre os estados eletrônicos das moléculas de nitrogênio dissociadas e as representações irreduzíveis dos estados do sistema são mostradas no gráfico para cada nível à direita (Figura 34). À esquerda, apenas os níveis de energia associados aos estados degenerados $1B_1$ e $1B_2$ são mostrados, sendo o inferior relativo ao sistema $1-N_3 + N$ ambos no estado fundamental, e o superior com o átomo de N excitado. Os demais estados do sistema têm energia mais elevada e por isso não são apresentados.

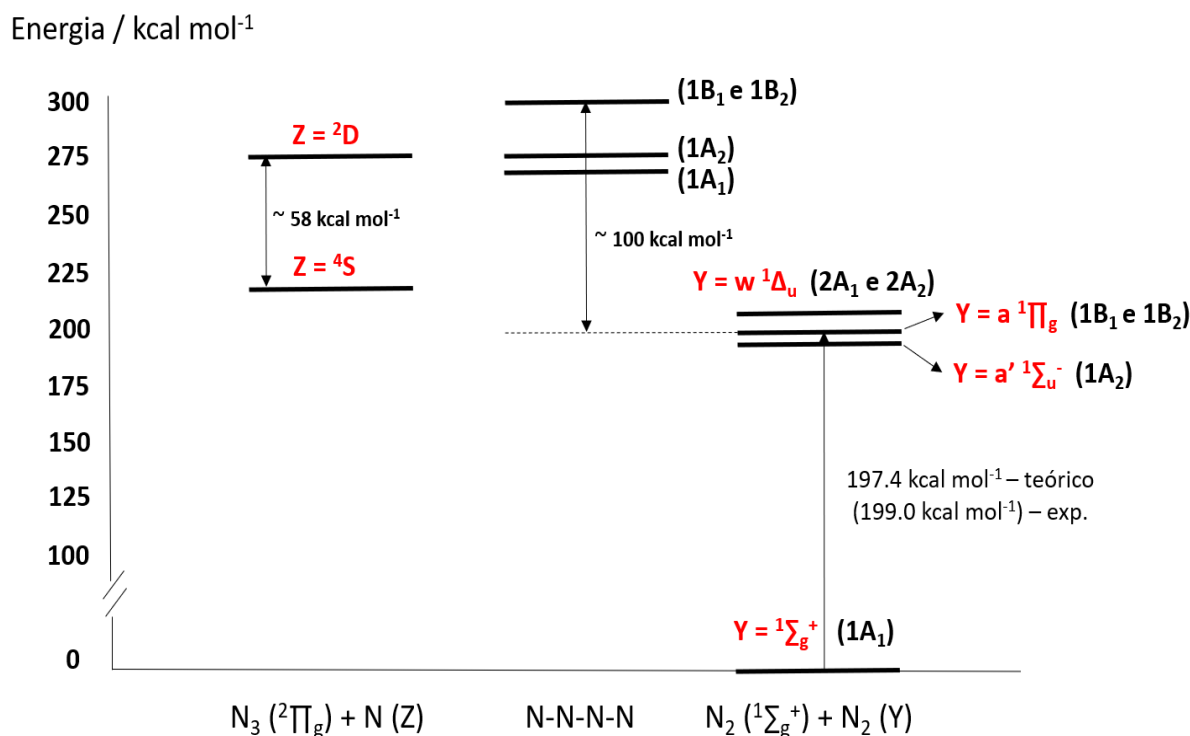


Figura 34 – Diagrama de níveis de energia gerado por cálculos em nível MRCI/cc-pVTZ para configurações representativas do mecanismo proposto para a formação de $1-N_3$ a partir de $2N_2$. Os níveis mostrados à esquerda, ao centro e à direita podem ser qualitativamente associados às respectivas regiões do gráfico apresentado na figura anterior.

Podemos observar a inversão entre os estados $1A_2$ e os estados degenerados $1B_1$ e $1B_2$ dentro da abordagem MRCI em relação àquela do CASSCF no limite do sistema dissociado, agora condizente com o ordenamento esperado em que o estado $^1\Sigma_u^-$ é mais estável que o estado $^1\Pi_g$. Além disso, a diferença de energia calculada entre os estados $^1\Pi_g$ e $^1\Sigma_g^+$ está em acordo quantitativo com o limiar experimental para a formação do $1-N_3$, como mostrado à direita na Figura 34 (desvio de 0,8 %). A diferença de energia calculada entre os sistemas $1-N_3 (^2\Pi_g) + N (^2D)$ e $1-N_3 (^2\Pi_g) + N (^4S)$ também está em bom acordo com o valor experimental (desvio de 5 %). Essa possibilidade de comparação entre os resultados obtidos aqui por cálculos MRCI/cc-pVTZ e valores experimentais ajuda a sustentar a pertinência da abordagem realizada. Propomos então que a fotoexcitação $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ é fundamental para que a reação entre as moléculas de N_2 ocorra para formar $1-N_3$. Essa transição eletrônica é de fato uma das dominantes no experimento de Chou e colaboradores.¹²

No entanto, a energia fornecida pelo fóton ($199 \text{ kcal mol}^{-1}$) não é suficiente para levar o sistema ao estado final observado (1-N_3 (${}^2\Pi_g$) + N (2D)), que se encontra 78 kcal mol^{-1} acima do estado N_2 ($X^1\Sigma_g^+$) + N_2 ($a^1\Pi_g$). Além disso, esse processo implicaria em superar uma barreira de $100 \text{ kcal mol}^{-1}$ passando pelo complexo ativado de tetranitrogênio linear, como mostrado na Figura 34. Mesmo se levarmos em consideração a possibilidade de um cruzamento entre estados eletrônicos capaz de levar o sistema ao complexo ativado nos estados $1A_1$ ou $1A_2$, mais baixos em energia que o estado final, isso implicaria em uma energia adicional necessária da ordem de 70 kcal mol^{-1} a 80 kcal mol^{-1} . Portanto, diferentemente do que tem sido descrito na literatura até então, propomos que o mecanismo de abstração envolva duas moléculas de nitrogênio ambas em estados excitados.

Para que a reação citada ocorra através da promoção de duas moléculas de N_2 para o estado $a^1\Pi_g$, espera-se que a excitação eletrônica envolvida apresente alta coerência espacial e temporal, uma vez que essas moléculas precisariam colidir dentro do tempo de vida do estado eletrônico excitado. Esse tempo de vida é tipicamente da ordem de nanossegundos a picossegundos, e, por isso, uma excitação quase simultânea de moléculas em sítios muito próximos seria necessária (evento de baixa probabilidade). No entanto, o estado eletrônico $a^1\Pi_g$ da molécula de nitrogênio é metaestável, decaindo para o estado fundamental através de uma emissão proibida pelas regras de seleção de dipolo elétrico. A transição $a^1\Pi_g \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+$ é uma transição eletrônica de dipolo magnético (conectando estados de mesma paridade), e o estado $a^1\Pi_g$ da molécula de N_2 apresenta tempo de vida da ordem de 10^{-4} s .¹⁸⁵ Isso eleva as chances de que o mecanismo de abstração de fato envolva duas moléculas de N_2 ambas no estado $a^1\Pi_g$.

Reforçamos a plausibilidade dessa proposição pelo fato de que no experimento realizado por *Chou* e colaboradores¹² foi utilizada luz síncrotron para fotoexcitação do sistema N_2 sólido. A abundância de fótons disponíveis para realizar a excitação eletrônica descrita aqui, devido à intensidade desse tipo de radiação, justifica o aumento da probabilidade de que várias moléculas sejam excitadas, inclusive em sítios próximos, justificando também a ocorrência da reação a partir de duas moléculas excitadas. Em condições mais brandas e menos sofisticadas, provavelmente os resultados seriam diferentes e fótons de energia mais alta seriam necessários para que o 1-N_3 fosse produzido e detectado. De fato isso pode ser verificado experimentalmente no trabalho de *Hudson* e *Moore*,¹⁸⁶ onde é proposto que o radical azida pode funcionar como um discriminador entre sistemas de N_2 sólido que foram bombardeados por íons ou irradiados por ultravioleta. Segundo os autores, o bombardeamento de N_2 sólido por um feixe de prótons de $0,8 \text{ MeV}$ é capaz de gerar o radical azida, detectado por espectroscopia de infravermelho. Sabe-se também que o mesmo resultado é observado quando feixes de Ne/Ne^+ (4 keV)⁷⁶ ou de N (120 eV)¹⁸⁷ são utilizados. No entanto, quando uma lâmpada de descarga de hidrogênio capaz de fornecer fótons de $121,6 \text{ nm}$ (ou $10,6 \text{ eV}$) com fluxo da ordem de $10^{14} \text{ fótons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ é utilizada, a formação de N_3 a partir da fotólise do N_2 sólido não é observada.¹⁸⁶

A geração de N_3 a partir da fotólise do N_2 sólido é, no entanto, confirmada por outros trabalhos análogos ao de *Chou* e colaboradores.¹² A luz síncrotron, porém, está sempre presente nesses experimentos. *Wu* e colaboradores¹⁸⁸ detectaram o radical azida por

absorção no infravermelho após fotólise de N₂ sólido por radiação síncrotron de 130 nm (ou 9,5 eV), 121,6 nm (ou 10,2 eV) e 91,6 nm (ou 13,5 eV) com fluxo da ordem de 10¹⁵ fótons.s⁻¹. Já Lo e colaboradores¹⁸⁹ aprimoraram o experimento de Chou e colaboradores¹² e detectaram o radical azida após irradiação de N₂ sólido com luz síncrotron de comprimento de onda máximo de 145,6 nm (ou 8,5 eV). A diminuição do limiar de energia capaz de gerar o radical azida de 8,6 eV (ou 199 kcal mol⁻¹) para 8,5 eV (ou 196 kcal mol⁻¹) foi possível devido à utilização de um filtro supressor de harmônicos de BaF₂ no lugar de safira. A transmissão da radiação de comprimento de onda 145,6 nm é bastante maior no primeiro do que no último, o que permitiu um fluxo da ordem de 10¹⁵ fótons.s⁻¹ nesse comprimento de onda, antes não atingido.

Fica evidente a necessidade de um alto fluxo de fótons na faixa do ultravioleta de vácuo para a geração de N₃ a partir da fotólise de N₂ sólido, o que em conjunto com o tempo de vida relativamente longo do estado $a^1\Pi_g$, sustenta a proposição de um mecanismo de abstração envolvendo mais de uma molécula de nitrogênio no estado excitado. Dado o alto fluxo de fótons, eleva-se a probabilidade de que uma molécula de N₂ seja excitada para o estado $a^1\Pi_g$ em uma região do sólido onde outras moléculas já se encontram excitadas, não necessariamente eletronicamente, mas vibracionalmente e rotacionalmente devido à termalização do meio. Ademais, na região do ultravioleta de vácuo, apenas transições eletrônicas de dipolo elétrico fracas ou proibidas por *spin* ocorrem para o nitrogênio gasoso.¹⁸⁸ Assim, nessa faixa de comprimentos de onda, não existem transições permitidas pelas regras de seleção de dipolo elétrico que possam dominar o processo no estado gasoso, e, portanto, pode ser interessante levar em consideração estados de multiplicidade de *spin* tripleto. Ao sairmos do estado gasoso para o estado sólido, algumas regras de seleção podem ser relaxadas e transições antes fracas podem se tornar significativas, uma vez que a simetria dos estados eletrônicos não é necessariamente preservada.¹⁹⁰ As transições eletrônicas $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ e $w^1\Delta_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$, por exemplo, se tornam mais evidentes no estado sólido,¹⁸⁸ mas não eliminam a possibilidade de um estado tripleto participar do processo de formação do N₃ discutido até aqui. Portanto, a adição de estados de multiplicidade de *spin* tripleto à análise do mecanismo de formação do radical azida a partir da fotólise de nitrogênio sólido poderá ainda contribuir para o entendimento do processo.

5.9. O Sistema Tetranitrogênio Abordado por DFT

Em complementação ao presente trabalho, há interesse no estudo da interação do N₄ tetraédrico e retangular plano com moléculas abundantes da atmosfera (como N₂, O₂ e CO₂), bem como na construção de superfícies de energia potencial associadas a esses sistemas. No entanto, devido ao número de átomos e elétrons envolvidos, essa exploração se torna computacionalmente dispendiosa mesmo para a abordagem CASSCF(12,12). Por isso, é interessante avaliar qual a melhor maneira de abordar esse sistema via DFT.

Mais uma vez vários conjuntos de funções de base (cc-pVNZ e aug-cc-pVNZ, onde $N = D, T$ ou Q) foram testados, agora para cada funcional de troca e correlação listado na Tabela 3. No entanto, a variação que as diferentes funções de base causaram nos resultados obtidos por cada funcional foi muito pequena, e, por isso, escolhemos o conjunto cc-pVTZ

por seu bom equilíbrio entre custo e benefício para realizar as comparações entre os funcionais de troca e correlação empregados.

Tabela 3. Comprimentos de ligação obtidos para o N₄ (T_d) e N₄ (D_{2h}) e a diferença de energia entre eles por cálculos DFT/cc-pVTZ utilizando diversos funcionais de troca e correlação. Os desvios apresentados são em relação aos resultados obtidos por cálculos CCSD(T)-F12/cc-pCVTZ-F12.

Funcional	Sistema	Comprimento de Ligação (Å)	Desvio relativo ^a (%)	$[E_{D_{2h}} - E_{T_d}]$ (kcal mol ⁻¹)
PBE	N ₄ (T _d)	1,464	0,9097	12
	N ₄ (D _{2h})	1,263	0,2120	
		1,551	1,378	
PW91	N ₄ (T _d)	1,464	0,9432	10
	N ₄ (D _{2h})	1,261	0,08135	
		1,551	1,379	
B3LYP	N ₄ (T _d)	1,449	-0,1330	-0,48
	N ₄ (D _{2h})	1,248	-0,9699	
		1,536	0,3826	
PBE0	N ₄ (T _d)	1,433	-1,249	10
	N ₄ (D _{2h})	1,242	-1,399	
		1,517	-0,8350	
M05-2X	N ₄ (T _d)	1,423	-1,892	3,7
	N ₄ (D _{2h})	1,235	-1,971	
		1,515	-1,008	
M06-2X	N ₄ (T _d)	1,508	3,938	6,7
	N ₄ (D _{2h})	1,300	3,192	
		1,599	4,509	
M06	N ₄ (T _d)	1,509	3,991	12
	N ₄ (D _{2h})	1,303	3,427	
		1,602	4,694	
M06L	N ₄ (T _d)	1,439	-0,8019	29
	N ₄ (D _{2h})	1,254	-0,4847	
		1,534	0,2185	
VSXC	N ₄ (T _d)	1,458	0,5287	22
	N ₄ (D _{2h})	1,268	0,6658	
		1,563	2,155	

^aO desvio relativo é dado por: $\left(\frac{\text{(comprimento de ligação DFT)}}{\text{(comprimento de ligação CCSD(T)-F12)}} - 1\right) \times 100$.

Ao analisarmos a Tabela 3 podemos perceber não somente que as estruturas T_d e D_{2h} são de fato mínimos de energia potencial (confirmados por análise vibracional) segundo a teoria do funcional da densidade para todos os funcionais de troca e correlação testados, mas também que o acordo quantitativo entre as estruturas DFT e CCSD(T)-F12 foi muito bom

para os casos estudados. Ao compararmos os comprimentos de ligação fornecidos por cálculos DFT com aqueles obtidos por cálculos CCSD(T)-F12 para as estruturas tetraédrica e retangular plana, os desvios estiveram sempre abaixo dos 5 % para todos os funcionais de troca e correlação testados. Esses resultados são ainda mais animadores quando levamos em consideração a demanda computacional dos métodos em comparação. Enquanto DFT apresenta uma demanda computacional comparável àquela do método *Hartree-Fock*, que por sua vez escala com N^4 onde N é o número de funções de base,¹⁹¹ o método CCSD(T) escala com N^7 .¹⁹²

Por outro lado, a metodologia DFT pode não manter a confiabilidade dos resultados para várias propriedades do sistema estudado simultaneamente. Por exemplo, apesar dos resultados fornecidos para os comprimentos de ligação apresentados na Tabela 3 pelos funcionais PBE, PW91, B3LYP e M06L serem os que mais se aproximam do resultado CCSD(T)-F12, somente o funcional B3LYP determinou a estrutura de simetria D_{2h} como mais estável que a de simetria T_d . Por isso é interessante sempre realizar os estudos via DFT empregando mais de um funcional de troca e correlação de classes diferentes.

Utilizando o conjunto de funções de base cc-pVTZ, o cálculo DFT com funcional de troca e correlação B3LYP forneceu a diferença de energia de $0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ entre as estruturas, enquanto empregando o conjunto de funções de base cc-pVQZ esse resultado se igualou àquele de 1 kcal mol^{-1} obtido pela abordagem CCSD(T)-F12/cc-pCVTZ-F12. Para os cálculos DFT envolvendo o sistema tetranitrogênio a serem realizados no futuro, portanto, o funcional B3LYP deverá ser um dos principais a serem empregados.

CAPÍTULO 6

Conclusões e Perspectivas

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Um algoritmo genético, denominado QGA, que não depende de potenciais empíricos foi desenvolvido com sucesso e permitiu uma análise aprimorada de clusters de pequenas ligas metálicas. Quando empregado com um potencial empírico analítico, por motivo de comparação com outros algoritmos já existentes, o QGA se mostrou sistematicamente mais eficiente do que o algoritmo genético previamente utilizado (GA-1) na abordagem do sistema Na-K.

O acoplamento desse procedimento evolucionário característico a uma abordagem eficiente de química quântica envolvendo otimizações locais e avaliações de energia do sistema estudado elevou significativamente a probabilidade de se encontrar condições iniciais razoáveis para uma avaliação subsequente dentro de métodos de estrutura eletrônica de mais alto nível.

A abordagem do QGA apresentou uma boa relação custo-benefício na demanda computacional para os cálculos de estrutura eletrônica, e é bem adequada para a investigação de superfícies de energia potencial associadas a clusters atômicos, principalmente quando não se tem informação prévia acerca do arranjo estrutural mais provável desses sistemas. Uma vez que os efeitos quânticos podem ser levados em consideração através dessa abordagem, o QGA foi capaz de providenciar estruturas em excelente acordo qualitativo (e com pequenos desvios quantitativos) com resultados obtidos por cálculos *coupled cluster*, mesmo partindo de estruturas geradas de modo completamente aleatório.

Quando aplicado a sistemas dissociativos como o tetranitrogênio, o QGA não foi capaz de encontrar os mínimos de energia associados a estruturas contendo todos os átomos de nitrogênio ligados, mas apenas ao mínimo global consistindo no sistema dissociado em moléculas de N₂. Isso já era esperado uma vez que o algoritmo foi construído para buscar o mínimo global. Entretanto, foi possível adequá-lo para outras aplicações.

De modo a tornar possível o estudo de sistemas de polinitrogênio, que são termodinamicamente favoráveis à dissociação, o algoritmo genético precisou ser adaptado para uma versão designada aqui como QGA-b. A adição de um parâmetro de corte limitando a distância máxima entre quaisquer dois átomos em um cluster foi capaz de restringir com sucesso a busca por mínimos de energia à porção termodinamicamente menos estável da superfície de energia potencial. Esse parâmetro trabalha juntamente a duas condições a ele relacionadas e estabelecidas para gerenciar a manutenção ou descarte dos indivíduos ao longo do processo evolucionário de acordo com o valor ajustado para o parâmetro. Isso foi essencial para a exploração de mínimos locais correspondentes a estruturas onde, majoritariamente, ligações simples e duplas eram responsáveis por manter juntos os átomos de nitrogênio em uma estrutura coesa, em vez da estagnação da busca no mínimo global dissociado.

Essa nova característica implementada no algoritmo, apesar de simples, abre novas possibilidades para suas aplicações, por exemplo, a sistemas dissociativos análogos como os anéis de oxigênio ou outros possíveis alótropos (O_n),^{193,194} clusters de hidrogênio ou, como uma perspectiva futura, também clusters moleculares. Entretanto, é importante ressaltar que

uma prévia familiaridade com o sistema a ser abordado deve contribuir no ajuste do parâmetro de corte para um valor ótimo, levando a uma convergência mais eficiente do algoritmo. Alternativamente, algumas execuções-teste do QGA-b sem o estabelecimento desse limite para a distância máxima entre os átomos podem fornecer um bom discernimento à respeito do comportamento do sistema.

O método de cálculos de química quântica acoplado ao QGA-b forneceu estruturas em bom acordo com resultados obtidos no presente trabalho em nível *coupled cluster* e também com muitos outros métodos reportados na literatura para clusters de nitrogênio, mesmo o algoritmo partindo de estruturas geradas aleatoriamente. Ademais, novas estruturas de polinitrogênio puderam ser previstas e confirmadas como mínimos de energia em níveis de cálculo DFT, MP2 e CCSD(T).

A estabilidade energética das estruturas estudadas pode ser avaliada e comparada através do cálculo de suas energias de ligação. Também foram estimadas as energias de dissociação dos clusters com número par de átomos em moléculas de N_2 , e daqueles positivamente e negativamente carregados contendo número ímpar de átomos em $N_2 + N_3^+$ e $N_2 + N_3^-$, respectivamente. Todas as energias reportadas aqui foram corrigidas para levar em consideração a energia de ponto zero. A maioria dos clusters de nitrogênio obtidos foram previstos como sistemas de energia muito mais alta do que os seus produtos de dissociação, o que é uma condição essencial para torná-los candidatos a materiais de alta densidade de energia.

Dentro da abordagem DFT aos sistemas de polinitrogênio, o funcional de troca e correlação B3LYP foi o que apresentou a melhor correlação com os resultados obtidos em nível CCSD(T), acompanhando, para a maioria dos casos, o mesmo ordenamento energético de isômeros obtido pelo nível de teoria mais alto. No cálculo das energias de dissociação a utilização do funcional B3LYP gerou resultados, em sua maioria, com desvios menores que 5 % em relação àqueles obtidos por CCSD(T).

O “*gap*” HOMO-LUMO de todos os isômeros de polinitrogênio confirmados como mínimos de energia dentro das abordagens PBE e B3LYP foi calculado dentro desses mesmos níveis de teoria. Esses valores foram avaliados juntamente com as energias de dissociação estimadas para os clusters estudados para apoiar a previsão de possíveis bons candidatos a materiais de alta densidade de energia.

Todo o estudo envolvendo sistemas de polinitrogênio abordado pelo QGA-b abre horizontes para investigações de possíveis estados de transição que conectem essas estruturas aos seus produtos de dissociação, fornecendo informações acerca da profundidade dos mínimos de energia em que esses isômeros se encontram. Isso pode fornecer uma melhor compreensão à respeito dos tempos de vida e da possibilidade de estocagem desses novos materiais.

Particularmente, as estruturas tetraédrica e retangular plana do N_4 foram abordadas em maior detalhe por nível de teoria mais alto do que os já reportados na literatura até a presente data. Os comprimentos de ligação foram obtidos e a análise vibracional realizada por cálculos CCSD(T)-F12 correlacionando todos os elétrons e utilizando o conjunto de funções de base cc-pCVTZ-F12. A diferença de energia entre o N_4 tetraédrico e duas

moléculas de N₂ foi calculada nesse mesmo nível de teoria, bem como a diferença de energia entre o primeiro e o N₄ retangular plano.

As superfícies de energia potencial para a dissociação do N₄ tetraédrico via caminho de mínima energia e maior simetria, bem como pelo caminho de simetria C_s foram construídas empregando CASSCF(12,12), onde o espaço ativo é composto por 12 elétrons distribuídos entre 12 orbitais moleculares. Os cálculos foram realizados sem imposição de simetria à função de onda e vários estados eletrônicos foram levados em consideração.

Gráficos dos caminhos de dissociação citados foram gerados contendo de três a seis estados eletrônicos distintos envolvendo estados de *spin* eletrônico singlete e tripleto. Cruzamentos de superfícies e cruzamentos intersistema (ISC) puderam ser observados e possíveis rotas alternativas para a dissociação do N₄ tetraédrico foram inferidas envolvendo esses cruzamentos e a fotoexcitação dessa espécie.

O estudo de um possível mecanismo de reação envolvendo a abstração de um átomo de nitrogênio de uma molécula de N₂, por outra molécula de N₂, para formação de N₃ linear foi realizado. O estudo envolveu a construção de curvas de energia potencial para diversos estados eletrônicos do sistema em nível CASSCF e permitiu uma análise qualitativa do comportamento das espécies envolvidas ao longo da coordenada de reação. Cálculos MRCI de estruturas importantes para o mecanismo proposto foram realizados e permitiram uma análise quantitativa mais precisa do processo. A abordagem realizada aqui pode ajudar a esclarecer alguns aspectos de experimentos^{12,189} reportados na literatura, uma vez que o nível de teoria empregado no presente trabalho é mais alto e adequado para a descrição do fenômeno do que as abordagens disponíveis até então. Diferentemente do que foi encontrado na literatura, propomos que o mecanismo envolvido na reação estudada envolve duas moléculas de nitrogênio em estado excitado. A adição de estados de multiplicidade de *spin* tripleto à análise ainda poderá contribuir para o melhor entendimento do processo.

A avaliação de uma abordagem com boa relação custo-benefício do sistema tetranitrogênio foi realizada através da comparação dos resultados obtidos para o N₄ tetraédrico e retangular plano por cálculos CCSD(T)-F12 (correlacionando todos os elétrons) utilizando funções de base de *Dunning* de qualidade triplo zeta com aqueles obtidos por cálculos DFT/cc-pVTZ empregando vários funcionais de troca e correlação diferentes.

Todos os funcionais de troca e correlação testados forneceram estruturas em excelente acordo qualitativo com os mínimos de energia obtidos pelos cálculos *coupled cluster*, e todas essas estruturas foram confirmadas como mínimos de energia através de análise vibracional. Apesar de todos os nove funcionais de troca e correlação testados terem também fornecido resultados em bom acordo quantitativo com os cálculos CCSD(T)-F12, com desvios de menos de 5 % nos comprimentos de ligação, os que mais se aproximaram foram PBE, PW91, B3LYP e M06L. No entanto, dentre eles, apenas o B3LYP reproduziu a mesma tendência energética entre as estruturas tetraédrica e retangular plana que a abordagem por *coupled cluster*.

O estudo mais aprofundado da fotoquímica do N₄ pode fornecer não só o esclarecimento de novos canais para a dissociação dessa espécie, mas também novos dados e ferramentas para experimentalistas na busca da síntese e detecção do N₄ tetraédrico. A

utilização da DFT, por sua vez, poderá permitir o estudo da interação dessa espécie com moléculas abundantes da atmosfera como N_2 , O_2 e CO_2 , por exemplo, através da investigação do perfil energético associado à aproximação dessas moléculas em diferentes orientações pela face, aresta e vértice do tetraedro.

CAPÍTULO 7

Referências Bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Aguado, A. & López, J. M. *J. Chem. Phys.* **135**, 134305 (2011).
- 2 Barron, H., Fernández-Seivane, L., Weissker, H.-C. & López-Lozano, X. *J. Phys. Chem. C* **117**, 21450-21459 (2013).
- 3 Serapian, S. A., Bearpark, M. J. & Bresme, F. *Nanoscale* **5**, 6445 (2013).
- 4 Davis, J. B. A., Horswell, S. L. & Johnston, R. L. *J. Phys. Chem. A* **118**, 208-214 (2014).
- 5 Heard, C. J., Heiles, S., Vajda, S. & Johnston, R. L. *Nanoscale* **6**, 11777-11788 (2014).
- 6 Farrow, M. R., Chow, Y. & Woodley, S. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 21119-21134 (2014).
- 7 Zhao, L., Jensen, L. & Schatz, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2911-2919 (2006).
- 8 Corni, S. & Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **116**, 1156 (2002).
- 9 Greschner, M. J. *et al. J. Phys. Chem. A* **120**, 2920 (2016).
- 10 Bittererová, M., Östmark, H. & Brinck, T. *J. Chem. Phys.* **116**, 9740 (2002).
- 11 Cacace, F., Petris, G. d. & Troiani, A. *Science* **295**, 480 (2002).
- 12 Chou, S.-L. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 738-741 (2014).
- 13 Lima, J. L. B. *Avaliação da Proposta de Minuta do Conama sobre Padrões de Qualidade do Ar para o Brasil e suas Consequências para o Meio Ambiente e a Saúde - Revisão da Resolução 03/90*, <<http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/eventos/audiencia-publica/avaliacao-da-proposta-de-minuta-do-conama-sobre-padroes-de-qualidade-do-ar-para-o-brasil-e-suas-consequencias-para-o-meio-ambiente-e-a-saude-revisao-da-resolucao-03-90/RelatorioConclusivoAudienciaPublica.pdf>> (2018).
- 14 Dunn, K. M. & Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **102**, 4904 (1995).
- 15 Brinck, T. & Rahm, M. in *Green Energetic Materials* (ed Tore Brinck) Ch. 2, (Wiley, 2014).
- 16 Samartzis, P. C. & Wodtke, A. M. *Int. Rev. Phys. Chem.* **25**, 527-552 (2006).
- 17 Ferrando, R., Jellinek, J. & Johnston, R. L. *Chem. Rev.* **108**, 845-910 (2008).
- 18 Jones, J. E. & Ingham, A. E. *Proc. R. Soc. Lond. A* **107**, 636 (1925).
- 19 Morse, P. M. *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- 20 Sutton, A. P. & Chen, J. *Philos. Mag. Lett.* **61**, 139 (1990).
- 21 Gupta, R. P. *Phys. Rev. B* **23**, 6265 (1981).
- 22 Finnis, M. W. & Sinclair, J. E. *Phil. Mag. A* **50**, 45 (1984).
- 23 Stillinger, F. H. & Weber, T. A. *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- 24 Hermann, A. *et al. Phys. Rev. A* **76**, 013202 (2007).
- 25 Häkkinen, H., Moseler, M. & Landman, U. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 033401 (2002).
- 26 Bravo-Pérez, G., Garzón, I. L. & Novaro, O. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **493**, 225 (1999).
- 27 Daw, M. S., Foiles, S. M. & Baskes, M. I. *Mater. Sci. Rep.* **9**, 251 (1993).
- 28 Mitchell, M. *An Introduction to Genetic Algorithms*. (MIT Press, 1998).
- 29 Wales, D. J. & Doye, J. P. K. *J. Phys. Chem. A* **101**, 5111 (1997).
- 30 Marques, J. M. C. *et al. Phil. Trans. R. Soc. A* **375** (2017).
- 31 Silva, M. X., Galvão, B. R. L. & Belchior, J. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 8895-8904 (2014).
- 32 Aguado, A. & López, J. M. *J. Chem. Phys.* **133**, 094302 (2010).
- 33 Alexandrova, A. N. & Boldyrev, A. I. *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 566 (2005).
- 34 Heiles, S., Logsdail, A. J., Schäfer, R. & Johnston, R. L. *Nanoscale* **4**, 1109 (2012).
- 35 Miao, L., Bhethanabotla, V. R. & Joseph, B. *Phys. Rev. B* **72**, 134109 (2005).
- 36 Cleveland, C. L., Luedtke, W. D. & Landman, U. *Phys. Rev. B* **60**, 5065 (1999).
- 37 Chushak, Y. G. & Bartell, L. S. *J. Phys. Chem. B* **105**, 11605 (2001).
- 38 Wang, B., Wang, G., Chen, X. & Zhao, J. *Phys. Rev. B* **67**, 193403 (2003).
- 39 Henriksson, K. O. E., Nordlund, K. & Keinonen, J. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **244**, 377 (2006).
- 40 Raty, J.-Y., Gygi, F. & Galli, G. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 096103 (2005).

- 41 Rodrigues, D. D. C., Nascimento, A. M., Duarte, H. A. & Belchior, J. C. *Chem. Phys.* **349**, 91-97 (2008).
- 42 Johnston, R. L. *Atomic and Molecular Clusters*. (Taylor & Francis, 2002).
- 43 Baletto, F. & Ferrando, R. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371 (2005).
- 44 Chen, C. *et al. Science* **343**, 1339-1343 (2014).
- 45 Wilcoxon, J. P. & Provencio, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6402 (2004).
- 46 Tchapyguine, M. *et al. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, 033405 (2009).
- 47 Jensen, P. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1695 (1999).
- 48 Bréchnignac, C., Cahuzac, P., Carlier, F. & Leygnier, J. *J. Chem. Phys. Lett.* **164**, 433 (1989).
- 49 Selby, K. *et al. Phys. Rev. B* **40**, 5417 (1989).
- 50 Selby, K. *et al. Phys. Rev. B* **43**, 4565 (1991).
- 51 Solov'yov, I. A., Solov'yov, A. V. & Greiner, W. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **65**, 053203 (2002).
- 52 Knight, W. D. *et al. Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984).
- 53 Knight, W. D., Heer, W. A. & Saunders, W. A. *Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters* **3**, 109 (1986).
- 54 Knight, W. D. *et al. Chem. Phys. Lett.* **134**, 1-5 (1987).
- 55 Saunders, W. A., Clemenger, K., Heer, W. A. & Knight, W. D. *Phys. Rev. B* **32**, 1366 (1985).
- 56 Katakuse, I. *et al. Intern. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **67**, 229 (1985).
- 57 Anker, J. N. *et al. Nature Materials* **7**, 442 (2008).
- 58 Taylor, T. G., Willey, K. F., Bishop, M. B. & Duncan, M. A. *J. Phys. Chem.* **94**, 8016-8019 (1990).
- 59 Heiz, U. *et al. J. Chem. Phys.* **105**, 5574-5585 (1996).
- 60 Thomas, O. *et al. J. Chem. Phys.* **114**, 9895-9900 (2001).
- 61 Koretsky, G. M., Kerns, K. P., Nieman, G. C., Knickelbein, M. B. & Riley, S. J. *J. Phys. Chem. A* **103**, 1997-2006 (1999).
- 62 Rodriguez, J. *Surf. Sci. Rep.* **24**, 223-287 (1996).
- 63 Lozano, X. L., Mottet, C. & Weissker, H.-C. *J. Phys. Chem. C* **117**, 3062-3068 (2013).
- 64 Gaudry, M. *et al. Phys. Rev. B* **64**, 085407 (2001).
- 65 Cottancin, E. *et al. Theor. Chem. Acc.* **116**, 514-523 (2006).
- 66 Pei, Y., Lin, S., Su, J. & Liu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 19060-19063 (2013).
- 67 Freitag, K. *et al. Chem. Commun.* **50**, 8681-8684 (2014).
- 68 Peyser-Capadona, L. *et al. Phys. Rev. Lett.* **94**, 058301(058301)-058301(058304) (2005).
- 69 Uzun, A., Dixon, D. A. & Gates, B. C. *ChemCatChem* **3**, 95-107 (2011).
- 70 Curtius, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **23**, 3023 (1890).
- 71 Christe, K. O., Wilson, W. W., Sheehy, J. A. & Boatz, J. A. *Angew. Chem.* **38**, 2004 (1999).
- 72 Christe, K. O. *et al. J. Fluorine Chem.* **101**, 151 (2000).
- 73 Douglas, A. E. & Jones, W. J. *Can. J. Phys.* **43**, 2216 (1965).
- 74 Dyke, J. M., Jonathan, N. B. H., Lewis, A. E. & Moris, A. *Mol. Phys.* **47**, 1231 (1982).
- 75 Friedman, A., Soliva, A. M., Nizkorodov, S. A., Bieske, E. J. & Maier, J. P. *J. Phys. Chem.* **98**, 8896 (1994).
- 76 Tian, R., Facelli, J. C. & Michl, J. *J. Phys. Chem.* **92**, 4073 (1988).
- 77 Hiraoka, K. & Nakajima, G. *J. Chem. Phys.* **88**, 7709 (1988).
- 78 Lofthus, A. & Krupenie, P. H. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6**, 113-307 (1977).
- 79 Okabe, H. *Photochemistry of Small Molecules*. (Wiley, 1978).
- 80 Huber, K. P. & Herzberg, G. H. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules*. Vol. IV (Van Nostrand Reinhold, 1979).
- 81 Hirshberg, B., Gerber, R. B. & Krylov, A. I. *Nat. Chem.* **6**, 52 (2014).
- 82 Steele, B. A. & Oleynik, I. I. *J. Phys. Chem. A* **121**, 8955 (2017).
- 83 Steele, B. A. *et al. Chem. Mater.* **29**, 735 (2017).
- 84 Zahariev, F., Hu, A., Hooper, J., Zhang, F. & Woo, T. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **72**, 214108 (2005).
- 85 Alemany, M. M. G. & Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **68**, 024110 (2003).

- 86 Oganov, A. R. & Glass, C. W. *J. Chem. Phys.* **124**, 244704 (2006).
- 87 Yao, Y., Tse, J. S. & Tanaka, K. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **77**, 052103 (2008).
- 88 Bartlett, R. J., Lotrich, V. F. & Schweigert, I. V. *J. Chem. Phys.* **123**, 062205 (2005).
- 89 Bartlett, R. J., Schweigert, I. V. & Lotrich, V. F. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **771**, 1-8 (2006).
- 90 Eiben, A. E. & Rudolph, G. *Theo. Comp. Sci.* **229**, 3 (1999).
- 91 Obitko, M. *Introduction to Genetic Algorithm*, <www.obitko.com/tutorials/genetic-algorithm/index.php> (1998).
- 92 Guimarães, F. F., Belchior, J. C., Johnston, R. L. & Roberts, C. *J. Chem. Phys.* **116** (2002).
- 93 Silva, E. S. A., Duarte, H. A. & Belchior, J. C. *Chem. Phys.* **323**, 553-562 (2006).
- 94 Heiles, S. & Johnston, R. L. *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 2091 (2013).
- 95 Szabo, A. & Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. (Dover Publications, 1989).
- 96 Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*. 2 edn, (John Wiley & Sons, Ltd, 1961).
- 97 Silva, M. X., Galvão, B. R. L. & Belchior, J. C. *J. Mol. Model.* **20**, 2421 (2014).
- 98 Cleri, F. & Rosato, V. *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- 99 Silva, F. T. *et al. Chem. Phys. Lett.* **639**, 135-141 (2015).
- 100 Lee, T. J. & Rice, J. E. *J. Chem. Phys.* **94**, 1215 (1991).
- 101 Schlegel, H. B. *Adv. Chem. Phys.* **67**, 249 (1987).
- 102 Lordeiro, R. A., Guimarães, F. F., Belchior, J. C. & Johnston, R. L. *Int. J. Quantum Chem.* **95**, 112 (2003).
- 103 Wilson, S. *Electron Correlation In Molecules*. (Dover Publications, INC., 1984).
- 104 Schmidt, M. W. *et al. J. Comput. Chem.* **14**, 1347-1363 (1993).
- 105 Werner, H.-J., Knowles, P. J., Knizia, G., Manby, F. R. & Schütz, M. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2**, 242-253 (2012).
- 106 Iron, M. A. *Mol. Phys.* **101**, 1345 (2003).
- 107 Weigend, F. & Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- 108 Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. & Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- 109 Hertwig, R. H. & Koch, W. *Chem. Phys. Lett.* **268**, 345 (1997).
- 110 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- 111 Slater, J. C. *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- 112 Vosko, S. H., Wilk, L. & Nussair, M. *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- 113 Watts, J. D., Gauss, J. & Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **98**, 8718 (1993).
- 114 Hehre, W. J., Ditchfield, R. & Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- 115 Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- 116 Kendall, R. A., Dunning Jr., T. H. & Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- 117 May, A. J. & Manby, F. R. *J. Chem. Phys.* **121**, 4479 (2004).
- 118 Werner, H.-J. & Manby, F. R. *J. Chem. Phys.* **124**, 054114 (2006).
- 119 Adler, T. B., Knizia, G. & Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **127**, 221106 (2007).
- 120 Knizia, G., Adler, T. B. & Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **130**, 054104 (2009).
- 121 Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- 122 Perdew, J. P. *et al. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **46**, 6671 (1992).
- 123 Adamo, C. & Barone, V. *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- 124 Voorhis, T. V. & Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **109**, 400 (1998).
- 125 Zhao, Y. & Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **125**, 194101 (2006).
- 126 Zhao, Y., Schultz, N. E. & Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 364 (2006).
- 127 Zhao, Y. & Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215 (2008).
- 128 Griffiths, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. 2nd edn, (Pearson Prentice Hall, 2005).
- 129 Sherrill, C. D. *An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory*. (2000). <<http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/hf-intro/hf-intro.pdf>>.

- 130 Raghavachari, K., Trucks, G. W., Pople, J. A. & Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- 131 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).
- 132 Parr, R. G. & Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. (Oxford University Press, 1989).
- 133 Chermette, H. *Coord. Chem. Rev.* **178-180**, 699-721 (1998).
- 134 Kato, T. *Commun. Pure Appl. Math.* **10**, 151 (1957).
- 135 Morris, G. M. *et al. J. Comput. Chem.* **19**, 1639 (1998).
- 136 Tuson, A. & Clark, D. E. *Evolutionary Algorithms in Molecular Design*. (Wiley-VCH, 2000).
- 137 Chen, Z., Jiang, X., Li, J. & Li, S. *J. Chem. Phys.* **138**, 214303 (2013).
- 138 Jellinek, J. & Krissinel, E. B. *Chem. Phys. Lett.* **258**, 283 (1996).
- 139 Kornath, A., Ludwig, R. & Zoerner, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37**, 1575 (1998).
- 140 Chandrakumar, K. R. S., Ghanty, T. K. & Ghosha, S. K. *J. Chem. Phys.* **120**, 6487 (2004).
- 141 Bonačić-Koutecký, V., Fantucci, P. & Koutecký, J. *Phys. Rev. B* **37**, 4369 (1988).
- 142 Banerjee, A., Ghanty, T. K. & Chakrabarti, A. *J. Chem. Phys. A* **112**, 12303 (2008).
- 143 Kronik, L., Vasiliev, I., Jain, M. & Chelikowsky, J. R. *J. Chem. Phys.* **115**, 4322 (2001).
- 144 Korkin, A. A., Balkova, A., Bartlett, R. J., Boyd, R. J. & Schleyer, P. R. *J. Phys. Chem.* **100**, 5702 (1996).
- 145 Noyman, M., Zilberg, S. & Haas, Y. *J. Phys. Chem.* **113**, 7376 (2009).
- 146 Francl, M. M. & Chesick, J. P. *J. Phys. Chem.* **94**, 526 (1990).
- 147 Lauderdale, W. J., Stanton, J. F. & Bartlett, R. J. *J. Phys. Chem.* **96**, 1173 (1992).
- 148 Glukhovtsev, M. N. & Schleyer, P. V. *Int. J. Quantum Chem.* **46**, 119 (1993).
- 149 Cai, W., Feng, Y., Shao, X. & Pan, Z. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **579**, 229-234 (2002).
- 150 Deaven, D. M. & Ho, K. M. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 288 (1995).
- 151 Ye, T., Xu, R. & Huang, W. *J. Chem. Inf. Model.* **51**, 572 (2011).
- 152 Rondina, G. G. & Silva, J. L. F. *J. Chem. Inf. Model.* **53**, 2282 (2013).
- 153 Kim, H. G., Choi, S. K. & Lee, H. M. *J. Chem. Phys.* **128**, 144702 (2008).
- 154 Johnston, R. L. *Dalt. Trans.*, 4193 (2003).
- 155 Vij, A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6308 (2001).
- 156 Vij, A., Pavlovich, J. G., Wilson, W. W., Vij, V. & Christe, K. O. *Angew. Chem.* **114**, 3177 (2002).
- 157 Butler, R. N., Stephens, J. C. & Burke, L. A. *Chem. Commun.*, 1016 (2003).
- 158 Glukhovtsev, M. N. & Schleyer, P. V. R. *Chem. Phys. Lett.* **198**, 547 (1992).
- 159 Hirshberg, B. & Gerber, R. B. *Chem. Phys. Lett.* **531**, 46 (2012).
- 160 Tobita, M. & Bartlett, R. J. *J. Phys. Chem. A* **105**, 4107 (2001).
- 161 Li, Q. S. & Liu, Y. D. *J. Phys. Chem. A* **106**, 9538 (2002).
- 162 Law, C. K., Li, W. K., Wang, X., Tian, A. & Wong, N. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **617**, 121 (2002).
- 163 Liu, Y. D., Zhao, J. F. & Li, Q. S. *Theor. Chem. Acc.* **107**, 140 (2002).
- 164 Li, Q. S. & Zhao, J. F. *J. Phys. Chem. A* **106**, 5928 (2002).
- 165 Leininger, M. L., Sherrill, C. D. & SchaeferIII, H. F. *J. Phys. Chem.* **99**, 2324 (1995).
- 166 Wang, L. J., Xu, W. G. & Li, Q. S. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **531**, 135 (2000).
- 167 Gagliard, L., Evangelisti, S., Widmark, P. O. & Roos, B. O. *Theor. Chem. Acc.* **97**, 136 (1997).
- 168 Gagliard, L., Evangelisti, S., Roos, B. O. & Widmark, P. O. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **428**, 1 (1998).
- 169 Tian, A., Ding, F., Zhang, L., Xie, Y. & SchaeferIII, H. F. *J. Phys. Chem.* **101**, 1946 (1997).
- 170 Trinquier, G., Malrieu, J. P. & Daudey, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **80**, 552 (1981).
- 171 Engelke, R. & Stine, J. R. *J. Phys. Chem.* **94**, 5689 (1990).
- 172 Chung, G., Schmidt, M. W. & Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **104**, 5647 (2000).
- 173 Nguyen, M. T. & Ha, T. K. *Chem. Ber.* **129**, 1157 (1996).

- 174 Li, Q. S., Wang, L. J. & Xu, W. G. *Theor. Chem. Acc.* **104**, 67 (2000).
175 Li, Q. S. & Wang, L. J. *J. Phys. Chem. A* **105**, 1203 (2001).
176 Thompson, M. D., Bledson, T. M. & Strout, D. L. *J. Phys. Chem. A* **106**, 6880 (2002).
177 Wang, L. J., Mezey, P. G. & Zgierski, M. Z. *Chem. Phys. Lett.* **391**, 338 (2004).
178 Strout, D. L. *J. Phys. Chem. A* **106**, 816 (2002).
179 Chen, C., Sun, K. C. & Shyu, S. F. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **459**, 113 (1999).
180 Manaa, M. R. *Chem. Phys. Lett.* **331**, 262 (2000).
181 Ren, Y. *et al. Int. J. Quantum Chem.* **82**, 34 (2001).
182 Chen, C. & Shyu, S. F. *Int. J. Quantum Chem.* **73**, 349 (1999).
183 Zhou, H. *et al. J. Mol. Struct. THEOCHEM* **732**, 139 (2005).
184 <<https://webbook.nist.gov>> (1977).
185 Lichten, W. *J. Chem. Phys.* **26**, 306 (1957).
186 Hudson, R. L. & Moore, M. H. *ApJ* **568**, 1095 (2002).
187 Khabashesku, V. N., Margrave, J. L., Waters, K. & Schultz, J. A. *J. Appl. Phys.* **82**, 1921 (1997).
188 Wu, Y.-J. *et al. ApJ* **746**, 175 (2012).
189 Lo, J.-I. *et al. ApJ* **221**, 20 (2015).
190 Robin, M. B. *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*. Vol. 1 (Academic, 1974).
191 Strout, D. L. & Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **102**, 8448 (1995).
192 Friesner, R. A. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 6648-6653 (2005).
193 Seidl, E. T. & SchaeferIII, H. F. *J. Chem. Phys.* **88**, 7043 (1988).
194 Gadzhiev, O. B. *et al. J. Chem. Theory Comput.* **9**, 247 (2013).

APÊNDICE A

QGA – Exemplo de *Input*


```

$FORCE METHOD=SEMINUM VIBSIZ=0.010000 VIBANL=.TRUE. $END
$DATA
titulo
C1
EndOfGamessHeader

```

Arquivo auxiliar contendo as funções de base (e ECP quando necessário) do átomo do tipo 1 (NaBase):

```

Na
S 2
  1  0.4972000      -0.2753574
  2  0.0560000      1.0989969
S 1
  1  0.0221000      1.0000000
P 2
  1  0.6697000     -0.0683845
  2  0.0636000      1.0140550
P 1
  1  0.0204000      1.0000000
$ECP
NA-ECP GEN  10  2
5  ----- d-ul potential -----
-10.0000000    1  175.5502590
-47.4902024    2  35.0516791
-17.2283007    2  7.9060270
-6.0637782     2  2.3365719
-0.7299393     2  0.7799867
5  ----- s-ul potential -----
 3.0000000     0  243.3605846
36.2847626     1  41.5764759
72.9304880     2  13.2649167
23.8401151     2  3.6797165
 6.0123861     2  0.9764209
6  ----- p-ul potential -----
 5.0000000     0  1257.2650682
117.4495683    1  189.6248810
423.3986704    2  54.5247759
109.3247297    2  13.7449955
 31.3701656    2  3.6813579
  7.1241813    2  0.9461106
$END

```

Arquivo auxiliar contendo as funções de base (e ECP quando necessário) do átomo do tipo 2 (KBase):

```

K
S 3
  1  3.0720000    -0.3083067
  2  0.6752000     0.7820711
  3  0.2545000     0.4142883
S 4
  1  3.0720000     0.1894087
  2  0.6752000    -0.5472332
  3  0.2545000    -0.7576458
  4  0.0529000     0.9952157
S 1
  1  0.0209000     1.0000000
P 3
  1  8.2330000    -0.0419919
  2  0.9526000     0.5776819
  3  0.3013000     0.5234611
P 1
  1  0.0376000     1.0000000
P 1
  1  0.0140000     1.0000000
$ECP
K-ECP GEN  10  2
5  ----- d-ul potential  -----
-10.0000000  1  1067.1081575
-124.3469306  2  218.4185142
-43.9937468  2  50.0433502
-16.5946158  2  14.9374500
-1.8728686  2  5.0996937
3  ----- s-ul potential  -----
  3.0000000  0  16.5503988
 10.4828609  1  19.1641591
 45.4561569  2  4.8910684
5  ----- p-ul potential  -----
  5.0000000  0  95.3645855
  5.5748307  1  119.1209062
309.6493189  2  57.0795815
125.5951809  2  17.4450910
 23.1977649  2  4.4636131
$END

```

Arquivo contendo as opções disponíveis para o QGAInput:

LISTA DE TODAS AS OPCOES DO QGAInput.txt

```

%          - comentario.
seed = n   - semente.

```

```

restart = yes/no          - recomencar do arquivo restart.txt.
number_of_cores = n      - numero de processadores no input do games.
printing_debug          - 0 nada ; 1 histogram ; 2 all.
project_name = text     - nome q sera usado nos inputs do games.
population_size = n     - populacao, precisa ser multipla de 4.
maximum_number_of_generations = n - numero maximo de geracoes do GA.
number_of_predated = n  - numero de individuos para serem
                        eliminados por geracao.

highlander_initial_energy = R - numero considerado infinto.
highlander_max_iteration = n - numero de geracoes q o highlander precisa
                              sobreviver para considerar o calculo terminado.

highlander_threshold = R - limite de tolerancia para o highlander ser deposto.
large_energy_value = R   - parametro do auto-adjust.
maximum_creation_operators_boost = R - parametro do auto-adjust.
predator_method = n     - metodo de predacao.
mutation_value = R      - valor maximo do passo da mutacao.
crossover_weight = R   - parametro do crossover.
crossover_probability = R - parametro do crossover.
sCartesianDisplacementOperators = R - parametro do operador cartesian.
alfaMinGeometricDisplacement = R - parametro do GCDO.
alfaMaxGeometricDisplacement = R - parametro do GCDO.
wGeometricDisplacement = R - parametro do GCDO.
tetaMinTwistOperator = R - parametro do Twist.
tetaMaxTwistOperator = R - parametro do Twist.
checkMinimum = flag    - activated para ativar a checagem.
contractionMinMoveToCenter = R - parametro do move to center.
contractionMaxMoveToCenter = R - parametro do move to center.
%
%
number_of_atoms = n     - numero de átomos.
% apontar os tipos de atomos
% logo depois. Default todos-1.
n_atom_type_1 = n      - numero de atomos do tipo 1.
n_atom_type_2 = n      - numero de atomos do tipo 2.
n_atom_type_3 = n      - numero de atomos do tipo 3.
n_label_type_1 = text  - label do atomo 1.
n_label_type_2 = text  - label do atomo 2.
n_label_type_3 = text  - label do atomo 3.
%
number_of_parameters = n - ATENCAO - a lista de parametros precisa estar
                        em seguida.
                        - gupta - ordem: A, zeta, p, q e r0.

A1          - formato - 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3, 3-3.
eps1        - se nao existir o tipo correspondente, elimine os parametros dele da lista.
p1
q1

```

```

r01
A12
eps12
...
12
...
A22
eps22
...
%
%
%
user_defined_method = n      - operadores fixos - consultar codigo.
gamma_creation_radius = R    - parametro da IMIGRACAO.
activateIntoBfgs = n        - fazer comparacao entre passos do bfgs.
similarityMethod = n        - (-1) sem similaridade; (0) distancia; (1) marques rmsd.
similarityDebugLevel = n    - nivel de debug - 0(nenhum) até 2(total).
tolSimilarity = R           - criterio de semelhanca para similaridade.
energyReturnBfgs = -1.0e99  - parametro para consideracoes de debug.
removeSimilarStructures = n - 0 nao remove ; 1 remove estruturas.
bestIndividualSize = n      - numero de isomeros de comparacao.
radius_factor = R           - parametro da IMIGRACAO.
max_distance_between_atoms = R - impede distancia maxima.
min_distance_between_atoms = R - impede distancia minima.
iterations_to_repeat_if_it_is_similar - similaridade.
interaction_potential = text - potencial de interacao opcoes: lennardjones ;
                               gupta ; mopac ; gamess ; MopacGamess.
generation_change_interaction = n - da geracao n para frente o potencial de interação
                                   sera o gamess.
gamess_executable_path = text - caminho do gamess.
gamess_scr_path = text       - caminho do scr.
%
%
%
bases_files_number = n      - numero de bases.
  ATENCAO - OS NOMES DA BASES DEVEM VIR LOGO EM SEGUIDA
base = text
base = text
...
(elas devem estar na pasta 'auxFiles' - nao e necessario incluir o caminho da pasta)
%
%
%
gamess_header_file = text   - gamess header (lido sempre na pasta auxFiles).
%END

```



```
interaction_potential = gupta
% A, zeta, p, q e r0.
number_of_parameters = 15
A1 = 0.01596
zeta1 = 0.2911
p1 = 10.13
q1 = 1.30
r01 = 3.6989
A12 = 0.01825
zeta12 = 0.2769
p12 = 10.36
q12 = 1.32
r012 = 4.0331
A2 = 0.02054
zeta2 = 0.2626
p2 = 10.58
q2 = 1.34
r02 = 4.3673
%
%
% MACHINE OPTIONS
number_of_cores = 1
restart = no
%gamess_executable_path = /home/programs/games/rungms
%gamess_scr_path = /scr/$USER
%END
```