UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

29/3/96

Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Micro-Aglomerados de GaAs

Paulo Cesar Piquini

• Banca Examinadora

- Prof. Dr. Adalberto Fazzio (IFUSP) - orientador
- Prof. Dr. Alex Antonelli (UNICAMP)
- Prof. Dr. Arnaldo Dal Pino Jr. (ITA)
- Prof. Dr. Daniel Ugarte (LNLS)
- Profa. Dra. Renata Wentscovitch (IFUSP)

Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de doutor em Física

SÃO PAULO
1996

Prof. Iberê Luiz Caldas
Assistente de Pós-Graduação

534.5
P666p
D
ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Piquini, Paulo Cesar

**Propriedades eletrônicas e estruturais de
micro-aglomerados de GaAs. São Paulo, 1996.**

**Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física dos
Materiais e Mecânica.**

**Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. Adalberto Fazzio**

**Unitermos: 1. Física de clusters; 2. Clusters de
GaAs; 3. Estrutura eletrônica; 4. Relatividade local.**

USP/IF/SBI- 65/96

Resumo

Temos utilizado o método de Hartree-Fock-Roothaan, seguido da teoria de perturbação de segunda ordem, para a determinação das propriedades estruturais e eletrônicas dos aglomerados GaAs, Ga₂As, GaAs₂, Ga₃As, Ga₂As₂, GaAs₃, Ga₄As, Ga₃As₂, Ga₂As₃, GaAs₄, Ga₃As₃, Ga₄As₃, Ga₃As₄, Ga₄As₄ e seus íons positivos e negativos. A estrutura de equilíbrio de cada um destes aglomerados foi determinada através de cálculos de otimização de geometria sem a imposição de vínculos espaciais de simetria sobre a função de onda.

Uma vez determinadas as estruturas dos estados fundamentais destes aglomerados, obtivemos os valores de diversas propriedades eletrônicas e energéticas, como o potencial de ionização, a afinidade eletrônica, o bond-order, populações orbitais de Mulliken, carga sobre os átomos, natureza dos orbitais HOMO-LUMO, etc. Com estas informações, pudemos então descrever de forma detalhada cada um destes aglomerados e comparar nossos resultados com os existentes na literatura.

Realizando uma análise conjunta dos resultados obtidos, deduzimos um padrão estrutural a ser seguido por estes pequenos aglomerados de GaAs, onde as formas embrionárias destes aglomerados têm suas estruturas geométrica e eletrônica baseadas em configurações altamente simétricas, formadas pelos átomos de As. Os átomos adicionais de Ga entram em posições que favorecem um padrão de hibridização e ordenamento químico que tende ao padrão apresentado pelo cristal de GaAs. A passagem para uma estrutura em camadas é observada ocorrer já no aglomerado estequiométrico com oito átomos.

Utilizando o princípio de hard and soft acids and bases, estudamos a reatividade química do aglomerado Ga₂As₂ e da superfície GaAs[110], quando em interação com átomos externos.

Abstract

Using the Hartree-Fock-Roothaan method, followed by second-order perturbation theory we determined the structural and electronic properties of the GaAs, Ga₂As, GaAs₂, Ga₃As, Ga₂As₂, GaAs₃, Ga₄As, Ga₃As₂, Ga₂As₃, GaAs₄, Ga₃As₃, Ga₄As₃, Ga₃As₄, Ga₄As₄ clusters and its positive and negative ions. The equilibrium structure for each of these clusters was determined through geometry optimization calculations, without spatial symmetry constraint on the wave function.

Once we have determined the ground state structures of these clusters, the values of different electronic and structural properties were evaluated. This includes the ionization potential, electron affinity, bond-order, Mulliken populations, the nature of the HOMO-LUMO orbitals, etc. With these informations we described in detail each one of the clusters, and we compared our results with the experimental and theoretical published results.

Analysing the assembly of the obtained results, we can deduce a structural pattern to be followed by these small clusters of GaAs, where the embryonic forms of these clusters have the geometric and electronic structures based on highly symmetrical configurations formed by the As atoms. The Ga additional atoms enter in positions that enhance a hybridization and chemical ordering which tends to that presented by the bulk. The change for a layer structure is observed occur yet in the eight atoms stoichiometric cluster.

Using the hard and soft acids and bases principle, we have studied chemical reactivity of the Ga₂As₂ cluster and the GaAs[110] surface when in interaction with atoms.

Agradecimentos

- ao Prof.Dr. Adalberto Fazzio, por ter me aceito como orientando, pela confiança depositada em todos os momentos de meu trabalho, pela oportunidade de poder compartilhar de seus conhecimentos superiores e, acima de tudo, pela amizade franca que fez surgir durante esse período.
- ao Prof.Dr. Sylvio Canuto, por sua amizade e pela paciência, sabedoria e profissionalismo com que sempre acolheu minhas não poucas dúvidas.
- ao Prof.Dr. Arnaldo Dal Pino Jr., que como amigo, acreditou no meu trabalho e ouviu com atenção todas minhas divagações.
- a todos os colegas de departamento, que sem exceção, souberam me suportar e tornar nosso convívio sempre muito agradável.
- aos meus pais e irmãos, pela confiança, apoio e carinho.
- a minha querida Stela, que, eterna fonte de inspiração, sempre esteve a meu lado.
- a CAPES, pelo apoio financeiro.

Índice

1	Alguns Aspectos da Ciência dos Aglomerados	3
2	Métodos Teóricos	16
2.1	Introdução	16
2.2	O problema vibracional	20
2.3	O problema eletrônico	23
2.4	O problema eletrônico em segunda quantização	29
2.4.1	A forma dos operadores em segunda quantização	30
2.4.2	Bases gaussianas	32
2.4.3	Os estados de N elétrons em segunda quantização	37
2.5	O campo auto-consistente de Hartree-Fock	38
2.6	Interação de configurações	44
2.7	A aproximação perturbativa	46
3	Micro-Aglomerados de GaAs	52
3.1	Introdução	52
3.2	Resultados	57
3.2.1	Ga, As, Ga ₂ e As ₂	60
3.2.2	GaAs ^(±)	65
3.2.3	Ga ₂ As ^(±) e GaAs ₂ ^(±)	71
3.2.4	Ga ₃ As ^(±) , Ga ₂ As ₂ ^(±) e GaAs ₃ ^(±)	80

3.2.5	$\text{Ga}_4\text{As}^{(\pm)}$, $\text{Ga}_2\text{As}_3^{(\pm)}$, $\text{Ga}_3\text{As}_2^{(\pm)}$ e $\text{GaAs}_4^{(\pm)}$	96
3.2.6	$\text{Ga}_3\text{As}_3^{(\pm)}$	115
3.2.7	$\text{Ga}_4\text{As}_3^{(\pm)}$ e $\text{Ga}_3\text{As}_4^{(\pm)}$	121
3.2.8	Ga_4As_4	135
3.3	Análises Globais	139
3.3.1	Análise energética	140
3.3.2	Análise eletrônica	151
3.4	Padrão estrutural	168
4	Estudo da Reatividade de Aglomerados e Superfícies	173
4.1	Introdução	173
4.2	Reatividade local do aglomerado Ga_2As_2	180
4.3	Aplicação do softness local ao estudo da reatividade da superfície GaAs [110]	191
4.4	Conclusões	199
5	Conclusão	211

Capítulo 1

Alguns Aspectos da Ciência dos Aglomerados

Assim como um edifício é construído tijolo por tijolo e uma tempestade é formada pela evaporação gota a gota das moléculas de água, podemos também imaginar que os sólidos macroscópicos possam ser obtidos pela nucleação crescente de seus átomos ou moléculas constituintes. A idéia de que pequenos aglomerados atômicos ou moleculares possam ser os precursores de estruturas macroscópicas não é na verdade nova, remonta aos tempos da antiga Grécia, nas discussões de Leucípo e Lucrécio a respeito da constituição e formação da matéria.

Apesar de parecer a princípio óbvia, a confirmação desta hipótese não é tarefa das mais simples, mesmo com o arsenal teórico e experimental hoje disponível. De fato, a busca por um entendimento de tal processo de construção de materiais macroscópicos a partir de seus constituintes mais elementares levou os cientistas a se interessarem por uma nova área de atuação, a ciência dos *clusters* ou aglomerados. Na falta de uma definição mais precisa, podemos considerar que a ciência dos aglomerados se ocupa do estudo de todas aquelas espécies intermediárias entre o átomo e o sólido.

Devido à sua abrangência, a ciência dos aglomerados e, em particular

a física e a química dos aglomerados constituem matérias multidisciplinares, envolvendo conceitos e métodos da física atômica e molecular, física do estado sólido, ciência de superfícies, termodinâmica, química quântica, etc. Esta multidisciplinaridade constitui ao mesmo tempo uma dificuldade e um grande estímulo ao desenvolvimento de novas técnicas experimentais e novos métodos e conceitos teóricos.

Desde que os aglomerados são sistemas intermediários entre o átomo e o sólido, os métodos teóricos frequentemente empregados no estudo destes sistemas são oriundos de aplicações em física atômica e molecular e em física do estado sólido. O estudo da estrutura eletrônica de sistemas atômicos e moleculares é o campo de aplicação dos métodos da química quântica[1]. A equação de Schrödinger de muitos elétrons é resolvida através de métodos *ab initio* dentro da aproximação do campo auto-consistente de Hartree-Fock, suplementado por cálculos que levam em conta a correlação eletrônica. Tal abordagem tem sido aplicada com sucesso ao cálculo de várias propriedades em diferentes sistemas. Contudo, ao aplicarmos tal abordagem a moléculas grandes será necessário um elevado número de funções base (o que significa um grande número de integrais a serem calculadas e grandes matrizes a serem diagonalizadas) para a obtenção de uma descrição moderadamente precisa do sistema. Dessa maneira o cálculo é limitado pela capacidade do aparato computacional disponível. Outros métodos, que aproximam certas integrais a serem calculadas por parâmetros retirados da experiência, conhecidos como métodos semi-empíricos (em contraste com os métodos *ab initio*), são também bastante empregados[2]. Entretanto, tais métodos tornam-se também computacionalmente custosos se aplicados a aglomerados com dezenas de átomos.

Em contraste aos métodos da química quântica, o estudo teórico dos cristais utiliza a simetria translacional e o teorema de Bloch no trato de sistemas infinitos[3]. Para aplicar esta abordagem ao estudo dos aglomerados,

constrói-se uma supercélula que consiste de um aglomerado rodeado por uma região de vácuo de maneira que a interação entre aglomerados seja desprezível. A supercélula é então repetida periodicamente e métodos de teoria de bandas são aplicados. Embora estes sejam os métodos que representam o *estado da arte* em cálculos de cristais, também eles requerem grandes recursos computacionais para sua aplicação. A aplicação de uma ou outra abordagem dependerá do tamanho do aglomerado, assim como das propriedades que se queira estudar. O desenvolvimento de métodos apropriados ao estudo de aglomerados que sejam capazes de realizar esta ponte entre os cálculos atômicos e os cálculos de sólidos infinitos talvez seja um dos maiores desafios aos teóricos que se dedicam ao estudo de sistemas de dimensão intermediária como os aglomerados.

Além do desenvolvimento científico resultante do estabelecimento de métodos e técnicas apropriadas ao estudo de aglomerados, inúmeras aplicações práticas derivam do entendimento do processo de variação das propriedades físicas e químicas destes aglomerados com o número de átomos ou moléculas que os compõem. Tal riqueza de aplicações é determinada em parte pelo fato de vários átomos no aglomerado se situarem em sua superfície e proporcionarem assim uma grande variedade de sítios com geometrias e estruturas eletrônicas diferenciadas. Por outro lado, tais aglomerados podem apresentar ligações não saturadas, o que lhes confere uma alta reatividade química. O seu pequeno tamanho, quando comparado a um sólido ou polímero, faz com que as propriedades resultantes de sua estrutura geométrica e eletrônica sejam bastante específicas, permitindo que eles sejam seletivamente escolhidos para a realização de *tarefas* pré-determinadas.

No caso dos catalizadores, temos que os geralmente empregados na indústria são constituídos por polímeros ou superfícies que, devido a sua grande complexidade realizam, além das reações catalíticas desejadas, outras reações indesejadas as quais não podem ser controladas. Se depositarmos

sobre uma superfície, aglomerados que realizam uma reação catalítica específica e expusermos esta superfície recoberta à ação dos reagentes, teremos como resultado um processo invariavelmente mais eficiente. Só esta aplicação já justificaria, por sua importância econômica e industrial, o estudo dos aglomerados.

Se, além disso, formos capazes de determinar sob quais condições podemos favorecer o crescimento de um determinado cristal a partir de uma pequena matrix (aglomerado), conhecimento cuja essência repousa na ciência dos aglomerados, visto que requer um detalhamento das etapas intermediárias do processo de crescimento, materiais com propriedades melhor determinadas poderão ser obtidos. Também em processos extremamente controlados de crescimento de cristais, como no caso da técnica de Molecular Beam Epitaxy[4], a ciência dos aglomerados desempenha papel relevante.

Várias outras aplicações podem ser imaginadas a partir da criação e seleção de aglomerados com propriedades óticas, eletrônicas, magnéticas, químicas, etc, específicas e características. O aperfeiçoamento de lasers, filmes fotográficos, células fotosensíveis, discos magnéticos, supercomputadores, podem também se situar entre as possíveis aplicações de uma ciência de aglomerados.

Todo este renascido e crescente interesse no estudo dos aglomerados pode ser acompanhado nos anais dos encontros da International Conference on Small Particles and Inorganic Clusters [5], que coletivamente relatam o rápido crescimento desta área de estudo durante os últimos anos.

Um dos maiores problemas experimentais para o estudo destes sistemas é o fato de, na maioria dos casos, serem extremamente reativos e instáveis o que os torna difíceis de serem selecionados e isolados por um tempo suficiente para a realização das mais diversas medidas experimentais. Uma das técnicas experimentais que maior impulso deu a essa área é a geração de feixes supersônicos de aglomerados obtidos a partir de materiais vaporizados a

laser (Laser Vaporization Supersonic Cluster Beam technic)[6]. Esta técnica foi desenvolvida no ano de 1981 por um grupo liderado por R.E.Smalley na Universidade de Rice, Texas. O aparato experimental utilizado está representado esquematicamente na figura 1.1.

Figura 1.1 Esquema do aparato experimental da geração de feixes supersônicos de aglomerados vaporizados a laser

O processo se inicia quando um laser intenso incide sobre um pedaço do material que se quer estudar. Este gera um plasma extremamente quente dentro de uma câmara, onde é feito passar um jato pulsado quase-sônico de gás inerte (He, por exemplo) que resfria o plasma de modo que este se condensa e forma aglomerados de tamanhos variados. Este gás inerte carrega então os aglomerados até uma câmara evacuada, onde um diferencial de pressão faz com que o feixe se expanda supersonicamente. Durante esta expansão supersônica ocorrem colisões que resfriam os aglomerados até temperaturas muito próximas do zero absoluto, dando a eles assim maior estabilidade. Este spray é então colimado e submetido a ação de um laser ionizante. Estes aglomerados iônicos são então acelerados em um campo elétrico de intensidade conhecida e introduzidos num espectrômetro de massa

de tempo de voo. Os íons são então selecionados de acordo com sua massa e submetidos a estudos posteriores. Variações desta técnica permitem que também íons negativos sejam produzidos.

O espectro de massa obtido revela a abundância relativa dos aglomerados como função do número de átomos. Se, dentro das condições experimentais, um aglomerado com um determinado número de átomos apresenta uma maior abundância relativa, atribui-se esta diferença a sua maior estabilidade termodinâmica. Assim, da análise do espectro de massa de aglomerados de um dado elemento, ou de uma mistura conhecida de elementos, podemos extrair informações das etapas pelas quais passam os aglomerados no seu caminho até o sólido.

Os padrões de estruturação de diferentes aglomerados dependem intimamente da natureza eletrônica de suas unidades, isto é, aglomerados de elementos pertencentes aos gases nobres apresentam características diferentes dos aglomerados de metais alcalinos, de metais de transição, de elementos do grupo principal, etc. Os gases nobres, por exemplo (à exceção do He), apresentam um padrão de empacotamento de esferas rígidas que segue um ordenamento icosaédrico, tendo como seus representantes mais estáveis aqueles aglomerados que contém o número de átomos necessários para completar uma camada icosaédrica[7]. Estes números são aqueles dados através da série:

$$N = 1 + \sum_{p=1}^n (10p^2 + 2), \quad (1.1)$$

e as figuras icosaédricas correspondentes, figura 1.2, pertencem a uma família conhecida como os icosaedros de Mackay[8].

Figura 1.2 Icosaédros de Mackay

Os números de átomos para os quais os aglomerados de um determinado elemento (ou mistura de elementos) são especialmente estáveis são chamados de *números mágicos*. Os números mágicos para aglomerados de gases nobres (com exceção do He) são aqueles dados pela série (1.1).

O tipo de ordenamento apresentado acima para os gases nobres, que deriva da interação tipo Van der Waals entre os átomos, pode ser encarado como um empacotamento de esferas rígidas, onde prevalece a interação entre pares.

Aglomerados de metais alcalinos monovalentes (Li, Na, Cs, K) por sua vez, apresentam espectros de massa que revelam um padrão de estabilidade bastante distinto daqueles dos gases nobres. Os números mágicos para tais aglomerados são 8, 20, 40, 58...[9]. M.Cohen e colaboradores[9] explicam tal comportamento supondo que a estabilidade de tais aglomerados é devida a um padrão de ordenamento em camadas, semelhante àquele presente em átomos e núcleos. Embora as interações nos núcleos, átomos e aglomerados tenham naturezas diferentes, uma característica comum a estes sistemas quânticos é que eles consistem de férmions cujo comportamento pode ser bem descrito por um potencial efetivo esférico simétrico de uma partícula. Com esta descrição temos que as posições específicas dos íons positivos não são, em primeira aproximação, levadas em consideração. Assim o ordenamento resultante é devido ao comportamento ondulatório dos elétrons de valência.

Tal descrição, válida para os aglomerados de metais alcalinos

monovalentes é característica também de outros metais, como os metais nobres (Cu, Ag e Au)[9].

Estes dois tipos de ordenamento mostrados acima (gases nobres e metais alcalinos) apresentam características de um crescimento em etapas, semelhante àquele da tabela periódica de elementos. Poderíamos então imaginar uma tabela periódica de quase-elementos ou átomos-gigantes, onde cada elemento desta tabela seria um aglomerado de determinado número de átomos, sendo que os aglomerados mais estáveis (números mágicos) fariam papel semelhante ao dos gases nobres. Assim como na tabela periódica, este crescimento em etapas bem definidas deve em algum momento acabar. Imagina-se que isso possa ocorrer dando lugar a um novo padrão de ordenamento ou ainda a uma transição para o estado cristalino.

Falando ainda de aglomerados cujos *building blocks* sejam um único elemento químico, consideraremos os resultados de estudos de aglomerados de carbono[10]. Pelo papel que desempenha o carbono em nossas vidas, sendo o componente básico das moléculas orgânicas, a compreensão de seu mecanismo de aglomeração desperta enorme interesse. Além de seu papel biológico, o estudo destes aglomerados é relevante também em outras áreas como a ciência dos materiais, a astrofísica, etc. Aglomerados de carbono com até vinte átomos são preditos apresentarem uma estrutura linear ou monocíclica, dependendo de seu número de átomos e estados de carga[11]. Tais estruturas lineares saturadas com hidrogênio e mononitrogenadas são tidas como sendo responsáveis por vários picos de absorção da poeira interestelar[12]. Na faixa dos vinte aos trinta átomos o espectro de massa revela que tais aglomerados apresentam uma baixa abundância relativa, sinal característico de menor estabilidade[13]. Um estudo comparativo das possíveis estruturas dos aglomerados de carbono nesta faixa de vinte a trinta átomos considera a possível existência de três tipos distintos de estruturas, a linear, a monocíclica e uma estrutura na qual os átomos de carbono estão

dispostos de maneira a formar uma gaiola oca, fechada, cujas faces são pentágonos e hexágonos[14]. Na verdade este tipo de estrutura fechada foi proposta para explicar a pronunciada estabilidade, dentro de certas condições experimentais, do aglomerado composto de sessenta carbonos, o C_{60} [15], figura 1.3. A descoberta de tal aglomerado extremamente estável, denominado Buckminsterfullereno, em homenagem ao arquiteto Buckminster Fuller, despertou um tamanho interesse e expectativa na comunidade científica que em poucos anos centenas de artigos científicos eram publicados tendo como tema principal as mais variadas propriedades deste aglomerado[16]. Na verdade, o C_{60} é somente o membro mais ilustre de uma família de aglomerados com estrutura tipo gaiola fechada, os chamados fullerenos. É observado nos espectros de massa que aglomerados de carbono com mais de trinta e dois átomos só se apresentam com um número par de átomos, o que é consistente com o tipo de estrutura observada[17]. No ano de 1990 conseguiu-se pela primeira vez obter cristais de C_{60} numa estrutura cúbica de face centrada[18] e inúmeros estudos foram realizados sobre as propriedades destes cristais, os fulleritos, tanto puros quanto dopados. Particularmente interessante é o fato de que o cristal obtido a partir da dopagem do fullerito com metais alcalinos em determinadas composições estequiométricas apresentam uma fase supercondutora[19].

Figura 1.3 Buckminsterfullereno

A descoberta dos fullerenos e em particular do C_{60} representa um marco no estudo dos aglomerados e sua inesperada e elegante estrutura uma amostra de quão rica e promissora esta área de estudo pode ser. Outras

estruturas baseadas no elemento carbono são também conhecidas, como os nanotubos[20] (tubos ocos, cilíndricos, formados unicamente por carbono) e os ônions ou hiperfullerenos[21], que são formados pela superposição concêntrica de fullerenos e fullerenos gigantes[22]. Várias possíveis aplicações destes compostos têm sido conjecturadas e mesmo a hipótese de uma nova química baseada no C_{60} (assim como a química dos fins do século XIX e começo do século XX se baseia no benzeno) é admitida.

À parte este especial interesse nestas estruturas de aglomerados de carbono, vemos que os fullerenos não parecem constituir etapas intermediárias do processo de crescimento das outras formas sólidas conhecidas para o carbono, o grafite e o diamante. Mais do que um aglomerado, os fullerenos se comportam como moléculas estáveis. Um possível processo de crescimento que abarcaria os fullerenos como passos intermediários tem sido proposto por Kroto e McKay[23].

Toda esta riqueza de propriedades e estruturas obtidas a partir de aglomerados de carbono é possivelmente advinda da natureza covalente das ligações carbono-carbono, que possibilita uma combinação única de padrões de ordenamento, sem a prevalência do ordenamento tipo partícula (empacotamento de esferas rígidas) ou ondulatório (estrutura de camadas resultante de um potencial efetivo esférico-simétrico).

Apesar de pertencerem ao mesmo grupo da tabela periódica, aglomerados de silício e germânio não apresentam características como as dos aglomerados de carbono. Os aglomerados destes elementos se estruturam em arranjos poliédricos de alta simetria que não lembram fragmentos sólidos[24]. Estudos de fotofragmentação mostram que existem alguns aglomerados de silício e germânio particularmente estáveis, situados na faixa de 5 a 11 átomos[25], e embora tenham relevância tecnológica (em células fotoelétricas e computadores, por exemplo), não se conhece um modelo de ordenamento que de conta de tais resultados.

Além dos aglomerados obtidos a partir de um único elemento, chamados aglomerados simples, existem também aqueles compostos por dois ou mais elementos, os aglomerados mistos. Obviamente, a variedade de possíveis aglomerados mistos é praticamente infinita.

Os aglomerados formados da nucleação de átomos de sódio (Na) e cloro (Cl) são observados apresentar a estrutura cúbica característica do sal de cozinha já quando temos treze átomos. Na verdade, outros aglomerados mistos com maior ou menor grau de ionicidade, compostos de elementos metálicos e halogênios apresentam este tipo de ordenamento cúbico com treze átomos, como o CsI e o CuBr[26]. Entretanto, devemos notar que diferentemente do NaCl, os outros dois sais CsI e CuBr têm estruturas cúbicas de corpo centrado e *zinc-blend*, respectivamente, nas suas formas sólidas cristalinas. Como se processa a mudança de fase e em que etapas isso deve ocorrer é ainda desconhecido. Pela própria natureza eletrônica dos íons Na^+ e Cl^- , poderíamos esperar que o ordenamento destes aglomerados iônicos seguissem um padrão que mais se assemelha àquele dos gases nobres, o que é observado.

Aglomerados mistos de particular interesse para pesquisadores na área de semicondutores são aqueles formados pela composição de átomos das colunas III-V e II-VI. Algumas particularidades tornam o estudo destes aglomerados especialmente desafiador. Como vimos acima, aglomerados obtidos de elementos como o carbono, silício e germânio apresentam uma dificuldade adicional, devido a natureza de suas ligações químicas covalentes, quando comparados aos aglomerados metálicos ou de gases nobres. Dessa maneira esperamos que aglomerados como os de GaAs, por exemplo, apresentem dificuldade semelhante. Além disso, devido a presença de mais de um elemento químico, as variedades estequiométricas e as possibilidades estruturais para um aglomerado misto com um determinado número de átomos são muito maiores que para um aglomerado simples,

e este complicador se avoluma à medida que aumentamos o número de átomos. Apesar destas dificuldades, o estudo destes aglomerados de GaAs é de grande interesse tanto científico quanto tecnológico devido às propriedades eletrônicas e óticas de dispositivos construídos a partir destes elementos.

No caso específico dos aglomerados mistos de GaAs, alguns resultados experimentais[27-33] e cálculos teóricos[34-53] estão presentes na literatura. Usando a técnica de feixes supersônicos vaporizados à laser, Smalley e colaboradores[27,28] estudaram aglomerados de Ga_nAs_m com $n + m < 30$. Muito poucos aglomerados de GaAs têm sido caracterizados experimentalmente[29-31]. A molécula diatômica foi determinada por Lemire e colaboradores[29] apresentar um estado total $^3\Sigma_g^-$ com uma distância de equilíbrio $R_e = 2.53 \pm 0.02$ Å. Também a molécula iônica $GaAs^+$ foi alvo de investigação experimental[30], tendo seu estado total determinado como um quadrupeto $^4\Sigma^+$. Além destas moléculas diatômicas o aglomerado Ga_2As_3 mereceu atenção num experimento ESR[31] (electron spin resonance). Estudos da reatividade destes aglomerados em reação com HCl[32] e NH_3 [33] têm também sido realizados.

Uma boa parte dos resultados teóricos disponíveis para estes aglomerados de GaAs foram obtidos para as espécies de dois, três e quatro átomos[34-43] utilizando uma variedade de métodos baseados no esquema de Hartree-Fock. Aglomerados com um maior número de átomos (até o Ga_4As_4) têm sido estudados através de métodos que empregam o esquema de Hartree-Fock[44-48] e a teoria do funcional da densidade (DFT)[49-53]. Embora vários estudos teóricos tenham sido realizados para estes pequenos aglomerados de GaAs, a maior parte destes trabalhos aborda uma ou duas espécies, o que não permite que uma análise da variação das propriedades físicas seja efetuada. A questão de como se processa a passagem para o estado cristalino e qual o ordenamento das etapas intermediárias está ainda em aberto.

Neste nosso trabalho estudamos aglomerados de Ga_nAs_m com $n + m \leq 8$.

Fazemos inicialmente uma caracterização aglomerado por aglomerado e apresentamos em seguida uma análise da variação das propriedades destes aglomerados com relação ao número de átomos que os compõem. Desta análise resulta um padrão estrutural que é proposto ser seguido por estes pequenos aglomerados de GaAs. Apresentamos em seguida uma abordagem que possibilita o estudo da reatividade química não só destes aglomerados como também de superfícies e outros sistemas complexos.

O capítulo 2 apresenta uma descrição do instrumental teórico utilizado em nossos cálculos, que consiste basicamente do método auto-consistente de Hartree-Fock-Roothaan *ab initio*, do cálculo de interação de configurações e da teoria de perturbação independente do tempo. No capítulo 3 apresentamos os resultados obtidos para os diversos aglomerados estudados (40 no total) juntamente com as análises resultantes deste conjunto de resultados. O capítulo 4 é destinado a apresentação do método resultante da aplicação do princípio químico de ácidos e bases 'hard' e 'soft' a processos que determinem a reatividade destes aglomerados de GaAs e também de superfícies de GaAs. O capítulo 5 apresenta nossas conclusões.

Capítulo 2

Métodos Teóricos

2.1 Introdução

No estudo de sistemas atômicos e moleculares, a interação coulombiana desempenha um papel primordial. Um aglomerado atômico pode conter dezenas, centenas e até milhares de elétrons e núcleos que interagem mutuamente. O sistema quântico de muitos corpos composto por estes elétrons e núcleos pode ser descrito por uma função de onda que representa o estado deste sistema,

$$|\Psi(x_1, \dots, x_n, X_1, \dots, X_n, t)\rangle. \quad (2.1)$$

Nesta expressão os conjuntos $\{x_i\}$ e $\{X_i\}$, representam as coordenadas espaciais $\{\vec{r}_i\}$, $\{\vec{R}_i\}$ e de spin $\{\sigma_i\}$ dos elétrons e núcleos, respectivamente.

A interpretação física associada à função (2.1) é que seu módulo quadrado

$$\Psi^*(x_1, \dots, X_n, t)\Psi(x_1, \dots, X_n, t)dx_1 \cdots dX_n dt,$$

representa a probabilidade de que o sistema se encontre num estado onde o elétron 1 tenha coordenadas entre x_1 e $x_1 + dx_1$, o elétron 2 ..., no intervalo de tempo dt .

Se a função de onda (2.1) representa o estado quântico de um sistema, ela deve obedecer a equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle, \quad (2.2)$$

onde $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano do sistema.

Para os processos em que estaremos interessados, este operador hamiltoniano pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}, \quad (2.3)$$

onde

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^l \frac{\nabla_a^2}{M_a}, \quad (2.4)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2, \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{NN} = e^2 \sum_{a<b=1}^l \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}, \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{ee} = e^2 \sum_{i<j=1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{eN} = -e^2 \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^l \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|}, \quad (2.8)$$

sendo m a massa do elétron, M_a a massa do núcleo a , Z_a a carga do núcleo a e e a carga elétrica elementar.

Como o operador hamiltoniano é independente do tempo, podemos separar a equação de Schrödinger em uma parte dependente do tempo e outra dependente das coordenadas (note que o hamiltoniano não relativístico independe das coordenadas de spin). Para isso tomamos o estado $|\Psi\rangle$ como um produto da forma

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{R}_n, t)\rangle = |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{R}_n)\chi(t)\rangle. \quad (2.9)$$

As equações resultantes desta separação de variáveis serão

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\chi\rangle = E |\chi\rangle, \quad (2.10)$$

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (2.11)$$

onde E é uma constante de separação e também o autovalor do operador hamiltoniano $\hat{H}$.

A equação dependente do tempo pode ser facilmente resolvida e sua solução será

$$|\chi(t)\rangle = e^{-iEt/\hbar} |\chi(0)\rangle. \quad (2.12)$$

As soluções da equação de Schrödinger independente do tempo, os chamados *estados estacionários* do sistema, só são obtidas exatamente para sistemas simples. Faz-se necessário então a introdução de aproximações à equação (2.11).

A primeira aproximação empregada é a *aproximação adiabática*[1]. Esta aproximação desacopla o movimento dos elétrons e dos núcleos, permitindo que seus movimentos sejam tratados separadamente. Podemos então considerar o movimento dos elétrons como ocorrendo numa dada configuração nuclear *fixa*.

Uma vez determinados os estados eletrônicos estacionários, para uma dada configuração nuclear, passamos a estudar o movimento nuclear. Quando as posições nucleares variam, os elétrons, devido a sua massa muito menor, permanecerão em seu estado de menor energia, seguindo adiabaticamente o movimento dos núcleos.

Para implementarmos esta aproximação o estado $|\psi\rangle$ é escrito como um produto do tipo

$$|\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i) \rangle = |\Phi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_i) \phi(\mathbf{R}_i) \rangle, \quad (2.13)$$

onde os estados eletrônicos $|\Phi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_i) \rangle$ têm as coordenadas nucleares como parâmetros.

Introduzindo $|\psi \rangle$ da forma (2.13) na equação de Schrödinger independente do tempo (2.11), resultam

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN}) |\Phi \rangle = E_{el} |\Phi \rangle, \quad (2.14)$$

$$(\hat{T}_N + E_{el}) |\phi \rangle = E |\phi \rangle. \quad (2.15)$$

Dada então uma configuração nuclear devemos resolver a equação eletrônica, obtendo os estados eletrônicos $|\Phi \rangle$ e seus autovalores $E_{el}(\mathbf{R}_i)$.

Nosso problema inicial de resolver a equação de Schrödinger (2.2) para o movimento eletrônico-nuclear acoplado, dependente do tempo, resulta então, depois da aplicação da separação de variáveis e da aproximação adiabática, nas equações (2.14) e (2.15) para os movimentos eletrônico e nuclear independentes do tempo e desacoplados.

Na seção 2.2 abordamos o problema do movimento nuclear dentro da aproximação harmônica, abordagem esta que nos leva aos modos normais de vibração do sistema nuclear. A seção 2.3 trata da aproximação de Hartree-Fock, que transforma o problema de N elétrons interagentes em N problemas de um elétron. A linguagem da segunda quantização (a quantização dos campos) é introduzida na seção 2.4, juntamente com a expansão das funções de um elétron em termos de orbitais atômicos. A seção 2.5 apresenta a formulação do campo autoconsistente de Hartree-Fock para a obtenção da configuração eletrônica que minimiza a energia do sistema. Na seção 2.6 o método de interação de configurações, que introduz os efeitos da correlação eletrônica ausentes na solução autoconsistente da seção 2.5, é rapidamente

apresentado. A seção 2.7 apresenta o tratamento do problema de N elétrons dentro da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger.

2.2 O problema vibracional

A equação (2.15) envolve o problema das translações, rotações e vibrações nucleares, onde E_{el} (que depende parametricamente das coordenadas nucleares) faz o papel de um potencial para o movimento nuclear. Podemos escrever (2.15) na forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^l \frac{\nabla_a^2}{M_a} - (E - \hat{V}(\mathbf{R}_i)) \right) |\phi\rangle = 0, \quad (2.16)$$

onde

$$\hat{V}(\mathbf{R}_i) = E_{el}(\mathbf{R}_i).$$

A solução da equação (2.15) para moléculas com mais de dois átomos torna-se bastante complexa. Podemos contornar este problema tomando o estado $|\phi\rangle$ como um produto de estados translacionais, rotacionais e vibracionais

$$|\phi\rangle = |\phi_t \phi_r \phi_v\rangle. \quad (2.17)$$

Além disso, devemos escrever a equação (2.15) em termos de um sistema de coordenadas adequado ao tratamento do problema. Este sistema consiste das três coordenadas cartesianas do centro de massa do sistema, os três ângulos de Euler de um sistema de coordenadas girantes, cujos eixos coincidem com os eixos de inércia principais da molécula e finalmente das coordenadas cartesianas dos átomos com respeito ao sistema girante.

O sistema acima apresenta $3N + 6$ coordenadas para a descrição de N núcleos atômicos com $3N$ graus de liberdade. Entretanto, 3 destas

coordenadas localizam a origem do sistema girante no centro de massa da molécula, o que nos assegura que o sistema girante move-se com a molécula. Outras 3 coordenadas unem o sistema de coordenadas à molécula de maneira a girar junto com esta.

O efeito destas condições é permitir que as vibrações sejam tratadas em termos do sistema móvel, como se a molécula não rodasse nem transladasse. Usamos então as $3N$ coordenadas dos núcleos atômicos relativas ao sistema móvel mais as 6 condições de vínculo acima (5 para moléculas lineares) que eliminam rotações e translações em relação ao sistema móvel.

Dado que as rotações e translações representam elas mesmas 6 graus de liberdade, vemos que, com a utilização do sistema de coordenadas descrito acima, resultarão somente $3N - 6$ graus de liberdade independentes, relativos às vibrações, sendo os autovalores relativos aos movimentos de translação e rotação iguais a zero.

Sejam $\{q'_a\}$ as coordenadas que designam as posições de *equilíbrio* dos núcleos atômicos em relação ao sistema de coordenadas móvel. Definindo $\{q_a\}$ como

$$q_a = \sqrt{M_a} q'_a, \quad (2.18)$$

o operador energia cinética dos núcleos fica

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^l \nabla_{q_a}^2. \quad (2.19)$$

Restringindo a discussão ao caso de pequenas vibrações em torno das posições de equilíbrio, podemos expandir o potencial $\hat{V}(q_a)$, que depende das coordenadas nucleares, em série de Taylor

$$\hat{V}(q_a) = \hat{V}_o + \sum_{a=1}^l \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial q_a} \right)_o q_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^l \left(\frac{\partial^2 \hat{V}}{\partial q_a \partial q_b} \right)_o q_a q_b + \dots, \quad (2.20)$$

onde o subscrito o significa que o potencial e suas derivadas estão sendo tomados nas posições de *equilíbrio* dos núcleos, que corresponde ao mínimo do potencial.

Podemos escolher o zero de $\hat{V}(q_a)$ tal que na configuração de equilíbrio tenhamos $\hat{V}_o = 0$. O potencial apresenta também um valor mínimo quando os núcleos assumem suas posições de equilíbrio. Desse modo temos que

$$\left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial q_a} \right)_o = 0. \quad (2.21)$$

Assim, o potencial $\hat{V}(q_a)$, para pequenas vibrações, pode ser escrito como

$$\hat{V}(q_a) \simeq \sum_{a,b=1}^{3N} C_{ab} q_a q_b, \quad (2.22)$$

onde

$$C_{ab} = \left(\frac{\partial^2 \hat{V}}{\partial q_a \partial q_b} \right)_o \quad \text{com} \quad C_{ab} = C_{ba}.$$

Eliminamos o termo cruzado na expressão para o potencial introduzindo as *coordenadas normais*, Q_a , através da seguinte transformação linear

$$Q_a = \sum_{b=1}^{3N} l_{ab} q_b. \quad (2.23)$$

Os coeficientes l_{ab} são escolhidos de maneira que, em termos das coordenadas normais de vibração, os operadores energia cinética e potencial tenham as formas

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar}{2} \sum_{a=1}^{3N} (\nabla_Q^2)_a, \quad (2.24)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{3N} \lambda_a Q_a^2. \quad (2.25)$$

A equação (2.15) pode agora ser escrita em termos das coordenadas normais de vibração

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^{3N} (\nabla_Q^2)_a - \left(E + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{3N} \lambda_a Q_a^2 \right) \right) |\phi\rangle = 0. \quad (2.26)$$

Como dissemos anteriormente, 6 destes autovalores, aqueles ligados às translações e rotações, serão nulos. Desse modo, o estado $|\phi\rangle$ não depende mais dos graus de liberdade associados as translações e rotações, ou seja, $|\phi\rangle = |\phi_v\rangle$.

A equação (2.15) pode agora ser escrita como a soma de $3N - 6$ termos independentes, e o estado $|\phi_v\rangle$ admite então uma forma do tipo

$$|\phi_v\rangle = |\phi_v(Q_1)\phi_v(Q_2)\dots\phi_v(Q_{3N-6})\rangle, \quad (2.27)$$

que quando introduzida na expressão (2.26), leva a $3N-6$ equações da forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \nabla_{Q_n}^2 + \frac{1}{2} \lambda_n Q_n^2 \right) |\phi_v(Q_n)\rangle = E(Q_n) |\phi_v(Q_n)\rangle. \quad (2.28)$$

As equações (2.28) são as bem conhecidas equações de um oscilador harmônico. As soluções destas equações são os chamados *modos normais de vibração*[54].

2.3 O problema eletrônico

Tratamos o problema nuclear assumindo que o problema eletrônico, dado pela equação (2.14), havia sido resolvido. Entretanto, nada foi dito a respeito das soluções desta equação.

A equação (2.14) expressa um problema de N elétrons mutuamente interagentes e resulta em $3N$ equações diferenciais acopladas que só podem ser resolvidas exatamente para $N=1$.

Introduzimos então uma outra aproximação à equação (2.14). A aproximação de *Hartree-Fock* é bastante conveniente pois transforma o problema de N elétrons interagentes em N problemas de um elétron. Ela nos diz que a função de N elétrons $|\Phi\rangle$ pode ser escrita como o produto de N funções de 1 elétron¹

$$|\Phi\rangle = |\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\dots\varphi_N(\mathbf{r}_N)\rangle, \quad (2.29)$$

onde os φ_N podem ser convenientemente escolhidos ortonormais,

$$\langle \varphi_i(\mathbf{r}_i) | \varphi_j(\mathbf{r}_j) \rangle = \delta_{ij}.$$

Obviamente a equação (2.14) com um estado dado por (2.29) não pode ser resolvida pelo método de separação de variáveis, uma vez que a interação elétron-elétron

$$e^2 \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

acopla as coordenadas eletrônicas. Contudo, podemos obter esta separação de variáveis desejada aproximando a interação de um dado elétron com os $N-1$ restantes por um campo médio, ou de Hartree-Fock. Assim a interação aproximada a que estará sujeito um dado elétron i devido aos outros elétrons será

$$e^2 \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \Rightarrow \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j \neq i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)_{med}. \quad (2.30)$$

Esta expressão para o campo médio torna-se mais clara se tomarmos o valor esperado do operador hamiltoniano eletrônico entre estados de Hartree-Fock

¹A aproximação de Hartree-Fock leva em conta ainda a anti-simetria da função de N elétrons frente à permutações de dois elétrons.

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | \hat{H}_{el} | \Phi \rangle = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_i \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \nabla_i^2 \varphi_i(\mathbf{r}_i) \\
& -e^2 \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^I Z_a \int d\mathbf{r}_i \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} \varphi_i(\mathbf{r}_i) + \\
& + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_i \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \left(\sum_{j \neq i=1}^N \int d\mathbf{r}_j \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \varphi_j(\mathbf{r}_j) \right)_{med} \varphi_i(\mathbf{r}_i), \quad (2.31)
\end{aligned}$$

onde não estamos considerando o termo constante V_{NN} .

O termo dentro de parênteses no último termo do lado direito da equação (2.31) representa um potencial médio que os elétrons j exercem sobre o elétron i . Este potencial médio é ponderado pela probabilidade de se encontrar o elétron j no estado $|\varphi_j(\mathbf{r}_j)\rangle$, $|\varphi_j(\mathbf{r}_j)|^2$. A aproximação de Hartree-Fock não considera a *correlação eletrônica*, uma vez que, devido ao campo médio, não leva em conta de maneira detalhada, a superposição de $|\varphi_i\rangle$ e $|\varphi_j\rangle$.

Uma vez que os diversos elétrons do sistema constituem um conjunto de partículas idênticas, temos que os valores esperados das variáveis dinâmicas (operadores que representam grandezas físicas), os quais são as quantidades observáveis, não devem mudar quando as coordenadas de duas partículas são trocadas em $|\Phi\rangle$, ou seja,

$$\begin{aligned}
& \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \Phi^*(\mathbf{r}_1, \cdots \mathbf{r}_i \cdots \mathbf{r}_j \cdots \mathbf{r}_N) \hat{B} \Phi(\mathbf{r}_1, \cdots \mathbf{r}_i \cdots \mathbf{r}_j \cdots \mathbf{r}_N) \\
& = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \Phi^*(\mathbf{r}_1, \cdots \mathbf{r}_j \cdots \mathbf{r}_i \cdots \mathbf{r}_N) \hat{B} \Phi(\mathbf{r}_1, \cdots \mathbf{r}_j \cdots \mathbf{r}_i \cdots \mathbf{r}_N) \quad (2.32)
\end{aligned}$$

para todos os pares (i,j), onde o operador $\hat{B}$ representa uma variável dinâmica do sistema.

Definimos então um operador permutação $\hat{P}$ como,

$$\hat{P} = \prod \hat{P}_{jk}, \quad (2.33)$$

tal que

$$\hat{P}_{jk}\Phi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_j \cdots \mathbf{r}_k \cdots \mathbf{r}_N) = \Phi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k \cdots \mathbf{r}_j \cdots \mathbf{r}_N). \quad (2.34)$$

Os operadores de transposição, $\hat{P}_{jk}$, quando aplicados duas vezes recuperam a função original, isto é,

$$\hat{P}_{jk}\hat{P}_{jk} = \mathbf{I} \Rightarrow \hat{P}_{jk}^{-1} = \hat{P}_{jk}. \quad (2.35)$$

Além disso, do requerimento de que o valor esperado dos observáveis do sistema não se alterem frente à permutações temos que,

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{B} | \Phi \rangle &= \langle \hat{P}_{jk}\Phi | \hat{B} | \hat{P}_{jk}\Phi \rangle \\ &= \langle \Phi | \hat{P}_{jk}^\dagger \hat{B} \hat{P}_{jk} | \Phi \rangle, \quad \text{para todos } (j, k). \end{aligned} \quad (2.36)$$

Pode-se ainda mostrar[55] que,

$$\langle \Psi | \hat{B} | \Phi \rangle = \langle \Psi | \hat{P}_{jk}^\dagger \hat{B} \hat{P}_{jk} | \Phi \rangle.$$

Dessa maneira, temos de (2.36) que,

$$\hat{B} = \hat{P}_{jk}^\dagger \hat{B} \hat{P}_{jk}. \quad (2.37)$$

Em particular, se $\hat{B} = \mathbf{I}$ (operador identidade), teremos,

$$\mathbf{I} = \hat{P}_{jk}^\dagger \hat{P}_{jk} \Rightarrow \hat{P}_{jk}^\dagger = \hat{P}_{jk}^{-1} = \hat{P}_{jk}, \quad (2.38)$$

ou seja, os operadores de transposição (e consequentemente o operador de permutação) são unitários e autoadjuntos. Mais ainda, multiplicando (2.37) pela esquerda por $\hat{P}_{jk}$, temos,

$$\hat{P}_{jk}\hat{B} = \hat{P}_{jk}\hat{P}_{jk}^\dagger \hat{B} \hat{P}_{jk} = \hat{B}\hat{P}_{jk}. \quad (2.39)$$

Assim, os operadores que representam as variáveis dinâmicas do sistema de partículas idênticas comutam com todos os operadores de transposição. Se, em particular, $\hat{B}$ for tomado como o hamiltoniano eletrônico $\hat{H}_{el}$, então teremos,

$$[\hat{H}_{el}, \hat{P}_{jk}] = 0 \quad \text{para todo } (j, k). \quad (2.40)$$

Com isso, as autofunções do hamiltoniano do sistema de partículas idênticas são autofunções simultâneas do operador permutação $\hat{P}$. Se o autovalor de $\hat{P}_{jk}$ for designado por a_{jk} , teremos então,

$$\begin{aligned} \hat{P}_{jk}\Phi &= a_{jk}\Phi \Rightarrow \hat{P}_{jk}^2\Phi = (a_{jk})^2\Phi = \Phi \\ &\Rightarrow a_{jk} = \pm 1. \end{aligned}$$

Fazemos então as seguintes associações :

- Se $\hat{P}_{jk}\Phi = +\Phi$ para todo (j,k), Φ é simétrica, $\Phi = \Phi_S$.
- Se $\hat{P}_{jk}\Phi = -\Phi$ para todo (j,k), Φ é antisimétrica, $\Phi = \Phi_A$.

Quando o sistema de partículas idênticas puder ser representado por uma função Φ_A (Φ_S), dizemos que estas partículas são férmions (bósons). O teorema *spin-estatística*[56] afirma que os bósons têm somente spin inteiro e que os férmions têm spin igual a um número semi-inteiro.

Então, sendo nosso sistema de muitos elétrons um sistema fermiônico, o nosso estado de muito elétrons, Φ , deve ser uma função completamente antisimétrica frente a troca de dois elétrons. Podemos representar esta função da seguinte maneira,

$$|\Phi\rangle = \sum_P (-1)^P \hat{P} |\varphi_1(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_i(\mathbf{r}_i) \dots \varphi_j(\mathbf{r}_j) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N)\rangle, \quad (2.41)$$

onde $\hat{P}$ denota o operador que permuta dois elétrons. Claramente, o estado (2.41) é igual a zero se dois elétrons ocuparem o mesmo estado. Como o índice i na função φ_i representa os números quânticos associados aos graus de liberdade espaciais e de spin de um elétron, vemos que o estado dado por (2.41) obedece automaticamente o *princípio de Pauli*[1].

Uma forma equivalente de expressarmos o $|\Phi\rangle$ dado em (2.41) é na forma de um *determinante de Slater*,

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_N) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & & & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{r}_1) & \varphi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.42)$$

onde adotamos o seguinte ordenamento de estados

$$1 < 2 < \dots < i < \dots < N,$$

sendo que os i 's representam os estados de um elétron.

Os determinantes de Slater (ou combinações destes) representam uma determinada configuração eletrônica do sistema de N elétrons.

Uma maneira de corrigirmos a aproximação de Hartree-Fock de maneira a levar em consideração a correlação eletrônica é representar o estado de N elétrons interagentes como uma combinação linear de determinantes de Slater

$$|\Phi\rangle = \sum_{g=1}^M C_g |\phi_g\rangle,$$

onde M representa as diferentes configurações do sistema. Esta abordagem do problema de N elétrons é denominada de *interação de configurações* (CI)[1].

2.4 O problema eletrônico em segunda quantização

Uma abordagem alternativa, tanto do problema vibracional nuclear quanto do problema eletrônico (e de qualquer sistema quântico de muitos corpos), é aquela que utiliza as técnicas de quantização de campos[57]. Daqui por diante, entretanto, estaremos tratando somente do problema eletrônico.

Dentro desta abordagem, a cada coordenada $\mathbf{r}$ do espaço ocupado pelo sistema, associamos um operador de campo $\xi(\mathbf{r})$. Com isso queremos dizer que $\xi(\mathbf{r})$, para cada ponto $\mathbf{r}$ do espaço, pode ser considerado como uma coordenada generalizada.

Descrevemos então nosso sistema por um campo definido pelo valor do operador $\xi(\mathbf{r})$ em cada ponto $\mathbf{r}$ do espaço. Este campo deve descrever então, um sistema fermiônico de muitos elétrons e dessa forma $\xi(\mathbf{r})$ e seu momento canonicamente conjugado, que corresponde ao seu adjunto $\xi^\dagger(\mathbf{r}')$, devem obedecer relações de comutação que assegurem serem válidos tanto o princípio de incerteza de Heisenberg quanto a estatística de Fermi-Dirac. Fazemos isso definindo as seguintes regras de anticomutação[55]

$$\begin{aligned}\left\{\xi(\mathbf{r}), \xi^\dagger(\mathbf{r}')\right\} &= \xi(\mathbf{r})\xi^\dagger(\mathbf{r}') + \xi^\dagger(\mathbf{r}')\xi(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ \left\{\xi(\mathbf{r}), \xi(\mathbf{r}')\right\} &= \left\{\xi^\dagger(\mathbf{r}), \xi^\dagger(\mathbf{r}')\right\} = 0.\end{aligned}\tag{2.43}$$

Os operadores $\xi(\mathbf{r})$ atuam sobre o espaço de Hilbert dos possíveis estados físicos do sistema. Assim, qualquer vetor neste espaço de Hilbert é um estado do sistema fermiônico descrito pelo campo quantizado.

Este espaço de Hilbert e, consequentemente, os vetores de estado do sistema fermiônico, podem ser expressos em termos de um conjunto completo de vetores que expandem esse espaço de Hilbert de dimensão infinita. Cada um dos possíveis conjuntos completos de vetores é dito formar uma

representação do espaço de Hilbert do sistema.

Uma representação particularmente apropriada é a chamada *representação de número de ocupação* ou *representação de Fock*[55]. Para utilizarmos esta representação, expandimos os operadores $\xi(\mathbf{r})$ em termos de um conjunto completo de funções ortonormais de um elétron, $|\varphi_n(\mathbf{r})\rangle$.

Desse modo teremos

$$\xi(\mathbf{r}) = \sum_j a_j |\varphi_j(\mathbf{r})\rangle, \quad (2.44)$$

$$\xi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_j a_j^\dagger \langle \varphi_j(\mathbf{r})|, \quad (2.45)$$

com

$$\langle \varphi_j(\mathbf{r}) | \varphi_i(\mathbf{r}') \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ij}. \quad (2.46)$$

Dado que, por definição, os operadores $\xi(\mathbf{r})$ obedecem as relações de anti-comutação (2.43) e que os estados de um elétron são ortonormais, (2.46), temos que os operadores a_j e $a_j^\dagger$, que são os coeficientes da expansão de ξ e $\xi^\dagger$ em termos das funções de um elétron $\varphi_j(\mathbf{r})$, devem satisfazer

$$\{a_j, a_i^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad (2.47)$$

$$\{a_j, a_i\} = \{a_j^\dagger, a_i^\dagger\} = 0. \quad (2.48)$$

2.4.1 A forma dos operadores em segunda quantização

Em termos do campo fermiônico, descrito por $\xi(\mathbf{r})$, o operador hamiltoniano eletrônico será dado por,

$$\begin{aligned}\hat{H}_{el} = & \int d\mathbf{r}_i \xi^\dagger(\mathbf{r}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{a=1}^M \frac{e^2 Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} \right] \xi(\mathbf{r}_i) \\ & + \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \xi^\dagger(\mathbf{r}_i) \xi^\dagger(\mathbf{r}_j) \left[\frac{e^2}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \xi(\mathbf{r}_i) \xi(\mathbf{r}_j).\end{aligned}\quad (2.49)$$

Adotando a representação (2.44, 2.45), esse mesmo hamiltoniano ficará

$$\begin{aligned}\hat{H}_{el} = & \int d\mathbf{r}_i \sum_{l,m} \langle \varphi_l(\mathbf{r}_i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{a=1}^M \frac{e^2 Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} | \varphi_m(\mathbf{r}_i) \rangle a_l^\dagger a_m + \\ & \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \sum_{k,l,m,n} \langle \varphi_k(\mathbf{r}_i) \varphi_l(\mathbf{r}_j) | \frac{e^2}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \varphi_m(\mathbf{r}_i) \varphi_n(\mathbf{r}_j) \rangle a_k^\dagger a_l^\dagger a_n a_m = \\ & \sum_{m,n} \langle \varphi_m | f | \varphi_n \rangle a_m^\dagger a_n + \sum_{k,l,m,n} \langle \varphi_k \varphi_l | g | \varphi_m \varphi_n \rangle a_k^\dagger a_l^\dagger a_n a_m,\end{aligned}\quad (2.50)$$

onde

$$\langle \varphi_l | f | \varphi_m \rangle = \int d\mathbf{r}_i \underbrace{\langle \varphi_l(\mathbf{r}_i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{a=1}^M \frac{e^2 Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} | \varphi_m(\mathbf{r}_i) \rangle}_{f(\mathbf{r}_i)}, \quad (2.51)$$

e

$$\langle \varphi_k \varphi_l | g | \varphi_m \varphi_n \rangle = \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \underbrace{\langle \varphi_k(\mathbf{r}_i) \varphi_l(\mathbf{r}_j) | \frac{e^2}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \varphi_m(\mathbf{r}_i) \varphi_n(\mathbf{r}_j) \rangle}_{g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)} \quad (2.52)$$

Das expressões acima, tiramos que quaisquer operadores de 1 e 2 elétrons, que em primeira quantização são dados por $\sum_{i=1}^N f(\mathbf{r}_i)$ e $\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, respectivamente, terão suas formas na linguagem de segunda quantização (quantização do campo) determinadas pelas seguintes relações ,

$$\sum_{r,s} \langle \varphi_r | f | \varphi_s \rangle a_r^\dagger a_s \longleftrightarrow \sum_{i=1}^N f(\mathbf{r}_i), \quad (2.53)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{r,s,t,u} \langle \varphi_r \varphi_s | g | \varphi_t \varphi_u \rangle a_r^\dagger a_s^\dagger a_u a_t \longleftrightarrow \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (2.54)$$

Nota-se que a soma sobre elétrons é substituída pela soma sobre funções. Vemos então que, uma vez conhecida a forma funcional das funções de 1 elétron, o hamiltoniano, assim como qualquer outro operador do nosso sistema fermiônico, será descrito em termos dos operadores a_i e $a_i^\dagger$.

2.4.2 Bases gaussianas

As funções de 1 elétron, $|\varphi_n\rangle$, são geralmente obtidas como uma “combinação linear de orbitais atômicos” (LCAO),

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^M f_p(\mathbf{r}) C_{pn}, \quad (2.55)$$

onde α e β são as funções de spin de 1 elétron e os C_{pn} são os coeficientes da expansão. As funções $f_p(\mathbf{r})$, que representam os orbitais atômicos, são bem representadas por funções “tipo Slater” (STO) que admitem a forma geral[58]

$$f_p(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda,\gamma} R_{\lambda,p}(\mathbf{r}) Y_{\gamma,\lambda}(\theta, \phi), \quad (2.56)$$

onde os $Y_{\gamma,\lambda}(\theta, \phi)$ são harmônicos esféricos complexos e os $R_{\lambda,p}(\mathbf{r})$ são funções hidrogenóides, expressas como

$$R_{\lambda,p}(\mathbf{r}) = N(\eta_{\lambda,p}, \zeta_{\lambda,p}) r^{(\eta_{\lambda,p}-1)} e^{-(\zeta_{\lambda,p} r)}, \quad (2.57)$$

sendo que $\eta_{\lambda,p}$ e $\zeta_{\lambda,p}$ são parâmetros que dependem da simetria dos orbitais a serem representados. As funções $N(\eta_{\lambda,p}, \zeta_{\lambda,p})$ são tais que normalizam $R_{\lambda,p}(\mathbf{r})$

$$\int_0^\infty R_{\lambda,p}^2(\mathbf{r}) r^2 dr = 1. \quad (2.58)$$

Em problemas práticos, onde desejamos calcular os elementos de matriz de operadores de um e dois elétrons, $\langle \varphi_l | f | \varphi_m \rangle$ e $\langle \varphi_l \varphi_m | g | \varphi_n \varphi_k \rangle$, respectivamente, a utilização de funções tipo Slater para a representação dos orbitais atômicos que formam a base de expansão das funções de 1 elétron não é conveniente, pois as integrais de um e dois elétrons (2.51) e (2.52), respectivamente, são complicadas de serem calculadas. Além disso, para sistemas em que o campo coulombiano gerado pelos núcleos não apresenta simetria esférica, a utilização de coordenadas esféricas não é a mais adequada. Para contornar estas dificuldades, costuma-se substituir cada função tipo Slater da nossa base, por combinações de funções gaussianas cartesianas do tipo

$$f_p(\mathbf{r}) = \sum_{l,m,n} f_{p,lmn}(x, y, z) = \sum_{l,m,n} N(l, \alpha_p) N(m, \alpha_p) N(n, \alpha_p) x^l y^m z^n e^{-\alpha_p r^2}, \quad (2.59)$$

com

$$N(l, \alpha_p) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} [(2l-1)!!!]^{-1/2} \alpha_p^{\frac{l+1/2}{2}} \quad (2.60)$$

As funções $N(l, \alpha_p)$, $N(m, \alpha_p)$ e $N(n, \alpha_p)$ são construídas de modo a normalizar os $f_{p,lmn}(x, y, z)$,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_{p,lmn}(x, y, z) dx dy dz = 1. \quad (2.61)$$

Os valores de l , m e n são determinados a partir de considerações de simetria dos orbitais atômicos a serem representados.

Para funções tipo-s: $l+m+n=0$

$$f_{p,lmn}(x, y, z) \simeq e^{-\alpha_p r^2}, \quad (2.62)$$

funções tipo-p: $l+m+n=1$

$$f_{p,lmn}(x, y, z) \simeq (x, y, z)e^{-\alpha_p r^2}, \quad (2.63)$$

funções tipo-d: $l+m+n=2$

$$f_{p,lmn}(x, y, z) \simeq (x^2, y^2, z^2, xy, yz, xz)e^{-\alpha_p r^2}, \quad (2.64)$$

funções tipo-f: $l+m+n=3$

$$f_{p,lmn}(x, y, z) \simeq (x^3, y^3, z^3, x^2y, y^2x, x^2z, z^2x, y^2z, z^2y, xyz)e^{-\alpha_p r^2}. \quad (2.65)$$

Assim, cada função tipo Slater será representada por uma combinação de funções gaussianas. Cada conjunto de funções tipo-Slater, ou mais especificamente, cada conjunto de funções gaussianas, usadas para representar os orbitais atômicos é dito formar uma “base”.

Apresentamos nas tabelas 2.1 e 2.2 os coeficientes e expoentes que formam a base gaussiana conhecida como a base MIDI de Huzinaga[58], para átomos de gálio e de arsênio.

Essa base, dentro de uma classificação geral das possíveis bases, é dita ser uma base mínima de valência dividida².

²Na definição original em inglês, *split*.

Tabela 2.1: Coeficientes e expoentes das funções primitivas da base MIDI de Huzinaga para o átomo de gálio. Os símbolos STO e GTO designam as funções tipo Slater e gaussianas, respectivamente.

STO	GTO	expoentes	coeficientes
1s	1	4751.897900	0.062840
	2	718.920540	0.373611
	3	157.445920	0.684363
2s	4	210.538330	-0.105430
	5	19.794805	0.707078
	6	8.049797	0.359950
2p	7	273.645840	0.090896
	8	62.815151	0.445649
	9	18.134221	0.617903
3s	10	16.424933	0.227073
	11	2.657653	-0.711141
	12	1.060987	-0.421386
3p	13	6.838714	0.273902
	14	2.595867	0.568951
	15	0.983894	0.275608
3d	16	21.292530	0.161990
	17	5.393166	0.511674
	18	1.333883	0.589873
4s	19	1.353315	-0.150708
	20	0.176158	0.641344
4s	21	0.063719	0.460064
4p	22	0.315688	0.206296
	23	0.109619	0.556357
4p	24	0.039944	0.367099

Tabela 2.2: Coeficientes e expoentes das funções primitivas da base MIDI de Huzinaga para o átomo de arsênio. Os símbolos STO e GTO designam as funções tipo Slater e gaussianas, respectivamente.

STO	GTO	expoentes	coeficientes
1s	1	5407.613800	0.062601
	2	818.174360	0.372779
	3	179.265690	0.685184
2s	4	239.854640	-0.106044
	5	22.649060	0.710722
	6	9.228004	0.356375
2p	7	315.022520	0.090324
	8	72.557901	0.444384
	9	21.079855	0.618395
3s	10	19.058432	-0.230802
	11	3.085413	0.732574
	12	1.272735	0.399477
3p	13	8.104417	0.272848
	14	3.128203	0.571722
	15	1.239119	0.266449
3d	16	27.437209	0.154495
	17	7.084044	0.511432
	18	1.855823	0.582194
4s	19	1.819863	-0.198358
	20	0.278830	0.675951
4s	21	0.103729	0.447600
4p	22	0.452601	0.308672
	23	0.172044	0.567175
4p	24	0.065737	0.241073

2.4.3 Os estados de N elétrons em segunda quantização

Vimos que, uma vez escolhida uma base em termos da qual expandimos nossas funções de 1 elétron, nossos operadores na linguagem de segunda quantização terão sua forma funcional determinada pelos operadores a e $a^\dagger$. Dessa maneira, estes operadores deverão atuar sobre vetores de estado no espaço de Hilbert que devem ser expressos em termos destes operadores de campo a e $a^\dagger$.

Como já vimos, os estados de um sistema de muitos elétrons, dentro da primeira quantização, podem ser descritos por determinantes de Slater. O que faremos será associar a cada determinante de Slater um vetor de estado construído a partir dos operadores a e $a^\dagger$, da seguinte maneira

$$a_r^\dagger a_s^\dagger \cdots a_t^\dagger |vac\rangle \equiv |t \cdots sr\rangle \longleftrightarrow (N)^{-\frac{1}{2}} \det|\varphi_t \cdots \varphi_s \varphi_r|. \quad (2.66)$$

O estado $|vac\rangle$ (que representa o vácuo do sistema, o estado sem nenhum elétron) é tal que

$$a_r |vac\rangle = 0, \quad \text{para } \forall r. \quad (2.67)$$

O estado $|t \cdots sr\rangle$ acima, (2.66), representa então um sistema em que temos 1 elétron no estado φ_r , 1 elétron no estado φ_s , etc. Assim sendo, qualquer estado do nosso sistema fermiônico pode ser obtido a partir da atuação dos operadores $a^\dagger$ sobre o estado $|vac\rangle$, denominado estado de vácuo.

Devido às regras de anticomutação (2.47, 2.48) satisfeitas por a e $a^\dagger$, vemos que os estados obtidos através da atuação destes operadores sobre o vácuo, $|vac\rangle$, obedecem automaticamente o princípio de Pauli, visto que

$$a_r^\dagger a_s^\dagger |vac\rangle = (-a_s^\dagger a_r^\dagger + \delta_{rs}) |vac\rangle. \quad (2.68)$$

Vemos, dadas as propriedades e definições acima, que os operadores a_j e $a_j^\dagger$ podem ser interpretados como operadores de destruição e criação de um elétron em $|\varphi_j\rangle$, respectivamente.

A representação de número de ocupação, dada por (2.44, 2.45), é particularmente apropriada para a descrição de sistemas em que o número de partículas se conserva, visto que o operador de elétrons, definido por

$$N = \sum_r a_r^\dagger a_r. \quad (2.69)$$

comuta com o hamiltoniano e dessa maneira é uma quantidade conservada do sistema. Ao atuar sobre um dado estado fermiônico, o operador número dará como autovalor o número de elétrons presentes no estado.

2.5 O campo auto-consistente de Hartree-Fock

Uma vez que temos determinado as formas dos operadores e estados de muitos elétrons na representação de número de ocupação, retornamos ao nosso problema de determinar os autovalores da equação eletrônica (2.14).

Se o sistema em estudo é descrito por um estado $|0\rangle$, a energia eletrônica total do sistema será dada por

$$E_{el} = \langle 0 | \hat{H}_{el} | 0 \rangle; \quad \langle 0 | 0 \rangle = 1. \quad (2.70)$$

Dado que um sistema físico busca sempre a configuração de menor energia e que hamiltoniano do sistema que estamos considerando é conhecido (expressão (2.50)), utilizamos então o método variacional para determinarmos limites superiores para o autovalor E_{el} . Dessa maneira, nós buscamos a forma de $|0\rangle$ que satisfaça,

$$\delta E_{el} = \langle \delta 0 | \hat{H}_{el} | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{H}_{el} | \delta 0 \rangle = 0. \quad (2.71)$$

Como dissemos anteriormente, uma forma de representarmos um estado de N elétrons, dentro da aproximação de Hartree-Fock, é através de determinantes de Slater (um único ou uma combinação linear destes) que representam uma dada configuração eletrônica. Na linguagem de segunda quantização nós escrevemos o estado $|0\rangle$ como

$$|0\rangle = |\phi_g\rangle, \quad (2.72)$$

onde o $|\phi_g\rangle$, que representa uma configuração eletrônica é definido como

$$|\phi_g\rangle = \prod_{r \in g} a_r^\dagger |vac\rangle, \quad (2.73)$$

sendo que o produto $\prod_{r \in g} a_r^\dagger$ se refere a um conjunto ordenado de operadores de criação.

Como o nosso estado $|\phi_g\rangle$ está restrito à forma (2.73), vemos que os únicos parâmetros variacionais associados à $|\phi_g\rangle$ são os coeficientes da expansão das funções de um elétron em termos dos orbitais atômicos (2.55). Assim, ao tomarmos a variação $|\delta\phi_g\rangle$, estaremos considerando variações dos coeficientes da expansão LCAO das funções de um elétron. Por simplicidade, estaremos considerando estas variações como $|\delta\varphi_n\rangle$, onde $|\varphi_n\rangle$ representa uma função de um elétron.

Dessa maneira, o princípio variacional posto pela equação (2.71) será implementado através das variações

$$|\delta\varphi_k\rangle = \sum_l \eta_{kl} |\varphi_l\rangle, \quad (2.74)$$

onde a ortonormalidade dos $|\varphi_k\rangle$ implica que

$$\eta_{kl} + \eta_{lk}^* = 0.$$

Para obtermos a variação do estado fundamental $|\phi_g\rangle$, expressa por

$$|\delta\phi_g\rangle = \sum_{j=1}^N a_1^\dagger \cdots a_{j-1}^\dagger \delta a_j^\dagger a_{j+1}^\dagger \cdots a_N^\dagger |vac\rangle, \quad (2.75)$$

notamos que a cada operador de criação $a_k^\dagger$ está associada uma função de um elétron $|\varphi_k\rangle$. Então, teremos que

$$\delta a_n^\dagger(\varphi_n) = a_n^\dagger(\delta\varphi_n) = \sum_{m=1}^N \eta_{nm} a_m^\dagger. \quad (2.76)$$

Inserindo (2.76) em (2.75) teremos,

$$|\delta\phi_g\rangle = \sum_{j=1}^N \sum_{n,m=1}^N \eta_{nm} a_1^\dagger \cdots a_{j-1}^\dagger (\delta_{nj} a_m^\dagger) a_{j+1}^\dagger \cdots a_N^\dagger |vac\rangle. \quad (2.77)$$

Anticomutando $a_m^\dagger$ para a esquerda e escrevendo δ_{nj} como $(a_n a_j^\dagger + a_j^\dagger a_n)$, teremos,

$$|\delta\phi_g\rangle = \sum_{j=1}^N (-1)^{j-1} \sum_{n,m=1}^N \eta_{nm} a_m^\dagger a_1^\dagger \cdots a_{j-1}^\dagger (a_n a_j^\dagger + a_j^\dagger a_n) a_{j+1}^\dagger \cdots a_N^\dagger |vac\rangle. \quad (2.78)$$

Desde que todos os j 's são diferentes (pelo princípio de Pauli), o a_n no primeiro termo entre parênteses pode ser anticomutado até a esquerda de $a_1^\dagger$, enquanto o a_n no segundo termo entre parênteses pode ser anticomutado até a direita de $a_N^\dagger$ onde, atuando sobre o estado $|vac\rangle$, se anula. Portanto teremos,

$$|\delta\phi_g\rangle = N \sum_{n,m=1}^N \eta_{nm} a_m^\dagger a_n |\phi_g\rangle. \quad (2.79)$$

Assim, o princípio variacional para a energia eletrônica fica,

$$\delta E = \langle \delta\phi_g | \hat{H}_{el} | \phi_g \rangle + \langle \phi_g | \hat{H}_{el} | \delta\phi_g \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \langle \phi_g | [\hat{H}_{el}, a_m^\dagger a_n] | \phi_g \rangle = 0. \quad (2.80)$$

O resultado acima é conhecido como o teorema de Brillouin[1]. Ele afirma que autoestados do hamiltoniano não interagem com configurações obtidas através de excitações simples a partir do estado fundamental, onde por excitações simples queremos dizer aquelas configurações obtidas tirando-se um elétron de um orbital inicialmente ocupado e colocando-se um elétron num orbital desocupado.

Na abordagem chamada de *campo autoconsistente de Hartree-Fock*, introduz-se uma decomposição do hamiltoniano em termos de um *operador de Fock*[59], que é diagonalizado pela base de funções de um elétron, os spin-orbitais, associados aos operadores de criação $a^\dagger$,

$$\hat{F} = \sum_{r,s} (f_{r,s} + V_{r,s}) a_r^\dagger a_s = \sum_r \varepsilon_r a_r^\dagger a_r, \quad (2.81)$$

onde $f_{r,s}$ é a parte de um elétron do hamiltoniano e

$$\hat{V} = \sum_{r,s} V_{r,s} a_r^\dagger a_s, \quad (2.82)$$

é o *potencial de Fock*.

Podemos combinar o termo de repulsão coulombiana $\hat{V}_{ee}$, com o operador de Fock $\hat{F}$, para obter

$$\hat{H} = \hat{F} - \hat{V} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.83)$$

Vemos então que o potencial de Fock de 1 elétron é arbitrário. Diferentes escolhas de $\hat{V}$ correspondem a diferentes escolhas de $\{\varphi_r\}$ (que diagonalizam $\hat{F}$) e suas correspondentes energias orbitais $\{\varepsilon_r\}$, visto que

$$f_{r,s} + V_{r,s} = \varepsilon_r \delta_{r,s}. \quad (2.84)$$

Podemos agora aplicar o Teorema de Brillouin (2.80) para determinarmos $\hat{V}$ e dessa forma obtermos os $\{\varphi_r\}$. Introduzindo (2.83) em (2.80) teremos

$$\begin{aligned}
0 &= \langle 0 | [a_r^\dagger a_s, H] | 0 \rangle = (\varepsilon_s - \varepsilon_r) \langle 0 | a_r^\dagger a_s | 0 \rangle + \\
&\quad \sum_j \left(V_{jr} \langle 0 | a_j^\dagger a_s | 0 \rangle - V_{sj} \langle 0 | a_r^\dagger a_j | 0 \rangle \right) + \\
&\quad \sum_{k,l,j} \left(\langle sk || jl \rangle \langle 0 | a_r^\dagger a_k^\dagger a_l a_j | 0 \rangle + \right. \\
&\quad \left. \langle lk || jr \rangle \langle 0 | a_l^\dagger a_k^\dagger a_j a_s | 0 \rangle \right), \tag{2.85}
\end{aligned}$$

onde

$$\langle ij || kl \rangle \equiv \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle. \tag{2.86}$$

Desde que estamos considerando uma única configuração, a matriz densidade de um elétron é diagonal

$$\langle 0 | a_r^\dagger a_s | 0 \rangle = \nu_s \delta_{r,s}, \tag{2.87}$$

onde ν_s é o número de ocupação do spin-orbital $|\varphi_s\rangle$ em $|0\rangle$. Desde que $|0\rangle$ pode consistir de uma combinação linear de determinantes (com coeficientes fixos), os ν_s não são necessariamente zero ou um.

O potencial de Fock, $\hat{V}$, é então

$$\begin{aligned}
V_{rs}(\nu_r - \nu_s) &= \sum_{k,l,m} \left(\langle sk || jl \rangle \langle 0 | a_r^\dagger a_k^\dagger a_l a_j | 0 \rangle + \right. \\
&\quad \left. \langle lk || jr \rangle \langle 0 | a_l^\dagger a_k^\dagger a_j a_s | 0 \rangle \right), \tag{2.88}
\end{aligned}$$

que é definido somente quando $(\nu_r - \nu_s) \neq 0$.

A parte do potencial de Fock que não é definida pelo teorema de Brillouin é frequentemente escolhida com base em argumentos físicos.

Para um estado de referência (configuração adotada) contendo um conjunto de spin-orbitais ocupados, os quais chamaremos de $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, e um

conjunto spin-orbitais desocupados (vazios), os quais chamaremos m, n, p, q, o potencial de Fock é definido somente entre spin-orbitais ocupados e desocupados. Da equação (2.88) nós temos

$$V_{m\alpha} = \sum_{\gamma} \langle m\gamma || \alpha\gamma \rangle. \quad (2.89)$$

Uma escolha usual da parte não definida do potencial de Fock é obtida tomando-se

$$V = \sum_{\gamma, r, s} \langle r\gamma || s\gamma \rangle a_r^{\dagger} a_s, \quad (2.90)$$

onde r e s representam todos spin-orbitais (ocupados e desocupados).

Tal escolha do potencial de Fock não envolve restrições sobre a possível simetria do estado de referência (o estado do sistema não é auto estado do operador spin total) e então os cálculos resultantes desta escolha são denominados *Hartree-Fock-Irrestrito* (UHF).

Quando restrições de simetria são impostas sobre o estado de referência (de modo que o estado do sistema seja auto estado do spin total) os cálculos resultantes são denominados *Hartree-Fock Restrito* (RHF).

Se o estado de referência é dito ser de *camada fechada* (spin-orbitais duplamente ocupados), as partes não definidas do potencial de Fock num cálculo RHF, quais sejam, (ocupado-ocupado) e (vazio-vazio), são frequentemente escolhidas ter a mesma forma da parte (ocupado-vazio) definida pelo teorema de Brillouin. Dessa maneira, o potencial de Fock será

$$V = \sum_{\gamma, r, s}^{\alpha} (2 \langle r\gamma | s\gamma \rangle - \langle r\gamma | \gamma s \rangle) (a_r^{\dagger} a_s), \quad (2.91)$$

onde α e β denotam as variáveis de spin. As energias orbitais ϵ_r correspondem então aos potenciais de ionização (aproximados).

Para um estado de referência que tem alguns spin-orbitais duplamente ocupados e alguns parcialmente ocupados, a escolha do potencial de Fock,

num cálculo RHF, é menos óbvia. O Teorema de Brillouin define os blocos que conectam os spin-orbitais (ocupados - semi-ocupados), (ocupados - vazios) e (semi-ocupados - vazios). Os blocos (ocupado - ocupado), (semi-ocupado - semi-ocupado) e (vazio - vazio) do potencial de Fock não são definidos através do teorema de Brillouin e algumas escolhas têm sido sugeridas[60].

Este cálculo Hartree-Fock restrito de camada aberta (presença de spin-orbitais semi-ocupados) é o chamado cálculo ROHF.

Uma vez escolhida a parte do potencial de Fock que não é definida pelo teorema de Brillouin, resta-nos descrever o procedimento que é usado para obter os spin-orbitais que otimizam a energia do estado estacionário.

A partir de uma escolha inicial dos spin-orbitais, nós determinamos o potencial de Fock através de (2.88) e de uma das possibilidades para sua parte arbitrária. A representação matricial do operador de Fock ($\hat{F} = \hat{f} + \hat{V}$) é então diagonalizada e um novo conjunto de spin-orbitais é determinado, o qual então é usado para construir um novo potencial de Fock. Este procedimento é continuado até que um critério de convergência seja satisfeito.

O processo Hartree-Fock iterativo descrito acima é nada mais do que uma variante do procedimento descrito por Roothaan[61].

2.6 Interação de configurações

Notamos anteriormente que a aproximação de Hartree-Fock não leva em conta os efeitos da correlação eletrônica. Uma das maneiras de contornarmos este problema é através do método de interação de configurações (CI).

Tomando o estado obtido através do método do campo autoconsistente de Hartree-Fock, $|\phi_g\rangle = |\phi_{SCF}\rangle$, construímos uma função, $|\psi_0\rangle$, para o estado fundamental do nosso sistema através da expansão,

$$|\psi_0\rangle = \left(1 + \sum_{\mu, m} \alpha_{\mu}^m a_m^{\dagger} a_{\mu} + \sum_{m < n} \sum_{\mu < \nu} \alpha_{\mu\nu}^{mn} a_m^{\dagger} a_n^{\dagger} a_{\nu} a_{\mu} + \dots \right) |\phi_{SCF}\rangle. \quad (2.92)$$

O primeiro termo da expansão é o próprio $|\phi_{SCF}\rangle$. O segundo, terceiro, quarto, ... termos são as configurações obtidas a partir de $|\phi_{SCF}\rangle$ por meio de todas as excitações simples, duplas, triplas, quádruplas, ..., respectivamente.

Os coeficientes da expansão de $|\psi_0\rangle$ podem ser considerados como parâmetros variacionais que serão determinados pela minimização da energia

$$E_{el} = \frac{\langle \psi_0 | \hat{H}_{el} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle}. \quad (2.93)$$

Podemos considerar cada uma das configurações que podem ser obtidas de (2.92) como fazendo parte de um conjunto completo em termos do qual podemos expandir o $|\psi_0\rangle$, ou seja, podemos escrever

$$|\psi_0\rangle = \sum_I \alpha_I |\Phi_I\rangle. \quad (2.94)$$

Substituindo (2.94) em (2.93), encontramos o seguinte sistema de equações CI,

$$\sum_J H_{IJ} \alpha_{IJ} = E \alpha_I, \quad H_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle, \quad (2.95)$$

onde temos tomado os $|\Phi_I\rangle$ ortogonais, e temos por simplicidade omitido o índice el do operador hamiltoniano. Se as diferentes configurações $|\Phi_I\rangle$ não forem ortogonais, devemos multiplicar os α_I pelas matrizes de superposição entre as configurações consideradas. Se considerarmos $I = 0$, $|\Phi_0\rangle = |\Phi_{SCF}\rangle$, no lado direito do valor esperado de $\hat{H}$ em (2.95) e tomarmos a expansão (2.92) no lado esquerdo, obtemos a energia do estado fundamental, E_0 , como

$$\begin{aligned}
& \langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle + \sum_{\mu, m} \langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} a_m^\dagger a_\mu | \Phi_0 \rangle \alpha_\mu^m \\
& + \sum_{m < n} \sum_{\mu < \nu} \langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} a_m^\dagger a_n^\dagger a_\nu a_\mu | \Phi_0 \rangle \alpha_{\mu, \nu}^{mn} = E_0.
\end{aligned} \tag{2.96}$$

A expansão termina porque o operador hamiltoniano $\hat{H}_{el}$ só contém termos de uma e duas partículas.

O primeiro termo de (2.96) é a energia obtida no cálculo autoconsistente. O segundo termo se anula devido ao teorema de Brillouin. Dessa maneira a expressão para a energia do estado fundamental se reduz a

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle + \sum_{m < n} \sum_{\mu < \nu} \langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} a_m^\dagger a_n^\dagger a_\nu a_\mu | \Phi_0 \rangle \alpha_{\mu, \nu}^{mn}. \tag{2.97}$$

Apesar da expressão para a energia do estado fundamental só depender explicitamente das excitações duplas, as configurações obtidas via excitações triplas, quadruplas, etc, não podem ser desconsideradas pois as configurações duplas interagem com as triplas, as quadruplas, etc[62].

Como o espaço de configurações cresce muito rapidamente com a consideração de configurações com excitações de ordem cada vez mais alta, impedindo que um cálculo CI completo seja factível para a maioria das moléculas poliatômicas, frequentemente se utiliza uma aproximação ao cálculo CI completo em que se considera somente as excitações simples e duplas (CISD). Embora esta aproximação possa ser implementada para uma grande gama de problemas, este cálculo CI incompleto é *size inconsistent*[62]. Esta dificuldade do cálculo CI incompleto é superada na abordagem da teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT).

2.7 A aproximação perturbativa

Como uma alternativa aos métodos variacionais descritos até o momento, nós podemos utilizar abordagens perturbativas para resolvermos a equação

de Schrödinger eletrônica independente do tempo.

Dentro da abordagem perturbativa o hamiltoniano eletrônico é decomposto em duas partes

$$\hat{H}_{el} = \hat{H}^0 + \hat{U}. \quad (2.98)$$

O termo $\hat{H}^0$ é o termo de ordem zero nessa decomposição de $\hat{H}_{el}$, do qual devemos conhecer um conjunto completo de autovalores $|j^0\rangle$

$$\hat{H}^0 |j^0\rangle = E_j^0 |j^0\rangle. \quad (2.99)$$

Estas restrições sobre $\hat{H}^0$ impõem limitações substanciais sobre os possíveis $\hat{H}^0$ a serem escolhidos, ou seja, sobre as possíveis formas de decomposição de $\hat{H}_{el}$. Tomaremos o termo $\hat{H}^0$ (a aproximação de ordem zero do hamiltoniano $\hat{H}$) como sendo o operador de Fock

$$H^0 = \sum_{k,l} \langle \varphi_k | \hat{H}^0 | \varphi_l \rangle a_k^\dagger a_l^\dagger, \quad (2.100)$$

onde

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} + \hat{V}, \quad (2.101)$$

e $\hat{V}$ é o potencial de Fock citado anteriormente.

Com esta escolha, a perturbação $\hat{U}$ torna-se

$$U = \frac{1}{4} \sum_{i,j,k,l} \langle ij || kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k - \sum_{ij} \langle i | \hat{V} | j \rangle a_i^\dagger a_j. \quad (2.102)$$

Se os spin-orbitais $\{|\varphi_k\rangle\}$ diagonalizam $\hat{H}^0$,

$$H^0 = \sum_k \langle \varphi_k | H^0 | \varphi_k \rangle a_k^\dagger a_k \equiv \sum_k \epsilon_k a_k^\dagger a_k, \quad (2.103)$$

então os autoestados de ordem zero $\{|j^0\rangle\}$ serão dados por (2.99). Dada esta decomposição de $\hat{H}_{el}$, a equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo fica

$$\hat{H}_{el}|j\rangle = E_{j,el}|j\rangle, \quad (2.104)$$

ou ainda

$$(E - H^0)|j\rangle = (E - E_{j,el} + U)|j\rangle, \quad (2.105)$$

onde o parâmetro de energia E define diferentes tipos de teoria de perturbação.

O auto estado do hamiltoniano total, $|j\rangle$, será escolhido ter uma componente unitária ao longo do autoestado de ordem zero, $|j^0\rangle$

$$|j^0\rangle\langle j^0|j\rangle = |j^0\rangle. \quad (2.106)$$

Com esta escolha, o estado $|j\rangle$ pode ser escrito em termos de um projetor $L \equiv 1 - |j^0\rangle\langle j^0|$ como

$$|j\rangle = |j^0\rangle + L|j\rangle. \quad (2.107)$$

Se agora notarmos que $[L, H^0] = 0$, podemos obter uma expressão para $L|j\rangle$, atuando com L sobre (2.105). Isto dará

$$L|j\rangle = (E - H^0)^{-1}L(E - E_{j,el} + U)|j\rangle. \quad (2.108)$$

Inserindo (2.108) em (2.107), temos

$$|j\rangle = |j^0\rangle + (E - H^0)^{-1}L(E - E_{j,el} + U)|j\rangle. \quad (2.109)$$

Se a equação for iterada, nós obtemos uma expansão ordem a ordem do estado $|j\rangle$

$$|j\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} [(E - H^0)^{-1} L(E - E_{j,el} + U)]^n |j^0\rangle. \quad (2.110)$$

Esta é a expressão geral para a expansão perturbativa do estado total em termos dos autoestados do hamiltoniano não-perturbado H^0 . A expressão geral para a energia total, $E_{j,el}$, pode ser obtida multiplicando-se (2.104) pela esquerda por $\langle j^0|$, o que dá

$$E_{j,el} = E_j^0 + \langle j^0|U|j\rangle, \quad (2.111)$$

e então substituindo a expressão para $|j\rangle$, dará

$$E_{j,el} = E_j^0 + \sum_{n=0}^{\infty} \langle j^0|U[(E - H^0)^{-1} L(E - E_j^0 + U)]^n |j^0\rangle. \quad (2.112)$$

Diferentes escolhas do parâmetro E nos levam a diferentes teorias perturbativas. A teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger[59], é definida tomando-se

$$E = E_j^0. \quad (2.113)$$

As correções de 1ª ordem para a energia $E_{j,el}$ e para o estado $|j\rangle$ serão aquelas advindas dos termos $n=0$ e $n=1$ nas expressões (2.112) e (2.110), respectivamente. Estas serão dadas por

$$\begin{aligned} E_j^{(1)} &= \langle j^0|U|j^0\rangle = \\ &= \frac{1}{4} \sum_{ijkl} \langle j^0|a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k|j^0\rangle \langle ij||kl\rangle \\ &- \sum_{kl} \langle j^0|a_k^\dagger a_l|j^0\rangle \langle k|\hat{V}|l\rangle, \end{aligned} \quad (2.114)$$

$$\begin{aligned}
|j^{(1)}\rangle &= (E_j^0 - H^0)^{-1} L(E_j^0 - E_{j,el} + U)|j^0\rangle \\
&= (E_j^0 - H^0)^{-1} LU|j^0\rangle \\
&= \sum_{k^0 \neq j^0} \frac{\langle k^0|U|j^0\rangle}{E_j^0 - E_k^0} |k^0\rangle,
\end{aligned} \tag{2.115}$$

onde temos usado que $L|j^0\rangle = 0$ na expressão para $|j^{(1)}\rangle$ e que $L = 1 - |j^0\rangle\langle j^0|$.

A expressão para a correção de 2ª ordem na energia pode ser obtida de (2.112) (usando novamente que $L|j^0\rangle = 0$)

$$E_j^{(2)} = \langle j^0|U(E_j^0 - H^0)^{-1}LU|j^0\rangle. \tag{2.116}$$

Notando que

$$L = 1 - |j^0\rangle\langle j^0| = \sum_{k^0 \neq j^0} |k^0\rangle\langle k^0|, \tag{2.117}$$

teremos ainda que

$$E_j^{(2)} = \sum_{k^0 \neq j^0} \frac{|\langle j^0|U|k^0\rangle|^2}{(E_j^0 - E_k^0)}. \tag{2.118}$$

Os estados $|k^0\rangle$, para $k^0 \neq j^0$, referem-se aos estados obtidos a partir de $|j^0\rangle$ através de transformações unitárias. Sendo $|j^0\rangle$ o estado fundamental de H^0 , os $|k^0\rangle$ representam então os estados simplesmente, duplamente, triplamente, etc, excitados.

Quando tomamos H^0 e U das formas (2.100) e (2.102), e o potencial de Fock, $\hat{V}$, como

$$V = \sum_{k,l} \sum_{\mu \in j^0} \langle k\mu||l\mu\rangle a_k^\dagger a_l, \tag{2.119}$$

onde a soma sobre μ varia sobre aqueles spin-orbitais ocupados no estado de ordem zero, obtemos a chamada Teoria de Perturbação de Møller-Plesset[63].

Dentro desta teoria

$$E_j^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu, \in j^0} \langle \mu \nu || \mu \nu \rangle, \quad (2.120)$$

$$E_j^{(2)} = - \sum_{\alpha < \beta} \sum_{r < s} \frac{|\langle \alpha \beta || r s \rangle|^2}{(\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta)}, \quad (2.121)$$

$$|j^{(1)}\rangle = - \sum_{\alpha < \beta} \sum_{r < s} \frac{\langle r s || \alpha \beta \rangle}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta} a_r^\dagger a_s^\dagger a_\beta a_\alpha |j^0\rangle. \quad (2.122)$$

Capítulo 3

Micro-Aglomerados de GaAs

3.1 Introdução

Desde o trabalho de Welker[64], o qual predizia que compostos formados por elementos dos grupos III-V da tabela periódica seriam semicondutores, com propriedades semelhantes àsquelas dos compostos isovalentes formados por elementos do grupo IV, tem havido um grande empenho da comunidade científica no estudo das propriedades destes compostos. Dentre os possíveis compostos III-V podemos destacar o arseneto de gálio, GaAs, quer por ser um semicondutor de *gap* direto, o que propicia que dispositivos ótico-eletrônicos sejam construídos a partir deste material, quer por sua alta mobilidade eletrônica quando comparada à do Silício, que é o material usualmente empregado na construção de dispositivos eletrônicos.

Além das propriedades do cristal puro e dopado, bastante empenho tem também sido dispendido no estudo de superfícies, interfaces e mais recentemente em estruturas de baixa dimensionalidade nas quais se emprega o GaAs[65].

Em vista da vasta literatura acumulada a respeito das propriedades e características de sistemas cristalinos, poucos estudos têm sido realizados com aglomerados de GaAs na fase gasosa. Como foi delineado anteriormente,

o estudo de tais aglomerados já é por si de grande interesse tanto científico quanto tecnológico. Além deste interesse no conhecimento do processo de variação das propriedades físicas e químicas destes aglomerados com seu número de átomos, que pode resultar no modelamento de espécies com características específicas, o estudo de sistemas como os aglomerados pode também desempenhar um valioso papel preditivo e simulador de situações complexas encontradas em sistemas cristalinos. Um exemplo destas situações é o estudo da reatividade de superfícies. Obviamente, a estrutura subjacente à camada superior das superfícies cristalinas desempenha importante papel nos processos a que estas superfícies podem ser submetidas. Entretanto, a estrutura eletrônica local dos sítios envolvidos nas reações em estudo, podem ser satisfatoriamente simuladas via aglomerados. Mais ainda, como grande parte dos átomos de um aglomerado estão em sua superfície, a diversidade de sítios com diferentes geometrias e estruturas eletrônicas torna os aglomerados um campo ideal para estudos de reatividade superficial.

Devemos salientar aqui que o que estamos chamando de aglomerados não deve ser confundido com os aglomerados utilizados nas simulações de cristais[66].

A produção e caracterização de aglomerados de GaAs é portanto de extremo interesse não só experimental como também teórico. Utilizando a técnica de produção de aglomerados de GaAs pela vaporização do cristal de GaAs puro, Smalley e colaboradores[27, 28] realizaram estudos experimentais com aglomerados de $\text{Ga}_n\text{As}_m^\pm$ com $n + m \leq 30$. A caracterização destes feixes de aglomerados por fotoionização e fotofragmentação à laser e por espectroscopia de massa de tempo de voo, tem revelado propriedades interessantes. O espectro de massa dos aglomerados fotoionizados revela que, para um dado número de átomos, a concentração dos aglomerados Ga_nAs_m^+ segue uma distribuição binomial centrada na composição estequiométrica. Entretanto, desvios desta distribuição são observados para aglomerados com

um número de átomos menor que seis[27]. As moléculas diatômicas são observadas principalmente nas formas GaAs e As₂. A composição dos aglomerados de três átomos foi encontrada ser aproximadamente, 30% de GaAs₂ e 50% de As₃. Os tetrâmeros se aproximam da distribuição binomial, com um ligeiro predomínio de Ga₂As₂ e GaAs₃. As espécies de cinco átomos apresentam uma maior concentração de GaAs₄, com concentrações decrescentes de Ga₂As₃, Ga₃As₂ e Ga₄As, nesta ordem. Aglomerados com mais de seis átomos apresentam distribuições que mais e mais se aproximam da binomial.

Utilizando um laser ionizante com fótons de 6.4 eV, Smalley e colaboradores[27] observaram que, somente aglomerados com um número ímpar de átomos apareciam na espectrometria de massa. Isto sugere um potencial de ionização igual ou inferior a 6.4 eV para aglomerados com um número ímpar de átomos de GaAs e consequentemente, um potencial de ionização superior a 6.4 eV para os de número par. Esta alternância par-ímpar no potencial de ionização de aglomerados de GaAs foi também observada para aglomerados de Cu[6], e de Li, Na e K[67]. Entretanto, aglomerados de Si e Ge não apresentam tal alternância[68]. Foi também observado que todos aglomerados de Ga_nAs_m para $n + m \leq 20$ são fotoionizados a 7.9 eV, o que indica um limite superior para o potencial de ionização de aglomerados com um número par de átomos[27].

Estudos de *photodetachment* (fotoseparação, fotodesligamento) sobre íons negativos de aglomerados de GaAs[28], indicam uma alternância par-ímpar na afinidade eletrônica dos aglomerados neutros, sendo que os aglomerados com um número ímpar de átomos apresentam um maior valor de afinidade eletrônica que o aglomerado subsequente com um número par de átomos. É observado também que há um crescimento monotônico do valor mínimo para ocorrência de *photodetachment* em relação ao número de átomos, que se aproxima do valor da afinidade eletrônica do cristal de GaAs, 4.3 eV[69].

Aglomerados ricos em As são vistos ter uma afinidade eletrônica maior que aqueles ricos em Ga, para um dado número de átomos[28].

Estes pequenos aglomerados de GaAs são observados se fotofragmentar através da evaporação de átomos ou dímeros de As, o que difere do caso de aglomerados de Si ou Ge[28].

Reents Jr[32] realizou experimentos de reação de aglomerados de $Ga_nAs_m^-$, para $n + m < 7$, com HCl. As maior taxa de reação é observada para

O produto $Ga_{n-1}As_mH^-$ reage ainda com HCl para resultar em

Foi ainda observado[32] que alguns aglomerados apresentavam populações duais diferenciadas cineticamente, sugerindo assim a existência de isômeros. O espectro de massa obtido neste estudo de Reents Jr. [32] mostrou que para um dado número de átomos, a distribuição relativa dos aglomerados negativamente carregados se desviava da distribuição binomial, apresentando uma maior concentração nas regiões ricas em Ga.

Reações de aglomerados de $Ga_nAs_m^+$ com NH_3 , para $6 \leq n + m \leq 16$ foram também realizadas[33]. Foi observado que a maior taxa de reação entre os aglomerados positivamente carregados e o NH_3 , ocorre para as espécies com composições próximas à estequiométrica. Além disso, verificou-se que a reatividade daqueles aglomerados com um número de átomos maior ou igual a oito, se aproxima daquela apresentada pelo cristal de GaAs. Dessa forma foi sugerido que um padrão eletrônico semelhante ao do bulk possa ser obtido já a partir de aglomerados com este número de átomos.

A caracterização experimental dos estados fundamentais de GaAs[29] e $GaAs^+$ [30] foram também efetuadas. O estado fundamental do Ga_2As_3 foi

estudado num experimento ESR (Electron Spin Ressonance)[31] que indica dois átomos equivalentes de Ga e três átomos equivalentes de As.

Além destes resultados experimentais, alguns cálculos teóricos têm também sido efetuados. Utilizando uma base de caroço-efetivo-relativístico[70], Balasubramanian realizou cálculos ab initio auto-consistentes multiconfiguracionais seguidos de interação de configurações de primeira (FOCI) e segunda (SOC) ordens para estudar aglomerados de Ga_nAs_m com $n + m \leq 4$ [34-41]. Meier e colaboradores[42] estudaram o dímero GaAs e seu íon positivo, através de um cálculo multiconfiguracional auto-consistente seguido de interação de configurações com excitações simples e duplas (MRD-CI); estes mesmos autores[43] (a exceção de P.J.Bruna) estudaram ainda os aglomerados GaAs_2 e Ga_2As_2 e seus íons através de métodos semelhantes aos empregados para o GaAs, sendo os elétrons do caroço iônico representados por um pseudopotencial[71].

Lou e colaboradores[49, 50] aplicaram a teoria do funcional da densidade dentro da aproximação da densidade local (LDA)[72], para estudar os aglomerados de Ga_nAs_m com $n + m \leq 10$. Andreoni e colaboradores[52, 53] utilizaram o método de dinâmica molecular ab initio dentro do esquema de Car-Parrinello (DFT-MD)[73], para estudar os aglomerados Ga_5As_5 e Ga_8As_8 . Raghavachari e Al-Laham[46, 47] usaram uma base de caroço efetivo[74] para efetuar cálculos ab initio auto-consistentes, com os efeitos da correlação eletrônica incluídos através da teoria de perturbação de quarta ordem (MP4), no estudo dos aglomerados de Ga_nAs_n com $n \leq 4$. Graves e Scuseria[48] realizaram um cálculo Hartree-Fock auto-consistente (HF) para estudar os aglomerados Ga_nAs_n para $n = 2 - 4$. Estudos teóricos da reatividade do aglomerado Ga_5As_5 , frente ao ataque químico de NH_3 [51] foram também efetuados.

Embora alguns aglomerados tenham sido bem caracterizados (caso das moléculas diatômicas), certos aglomerados como o GaAs_3 , o Ga_3As ,

os de cinco e de sete átomos foram pouco explorados, ou mesmo ignorados. Aglomerados com um número maior do que dez átomos estão ainda praticamente intocados. A maioria dos estudos teóricos realizados consideram uma ou duas espécies, o que não permite que uma avaliação das tendências de variação das propriedades com o número de átomos seja efetuada.

Na seção 3.2 apresentamos os resultados do estudo dos aglomerados de Ga_nAs_m para $n + m \leq 8$. Os aglomerados estudados incluem GaAs , Ga_2As , GaAs_2 , Ga_3As , Ga_2As_2 , GaAs_3 , Ga_4As , Ga_3As_2 , Ga_2As_3 , GaAs_4 , Ga_3As_3 , Ga_4As_3 , Ga_3As_4 , Ga_4As_4 e seus íons positivos e negativos. Ao todo são 40 aglomerados (os íons positivo e negativo do Ga_4As_4 estão excluídos), além das moléculas diatômicas Ga_2 e As_2 . Para o estudo de todos estes aglomerados, empregamos o mesmo método teórico apresentado na seção 3.2, o que nos permite realizar uma análise sistemática, coerente e unificada do processo da variação das propriedades destes pequenos aglomerados de GaAs . Esta análise, que é apresentada na seção 3.3, nos permite então delinear um padrão estrutural, seção 3.4.

3.2 Resultados

Empregamos a mesma abordagem teórica para estudar todos os quarenta aglomerados citados na seção 3.1. Os cálculos foram realizados utilizando o método *ab initio* auto-consistente de Hartree-Fock-Roothaan, onde todos os elétrons, caroço iônico e valência, são considerados. Os orbitais moleculares foram obtidos através de uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). Os orbitais atômicos são descritos por uma base de funções gaussianas conhecida como a base MIDI de Huzinaga[58], que consiste de 12s9p3d funções gaussianas primitivas, contraídas em 5s4p1d funções sobre cada átomo. Os orbitais atômicos tipo-d foram representados por funções de 6 componentes. Para o maior aglomerado considerado (Ga_4As_4) esta base

consiste de 184 funções gaussianas contraídas, o que resulta no cálculo de mais de 51000000 de integrais de dois elétrons para a determinação dos autovalores e auto-funções auto-consistentes da energia do sistema.

Os sistemas de camada aberta (multiplicidade de spin $\neq 1$) foram estudados através do método de Hartree-Fock restrito para camada aberta, ROHF (Restricted Open-shell Hartree-Fock), que assegura uma representação adequada à posteriores cálculos de propriedades espectroscópicas destes aglomerados dado que, dessa forma, os estados do sistema serão auto-estados do operador spin total, S^2 .

As geometrias do estado fundamental de todos os aglomerados considerados foram completamente otimizadas, utilizando técnicas analíticas para os gradientes de energia e sem a imposição de vínculos espaciais de simetria sobre as funções de onda auto-consistentes. O critério de convergência adotado para o gradiente de energia foi de 0.0003 Hartrees/Bohr. Para cada aglomerado estudado, várias configurações iniciais foram consideradas nos cálculos de otimização de geometria. No caso do aglomerado Ga_4As_4 , cada passo de otimização consumia $\simeq 1200$ minutos de CPU numa workstation HP-9000/750.

Uma das maiores dificuldades encontradas na determinação da geometria de equilíbrio no estado fundamental, é a possibilidade de alcançarmos, dentro desta busca, pontos de sela ou mesmo máximos de energia. Assim, sempre que obtivemos a convergência do gradiente de energia diagonalizamos em seguida a matriz Hessiana do sistema, para a obtenção dos modos normais de vibração. Para aglomerados com até quatro átomos, o cálculo dos modos vibracionais foi feito utilizando a base MIDI. Entretanto, devido às limitações do aparato computacional (HP-9000/750, 2Gbytes de disco rígido e 200 Mbytes de memória RAM), o cálculo dos modos vibracionais para os aglomerados contendo de cinco a oito átomos foi efetivado utilizando-se uma base com caroço-efetivo[74], para a confirmação de que se tratava de um

mínimo local.

Uma vez determinada a configuração de equilíbrio dentro de um cálculo auto-consistente (SCF), incluímos os efeitos de correlação eletrônica através da teoria de perturbação de Møller-Plesset[63] até segunda ordem (MP2). Este esquema foi empregado para todos os aglomerados estudados. Para o caso das moléculas diatômicas neutras (Ga_2 , As_2 e GaAs) e para o aglomerado Ga_2As , um cálculo de interação de configurações com excitações simples e duplas incluindo os 10 últimos orbitais ocupados (ou semi-ocupados) e os 10 primeiros orbitais virtuais foi realizado, para a determinação da geometria de equilíbrio. A extensão do tratamento adotado para as moléculas diatômicas e para o Ga_2As à todos os aglomerados mostrou-se inviável, devido às limitações computacionais.

Na determinação dos potenciais de ionização (PI) e afinidade eletrônica (AE) verticais (sem relaxação nuclear) e adiabáticos, cálculos de diferença de energia total entre o estado neutro e o estado positivamente carregado (PI), e entre o estado negativamente carregado e o estado neutro (AE) são efetuados. Estes cálculos foram realizados tanto para as energias totais SCF, como para as energias obtidas através de um cálculo MP2 pontual (na configuração de equilíbrio SCF).

Determinadas as auto-funções da configuração de equilíbrio no cálculo auto-consistente, pudemos também calcular as cargas totais e as populações orbitais de Mulliken sobre cada átomo, o valor do bond-order (ordem de ligação) de cada ligação e as densidades de carga total (em planos escolhidos) e orbital.

Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System)[75], gentilmente cedido pelo prof. Mike Schmidt da Iowa State University, USA.

3.2.1 Ga, As, Ga₂ e As₂

Consideramos inicialmente os átomos de gálio, Ga (Z=31), e arsênio, As (Z=33). Seus valores de energia total, com e sem inclusão de correlação eletrônica via teoria de perturbação de segunda ordem (cálculos designados SCF e MP2, respectivamente), são apresentados na tabela 3.1 para posterior referência nos cálculos de energia de coesão.

Tabela 3.1: Energia total dos átomos Ga e As, em unidades atômicas (a.u.).

	Ga(² P)	As(⁴ S)
SCF	-1915.072814	-2225.070562
MP2	-1915.088602	-2225.079103

Como é mostrado na tabela 3.1, os estados totais eletrônicos em relação aos quais serão determinadas as energias de coesão dos aglomerados são: ²P para o Ga (1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s¹) e ⁴S para o As (1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p¹). Isto significa que a energia de coesão do aglomerado Ga_nAs_m será calculada em relação à energia de *n* átomos de Ga no estado ²P e *m* átomos de As no estado ⁴S, e será dada por,

$$E_c[Ga_nAs_m] = E_t[Ga_nAs_m] - nE_t[Ga(^2P)] - mE_t[As(^4S)], \quad (3.1)$$

onde $E_t[X]$ representa a energia total da espécie X.

A molécula diatômica Ga₂ foi determinada ter estado fundamental ³Π_μ (⋯1σ_g²1σ_u²2σ_g¹1π_u¹), 0.24 eV abaixo em energia que o estado ³Σ_g⁻ (⋯1σ_g²1σ_u²1π_u²), num cálculo SCF. A distância de equilíbrio (em Å), os valores de energia total (em a.u.) e as energias de coesão (em eV), são apresentadas na tabela 3.2 para três diferentes tipos de cálculo:(1) o cálculo SCF com otimização de geometria, (2) um cálculo MP2 no ponto de mínimo

da curva de energia potencial SCF e (3) um cálculo SCF seguido de interação de configurações com excitações simples e duplas (CISD) considerando vinte orbitais ativos, os dez últimos orbitais ocupados (ou semi-ocupados) e os dez primeiros orbitais virtuais. São também apresentados na tabela 3.2, para comparação, as distâncias de equilíbrio e energias de coesão obtidas através de cálculos teóricos e resultados experimentais.

Tabela 3.2: Distância de equilíbrio (R_e), energia total (E_t) e energia de coesão (E_c) para a molécula $\text{Ga}_2(^3\Pi_u)$.

	$R_e(\text{\AA})$	$E_t(\text{a.u.})$	$E_c(\text{eV})$	Ref.
SCF	2.818	-3830.168837	0.63	
MP2	(2.818)	-3830.215328	1.04	
CISD	2.50	-3830.211494	0.97	
FOCI	2.762		1.18	[35]
MRD-CI	2.772		1.09	[77]
LDA	2.716		1.74	[49]
expt.			1.40	[76]

O valor para a energia de coesão no cálculo CISD apresentado na tabela 3.2, foi obtido através da diferença de energia total entre o ponto de mínima energia ($R_e = 2.50 \text{ \AA}$) e o ponto onde $R = 6.00 \text{ \AA}$. A figura 3.1 mostra a curva de energia potencial obtida no cálculo CISD para os dois estados orbitais mais baixos em energia ($^3\Pi_u$ e $^3\Sigma_g^-$).

Figura 3.1 Curva de energia potencial dos dois primeiros estados orbitais do Ga_2 .

Os íons positivo e negativo, Ga_2^+ e Ga_2^- , tiveram seus estados fundamentais determinados como sendo $^2\Sigma_g^+$ ($\dots 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^1$) e $^4\Sigma_g^-$ ($\dots 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^1 1\pi_u^2$), respectivamente.

A tabela 3.3 apresenta os valores de bond-order (ordem de ligação), as populações de Mulliken[78] e as distâncias de equilíbrio para os três estados de carga da molécula Ga_2 . A tabela 3.4 apresenta os potenciais de ionização e afinidades eletrônicas, SCF e MP2, adiabáticos e verticais, da molécula neutra.

Daqui por diante, estaremos representando o potencial de ionização (PI) e a afinidade eletrônica (AE) adiabáticos com um subscrito a , PI_a e AE_a .

A molécula As_2 foi calculada ter um estado fundamental $^1\Sigma_g^+$ ($\dots 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4$), em concordância com cálculos FOCI[36] e MRD-CI[43]. Os resultados SCF, MP2 e CISD (no mesmo esquema adotado para o caso do Ga_2) para a distância de equilíbrio, energia total e energia de coesão são apresentados na tabela 3.5. Apresentamos também, para comparação, alguns resultados teóricos e experimentais.

O valor obtido para a energia de coesão (E_c) no caso CISD foi calculado da mesma maneira que no caso do Ga_2 acima. A figura 3.2 apresenta a curva

Tabela 3.3: Distâncias de equilíbrio (R_e), bond-order (BO) e população orbital de Mulliken (Mull.), calculadas para os três estados de carga da molécula Ga_2 .

		$R_e(\text{\AA})$	BO	Mull.(s,p)
Ga_2	+	3.466	0.507	(2.00,0.52)
	0	2.818	1.090	(1.94,1.08)
	-	2.602	1.750	(1.85,1.66)

Tabela 3.4: Potenciais de ionização (PI) e afinidades eletrônicas(AE), SCF e MP2, adiabáticos e verticais, para o Ga_2 neutro.

	PI(eV)	PI _a (eV)	AE(eV)	AE _a (eV)	Ref.
SCF	5.26	4.93	0.68	0.76	
MP2	5.38	5.11	0.90	0.98	
LDA	6.6		1.60		[49]
MRD-CI	5.86		1.25		[77]

de energia potencial obtida no cálculo CISD, para os dois estados orbitais de energia mais baixa ($^1\Sigma_g^+$ e $^3\Sigma_u^+$).

Figura 3.2 Curva de energia potencial dos dois primeiros estados orbitais do As_2 .

Tabela 3.5: Distância de equilíbrio (R_e), energia total (E_t) e energia de coesão (E_c) para o As_2 ($^1\Sigma_g^+$).

	$R_e(\text{\AA})$	$E_t(\text{a.u.})$	$E_c(\text{eV})$	Ref.
SCF	2.137	-4450.114356	-0.73	
MP2	(2.137)	-4450.242362	2.29	
CISD	2.210	-4450.226973	7.19	
FOCI	2.164		2.71	[36]
LDA	2.110		4.77	[49]
MRD-CI	2.179		2.54	[43]
expt.	2.103		3.96	[76]

Os íons positivo e negativo foram determinados ter, dentro de um cálculo SCF (+MP2 na posição de equilíbrio), estados fundamentais $^2\Sigma_g^+$ ($\cdots 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^1$) e $^2\Pi_g$ ($\cdots 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^1$), respectivamente. A tabela 3.6 apresenta os valores calculados para a distância de equilíbrio, bond-order e população orbital de Mulliken, para o As_2 nos três estados de carga considerados (+,0,-).

Tabela 3.6: Distâncias de equilíbrio (R_e), bond-order (BO) e população orbital de Mulliken (Mull.) para os três estados de carga do As_2 .

	$R_e(\text{\AA})$	BO	Mull. (s,p)
+	2.146	2.664	(1.92, 2.60)
As_2 0	2.137	2.862	(1.94, 3.07)
-	2.252	2.340	(1.93, 3.58)

A tabela 3.7 apresenta os valores SCF e MP2 calculados para o potencial de ionização e a afinidade eletrônica do As_2 neutro, tanto no caso vertical quanto no adiabático. Outros resultados teóricos e experimentais são apresentados, para comparação.

Vemos então que nossos resultados SCF para os estados totais concordam com os resultados presentes na literatura e que os cálculos SCF seguidos de MP2 pontual (na configuração de mínima energia SCF) apresentam resultados, para as mais diversas propriedades consideradas, que concordam de maneira geral com cálculos que consideram mais extensivamente os efeitos da correlação eletrônica e também com resultados experimentais.

Tabela 3.7: Valores para o potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (AE), verticais e adiabáticos, da molécula de As₂, em eV.

	PI	PI _a	AE	AE _a	Ref.
SCF	9.51	9.50	0.55	0.69	
MP2	9.20	9.18	-0.08	0.08	
LDA	10.3		0.63		[50]
expt.	9.9				[76]

3.2.2 GaAs^(±)

Os primeiros aglomerados mistos de Ga e As estudados são a molécula diatômica GaAs e seus íons positivo e negativo. Vários estudos teóricos têm sido realizados com o intuito de determinar as propriedades espectroscópicas da espécie neutra[34, 42, 44, 49]. Todos estes resultados concordam que o estado fundamental do GaAs é $^3\Sigma_g^-$ ($\cdots 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$). Na tabela 3.8 são apresentados os resultados obtidos, através da aplicação de diferentes métodos (LDA, FOCI, MRD-CI), para a distância de equilíbrio e energia de coesão, juntamente com nossos resultados SCF, MP2 e CISD (como apresentados na seção 3.2.1).

De acordo com a tabela 3.8, nossos resultados CISD apresentam a melhor concordância geral com o resultado experimental. A otimização SCF nos leva a um valor de R_e alongado em relação aos outros cálculos teóricos e

Tabela 3.8: Distância de equilíbrio (R_e) e energia de coesão (E_c) para a molécula de GaAs.

	$R_e(\text{\AA})$	$E_c(\text{eV})$	Ref.
SCF	2.70	0.53	
MP2	(2.70)	1.26	
CISD	2.55	2.39	
LDA	2.549	2.50	[49]
FOCI	2.645	1.24	[34]
MRD-CI	2.60	1.40	[42]
expt.	2.53 ± 0.02	2.06 ± 0.05	[29]

ao resultado experimental. Ainda dentro do esquema CISD, obtivemos um estado $^3\Pi$ ($\dots 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^3$), 0.10 eV acima em energia ($E_c = 2.29$ eV) em relação ao estado fundamental $^3\Sigma_g^-$, com uma distância de equilíbrio $R_e = 2.40$ Å, o que está em concordância com resultados FOCI[34] ($R_e = 2.370$ Å, $E_c = 1.12$ eV) e MRD-CI[42] ($R_e = 2.381$ Å, $E_c = 1.23$ eV). As curvas de energia potencial para os estados $^3\Sigma_g^-$ e $^3\Pi$ são mostradas na figura 3.3.

Figura 3.3 Curva de energia potencial dos dois primeiros estados orbitais do GaAs.

O íon positivo, GaAs^+ , foi determinado ter um estado fundamental $^4\Sigma^-$

($\dots 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^2$), que pode ser entendido como sendo resultante da retirada de um elétron do orbital $3\sigma^2$ do estado $^3\Sigma_g^-$ do GaAs, com uma distância de equilíbrio $R_e = 3.510 \text{ \AA}$, através de um cálculo SCF de otimização de geometria. Cálculos SOCI[34] e MRD-CI[42] obtém o mesmo estado total $^4\Sigma^-$ e, como no caso do GaAs, a distância de equilíbrio encontrada em nosso cálculo SCF é alongada em relação àquelas encontradas nos cálculos que incluem efeitos de correlação, quais sejam, $R_e = 2.944 \text{ \AA}$ [34] e $R_e = 3.021 \text{ \AA}$ [42]. Estes resultados teóricos foram confirmados experimentalmente através de um experimento ESR sobre o íon GaAs^+ depositado sobre uma matriz de neônio, por Knight e Petty[30]. Encontramos também um estado $^2\Sigma^-$ ($\dots 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^2$) com $R_e = 3.388 \text{ \AA}$, 2.34 eV acima em energia à nível MP2, em relação ao estado $^4\Sigma^-$. Estes resultados estão novamente em concordância com cálculos MRD-CI[42] e FOCI[34] que determinam distâncias de equilíbrio para o $^2\Sigma^-$ como $R_e = 2.608 \text{ \AA}$ e $R_e = 2.519 \text{ \AA}$, respectivamente. Outra vez observamos que nossos resultados SCF para o R_e são alongados em relação aos cálculos que incluem efeitos de correlação eletrônica.

O íon negativo, GaAs^- , foi determinado ter um estado fundamental $^2\Pi$ ($\dots 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^3$), que pode ser visto como resultante da introdução de um elétron no orbital π do estado $^3\Sigma_g^-$ do GaAs. Este estado está 0.32 eV abaixo em energia em relação ao estado $^2\Sigma^+$ ($\dots 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma$), resultante da colocação de um elétron no orbital π do estado $^3\Pi$ do GaAs. Estes resultados acima para o íon GaAs^- , foram obtidos através de um cálculo SCF de otimização de geometria. Entretanto, com a inclusão das contribuições da correlação eletrônica via teoria de perturbação de segunda ordem, MP2, a relação energética entre os dois estados inverte, passando o estado $^2\Sigma^-$ a estar 0.16 eV abaixo em energia em relação ao $^2\Pi$. As distâncias de equilíbrio obtidas em nosso cálculo SCF para estes dois estados são $R_e = 2.302 \text{ \AA}$ ($^2\Sigma^-$) e $R_e = 2.448 \text{ \AA}$ ($^2\Pi$). Estes resultados SCF+MP2 concordam com aqueles

de um cálculo FO CI[37], que determinam o estado $^2\Sigma^-$ com $R_e = 2.282 \text{ \AA}$ como o estado fundamental para o GaAs^- e o $^2\Pi$ com $R_e = 2.429 \text{ \AA}$, 0.12 eV acima em energia, em relação ao $^2\Sigma^-$.

As figuras 3.4 (a), (b) e (c) apresentam os valores calculados para a carga total de Mulliken sobre os átomos de Ga e As, bem como o valor do bond-order, para os três estados de carga considerados da molécula diatômica. Destas figuras podemos notar a crescente valorização da ligação Ga-As quando da introdução de elétrons no sistema, com o valor crescente do bond-order e a diminuição da distância Ga-As. Daqui em diante, os átomos de As (Ga) passam a ser representados nas figuras por círculos achurados (vazios), a menos quando dito o contrário.

Figura 3.4 Valores de bond-order (entre parênteses) e das cargas de Mulliken (entre colchetes) para os aglomerados GaAs^+ (a), GaAs (b) e GaAs^- (c).

A figura 3.5 apresenta o último orbital ocupado (ou semi-ocupado), chamado HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)¹ e o primeiro virtual (totalmente desocupado), o LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), obtidos para o GaAs e seus íons. Estas figuras nos mostram que os HOMO's concentram-se sobre os átomos de As, ao passo que os LUMO's estão centrados nos átomos de Ga. Nos plots de HOMO's e LUMO's apresentados neste capítulo, o incremento entre duas linhas consecutivas é de $0.05 \text{ Bohr}^{-\frac{3}{2}}$,

¹Embora o HOMO só seja bem definido quando está totalmente ocupado, estaremos aqui abusando da linguagem e chamando de HOMO mesmo aqueles orbitais mais altos em energia que estejam semi-ocupados.

sendo que linhas contínuas e tracejadas podem ser entendidas como as partes positivas e negativas da função de onda (as linhas tracejadas entre as posições atômicas representam nodos da função de onda).

Figura 3.5 Plots dos HOMO's e LUMO's para os aglomerados $\text{GaAs}^{\pm}$.

A tabela 3.9 apresenta os valores calculados (SCF e MP2) para o potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, da molécula GaAs . São também apresentados na tabela 3.9 outros resultados teóricos e experimentais.

Conforme indica a tabela 3.9, nossos resultados se assemelham, em média, aos outros resultados teóricos. A população orbital de Mulliken calculada para o GaAs e seus íons, é mostrada na tabela 3.10.

Os resultados na tabela 3.10 e na figura 3.4 mostram que, ao se retirar (colocar) um elétron do sistema neutro (positivamente carregado), este elétron sai (entra) dos orbitais p do Ga e do As. Quando um elétron é colocado (retirado) no sistema neutro (negativamente carregado), este elétron entra (sai) nestes mesmos orbitais p do Ga e As. A maior concentração de carga sobre o átomo de As é um resultado de seu maior valor de

Tabela 3.9: Potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, para o GaAs ($^3\Sigma_g^-$), em eV.

	PI	PI _a	AE	AE _a	Ref.
SCF	6.03	5.70	0.31	0.21	
MP2	6.29	6.11	0.78	1.24	
LDA	7.8		1.82		[49]
SOCI	6.9	6.85		1.3	[37]
FOCI	5.19	6.4		0.9	[37]
MRD-CI	6.94	6.85			[42]
expt.	7.2±0.8				[29]
expt.			2.1		[112]

Tabela 3.10: População orbital de Mulliken calculada para o GaAs, GaAs⁺ e GaAs⁻.

		Ga (s,p)	As (s,p)
	+	(2.00, 0.09)	(1.99, 2.94)
GaAs	0	(1.96, 0.70)	(1.97, 3.36)
	-	(1.79, 1.46)	(1.87, 3.91)

eletronegatividade. Vemos ainda da tabela 3.10 que, a introdução de elétrons é acompanhada de uma promoção de elétrons dos orbitais *s* para os *p*.

Vimos que nossos resultados SCF+MP2 para o GaAs e seus íons estão em concordância com outros resultados teóricos com relação à determinação do estado fundamental, mesmo nos casos em que a separação energética entre estados é pequena, como no caso do GaAs⁻. As distâncias de equilíbrio calculadas via otimização SCF apresentam-se, em geral, alongadas em relação à cálculos que consideram efeitos de correlação eletrônica na determinação do R_e . Entretanto, nossos resultados CISD para a distância de equilíbrio e energia de coesão do GaAs são aqueles que apresentam melhor concordância

com o resultado experimental.

3.2.3 $\text{Ga}_2\text{As}^{(\pm)}$ e $\text{GaAs}_2^{(\pm)}$

Passamos agora a apresentar os resultados obtidos para os trímeros mistos de Ga e As. A determinação da configuração do estado fundamental do aglomerado Ga_2As mostrou-se tarefa bastante complexa. Balasubramanian[38] realizou um cálculo auto-consistente, tomando como referência as configurações geradas por todas excitações dentro de um espaço ativo (complete active space self-consistent field, CASSCF) de 10 orbitais ($4a_1$, $3b_2$, $2b_1$ e $1a_2$), e determinou a configuração de equilíbrio do Ga_2As como tendo simetria C_{2v} num estado total 2B_1 , 0.19 eV abaixo em energia que um estado com simetria pontual $D_{\infty h}$ de estado total ${}^2\Pi_u$. Lou e colaboradores[49] determinaram o estado fundamental do Ga_2As como tendo simetria C_{2v} num estado total 2B_2 , dentro da aproximação da densidade local na teoria do funcional da densidade.

Nosso cálculo de otimização SCF nos levou a uma estrutura linear, de simetria pontual $D_{\infty h}$, com estado total ${}^2\Pi_u$ ($\cdots 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^3$), com uma distância de equilíbrio $R_{\text{Ga-As}} = 2.550 \text{ \AA}$. Outros três estados foram estudados. Um estado 2B_1 ($\cdots 1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 3a_1^2 2b_2^2 1b_1^1$), na configuração de equilíbrio encontrada em[38], foi encontrado estar 0.18 eV acima em energia em relação ao estado ${}^2\Pi_u$, a nível SCF. Um outro estado 2B_2 ($\cdots 1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 1b_1^2 3a_1^2 2b_2^1$), 0.67 eV acima em energia em relação ao estado ${}^2\Pi_u$, a nível SCF, foi também encontrado dentro do procedimento de otimização de geometria. Um estado ${}^2\Sigma_u^+$ ($\cdots 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\sigma_u^1$) foi encontrado 0.68 eV acima em energia, em relação ao estado ${}^2\Pi_u$.

Todos estes resultados acima, foram obtidos sem a introdução das contribuições relativas à energia de correlação eletrônica. Notamos ainda que, partindo da configuração obtida em[38] para o estado 2B_1 , um cálculo de otimização de geometria nos levou ao estado ${}^2\Pi_u$ acima citado.

Este ordenamento energético dos estados orbitais do Ga₂As, obtido via cálculo SCF, foi visto ser completamente alterado com a introdução da correlação eletrônica via teoria de perturbação de segunda ordem, MP2. A tabela 3.11 apresenta as energias relativas, SCF e MP2, dos quatro estados estudados para o Ga₂As, juntamente com as energias de coesão, E_c .

Tabela 3.11: Energias relativas, ΔE , para quatro estados do aglomerado Ga₂As e suas respectivas energias de coesão, E_c .

	$\Delta E(\text{eV})$		$E_c(\text{eV})$	
	SCF	MP2	SCF	MP2
2B_2	0.67	0.00	1.37	3.61
2B_1	0.18	0.24	1.86	3.37
$^2\Sigma_u^+$	0.68	0.35	1.36	3.26
$^2\Pi_u$	0.00	0.44	2.04	3.17

Notamos então que o estado 2B_2 é o mais favorecido pela correlação a nível MP2, sendo que sua energia de coesão, E_c , apresenta uma variação de $\Delta E_c = E_c(\text{MP2}) - E_c(\text{SCF}) = 2.24$ eV, seguido do estado $^2\Sigma_u^+$ com $\Delta E_c = 1.90$ eV, 2B_1 com $\Delta E_c = 1.51$ eV e finalmente o estado $^2\Pi_u$ com $\Delta E_c = 1.13$ eV.

O estado 2B_2 , dada sua configuração eletrônica de valência, tende ao estado $^2\Sigma_u^+$ quando o ângulo θ (GaAsGa) tende a 180° , o mesmo acontecendo entre 2B_1 e $^2\Pi_u$. Os parâmetros geométricos dos quatro estados estudados são apresentados na tabela 3.12.

Devido a este comportamento complexo apresentado pela superfície de energia potencial do aglomerado Ga₂As, decidimos realizar um cálculo CISD com vinte orbitais ativos (os dez últimos ocupados (ou semi-ocupados) e os dez primeiros virtuais), para determinarmos a superfície de energia potencial do estado fundamental deste aglomerado. Este mesmo esquema foi empregado no caso do GaAs, levando a uma boa concordância com os

Tabela 3.12: Parâmetros geométricos relativos a quatro estados orbitais do Ga_2As .

	$R_{\text{Ga-As}}(\text{\AA})$		$\theta_{\text{GaAsGa}}(\text{graus})$	
2B_2	2.417	(2.33) ^a	129.8	(98.0) ^a
${}^2\Sigma_u^+$	2.378		180	
2B_1	2.533 ^b		111	
${}^2\Pi_u$	2.550	(2.503) ^b	180	

^a Ref.[49]

^b Ref.[38]

resultados experimentais. A superfície de energia foi mapeada variando $R_{\text{Ga-As}}$ desde 2.20 $\text{\AA}$ até 2.70 $\text{\AA}$, com intervalos de 0.05 $\text{\AA}$. Para cada valor de $R_{\text{Ga-As}}$, variamos o ângulo θ_{GaAsGa} desde 40° até 180°, com intervalos de 5°. O estado fundamental foi determinado ser o ${}^2\Pi_u$, com $R_{\text{Ga-As}} = 2.55 \text{\AA}$.

Portanto, diferentemente do caso MP2, o cálculo CISD nos leva a um estado fundamental ${}^2\Pi_u$ para o Ga_2As . Observando os valores de energia total, notamos que o caso MP2 é aquele de menor energia. Além disso, como temos interesse em realizar uma análise sistemática e coerente das propriedades destes aglomerados Ga_nAs_m , estaremos considerando o estado 2B_2 como o fundamental em nossas considerações futuras.

O aglomerado iônico Ga_2As^+ foi determinado ser linear, com simetria $D_{\infty h}$, num estado fundamental ${}^3\Sigma_g^- (\cdots 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2)$, que pode ser obtido retirando-se um elétron do orbital $1\pi_u$ do estado ${}^2\Pi_u$ do Ga_2As . A distância de equilíbrio do estado ${}^3\Sigma_g^-$ foi encontrada ser $R_{\text{Ga-As}} = 2.916 \text{\AA}$. Este resultado está em concordância com um cálculo CASSCF[38] que determina um estado ${}^3\Sigma_g^-$ com $R_{\text{Ga-As}} = 2.827 \text{\AA}$. Determinamos ainda que o estado singlete ${}^1\Sigma_g (\cdots 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4)$, que pode ser obtido retirando-se um elétron do orbital $2\sigma_u$ do estado ${}^2\Sigma_u^+$ do Ga_2As , com $R_{\text{Ga-As}} = 2.432 \text{\AA}$, está 1.92 eV acima em energia em relação ao estado ${}^3\Sigma_g^-$, a nível MP2.

Não é de nosso conhecimento nenhum resultado teórico sobre o aglomerado iônico Ga_2As^- . Nosso cálculo SCF de otimização de geometria determinou como estado fundamental o estado $^1A_1 (\dots 1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 1b_1^2 3a_1^2 2b_2^2)$, numa simetria pontual C_{2v} , tendo $R_{\text{Ga-As}} = 2.387 \text{ \AA}$ e $\theta_{\text{GaAsGa}} = 139.07^\circ$. Este estado pode ser entendido como sendo aquele que se obtém colocando-se um elétron no orbital $2b_2$ do estado 2B_2 do Ga_2As . Foi ainda estudado o estado singlete linear $^1\Sigma_u^- (\dots 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi^4 2\sigma_u^2)$, obtido colocando-se um elétron no orbital $2\sigma_u$ do estado $^2\Sigma_u^+$ de Ga_2As . Este estado $^1\Sigma_u^-$ foi encontrado 0.42 eV acima em energia em relação ao 1A_1 , num cálculo MP2, com $R_{\text{Ga-As}} = 2.374 \text{ \AA}$.

Na figura 3.6(a), (b), (c) e (d), mostramos os valores calculados das cargas líquidas de Mulliken sobre os átomos e do bond-order das ligações Ga-As (a figura 3.6 (d) corresponde ao estado $^2\Pi_u$ do Ga_2As). Os orbitais HOMO e LUMO para os três estados de carga do aglomerado com dois átomos de gálio e um átomo de arsênio são mostrados na figura 3.7. Dessas figuras podemos ver que quando o HOMO tem caráter σ , o estado total do aglomerado tem simetria pontual C_{2v}^2 , ao passo que se o HOMO tem caráter π , os aglomerados apresentam simetria $D_{\infty h}$.

Figura 3.6 Valores de bond-order (entre parênteses) e das cargas de Mulliken (entre colchetes) para os aglomerados Ga_2As^+ (a), Ga_2As (b), Ga_2As^- (c) e $\text{Ga}_2\text{As} (^2\Pi_u)$ (d).

A tabela 3.13 apresenta os valores calculados para a população orbital de Mulliken dos três estados dos aglomerados estudados. Podemos observar

²o HOMO do estado $^2\Pi_u$ do Ga_2As não é mostrado na figura 3.7, mas pode ser visto ter caráter σ

desta tabela uma maior tendência à hibridização nos estados cuja simetria pontual é C_{2v} (2B_2 do Ga_2As e Ga_2As^-).

Tabela 3.13: População orbital de Mulliken para o Ga_2As (2B_2) e ($^2\Pi_u$), Ga_2As^+ ($^3\Sigma_g^-$) e Ga_2As^- (1A_1).

		Ga (s,p)	As (s,p)
Ga_2As	+	(2.00, 1.01)	(1.95, 3.49)
	0 2B_2	(1.89, 0.81)	(1.83, 3.83)
	$^2\Pi_u$	(1.97, 0.70)	(1.85, 3.86)
	-	(1.89, 1.19)	(1.76, 4.14)

A tabela 3.14, apresenta os valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica calculados, tanto pela abordagem SCF quanto MP2, nos casos vertical e adiabático, para o Ga_2As .

Figura 3.7 Plots dos HOMO's e LUMO's para os aglomerados $Ga_2As(\pm)$.

Com exceção do caso MP2 vertical, vemos que o potencial de ionização do Ga_2As encontra-se abaixo de 6.4 eV, valor este que foi sugerido

Tabela 3.14: Potencial de ionização e afinidade eletrônica, SCF e MP2, verticais e adiabáticos, calculados para o estado 2B_2 (${}^2\Pi_u$) do Ga_2As , em eV.

	PI	PI _a	AE	AE _a
SCF	6.00 (6.30)	4.53 (5.20)	1.96 (1.03)	1.97 (0.26)
MP2	6.98 (6.37)	5.77 (5.34)	1.93 (1.86)	1.89 (0.49)
Ref.[38]		6.20		

experimentalmente[27] como limite superior para o PI de aglomerados de GaAs com um número ímpar de átomos.

No caso do outro aglomerado de três átomos estudado, o GaAs_2 , nossa otimização de geometria determinou um estado fundamental 2B_2 ($\dots 1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 3a_1^2 1b_1^2 4a_1^2 2b_2^1$), com simetria C_{2v} , 0.98 eV abaixo em energia (a nível MP2) em relação a uma configuração linear, com simetria $C_{\infty v}$ e estado total ${}^2\Pi$ ($\dots 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1$).

O dubleto linear com simetria $D_{\infty h}$ e estado total ${}^2\Pi_u$ ($\dots 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2 1\pi_g^2$) está, à nível SCF, 1.82 eV acima em energia em relação ao estado 2B_2 . Os resultados para o estado fundamental 2B_2 do GaAs_2 estão em concordância com outros resultados teóricos existentes na literatura[38, 43, 50]. Os parâmetros geométricos e energias de coesão são apresentados na tabela 3.15.

A tabela 3.15 mostra a boa concordância de nossos parâmetros estruturais, obtidos via cálculo auto-consistente, com outros resultados que empregam diferentes esquemas para a inclusão da correlação eletrônica.

O íon positivo GaAs_2^+ foi determinado, em nosso cálculo de otimização de geometria, ter um estado fundamental ${}^1\Sigma^+$ ($\dots 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4$), que pode ser visto como sendo obtido ao retirar-se um elétron do orbital 2π do estado ${}^2\Pi$ do GaAs_2 . Este estado linear ${}^1\Sigma^+$, é calculado estar 0.04 eV (0.36 eV) abaixo em energia, a nível MP2 (SCF), que um estado 1A_1

Tabela 3.15: Parâmetros geométricos e energia de coesão para o aglomerado GaAs₂.

		R_{Ga-As} (Å)	R_{As-As} (Å)	E_c (eV)	Ref.
SCF+MP2	2B_2	2.924	2.247	3.55	
	$^2\Pi$	2.574	2.222	2.57	
MRD-CI		2.868	2.270		[43]
CASSCF		2.850	2.207		[38]
LDA		2.730	2.200	6.93	[50]

($\dots 1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 3a_1^2 4a_1^2 1b_1^2$) de simetria C_{2v} , o qual pode ser obtido retirando-se um elétron do orbital $2b_2$ do estado 2B_2 do GaAs₂.

Notamos que a inclusão da correlação eletrônica via cálculo MP2 diminui a diferença em energia entre os dois estados de 0.32 eV, tornando os dois estados, $^1\Sigma^+$ e 1A_1 , praticamente degenerados. Devido à tendência ao favorecimento do estado 1A_1 com a inclusão da correlação eletrônica, pode ser que a inclusão de contribuições de ordens mais altas para a energia de correlação inverta a relação energética entre os dois estados. É interessante notar aqui que num outro cálculo[43], que trata o aglomerado GaAs₂⁺ nas suas formas lineares e de simetria C_{2v} dentro de uma abordagem MRD-CI, os autores não são conclusivos e dizem *assumir* o estado 1A_1 como o fundamental, não apresentando a diferença de energia entre os estados estudados. Na tabela 3.16 os parâmetros geométricos para o GaAs₂⁺ são apresentados.

Um estado $^1\Sigma_g^+$ ($\dots 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4$), de simetria $D_{\infty h}$, com $R_{Ga-As} = 2.255$ Å, foi determinado estar 1.91 eV acima em energia em relação ao estado $^1\Sigma^+$, nível MP2.

Daqui por diante, sempre que nos referirmos a resultados relativos à GaAs₂⁺, estaremos considerando o estado $^1\Sigma^+$, a menos que explicitemos o contrário.

Tabela 3.16: Parâmetros geométricos do GaAs_2^+ .

		$R_{\text{Ga}-\text{As}} (\text{\AA})$	$R_{\text{As}-\text{As}} (\text{\AA})$
$^1\Sigma^+$	SCF	3.176	2.125
	Ref.[43]	3.492	2.222
1A_1	SCF	3.819	2.149
	Ref.[43]	3.492	2.227

O aglomerado iônico GaAs_2^- , foi determinado ter um estado fundamental de simetria C_{2v} e estado total $^1A_1 (\dots 1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 3a_1^2 1b_1^2 4a_1^2 2b_2^2)$, com $R_{\text{Ga}-\text{As}} = 2.692 \text{ \AA}$ e $R_{\text{As}-\text{As}} = 2.363 \text{ \AA}$. Este resultado está de acordo com o resultado obtido por Meier e colaboradores[43], que realizaram um cálculo ab initio MRD-CI utilizando pseudopotenciais para representar os orbitais do caroço iônico. As distâncias encontradas em[43] foram $R_{\text{Ga}-\text{As}} = 2.730 \text{ \AA}$ e $R_{\text{As}-\text{As}} = 2.291 \text{ \AA}$.

Na simetria $C_{\infty v}$, encontramos o estado $^3\Sigma^- (\dots 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^2)$, 1.07 eV acima em energia em relação ao estado 1A_1 , com $R_{\text{Ga}-\text{As}} = 2.354 \text{ \AA}$ e $R_{\text{As}-\text{As}} = 2.372 \text{ \AA}$. Ainda com simetria pontual $C_{\infty v}$, encontramos o estado singlete $^1\Sigma^+ (\dots 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^2)$, 1.61 eV acima em energia em relação ao estado fundamental 1A_1 . Dentro do grupo de simetria $D_{\infty h}$, determinamos um estado singlete $^1\Sigma^+$, 1.40 eV acima em energia em relação ao estado 1A_1 , com $R_{\text{Ga}-\text{As}} = 2.286 \text{ \AA}$. Neste parágrafo estivemos comparando resultados MP2 de energia total.

As figuras 3.8 mostram os orbitais HOMO e LUMO para os estados fundamentais dos três aglomerados com um Ga e dois As estudados. Notamos a acentuada concentração destes orbitais sobre os átomos de As, apresentando, entretanto, contribuições do átomo de Ga para o HOMO dos aglomerados GaAs_2^- e GaAs_2 .

As figuras 3.9(a), (b) e (c) mostram os valores das cargas de Mulliken sobre os átomos e os valores de bond-order para os três aglomerados estudados. Notamos que, como já ocorria nos casos do GaAs e Ga₂As, a entrada de elétrons adicionais ao sistema, quando se processa a variação cátion→neutro→ânion, favorece a ligação Ga-As, fato evidenciado pelo maior valor de bond-order entre os átomos de Ga e As, ao mesmo tempo que diminui a intensidade da ligação As-As.

Figura 3.8 Plots dos HOMO e LUMO's para os aglomerados GaAs₂^(±).

A tabela 3.17 mostra os valores calculados para as populações orbitais de Mulliken dos aglomerados GaAs₂, GaAs₂⁺ e GaAs₂⁻. Notamos uma progressiva contribuição de orbitais tipo *p* e uma decrescente contribuição dos orbitais tipo *s* a medida que adicionamos elétrons ao sistema, favorecendo um caráter híbrido da valência dos elementos Ga e As.

Os valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, calculados a nível SCF e MP2, são mostrados na tabela 3.18 para o GaAs₂. São apresentados também os valores obtidos em outros cálculos teóricos presentes na literatura.

Tabela 3.17: População orbital de Mulliken para os aglomerados GaAs_2 , GaAs_2^+ e GaAs_2^- .

		Ga (s,p)	As ₁ (s,p)	As ₂ (s,p)
GaAs ₂	+	¹ Σ^+	(2.00, 0.12)	(1.85, 3.34)
		¹ A_1	(2.01, 0.13)	(1.95, 2.99)
	0		(1.99, 0.67)	(1.95, 3.23)
	-		(1.94, 1.16)	(1.93, 3.54)

Figura 3.9 Valores de bond-order (entre parênteses) e das cargas de Mulliken (entre colchetes) para os aglomerados GaAs_2^+ (a), GaAs_2 (b) e GaAs_2^- (c).

Vemos que nossos resultados apresentam boa corcondância com aqueles obtidos por autores que realizam cálculos baseados no esquema de Hartree-Fock. Os valores obtidos via LDA apresentam-se relativamente altos, conforma tabela 3.18.

3.2.4 $\text{Ga}_3\text{As}^{(\pm)}$, $\text{Ga}_2\text{As}_2^{(\pm)}$ e $\text{GaAs}_3^{(\pm)}$

Apresentamos nesta seção os resultados obtidos para os aglomerados contendo quatro átomos, Ga_3As , Ga_2As_2 e GaAs_3 e seus íons positivos e negativos. Embora o aglomerado estequiométrico, Ga_2As_2 , tenha sido bem estudado[43, 39, 46, 48], os aglomerados não estequiométricos, Ga_3As e GaAs_3 só foram estudados através de um cálculo LDA[50], assim mesmo

Tabela 3.18: Potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, calculados para o GaAs₂, em eV.

	PI	PI _a	AE	AE _a	Ref.
SCF	6.93	5.79	1.09	1.38	
MP2	6.23	5.88	0.97	1.32	
CASSCF		6.20			[38]
MRD-CI	6.92	6.40	1.53	1.57	[43]
LDA	7.80		1.90		[50]

somente na forma neutra, não havendo, de nosso conhecimento, nenhum estudo sobre os íons positivos e negativos.

Iniciaremos abordando o aglomerado rico em Ga, Ga₃As. As estruturas geométricas iniciais, para a procura da geometria de equilíbrio do Ga₃As e seus íons, foram aquelas advindas da introdução de um átomo de Ga adicional às estruturas C_{∞v} e C_{2v} do Ga₂As, além da configuração de simetria C_{2v} proposta em[50] como a de mínima energia, a qual é mostrada na figura 3.10(a).

Nossos cálculos de otimização de geometria nos levaram a uma estrutura de simetria pontual D_{3h}, figura 3.10(b), com estado total ¹A'₁ ($\cdots 1a_1'^2 1e'^4 2a_1'^2 1a_2''^2 2e'^4$) com $R_{Ga-As} = 2.511 \text{ \AA}$. A estrutura proposta por Lou e colaboradores[50] é vista, dentro de nossa otimização SCF, se deformar e convergir para o estado ¹A'₁ com simetria D_{3h} citado acima. Além disso, um cálculo MP2 na configuração proposta em[50], resulta num estado ¹A₁ ($\cdots 1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 2b_2^2 1b_1^2 4a_1^2$) com energia total 0.31 eV acima da encontrada para o estado ¹A'₁. A energia de coesão do Ga₃As na configuração de simetria D_{3h}, foi calculada ser $E_c = 6.13 \text{ eV}$ (1.53 eV por átomo), a nível MP2.

Figura 3.10 Estruturas de equilíbrio encontradas para o aglomerado Ga_3As em cálculos (a) LDA e (b) SCF.

O íon positivo Ga_3As^+ , foi determinado ter um estado fundamental $^2A_1 (\dots 1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 3a_1^2 1b_1^2 2b_2^2 4a_1^1)$, numa simetria pontual C_{2v} . Sua estrutura geométrica difere da do Ga_3As neutro, por ter uma das distâncias Ga-As diferente das outras duas, reduzindo assim a simetria pontual de D_{3h} para C_{2v} . Os ângulos entre as ligações Ga-As são também alterados em relação aos do Ga_3As , sendo 114.69° (dois deles) e 130.62° , contra os 120° no caso da espécie neutra. As distâncias de equilíbrio encontradas foram $R_{\text{Ga-As}} = 2.354 \text{ \AA}$ (uma ligação) e $R_{\text{Ga-As}} = 2.733 \text{ \AA}$ (duas ligações).

O íon negativo Ga_3As^- , foi encontrado numa estrutura de simetria pontual C_{2v} , com estado total $^2B_2 (\dots 1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 3a_1^2 1b_1^2 2b_2^2 4a_1^2 3b_2^1)$, que pode ser entendido como o estado obtido quando colocamos um elétron no primeiro orbital virtual do Ga_3As (que é o $3b_2^0$). A estrutura geométrica do aglomerado Ga_3As^- difere daquela estrutura D_{3h} do caso neutro por apresentar dois diferentes comprimentos de ligação e uma distorção angular que altera os ângulos de 120° para 97.83° (dois deles) e 164.34° . As distâncias de equilíbrio encontradas foram $R_{\text{Ga-As}} = 2.432 \text{ \AA}$ (duas delas) e $R_{\text{Ga-As}} = 2.678 \text{ \AA}$.

As figuras 3.11(a), (b) e (c), mostram as estruturas de equilíbrio dos aglomerados Ga_3As , Ga_3As^+ e Ga_3As^- , assim como as cargas de Mulliken calculadas sobre cada átomo e os valores de bond-order. Observamos uma maior concentração de elétrons sobre o átomo de As, decorrente de seu maior valor de eletronegatividade. A tabela 3.19 apresenta os valores calculados para a população orbital de Mulliken para os três aglomerados considerados.

Figura 3.11 Valores de bond-order (entre parênteses) e das cargas de Mulliken (entre colchetes) para os aglomerados Ga_3As^+ (a), Ga_3As (b) e Ga_3As^- (c).

Tabela 3.19: População orbital de Mulliken calculada para o Ga_3As , Ga_3As^+ e Ga_3As^- .

		Ga_1 (s,p)	$\text{Ga}_{2,3}$ (s,p)	As (s,p)
Ga_3As	+	(1.64, 0.81)	(1.82, 0.59)	(1.54, 4.21)
	0	(1.73, 1.09)		(1.47, 4.42)
	-	(1.73, 1.62)	(1.66, 1.41)	(1.46, 4.39)

Notamos da tabela 3.19 que, como acontecia nos aglomerados estudados até este ponto, à medida que elétrons são introduzidos, ocorre uma diminuição da contribuição s e um aumento da contribuição p na valência dos átomos em consideração, a menos de Ga_1 no Ga_3As .

Os estados HOMO e LUMO para os aglomerados Ga_3As , Ga_3As^+ e Ga_3As^- são mostrados na figura 3.12. Como podemos observar destas figuras e de nossa análise anterior, os estados LUMO do Ga_3As^+ e do Ga_3As e o estado HOMO do Ga_3As^- , consistem de um orbital $3b_2$ centrado sobre o átomo de Ga que, para as estruturas de simetria C_{2v} , está sobre o eixo principal de simetria. Os orbitais HOMO dos aglomerados Ga_3As^+ e Ga_3As , $4a_1^1$ e $4a_1^2$, respectivamente, consistem em combinações de orbitais s dos

átomos de Ga e orbitais p do átomo de As. Por fim, o LUMO do Ga_3As^- , $5a_1$, consiste num orbital de caráter π centrado nos átomos de Ga equivalentes.

Figura 3.12 Plots dos HOMO's e LUMO's para os aglomerados $\text{Ga}_3\text{As}^{(\pm)}$.

Os valores calculados para o potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, para o aglomerado Ga_3As , são mostrados na tabela 3.20.

Tabela 3.20: Potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, para o Ga_3As , em eV.

	PI	PI _a	AE	AE _a	Ref.
SCF	6.32	6.03	-0.38	0.16	
MP2	6.42	6.16	-0.18	0.43	
LDA	8.2		1.3		[50]

Os resultados para o potencial de ionização e afinidade eletrônica verticais

devem ser considerados lembrando que a introdução ou remoção de um elétron no aglomerado Ga_3As , com simetria D_{3h} , levaria a uma estrutura pertencente a um grupo de simetria com um número menor de operações, devido ao efeito Jahn-Teller[80]. Embora isso seja verdadeiro, as medidas experimentais do potencial de ionização para aglomerados de Ga_nAs_m [27] dão conta de valores verticais (não adiabáticos). Dessa maneira, por completeza, acrescentamos aqui os valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica obtidos via teorema de Koopmans[1], para o aglomerado Ga_3As . Estes valores são, $\text{PI} = 6.95 \text{ eV}$ e $\text{AE} = 0.42 \text{ eV}$.

Vemos assim que os valores verticais de PI, tanto MP2 quanto o obtido via Koopmans estão acima de 6.4 eV , que foi o limite inferior sugerido experimentalmente para os aglomerados Ga_nAs_m com um número par de átomos[27].

O aglomerado estequiométrico, Ga_2As_2 , foi determinado ter um estado fundamental $^1A_g (\dots 1a_g^2 1b_{3u}^2 1b_{2u}^2 2a_g^2 3a_g^2 1b_{1u}^2 1b_{1g}^2 2b_{2u}^2)$, com simetria pontual D_{2h} , numa estrutura romboédrica planar com os átomos de As na diagonal menor e os de Ga na diagonal maior. Vários outros cálculos[39, 43, 46, 48] encontram este mesmo estado como sendo o de menor energia para o Ga_2As_2 , exceto um cálculo de dinâmica molecular de primeiros princípios[52] que utiliza o método de Car-Parrinello dentro da aproximação da densidade local (LDA). Estes autores afirmam que o tetrâmero estequiométrico é o primeiro a apresentar uma estrutura tridimensional, 0.5 eV abaixo em energia, em relação a uma estrutura plana não especificada. Devido a esta discordância com todos os demais resultados teóricos, somos levados a crer que a afirmação contida em[52], quanto a estrutura do Ga_2As_2 é equivocada. Os parâmetros geométricos, assim como os valores de energia de coesão obtidos pelas diferentes abordagens teóricas, são apresentados na tabela 3.21.

Vemos dos resultados da tabela 3.21, que nossos resultados apresentam uma boa concordância geral com aqueles obtidos com o uso dos mais diversos

Tabela 3.21: Parâmetros geométricos e energia de coesão do Ga_2As_2 (1A_g).

	R_{As-As} (Å)	R_{Ga-As} (Å)	E_c (eV)	Ref.
SCF	2.372	2.802	2.31	
MP2	(2.372)	(2.802)	6.13	
CASSCF	2.28	2.68	2.84	[39]
MRD-CI	2.381	2.740	5.38	[43]
MP4	2.29	2.71		[46]
LDA	2.29	2.64	8.96	[49]
HF	2.276	2.704	3.25	[48]
CCSD(T)	(2.276)	(2.704)	6.80	[48]

métodos. Novamente notamos um ligeiro alongamento nas distâncias de ligação SCF.

Determinamos ainda um estado 3A_u ($\cdots 1a_g^2 1b_{3u}^2 1b_{2u}^2 2a_g^2 1b_{1g}^2 3a_g^2 1b_{1u}^2 2b_{2u}^1 1b_{2g}^1$), com simetria pontual D_{2h} , 0.76 eV acima em energia em relação ao estado 1A_g , a nível MP2, com $R_{As-As} = 2.650$ Å e $R_{Ga-As} = 2.594$ Å. Este resultado está em concordância com o encontrado por Meier e colaboradores[43], que determinaram este estado 3A_u , com $R_{As-As} = 2.714$ Å e $R_{Ga-As} = 2.561$ Å, 0.91 eV acima em energia em relação ao estado 1A_g .

Estudamos duas estruturas na forma de um trapézio, com simetria C_{2v} . Uma das estruturas tinha os átomos de As no lado menor do trapézio e a outra tinha os átomos da Ga no lado menor. Os estados tripleto de ambas estruturas iniciais convergiram para um estado 3B_1 ($\cdots 1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 2b_2^2 3a_1^2 1b_1^2 4a_1^2 3b_2^1 1a_2^1$), com os átomos de As no lado menor do trapézio, sendo $R_{As-As} = 2.306$ Å, $R_{Ga-As} = 2.578$ Å e $R_{Ga-Ga} = 5.090$ Å. Este estado 3B_1 está 1.92 eV acima em energia em relação ao estado 1A_g , a nível MP2. Novamente, este resultado está em concordância com o obtido por Meier e colaboradores[43], que determinaram um estado 3B_1

para uma estrutura na forma de um trapézio, 1.14 eV acima em energia em relação ao estado 1A_g . As distâncias de equilíbrio encontradas em[43], entretanto, diferem das que encontramos para o estado 3B_1 , sendo dadas por $R_{As-As} = R_{Ga-As} = 2.502 \text{ \AA}$ e $R_{Ga-Ga} = 3.010 \text{ \AA}$.

O estado singlete na forma de trapézio só foi estudado no caso dos átomos de As no lado menor. Esta estrutura inicial é deformada até uma estrutura linear $D_{\infty h}$, com estado total $^1\Sigma_g^+$, 2.61 eV acima em energia em relação a 1A_g . Meier e colaboradores[43] encontram um estado 1A_1 na forma de trapézio. Estes mesmos autores estudaram ainda algumas estruturas em forma de T (C_{2v}) e também outras estruturas lineares. Como já foi dito anteriormente, estes autores também concordam com o estado 1A_g , de simetria D_{2h} , como sendo o energia mais baixa para o Ga_2As_2 .

O íon positivo, $Ga_2As_2^+$, foi determinado ter uma simetria pontual D_{2h} , numa estrutura romboédrica equivalente à do aglomerado Ga_2As_2 , com estado total $^2B_{2u}$ ($\cdots 1a_g^2 1b_{3u}^2 1b_{2u}^2 2a_g^2 1b_{1u}^2 3a_g^2 1b_{1g}^2 2b_{2u}^1$). As distâncias internucleares relevantes são $R_{Ga-As} = 2.696 \text{ \AA}$ e $R_{As-As} = 2.436 \text{ \AA}$. Outros dois estudos deste aglomerado foram realizados[39, 43]. Em ambos, os autores determinam o mesmo estado $^2B_{2u}$ como o de menor energia. Os parâmetros geométricos são apresentados na tabela 3.22.

Tabela 3.22: Parâmetros geométricos do $Ga_2As_2^+$ ($^2B_{2u}$).

	$R_{Ga-As} (\text{\AA})$	$R_{As-As} (\text{\AA})$	Ref.
SCF	2.696	2.436	
MRD-CI	2.698	2.646	[43]
CASSCF	2.62	2.43	[39]

É interessante notar a boa concordância entre os resultados apresentados na tabela 3.22. Apesar de nosso processo de otimização da geometria do estado fundamental não incluir os efeitos da correlação eletrônica, a base

atômica por nós utilizada trata explicitamente as interações que envolvem os elétrons do caroço iônico, o que não é efetuado pelos outros dois cálculos apresentados na tabela 3.22.

O aglomerado Ga_2As_2^- foi determinado ter um estado fundamental $^2B_{2g}$ ($\cdots 1a_g^2 1b_{3u}^2 1b_{2u}^2 2a_g^2 3a_g^2 1b_{1g}^2 2b_{2u}^2 1b_{1u}^2 1b_{2g}^1$), numa estrutura romboédrica semelhante à dos aglomerados Ga_2As_2 e Ga_2As_2^+ . As distâncias interatômicas são $R_{\text{Ga}-\text{As}} = 2.672 \text{ \AA}$ e $R_{\text{As}-\text{As}} = 2.566 \text{ \AA}$. Meier e colaboradores[43] estudaram este estado $^2B_{2g}$ e os parâmetros geométricos por eles calculados foram $R_{\text{Ga}-\text{As}} = 2.661 \text{ \AA}$ e $R_{\text{As}-\text{As}} = 2.534 \text{ \AA}$. Estudamos ainda um estado de estrutura tetraédrica, com simetria C_{2v} , que resultou num estado total 2B_2 . Este estado 2B_2 está 0.93 eV acima em energia em relação ao estado $^2B_{2g}$. Os parâmetros geométricos deste estado 2B_2 são, $R_{\text{Ga}-\text{As}} = 2.553 \text{ \AA}$, $R_{\text{As}-\text{As}} = 2.917 \text{ \AA}$ e $R_{\text{Ga}-\text{Ga}} = 3.816 \text{ \AA}$. É interessante nesse caso, o fato de os primeiros vizinhos dos átomos de As tornarem-se os átomos de Ga. Embora isso seja verificado no cristal de GaAs, tal ordenamento, ao menos para os estados estudados, não é energeticamente favorecido.

As figuras 3.13(a), (b) e (c), mostram as estruturas dos aglomerados Ga_2As_2 , Ga_2As_2^+ e Ga_2As_2^- , os valores da carga de Mulliken calculadas sobre os átomos e os valores calculados de bond-order. Notamos que, como nos casos anteriores, o bond-order da ligação As-As diminui com a introdução de elétrons no sistema. Entretanto, há uma inversão na tendência de aumento do valor do bond-order da ligação Ga-As com a introdução de um elétron no sistema, quando passamos do Ga_2As_2^+ para o Ga_2As_2 . Nesse caso é ilustrativo analisarmos também os valores de bond-order Ga-Ga que são 0.131, 0.263 e 0.201 para os aglomerados Ga_2As_2^+ , Ga_2As_2 e Ga_2As_2^- , respectivamente. Notamos então que a oscilação na tendência de aumento do bond-order Ga-As está ligada a uma variação oposta no bond-order Ga-Ga.

Figura 3.13 Valores de bond-order (entre parênteses) e das cargas de Mulliken (entre colchetes) para os aglomerados Ga_2As_2^+ (a), Ga_2As_2 (b) e Ga_2As_2^- (c).

Analisando a estrutura eletrônica dos aglomerados Ga_2As_2^+ , Ga_2As_2 e Ga_2As_2^- , verificamos que a introdução de um elétron no orbital $2b_{2u}^1$ do Ga_2As_2^+ , que é composto de contribuições s e p dos átomos de Ga e p dos átomos de As, leva a um reordenamento dos orbitais $2a_g^2$, $1b_{1u}^2$ e $3a_g^2$ no aglomerado Ga_2As_2 . No aglomerado positivamente carregado, os orbitais $2a_g^2$ e $1b_{1u}^2$ são compostos de contribuições de orbitais p centrados nos átomos de As, formando ligações de caráter σ e π , respectivamente, ao passo que o orbital $3a_g^2$ é composto de contribuições de orbitais s centrados nos átomos de Ga. Ao passarmos para o aglomerado neutro, o orbital $2a_g^2$ passa a ser aquele advindo das contribuições s dos átomos de Ga, conferindo uma maior efetividade a ligação Ga-Ga. Contudo, ao passarmos do aglomerado neutro para o negativamente carregado, ocorre a inversão de ordenamento entre os orbitais $1b_{1u}^2$, $1b_{1g}^2$ e $2b_{2u}^2$. O orbital $1b_{1u}^2$ é composto de contribuições p dos átomos de As e os orbitais $1b_{1g}^2$ e $2b_{2u}^2$ são compostos de contribuições p dos átomos de Ga e As. Vemos então, que ao introduzirmos um elétron no aglomerado neutro temos um favorecimento da ligação Ga-As, que reflete a tendência que vem sendo evidenciada nos aglomerados já apresentados.

A tabela 3.23 apresenta os valores calculados para as populações orbitais de Mulliken para os átomos de Ga e As, nos aglomerados Ga_2As_2 , Ga_2As_2^+ e Ga_2As_2^- .

Tabela 3.23: População orbital de Mulliken calculada para os aglomerados Ga_2As_2 , Ga_2As_2^+ e Ga_2As_2^- .

		Ga (s,p)	As (s,p)
	+	(1.84, 0.60)	(1.97, 3.12)
Ga_2As_2	0	(2.00, 0.67)	(1.96, 3.41)
	-	(1.92, 1.01)	(1.93, 3.67)

Notamos o aumento da contribuição s do Ga ao passarmos do Ga_2As_2^+ para o Ga_2As_2 , que é um reflexo da discussão apresentada acima.

Os orbitais HOMO e LUMO para os três aglomerados com dois átomos de As e dois átomos de Ga estudados, são apresentados nas figuras 3.14. Notamos que, apesar da discutida reordenação nos orbitais, quando da introdução de elétrons nos sistemas positivamente carregado e neutro, os orbitais HOMO e LUMO dos aglomerados Ga_2As_2^+ e Ga_2As_2 coincidem na sua natureza, o mesmo acontecendo com o HOMO do Ga_2As_2^- e o LUMO dos outros dois aglomerados.

Os valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, calculados tanto a nível SCF quanto MP2 para o aglomerado Ga_2As_2 , são apresentados na tabela 3.24. Notamos a boa concordância de nossos valores com os valores existentes na literatura. Vemos também que os valores de PI vertical satisfazem o sugerido limite inferior de 6.4 eV para aglomerados com um número par de átomos[27].

O aglomerado GaAs_3 , de quatro átomos rico em As, foi determinado ter um estado fundamental $^1A'$ ($\dots 1a'^2 1a''^2 2a'^2 3a'^2 4a'^2 2a''^2 5a'^2 6a'^2$), com simetria pontual C_s , formando uma estrutura quase tetraédrica, a qual é mostrada na figura 3.15(a). A distância entre os átomos equivalentes de As é de $R_{As-As} = 2.802 \text{ \AA}$, a dos átomos de As não equivalentes é $R_{As-As} = 2.400 \text{ \AA}$ e a distância entre o átomo de Ga e os átomos de As equivalentes é

Tabela 3.24: Potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, para o Ga_2As_2 , em eV.

	PI	PI _a	AE	AE _a	Ref.
SCF	7.07	6.95	1.09	1.47	
MP2	7.10	6.38	0.39	1.40	
MRD-CI		6.95		1.32	[43]
CASSCF		6.90			[39]
LDA	8.1		1.7		[50]

de $R_{\text{Ga-As}} = 2.776 \text{ \AA}$. A figura 3.15(b) mostra uma estrutura C_{2v} proposta num cálculo LDA[50], para o estado fundamental do GaAs_3 . Nossos cálculos para uma estrutura com esta simetria C_{2v} , mostram um estado total 1A_1 ($\dots 1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 3a_1^2 2b_2^2 1b_1^2 4a_1^2 3b_2^2 1a_2^2$) que está 0.23 eV acima em energia em relação ao estado $^1A'$ de simetria C_s , a nível MP2. Neste estado 1A_1 , de simetria C_{2v} , a distância entre os átomos de As equivalentes é $R_{\text{As-As}} = 3.946 \text{ \AA}$, entre os não equivalentes é $R_{\text{As-As}} = 2.340 \text{ \AA}$ e entre o átomo de Ga e os As equivalentes é $R_{\text{Ga-As}} = 2.390 \text{ \AA}$. É interessante aqui ressaltar que a introdução dos efeitos de correlação eletrônica através de um cálculo MP2, eleva a diferença de energia entre os estados $^1A'$ e 1A_1 de 0.16 eV (SCF) para 0.23 eV (MP2).

Vemos então que o aglomerado Ga_3As , de acordo com nossos cálculos, é o primeiro a apresentar uma estrutura não planar. Isto difere do sugerido por Andreoni e colaboradores[52], que dizem ser o Ga_2As_2 um aglomerado não planar. A energia de coesão calculada para o GaAs_3 , a nível MP2, é de $E_c = 4.77 \text{ \AA}$ (1.19 eV por átomo).

A estrutura de menor energia encontrada para o GaAs_3^+ , tem também simetria C_s , com estado total $^2A'$ ($\dots 1a'^2 1a''^2 2a'^2 3a'^2 2a''^2 4a'^2 5a'^2 3a''^2 6a'^1$). Sua configuração geométrica é bastante semelhante à do GaAs_3 , sendo o ângulo α formado entre o plano contendo os três átomos de As e o plano com

o átomo de Ga e os dois As equivalentes, igual a $\alpha = 123.07^\circ$. No caso do aglomerado neutro, este ângulo era $\alpha = 113.81^\circ$. As distâncias características do GaAs_3^+ são $R_{\text{As}-\text{As}} = 3.118 \text{ \AA}$ (entre os As equivalentes), $R_{\text{As}-\text{As}} = 2.425 \text{ \AA}$ (entre os As não equivalentes) e $R_{\text{Ga}-\text{As}} = 2.564 \text{ \AA}$ (entre Ga e os As equivalentes).

Figura 3.14 Plots dos HOMO's e LUMO's para os aglomerados $\text{Ga}_2\text{As}_2^{(\pm)}$.

Figura 3.15 Estruturas de equilíbrio encontradas para o aglomerado Ga_3As em cálculos (a) SCF e (b) LDA.

Também o GaAs_3^- foi encontrado numa estrutura com simetria C_s , num estado total $^2A'$ ($\dots 1a'^2 1a''^2 2a'^2 3a'^2 2a''^2 4a'^2 5a'^2 3a''^2 6a'^1$). Sua configuração geométrica segue o padrão apresentado pelos aglomerados GaAs_3 e GaAs_3^+ , sendo o ângulo $\alpha = 103.11^\circ$. As distâncias entre os átomos para o GaAs_3^-

são, $R_{As-As} = 2.640 \text{ \AA}$ (As equivalentes), $R_{As-As} = 2.532 \text{ \AA}$ (As não equivalentes) e $R_{Ga-As} = 2.732 \text{ \AA}$ (As equivalentes). A tabela 3.25 apresenta um resumo dos parâmetros geométricos calculados para os aglomerados $GaAs_3$, $GaAs_3^+$ e $GaAs_3^-$.

Tabela 3.25: Parâmetros geométricos dos aglomerados $GaAs_3$, $GaAs_3^+$ e $GaAs_3^-$. Os índices (1) e (2) se referem aos átomos de As equivalentes e não equivalentes, respectivamente. As distâncias estão em $\text{\AA}$ e o ângulo α em graus.

		$R_{As-As} (1)$	$R_{As-As} (2)$	$R_{Ga-As} (1)$	$R_{Ga-As} (2)$	α
	+	3.118	2.425	2.564	3.424	123.07
$GaAs_3$	0	2.802	2.400	2.776	3.648	113.81
	-	2.640	2.532	2.732	3.568	103.01

As figuras 3.16(a), (b) e (c) mostram as estruturas obtidas para os aglomerados de três átomos de As e um de Ga estudados, juntamente com os valores calculados para as cargas de Mulliken sobre os átomos e os valores de bond-order.

Diferentemente da tendência apresentada pelos aglomerados apresentados até agora, a distância entre os átomos equivalentes de As diminui à medida que introduzimos elétrons no sistema. Entretanto, a distância entre os átomos não equivalentes de As e as distâncias entre o átomo de Ga e os diferentes As, apresentam comportamento semelhante àquele do Ga_2As_2 .

Quanto ao comportamento das distâncias $R_{As-As} (2)$ e $R_{Ga-As} (1)$, notamos que os orbitais $3a''$, compostos de contribuições p dos As não equivalentes, e $6a'$, composto de contribuições p do Ga e p dos As equivalentes, sofrem um reordenamento ao passarmos do aglomerado $GaAs_3^+$ para o $GaAs_3$, que favorece a ligação $R_{As-As} (2)$ relativamente à ligação $R_{Ga-As} (1)$. O mesmo tipo de reordenamento foi observado no caso do Ga_2As_2 para orbitais mais profundos na valência.

Figura 3.16 Valores de bond-order (entre parênteses) e das cargas de Mulliken (entre colchetes) para os aglomerados GaAs_3^+ (a), GaAs_3 (b) e GaAs_3^- (c).

Notamos também que, à medida que a distância $R_{\text{As}-\text{As}}$ (1) diminui com a introdução de elétrons, diminui também a desigualdade entre $R_{\text{As}-\text{As}}$ (1) e $R_{\text{As}-\text{As}}$ (2) e os respectivos valores de bond-order. Esta tendência à equivalência entre os átomos de As pode também ser vista na diminuição do valor do ângulo α , levando as estruturas de simetria C_s cada vez mais a se aproximarem de uma configuração C_{3v} , com os átomos de As formando um triângulo equilátero.

Movidos por esta evidência, realizamos um cálculo de otimização de geometria para o aglomerado GaAs_3^{-2} , iniciando da estrutura geométrica do GaAs_3^- . Sem dúvida, esta otimização SCF nos leva a uma configuração de simetria C_{3v} , como a comentada acima, sendo $R_{\text{As}-\text{As}} = 2.601 \text{ \AA}$ e $R_{\text{Ga}-\text{As}} = 2.788 \text{ \AA}$ e o estado total $^1A_1 (\dots 1a_1^2 1e^4 2a_1^2 1a_2^2 2e^4 3a_1^2 3e^4)$, com os orbitais $3a_1^2$ e $3e^4$ compostos de cotribuições s e p do Ga e p do As. Os valores de bond-order para o GaAs_3^{-2} são 0.594 para Ga-As e 0.901 para As-As.

É interessante ressaltarmos o fato de que nestes aglomerados de três átomos de As e um Ga de simetria C_s , existem duas ligações $R_{\text{As}-\text{As}}$ (2) e uma $R_{\text{As}-\text{As}}$ (1). Assim é de se esperar que as variações de $R_{\text{As}-\text{As}}$ (2) exerçam uma maior influência no comportamento geral dos aglomerados.

A figura 3.17 apresenta os orbitais HOMO e LUMO para os aglomerados GaAs_3 , GaAs_3^+ e GaAs_3^- . Notamos que nos casos dos aglomerados de camada aberta (o positivamente e o negativamente carregados), as contribuições para estes orbitais são provenientes dos átomos de Ga e As distantes um dos outro (à exceção do HOMO do GaAs_3^+), ao passo que no caso do aglomerado neutro de camada fechada estas contribuições são dos átomos de As equivalentes, indicando um comportamento bastante distinto entre estados de diferente multiplicidade de spin.

Figura 3.17 Plots dos HOMO's e LUMO's para os aglomerados $\text{GaAs}_3^{(\pm)}$.

A tabela 3.26 apresenta os valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica calculados para o aglomerado GaAs_3 .

Notamos que os valores obtidos para o PI se apresentam dentre dos limites sugeridos experimentalmente[27], e neste caso se apresentam próximos daqueles obtidos via cálculo LDA, conforme tabela 3.26.

Tabela 3.26: Potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, para o aglomerado GaAs₃, em eV.

	PI	PI _a	AE	AE _a	Ref.
SCF	7.67	7.18	1.87	2.12	
MP2	7.96	7.54	1.05	1.28	
LDA	8.0		1.6		[50]

3.2.5 Ga₄As^(±), Ga₂As₃^(±), Ga₃As₂^(±) e GaAs₄^(±)

Estudamos as quatro diferentes composições dos aglomerados mistos Ga_nAs_m com $n + m = 5$, quais sejam, Ga₄As, Ga₃As₂, Ga₂As₃ e GaAs₄ e os respectivos aglomerados iônicos positivos e negativos. Estes aglomerados com cinco átomos têm sido pouco estudados ou mesmo praticamente ignorados na literatura. Nos únicos estudos realizados, afora um nosso trabalho[44], são estudados os aglomerados Ga₃As₂ e Ga₂As₃ neutros[50]. Apesar da exigüidade de cálculos teóricos, o aglomerado Ga₂As₃ foi um dos poucos aglomerados de GaAs e ser caracterizado experimentalmente, através de um experimento ESR[31]. Os outros aglomerados mistos a serem caracterizados experimentalmente, foram as moléculas diatômicas GaAs⁺ e GaAs[29, 30].

Um aglomerado que, de nosso conhecimento, não tem sido estudado anteriormente é o Ga₄As. Nossos cálculos de otimização de geometria nos levaram a uma estrutura planar de simetria pontual C_{2v}, com estado total ²A₁ ($\cdots 1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 3a_1^2 2b_2^2 1b_1^2 3b_2^2 4a_1^2 5a_1^1$), e energia de coesão $E_c = 7.47$ eV (1.49 eV por átomo), a nível MP2. A estrutura deste aglomerado é aquela de um trapézio com o átomo de As no centro. A figura 3.18(a) mostra uma representação deste aglomerado. Os átomos de Ga foram caracterizados em tipos (1) e (2), para diferenciação. Os parâmetros geométricos deste aglomerado são $R_{Ga_1-As} = 2.534$ Å, $R_{Ga_2-As} = 2.755$ Å, $\alpha_1 = 113.62^\circ$ e $\alpha_2 = 87.48^\circ$.

Uma estrutura com simetria pontual D_{4h} (quadrado com As no centro) e estado total ${}^2B_{1g}$ ($\cdots 1a_{1g}^2 1e_u^4 1b_{2g}^2 2a_{1g}^2 1a_{2u}^2 2e_u^4 1b_{1g}^1$) foi encontrada 0.12 eV acima em energia, em relação ao estado 1A_1 , a nível MP2. A análise vibracional deste estado ${}^2B_{1g}$ revela uma frequência vibracional imaginária de $120.49i \text{ cm}^{-1}$, o que indica que este deva ser um estado metaestável. Um outro estado, de simetria T_d distorcida, via efeito Jahn-Teller (lembramos que o aglomerado é de camada aberta), foi encontrado estar 0.24 eV acima em energia, em relação ao estado 1A_1 , a nível MP2.

Figura 3.18 Estruturas obtidas para o aglomerado Ga_4As (a) e Ga_4As^- (b) em nossos cálculos de otimização SCF.

O aglomerado Ga_4As^+ , foi encontrado ter uma configuração de simetria pontual T_d , de estado total 1A_1 ($\cdots 1a_1^2 1t_2^6 2a_1^2 2t_2^6$), onde $R_{\text{Ga-As}} = 2.685 \text{ \AA}$. Este é o primeiro aglomerado a apresentar uma configuração geométrica que pode ser encarada como sendo um fragmento do cristal de GaAs. Esta associação, no entanto, não é de todo correta pois os átomos da superfície do cristal de GaAs, independentemente da clivagem sofrem, no mínimo, efeitos de relaxação, apresentando assim desvios da configuração tetraédrica. Entretanto, é notável que mesmo com este pequeno número de átomos, a configuração tetraédrica prevaleça. Tal estrutura para o Ga_4As^+ nos faz imaginar se não é possível a existência de uma família de aglomerados tetraédricos de Ga_nAs_m ? Notamos que a valência deste aglomerado é composta de 16 elétrons, o que confere 4 elétrons a cada ligação Ga-As.

O aglomerado Ga_4As^- foi determinado ter uma geometria planar de

simetria

pontual

C_{2v} , com estado total $^1A_1 (\dots 1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 4a_1^2 1b_1^2 5a_1^2 2b_2^2 3b_2^2)$. Os parâmetros geométricos desta estrutura são $R_{Ga_1-As} = 2.659 \text{ \AA}$, $R_{Ga_2-As} = 2.671 \text{ \AA}$, $R_{Ga_3-As} = 2.418 \text{ \AA}$ e $\alpha = 64.99^\circ$. Os índices atribuídos aos átomos de Ga e o ângulo α , estão especificados na figura 3.18(b).

As estruturas dos aglomerados Ga_4As^+ , Ga_4As e Ga_4As^- , juntamente com as cargas de Mulliken sobre os átomos e os valores de bond-order calculados são apresentados nas figuras 3.19(a), (b) e (c). Notamos destas figuras, que a introdução de um elétron no aglomerado Ga_4As^+ dá lugar a uma ligação Ga-Ga e que, ao introduzirmos um elétron adicional no Ga_4As , teremos uma outra ligação Ga-Ga tomando parte no sistema. As figuras também indicam uma diminuição na carga sobre o átomo da As (mais eletronegativo), a medida que colocamos elétrons no sistema. Isto indica uma saturação na capacidade do átomo de As em se ligar aos quatro átomos de Ga vizinhos.

Figura 3.19 Valores de bond-order (entre parênteses) e das cargas de Mulliken (entre colchetes) para os aglomerados Ga_4As^+ (a), Ga_4As (b) e Ga_4As^- (c).

A tabela 3.27 apresenta os valores calculados das populações orbitais de Mulliken, para os aglomerados Ga_4As , Ga_4As^+ e Ga_4As^- . Fica claro dos valores da tabela 3.27, que a tendência de hibridização sp^3 diminui à medida que elétrons são colocados no sistema, indicando que a mencionada saturação

na capacidade do átomo de As em efetuar ligações com os átomos de Ga, está relacionada a sua hibridização.

Tabela 3.27: População orbital de Mulliken calculada para os aglomerados Ga_4As , Ga_4As^+ e Ga_4As^- .

		As (s,p)	Ga ₁ (s,p)	Ga ₂ (s,p)	Ga ₃ (s,p)
	+	(1.50, 4.45)	(1.80, 0.82)		
Ga_4As	0	(1.82, 4.26)	(1.99, 0.73)	(1.98, 0.80)	
	-	(1.80, 4.15)	(1.87, 1.32)	(1.89, 1.16)	(1.92, 0.96)

A figura 3.20 apresenta os orbitais HOMO e LUMO para os aglomerados de quatro átomos de Ga e um As estudados. Vemos destes orbitais que, a menos do HOMO do Ga_4As^+ , todos os outros orbitais apresentados estão centrados nos átomos de Ga. Isto está ligado ao fato dos orbitais de um átomo de As, serem energeticamente mais profundos que aqueles de um átomo de Ga. Estas figuras ilustram o fato dos elétrons adicionais aos aglomerados favorecerem o surgimento de ligações Ga-Ga.

A tabela 3.28 apresenta os valores calculados, tanto SCF quanto MP2, do potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, do aglomerado Ga_4As .

Tabela 3.28: Potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, calculados para o Ga_4As , em eV.

	PI	PI _a	AE	AE _a
SCF	5.29	4.16	0.56	0.77
MP2	5.41	4.54	1.10	1.25

Vemos então que os valores de potencial de ionização calculados, se ajustam à sugestão experimental de um limite superior de 6.4 eV para

aglomerados com um número ímpar de átomos.

Figura 3.20 Plots dos HOMO's e LUMO's para os aglomerados $\text{Ga}_4\text{As}(\pm)$.

O aglomerado Ga_3As_2 foi determinado, através de nossos cálculos de otimização de geometria, ter uma configuração de simetria pontual C_{2v} , conforme figura 3.21(a). Seu estado total foi encontrado ser um 2A_1 ($\dots 1a_1^2 1b_2^2 1b_1^2 2a_1^2 3a_1^2 4a_1^2 1a_2^2 2b_2^2 2b_1^2 5a_1^1$). Os parâmetros geométricos para esta configuração são $R_{\text{Ga}_1-\text{As}} = 2.468 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ga}_2-\text{As}} = 2.826 \text{ \AA}$, $R_{\text{As}-\text{As}} = 2.797 \text{ \AA}$ e $\alpha_{\text{Ga}_2\text{Ga}_2} = 113.58^\circ$. Os índices dos átomos de Ga estão definidos na figura 3.21(a). A energia de coesão para este aglomerado foi encontrada ser $E_c = 7.92 \text{ eV}$ (1.58 eV por átomo), a nível MP2. Esta configuração corresponde a um dos isômeros sugeridos por um cálculo LDA[50]. Ambos isômeros sugeridos em[50] têm simetria C_{2v} . Um destes isômeros apresenta uma configuração equivalente àquela da figura 3.21(a), com estado total 2A_1 e energia de coesão de 2.55 eV por átomo. Os parâmetros geométricos apresentados pelos autores são $R_{\text{As}-\text{As}} = 2.70 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ga}_1-\text{As}} = 2.41 \text{ \AA}$,

$R_{Ga_2-As} = 2.59 \text{ \AA}$ e $\beta = 67.9^\circ$ ($AsGa_1As$). O outro isômero sugerido em[50] se apresenta numa configuração como aquela mostrada na figura 3.21(b), com estado total 2B_1 e diferindo em energia total, segundo os cálculos LDA, de 0.01 eV da configuração de estado total 2A_1 . Os parâmetros geométricos para este estado 2B_1 apresentados pelos autores são, $R_{Ga-Ga} = 2.62 \text{ \AA}$, $R_{Ga-As} = 2.88 \text{ \AA}$, $R_{As-As} = 2.24 \text{ \AA}$ e $\alpha = 94.9^\circ$ ($GaGaGa$).

Figura 3.21 Estruturas de equilíbrio encontradas para o aglomerado Ga_3As_2 em cálculos (a) SCF e (b) LDA.

Realizamos um cálculo SCF+MP2 na configuração apresentada em[50] para o estado total 2B_1 e obtivemos que este estado se encontra 5.88 eV acima em energia, em relação à configuração de estado total 2A_1 por nós determinada. Devemos notar aqui que, devido à diferença dos métodos empregados, os parâmetros geométricos obtidos pelo cálculo LDA certamente irão diferir daqueles que obteríamos otimizando a estrutura de estado total 2B_1 através do nosso processo SCF. Assim sendo, a diferença de 5.88 eV entre os dois estados não tem aqui maiores consequências para a determinação do estado fundamental, servindo apenas como um indicador de que uma grande relaxação deve acompanhar o processo de otimização de geometria SCF do estado 2B_1 , podendo mesmo levar a outras estruturas de natureza diferente. Este cálculo não foi, entretanto, realizado.

Um outra configuração de simetria pontual D_{3h} foi encontrada 0.52 eV acima em energia, em relação ao estado 2A_1 . O estado total desta configuração de simetria D_{3h} é um $^2A'_1 (\dots 1a_1'^2 1a_2''^2 1e'^4 2a_1'^2 1e''^4 2e'^4 3a_1'^1)$ e as distâncias interatômicas determinadas no cálculo de otimização de geometria

foram $R_{Ga-As} = 2.852 \text{ \AA}$ e $R_{As-As} = 2.729 \text{ \AA}$. Nesta configuração os átomos de Ga formam um triângulo equilátero e os átomos de As posicionam-se sobre o eixo de simetria de uma bipirâmide trigonal.

O aglomerado $Ga_3As_2^+$ não foi estudado anteriormente por nenhum outro grupo teórico. Este aglomerado foi também encontrado numa configuração de simetria pontual C_{2v} , com estado total 1A_1 ($\dots 1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 1b_1^2 3a_1^2 2b_2^2 4a_1^2 2b_1^2 1a_2^2$), sendo os parâmetros geométricos para esta configuração, que tem uma estrutura semelhante àquela do estado 1A_1 do Ga_3As_2 , dados por $R_{Ga_1-As} = 2.366 \text{ \AA}$, $R_{Ga_2-As} = 3.033 \text{ \AA}$, $R_{As-As} = 2.991 \text{ \AA}$ e $\alpha = 123^\circ$. Nota-se, da comparação entre as distâncias nos aglomerados $Ga_3As_2^+$ e Ga_3As_2 , que a introdução de um elétron no aglomerado positivamente carregado diminui a desigualdade entre os átomos de Ga_1 e Ga_2 .

Seguindo este raciocínio, não é de se estranhar que tenhamos encontrado uma configuração com simetria pontual D_{3h} , e estado total $^1A'_1$ ($\dots 1a_1'^2 1a_2''^2 1e'^4 2a_2'^2 3a_1'^2 1e''^4 2e'^4$) para o aglomerado negativamente carregado $Ga_3As_2^-$. A estrutura geométrica deste aglomerado é a de uma bipirâmide trigonal, com os átomos de Ga formado um triângulo equilátero. As distâncias foram determinadas ser $R_{Ga-As} = 2.715 \text{ \AA}$ e $R_{As-As} = 2.708 \text{ \AA}$.

As figuras 3.22(a), (b) e (c) mostram as estruturas dos aglomerados Ga_3As_2 , $Ga_3As_2^+$ e $Ga_3As_2^-$, juntamente com os valores calculados para as cargas de Mulliken sobre os átomos e os bond-order das ligações. Podemos observar destas figuras, que a introdução de elétrons nos aglomerados $Ga_3As_2^+$ e Ga_3As_2 , tendem a transformar de uma para três as ligações Ga-As, ao mesmo tempo em que há uma diminuição do valor de bond-order da ligação As-As. Notamos que a introdução de um átomo de Ga ao aglomerado Ga_2As_2 faz surgir duas ligações entre o átomo de Ga adicional e os átomos de As, que passam a ser mais intensas que as ligações As-As e Ga-As já existentes.

Isto ocorre devido ao caráter do LUMO do aglomerado Ga_2As_2 , que é um orbital π centrado nos átomos de As, perpendicular ao plano do aglomerado.

Figura 3.22 Valores de bond-order (entre parênteses) e das cargas de Mulliken (entre colchetes) para os aglomerados Ga_3As_2^+ (a), Ga_3As_2 (b), Ga_3As_2^- (c) e $\text{Ga}_3\text{As}_2 (^2A'_1)$ (d).

A tabela 3.29 apresenta os valores calculados para a população orbital de Mulliken dos aglomerados de três Ga e dois As estudados.

Tabela 3.29: População orbital de Mulliken para os aglomerados Ga_3As_2 , Ga_3As_2^+ e Ga_2As_2^- .

		Ga_1 (s,p)	Ga_2 (s,p)	As (s,p)
Ga_3As_2	+	(1.51, 1.15)	(2.01, 0.41)	(1.97, 3.36)
	0	(1.46, 1.26)	(1.99, 0.66)	(1.96, 3.56)
	-	(1.92, 0.98)	(1.92, 0.98)	(1.95, 3.74)

Notamos da tabela 3.29 e das figuras 3.22 que quanto mais efetiva a ligação Ga-As, maior a promoção de elétrons de orbitais s para orbitais p nos átomos de Ga. Tal evidência também se verifica nos átomos de As, só que de maneira menos pronunciada.

Uma análise mais detalhada da estrutura eletrônica destes aglomerados nos mostra que, ao introduzirmos um elétron no Ga_3As_2^+ , no orbital $5a_1$, há uma intensa reestruturação eletrônica que favorece energeticamente o orbital

$1a_2$, em detrimento dos orbitais $2b_1$ e $2b_2$. Como o orbital $1a_2$ é composto de contribuições p dos As e p dos Ga₂, ao passo que os orbitais $2b_1$ e $2b_2$ são compostos principalmente de contribuições p dos As e p do Ga₁, podemos então relacionar a tendência a equidade entre os átomos de Ga à estrutura eletrônica destes aglomerados. Mais ainda, ao introduzirmos um elétron no aglomerado Ga₃As₂, notamos que não há nenhuma alteração no ordenamento dos orbitais eletrônicos, sendo os orbitais $1e'$, $2e'$ e $1e''$ do Ga₃As₂⁻ formados a partir da combinação dos orbitais ($1b_1$ e $2a_1$), ($2b_1$ e $5a_1$) e ($2b_2$ e $1a_2$), respectivamente.

As figuras 3.23 mostram os orbitais HOMO e LUMO para os aglomerados Ga₃As₂, Ga₃As₂⁺ e Ga₃As₂⁻. Lembramos que estamos considerando o HOMO como sendo ou o último orbital duplamente ocupado, no caso de um número par de elétrons, ou o último orbital semi-ocupado, para os casos de um número ímpar de elétrons. Dessa forma, o LUMO será sempre o primeiro orbital totalmente desocupado. As figuras 3.23 revelam, como poder ser deduzido da discussão anterior, que os orbitais oticamente relevantes (advindos dos orbitais HOMO e LUMO) estão concentrados nas ligações Ga-As ou sobre os átomos de Ga (LUMO do Ga₃As₂ e Ga₃As₂⁻).

A tabela 3.30 apresenta os valores calculados para o potencial de ionização e afinidade eletrônica do aglomerado Ga₃As₂. São apresentados também os valores obtidos num cálculo LDA[50].

Tabela 3.30: Potencial de ionização e afinidade eletrônica, vertical e adiabático, para o Ga₃As₂, em eV.

	PI	PI _a	AE	AE _a	Ref.
SCF	7.22	6.95	1.64	2.11	
MP2	6.67	6.52	1.88	2.27	
LDA	7.6		3.0		[50]

Figura 3.23 Plots dos HOMO's e LUMO's para os aglomerados $\text{Ga}_3\text{As}_2^{(\pm)}$.

Este é o nosso primeiro aglomerado neutro com um número ímpar de átomos que não apresenta o valor do potencial de ionização vertical, a nível MP2, menor que 6.4 eV, como foi sugerido experimentalmente[27]. É possível que contribuições de ordens mais altas que a segunda para a correlação eletrônica, possam levar-nos a uma concordância com o experimento visto que, ao introduzirmos a correção de segunda ordem, MP2, o valor do PI passa de 7.22 eV para 6.67 eV, com um $\Delta PI = 0.55$ eV. Notamos também o valor extremamente elevado, em relação à experiência, do valor do PI vertical calculado via LDA.

O aglomerado Ga_2As_3 é um dos poucos aglomerados mistos Ga_nAs_m que foi sujeito a uma caracterização experimental de sua estrutura, via um experimento de ESR[31]. Este estudo experimental revelou a existência de três átomos equivalentes de As e dois átomos equivalentes de Ga. Esta caracterização do Ga_2As_3 indica uma estrutura com simetria D_{3h} , conforme a figura 3.24(a), com os átomos de As formando um triângulo equilátero que é a base de uma bipirâmide trigonal.

Figura 3.24 Estruturas de equilíbrio encontradas para o aglomerado Ga_2As_3 em cálculos (a) SCF e (b) LDA.

Nossos estudos revelam que, a nível SCF, a estrutura de menor energia para o Ga_2As_3 tem uma simetria pontual C_{2v} , com estado total 2B_1 ($\dots 1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 1b_1^2 3a_1^2 4a_1^2 2b_2^2 5a_1^2 1a_2^2 3b_2^2 2b_1^1$). Esta estrutura, mostrada na figura 3.24(b), tem parâmetros geométricos dados por $R_{\text{As}_1-\text{As}_2} = 2.523 \text{ \AA}$, $R_{\text{As}_2-\text{As}_2} = 2.640 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ga}-\text{As}_2} = 2.850 \text{ \AA}$ e $\alpha = 148.30^\circ$ (GaGa). Esta estrutura está 0.64 eV abaixo em energia, a nível SCF, em relação a uma estrutura de simetria pontual D_{3h} , de estado total $^2A_2''$ ($\dots 1a_1'^2 1e'^4 1a_2''^2 2a_1'^2 2e'^4 1e''^4 3a_1'^2 2a_2''^1$), cujas distâncias relevantes são $R_{\text{Ga}-\text{As}} = 2.700 \text{ \AA}$ e $R_{\text{As}-\text{As}} = 2.660 \text{ \AA}$.

Esta contradição de nossos resultados SCF com o experimento ESR, todavia não se mantém, quando da introdução dos efeitos da correlação eletrônica, via MP2, no cálculo da energia total das estruturas de Ga_2As_3 com simetria C_{2v} e D_{3h} . A energia total, a nível MP2, favorece a configuração de simetria D_{3h} , passando esta a estar 0.76 eV abaixo em energia em relação a configuração de simetria C_{2v} . Este resultado MP2 concorda com um resultado LDA[50], no qual os autores apresentam como estado fundamental para o aglomerado Ga_2As_3 uma configuração de simetria D_{3h} (bipirâmide trigonal), de estado total $^2A_2''$ com parâmetros geométricos dados por $R_{\text{Ga}-\text{As}} = 2.65 \text{ \AA}$ e $R_{\text{As}-\text{As}} = 2.62 \text{ \AA}$. No entanto, estes mesmos autores haviam sugerido, num artigo anterior[49] que a configuração do estado fundamental para o aglomerado Ga_2As_3 teria simetria C_{2v} .

A energia de coesão, calculada a nível MP2, para o estado ${}^2A_2''$ do Ga_2As_3 é $E_c = 8.25$ eV (1.65 eV por átomo), sendo a E_c calculada em[50] de 2.87 eV por átomo.

Uma análise da estrutura eletrônica dos estados totais 2A_1 e ${}^2A_2''$ citados acima sugere o seguinte reordenamento de orbitais, quando da passagem da simetria C_{2v} para a D_{3h} .

Vemos um desfavorecimento energético do orbital $3a_1^2$, na estrutura C_{2v} , frente aos demais orbitais ocupados de energia mais alta, com exceção do $3b_2^2$. Este orbital $3a_1^2$ é composto principalmente de contribuições s dos átomos de Ga. Quase todos os orbitais energeticamente favorecidos na passagem $C_{2v} \rightarrow D_{3h}$, são advindos de contribuições p dos átomos de As, à exceção dos orbitais $1a_2^2$ e $2b_1^1$ que contém contribuições p dos átomos de As e de Ga.

A estrutura geométrica do estado fundamental do Ga_2As_3^+ foi determinada pertencer ao grupo de simetria pontual C_{2v} , com um estado total 1A_1 ($\cdots 1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 1b_1^2 3a_1^2 4a_1^2 2b_2^2 2b_1^1 5a_1^2 1a_2^2$). A estrutura resultante da otimização SCF é semelhante àquela da figura 3.24(b), com os parâmetros geométricos dados por $R_{\text{Ga}-\text{As}_2} = 2.995$ Å, $R_{\text{As}_1-\text{As}_2} = 2.408$ Å, $R_{\text{As}_2-\text{As}_2} = 2.740$ Å e $\alpha = 131.68^\circ$. Notamos que, com a associação feita entre os orbitais de valência das configurações de simetria C_{2v} e D_{3h} do Ga_2As_3 neutro, podemos entender a estrutura eletrônica do Ga_2As_3^+ como sendo obtida retirando-se um elétron do orbital $2a_2''^1$ de estrutura com simetria D_{3h} , que corresponde ao estado $3b_2^2$ da estrutura de simetria C_{2v} , sendo este último orbital aquele que não está presente na valência do Ga_2As_3^+ . Notamos ainda que o estado $3a_1$ retoma o ordenamento apresentado no caso C_{2v} do

aglomerado neutro e que o orbital $2b_1$ é energeticamente favorecido em relação aos orbitais $5a_1$ e $1a_2$.

O aglomerado Ga_2As_3^- foi encontrado ter uma estrutura geométrica de simetria D_{3h} , como aquela apresentada na figura 3.24(a), num cálculo de otimização de geometria. O estado total encontrado é um $^1A'_1$ ($\dots 1a_1'^2 1e'^4 1a_2''^2 2a_1'^2 3a_1'^2 2e'^4 1e''^4 2a_2''^2$), com as distâncias interatômicas relevantes dadas por $R_{\text{Ga-As}} = 2.822 \text{ \AA}$ e $R_{\text{As-As}} = 2.599 \text{ \AA}$. Notamos que o estado centrado nos orbitais s dos átomos de Ga é agora o $2a_1'^2$, apresentando ainda uma pequena contribuição de orbitais s dos átomos de As. É interessante observarmos a variação energética deste orbital molecular centrado nos orbitais atômicos tipo s dos átomos de Ga, com a multiplicidade do estado total dos aglomerados estudados, que nos revela a importância das interações de *exchange* na estabilidade eletrônica destes aglomerados de dois átomos de Ga e três de As.

As figuras 3.25(a), (b) e (c) apresentam as estruturas acima citadas, para os aglomerados de dois Ga e três As estudados, juntamente com os valores calculados para as cargas de Mulliken sobre os átomos e os bond-order das ligações.

Figura 3.25 Valores de bond-order (entre parênteses) e das cargas de Mulliken (entre colchetes) para os aglomerados Ga_2As_3^+ (a), Ga_2As_3 (b), Ga_2As_3^- (c) e Ga_2As_3 (d).

Notamos destas figuras, que a introdução de elétrons no sistema diminui a intensidade do bond-order $\text{As}_1\text{-As}_2$, ao mesmo tempo em que tende a igualar

este valor ao do bond-order $\text{As}_2\text{-As}_2$. Notamos também que, ao compararmos os aglomerados neutros, observamos que aquele predito ter a configuração de menor energia a nível MP2, de simetria D_{3h} , apresenta um maior valor do bond-order Ga-As. Também, das cargas sobre os átomos, verificamos um caráter menos iônico da configuração de simetria D_{3h} para o aglomerado neutro.

A introdução de mais um elétron ao aglomerado Ga_2As_3 , de simetria D_{3h} , não favorece a ligação Ga-As, mas sim a ligação As-As. Essa característica destoante em relação aos comportamento da maioria dos aglomerados já apresentados, parece revelar que para retornarmos à tendência de fortalecimento das ligações Ga-As, em detrimento das ligações As-As, o elétron adicional deveria entrar no sistema numa região que favorecesse a hibridização sp^3 dos átomos de As centrais. Isto poderia ocorrer desde introduzíssemos um átomo adicional de Ga na posição adequada.

A tabela 3.31 apresenta os valores das populações orbitais de Mulliken calculadas para os aglomerados Ga_2As_3 , Ga_2As_3^+ e Ga_2As_3^- .

Tabela 3.31: População orbital de Mulliken calculada para os aglomerados Ga_2As_3 , Ga_2As_3^+ e Ga_2As_3^- .

			Ga (s,p)	As ₁ (s,p)	As ₂ (s,p)
Ga_2As_3	+		(2.00, 0.37)	(1.99, 2.73)	(2.00, 3.30)
	0	C_{2v}	(2.00, 0.63)	(1.99, 3.01)	(1.99, 3.42)
	0	D_{3h}	(1.85, 0.91)	(2.00, 3.19)	
	-		(1.95, 0.97)	(1.99, 3.43)	

Os valores apresentados na tabela 3.31 mostram que não há praticamente promoção de elétrons dos orbitais s para os orbitais p nos átomos de As. Sugerimos que isso ocorra devido ao posicionamento relativo dos átomos de Ga e As, que não favorece a hibridização tipo sp^3 verificada no cristal.

A figura 3.26 apresenta os orbitais HOMO e LUMO dos estados de menor energia, a nível MP2, dos aglomerados de três átomos de As e dois de Ga estudados. Notamos a semelhança entre os HOMO do Ga_2As_3 e Ga_2As_3^- . Verificamos ainda que os HOMO's ocupam a região espacial entre os átomos de Ga e As, mais pronunciadamente nos casos dos aglomerados neutro e positivamente carregado, e os LUMO's são centrados nos átomos de Ga, exceto no caso do Ga_2As_3^+ .

A tabela 3.32 apresenta os valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica, obtidos através de cálculos SCF e MP2, para o aglomerado Ga_2As_3 .

Tabela 3.32: Potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, para o Ga_2As_3 , em eV.

	PI	PI_a	AE	AE_a	Ref.
SCF	7.37	5.92	2.23	2.48	
MP2	7.53	6.60	1.14	1.83	
LDA	7.8		2.5		[50]

Como no caso do aglomerado Ga_3As_2 , os valores calculados para o potencial de ionização do Ga_2As_3 , encontram-se acima do limite superior de 6.4 eV sugerido experimentalmente[27], para aglomerados mistos de GaAs com um número ímpar de átomos. Entretanto, devemos observar que ocorre uma mudança estrutural ao passarmos do Ga_2As_3^+ para o Ga_2As_3 , e que os valores para o potencial de ionização vertical são obtidos tomando-se a relaxação eletrônica e mantendo-se fixas as posições nucleares do aglomerado neutro, Ga_2As_3 . Se tomarmos o potencial de ionização, considerando a diferença de energia total entre o aglomerado Ga_2As_3 na simetria D_{3h} e o aglomerado Ga_2As_3^+ na simetria C_{2v} , com os parâmetros geométricos do Ga_2As_3 neutro (C_{2v}), teremos para o potencial de ionização vertical os valores

PI(SCF) = 6.24 eV e PI(MP2) = 6.58 eV. Estes valores se aproximam do limite superior de 6.4 eV sugerido experimentalmente. Notamos ainda o elevado valor obtido para o PI pelo cálculo LDA, conforma tabela 3.32.

Figura 3.26 Plots dos HOMO's e LUMO's para os aglomerados $\text{Ga}_2\text{As}_3^{(\pm)}$.

O aglomerado GaAs_4 é um dos que não têm sido estudados na literatura. Nossos cálculos de otimização nos levaram a uma estrutura geométrica de simetria C_{2v} , conforme figura 3.27, com um estado total 2A_1 ($\cdots 1a_1^2 1b_2^2 1b_1^2 2a_1^2 3a_1^2 4a_1^2 2b_2^2 1a_2^2 5a_1^2 2b_1^2 3b_2^2 6a_1^1$). Os parâmetros geométricos que definem esta estrutura C_{2v} são, $R_{\text{Ga}-\text{As}_1} = 2.558 \text{ \AA}$, $R_{\text{As}_1-\text{As}_2} = 2.601 \text{ \AA}$, $R_{\text{As}_2-\text{As}_2} = 2.523 \text{ \AA}$ e $\alpha = 105.38^\circ$. A energia de coesão obtida, a nível MP2, para esta estrutura do aglomerado GaAs_4 é $E_c = 6.27 \text{ eV}$ (1.25 eV por átomo).

Figura 3.27 Estrutura obtida para o aglomerado GaAs_4 em nossos cálculos de otimização SCF.

O aglomerado GaAs_4^+ , foi encontrado numa estrutura geométrica semelhante àquela do GaAs_4 , com um estado total $^1A_1 (\dots 1a_1^2 1b_2^2 1b_1^2 2a_1^2 3a_1^2 2b_2^2 4a_1^2 1a_2^2 5a_1^2 2b_1^2 3b_2^2)$. Este estado pode ser entendido como aquele obtido, quando retiramos um elétron do orbital $6a_1$ do GaAs_4 (que por sua vez é o LUMO do GaAs_4^+). Toda a valência do GaAs_4^+ tem o mesmo ordenamento energético que aquele do GaAs_4 , exceto os orbitais $2b_2$ e $4a_1$, que alteram suas posições relativas. Os parâmetros geométricos do GaAs_4^+ são $R_{\text{Ga}-\text{As}_1} = 2.475 \text{ \AA}$, $R_{\text{As}_1-\text{As}_2} = 2.618 \text{ \AA}$, $R_{\text{As}_2-\text{As}_2} = 2.556 \text{ \AA}$ e $\alpha = 111.74^\circ$.

A estrutura do GaAs_4^- difere daquelas apresentadas pelos outros dois aglomerados com quatro As e um Ga. Nossos cálculos de otimização de geometria nos levaram até uma estrutura de simetria pontual D_{4h} , com os átomos de As formando um quadrado e o átomo de Ga posicionando-se sobre o eixo C_4 . O estado total deste aglomerado GaAs_4^- foi calculado ser um $^1A_1 (\dots 1a_1^2 1e^4 1b_2^2 2a_1^2 1b_1^2 3a_1^2 2e^4 3e^4)$, com as distâncias interatômicas dadas por $R_{\text{Ga}-\text{As}} = 3.019 \text{ \AA}$ e $R_{\text{As}-\text{As}} = 2.469 \text{ \AA}$.

O fato de termos 80 por cento de átomos de As nos aglomerados GaAs_4 , GaAs_4^+ e GaAs_4^- é determinante para que possamos compreender algumas disparidades no comportamento destes aglomerados em relação aos já apresentados nesta seção. Como já foi dito anteriormente, os orbitais centrados nos átomos de As são energeticamente mais profundos que aqueles centrados nos átomos de Ga. Dessa maneira, é de se esperar que na valência dos aglomerados mistos de GaAs haja uma predominância energética dos orbitais centrados nos átomos de As. Essa predominância é tanto maior, quanto maior for a diferença entre o número de átomos de Ga e As, em favor deste último. Assim sendo, para estes aglomerados de quatro átomos de As e um átomo de Ga, não é surpresa que uma análise das composições

dos orbitais de valência nos revelem a pouca presença de contribuições de orbitais centrados no átomo de Ga. Contribuições mais significativas destes orbitais centrados no Ga aparecem nos orbitais virtuais.

Desse modo, podemos compreender os dados de bond-order calculados para este aglomerados e apresentados nas figuras 3.28(a), (b) e (c), juntamente com as cargas de Mulliken sobre os átomos. Notamos que a introdução de elétrons no sistema tende a valorizar as ligações As-As, ao mesmo tempo que as equaliza.

Figura 3.28 Valores de bond-order (entre parênteses) e das cargas de Mulliken (entre colchetes) para os aglomerados GaAs₄⁺ (a), GaAs₄ (b) e GaAs₄⁻ (c).

Esse processo de valorização das ligações As-As é acompanhado por uma diminuição do bond-order Ga-As. Esse comportamento dispare, já comentado, destes aglomerados, é refletido numa inibição da tendência a hibridização *sp*³ como pode ser visto na tabela 3.33, que nos mostra os valores calculados da população orbital de Mulliken para os aglomerados de quatro As e um Ga estudados.

A figura 3.29 mostra os orbitais HOMO e LUMO para os aglomerados GaAs₄, GaAs₄⁺ e GaAs₄⁻. Embora haja um predomínio energético dos orbitais centrados nos átomos de As, os orbitais oticamente relevantes apresentam contribuições importantes do átomo de Ga, a menos do GaAs₄⁻ onde o HOMO e o LUMO são centrados sobre os átomos de As.

Tabela 3.33: População orbital de Mulliken calculada para os aglomerados GaAs_4 , GaAs_4^+ e GaAs_4^- .

		Ga (s,p)	As ₁ (s,p)	As ₂ (s,p)
GaAs_4	+	(1.56, 1.07)	(2.00, 2.86)	(2.04, 2.83)
	0	(1.53, 1.21)	(1.97, 3.18)	(2.01, 3.01)
	-	(2.00, 0.94)	(1.94, 3.35)

Figura 3.29 Plots dos HOMO's e LUMO's para os aglomerados $\text{GaAs}_4^{(\pm)}$.

Os valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica, vertical e adiabático, calculados para o aglomerado GaAs_4 são apresentados na tabela 3.34.

Apesar do valor do PI vertical, a nível MP2, situar-se acima do limite superior sugerido experimentalmente de 6.4 eV para aglomerados com um número ímpar de átomos, notamos que a introdução de contribuições devidas à correlação eletrônica, via teoria de perturbação de segunda ordem, diminui

Tabela 3.34: Potencial de ionização e afinidade eletrônica, vertical e adiabático, para o GaAs_4 , em eV.

	PI	PI_a	AE	AE_a
SCF	7.01	6.76	1.31	2.02
MP2	6.46	6.03	1.25	2.42

o valor do PI de 7.01 eV para 6.46 eV, com $\Delta PI = 0.55$ eV. Isso nos leva a sugerir que contribuições de ordem mais alta em teoria de perturbação podem nos levar a concordância com a experiência.

3.2.6 $\text{Ga}_3\text{As}_3^{(\pm)}$

No caso dos aglomerados mistos Ga_nAs_m com $n + m = 6$, nosso estudo se restringiu ao aglomerado estequiométrico Ga_3As_3 . Isto ocorreu devido ao resultado experimental de espectroscopia de massa[27] que revela que a distribuição relativa dos aglomerados Ga_nAs_m com seis átomos é significativamente centrada no aglomerado estequiométrico. Apesar disso, seria interessante conhecermos as propriedades dos aglomerados não estequiométricos, mesmo quando o número de átomos é maior ou igual a seis. Entretanto, limitações impostas pelo tempo hábil para a realização de tal tarefa, levou-nos a restringir nosso estudo ao aglomerado Ga_3As_3 . Esta mesma estratégia é adotada para os aglomerados de sete e oito átomos.

Mesmo nos restringindo ao Ga_3As_3 , a riqueza de possibilidades estruturais para este aglomerado nos obriga a adotar uma estratégia bem definida para a seleção de configurações iniciais, nos cálculos de otimização de geometria. Conforme descrito em[45], as estruturas geométricas utilizadas como configurações iniciais em nossos cálculos de otimização de geometria, são aquelas obtidas adicionando-se, de várias formas não equivalentes possíveis, um átomo de Ga à estrutura geométrica do estado fundamental

do Ga_2As_3 e também um átomo de As à estrutura do estado fundamental do Ga_3As_2 . Esta estratégia se baseia em evidências tanto teóricas quanto experimentais[45]. Dos resultados de nossos cálculos para os aglomerados de até cinco átomos, observamos que as estruturas dos aglomerados com um número X de átomos de Ga e As, pode ser obtida da estrutura do aglomerado com $X-1$ átomos através deste procedimento. Além disso, é observado experimentalmente que aglomerados de GaAs são fotofragmentados átomo por átomo, sem a ocorrência de uma fissão do aglomerado[28], o que nos leva a crer que o processo inverso, ou seja, a construção átomo a átomo, seja possível.

A estrutura obtida como sendo a de menor energia para o Ga_3As_3 , mostrada na figura 3.30(a), de simetria pontual C_s , foi alcançada aproximando-se um átomo de Ga de uma das faces da bipirâmide trigonal formada pelo estado fundamental do Ga_2As_3 . O estado total de tal estrutura é um $^1A'$ ($\dots 1a'^2 2a'^2 1a''^2 3a'^2 2a''^2 4a'^2 5a'^2$), onde só estamos apresentando os últimos sete orbitais de valência. Esta mesma estrutura havia sido obtida utilizando-se uma base de caroço efetivo[45].

Figura 3.30 Estruturas de equilíbrio encontradas para o aglomerado Ga_3As_3 em cálculos (a) SCF e (b) LDA.

Estes nossos resultados concordam com aquele apresentado por Al-Laham e Raghavachari[46] que realizaram um cálculo SCF seguido de teoria de perturbação de quarta ordem com uma base de caroço efetivo, sobre seis estruturas específicas para o Ga_3As_3 . Uma das estruturas estudadas em [46],

figura 3.30(b) e que é encontrada 13 kcal/mol acima em energia em relação à estrutura de simetria C_s da figura 3.30(a) por estes autores, é semelhante àquela obtida para o estado fundamental do aglomerado isovalente de seis átomos de silício[24].

Dois outros trabalhos, um deles empregando o esquema de Hartree-Fock com uma base de 7s5p2d funções gaussianas contraídas sobre cada átomo[48] e outro empregando a teoria do funcional da densidade dentro da aproximação da densidade local[49], sugerem a estrutura da figura 3.30(b) como a de menor energia para o Ga_3As_3 . Um destes grupos[49], porém, realizou cálculos posteriores[50] que confirmam a estrutura da figura 3.30(a) como a de menor energia para o Ga_3As_3 .

Nossa estratégia, portanto, parece nos levar à configuração mais aceita para o estado fundamental do Ga_3As_3 . A energia de coesão obtida para este aglomerado é de $E_c = 9.74$ eV (1.62 eV por átomo), a nível MP2. Os parâmetros geométricos obtidos em nossos cálculos, juntamente com os apresentados em[46] são apresentados na tabela 3.35.

Tabela 3.35: Distâncias interatômicas, d , calculadas para o Ga_3As_3 , conforme figura 3.30(a), em Å.

d	SCF	Ref.[46]
$\text{Ga}_3\text{-As}_2$	2.883	2.78
$\text{Ga}_3\text{-As}_1$	3.152	3.11
$\text{Ga}_2\text{-As}_2$	2.900	2.87
$\text{Ga}_2\text{-Ga}_1$	3.273	3.04
$\text{Ga}_1\text{-As}_2$	3.120	2.95
$\text{Ga}_1\text{-As}_1$	2.609	2.53
$\text{As}_2\text{-As}_2$	2.630	2.52
$\text{As}_1\text{-As}_2$	2.574	2.47

Notamos a boa concordância entre os valores apresentados na tabela 3.35

para as distâncias interatômicas.

Os aglomerados Ga_3As_3^+ e Ga_3As_3^- não têm sido abordados anteriormente na literatura, ao menos não é do nosso conhecimento nenhum trabalho neste sentido. Na realidade, o mesmo ocorre para os aglomerados $\text{Ga}_n\text{As}_m^{(\pm)}$ com $n + m \geq 5$.

A geometria do aglomerado Ga_3As_3^+ foi obtida através da relaxação eletrônica e nuclear do aglomerado Ga_3As_3 , quando dele retiramos um elétron. A estrutura obtida é apresentada na figura 3.31(a) e pertence ao grupo de simetria pontual C_{2v} . O estado total é um 2B_1 ($\dots 1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1a_2^2 1b_1^1$), onde só estamos apresentando os sete últimos orbitais de valência. Os parâmetros geométricos para esta estrutura são $R_{\text{Ga}_2-\text{As}_2} = 2.961 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ga}_1-\text{As}_1} = 2.872 \text{ \AA}$, $R_{\text{As}_2-\text{As}_2} = 2.660 \text{ \AA}$, $R_{\text{As}_1-\text{As}_2} = 2.496 \text{ \AA}$ e $\alpha = 154.13^\circ$ (GaGa), conforme figura 3.31(a). É evidente das estruturas dos aglomerados Ga_3As_3 e Ga_3As_3^+ que a introdução de um elétron no aglomerado positivamente carregado, favorece o surgimento de ligações Ga-As, como será visto adiante.

Figura 3.31 Estruturas obtidas para os aglomerados (a) Ga_3As_3^+ e (b) Ga_3As_3^- , em nossos cálculos de otimização SCF.

O aglomerado Ga_3As_3^- foi obtido da mesma maneira que o Ga_3As_3^+ sendo que, obviamente nesse caso estaremos introduzindo um elétron no aglomerado Ga_3As_3 . A estrutura é mostrada na figura 3.31(b) e tem simetria pontual C_s . O estado total é um $^2A'$ ($\dots 1a''^2 1a'^2 2a'^2 2a''^2 3a'^2 4a'^2 3a''^2 5a'^1$), onde novamente só apresentamos os sete últimos orbitais ocupados e semi-ocupados da valência. As distâncias interatômicas calculadas para este

aglomerado são $R_{Ga_2-As_2} = 2.810 \text{ \AA}$, $R_{Ga_2As_1} = 2.870 \text{ \AA}$, $R_{Ga_1-As_2} = 3.110 \text{ \AA}$, $R_{Ga_1-As_1} = 2.810 \text{ \AA}$, $R_{As_1-As_2} = 2.600 \text{ \AA}$ e $R_{As_1-As_1} = 2.557 \text{ \AA}$. Notamos que cada átomo de Ga dista $2.810 \text{ \AA}$ de um dado átomo de As (diferente para cada um dos Ga) e que os átomos de As formam um triângulo quase equilátero.

As figuras 3.32(a), (b) e (c) mostram as estruturas obtidas para os três aglomerados de seis átomos estudados, juntamente com os valores calculados das cargas de Mulliken sobre os átomos e os bond-order relevantes. Das figuras 3.32 e dos dados geométricos dos aglomerados notamos que, ao passarmos do estado positivamente carregado para o neutro e deste para o negativamente carregado, existe uma tendência ao equilíbrio das distâncias e bond-orders entre os átomos de As, com o aumento da distância de duas ligações e a diminuição de uma delas. Ocorre também um favorecimento das ligações Ga-As, sendo que no caso negativamente carregado cada átomo de Ga distará $2.810 \text{ \AA}$ de um dado átomo de As, o qual não é coincidente para quaisquer dois átomos de Ga. A compactação do aglomerado, que é observada quando da introdução de elétrons, se dá então por meio da aproximação dos átomos de Ga aos átomos de As e de um maior equilíbrio, ou igualdade, entre os átomos de As.

Figura 3.32 Valores de bond-order (entre parênteses) e das cargas de Mulliken (entre colchetes) para os aglomerados $Ga_3As_3^+$ (a), Ga_3As_3 (b) e $Ga_3As_3^-$ (c).

Devemos salientar aqui que, para todos os aglomerados apresentados até aqui, incluindo os de seis átomos, e para todos os que serão ainda apresentados, a energia da espécie negativamente carregada é menor (mais negativa) que a da espécie neutra e a desta última menor que a da espécie positivamente carregada. Dessa maneira, ao menos para os aglomerados Ga_nAs_m com n mais próximo do valor de m , uma maior estabilidade do aglomerado está ligada ao fortalecimento das ligações Ga-As.

Embora haja uma maior efetividade das ligações Ga-As com a entrada de elétrons, a estrutura dos aglomerados até agora estudados têm seus maiores valores de bond-order nas ligações As-As. Isto nos leva a afirmar que a estabilidade destes pequenos aglomerados de Ga_nAs_m vistos até aqui é fortemente baseada nas ligações As-As. Este não é, entretanto, o padrão observado num cristal de GaAs puro, onde o primeiro vizinho de cada átomo de As é um átomo de Ga, e vice-versa.

A tabela 3.36 apresenta os valores calculados para as populações orbitais de Mulliken nos três aglomerados de seis átomos estudados.

Tabela 3.36: População orbital de Mulliken calculada para os aglomerados Ga_3As_3 , Ga_3As_3^+ e Ga_3As_3^- .

		Ga_1 (s,p)	Ga_2 (s,p)	Ga_3 (s,p)	As_1 (s,p)	As_2 (s,p)
Ga_3As_3	+	(2.00, 0.22)	(2.02, 0.46)		(1.91, 3.45)	(2.03, 3.24)
	0	(1.97, 0.81)	(2.01, 0.64)	(2.01, 0.60)	(1.99, 3.21)	(2.00, 3.43)
	-	(1.92, 1.09)	(1.97, 0.87)		(1.97, 3.42)	(1.99, 3.46)

Da tabela 3.36 é possível observarmos uma promoção de elétrons dos orbitais s para os orbitais p à medida que introduzimos elétrons no sistema, a menos no caso do As_1 quando da passagem do Ga_3As_3^+ para o Ga_3As_3 . Observamos ainda que, no caso do Ga_3As_3^+ , a carga doada pelos átomos de Ga para os átomos de As são provenientes de orbitais p dos átomos de Ga.

A figura 3.33 apresenta os HOMO's e LUMO's dos aglomerados estudados nesta seção. Observamos que os HOMO's concentram-se sobre os átomos de As e nas ligações Ga-As, ao passo que os LUMO's concentram-se sobre os átomos de Ga, a menos do caso negativamente carregado onde ambos orbitais situam-se sobre os átomos de Ga.

Figura 3.33 Plots dos HOMO's e LUMO's para os aglomerados $\text{Ga}_3\text{As}_3^{(\pm)}$.

A tabela 3.37 mostra os valores calculados para o potencial de ionização e afinidade eletrônica, vertical e adiabático, do Ga_3As_3 . Notamos que os valores de PI vertical estão acima de 6.4 eV, como sugerido experimentalmente[27].

3.2.7 $\text{Ga}_4\text{As}_3^{(\pm)}$ e $\text{Ga}_3\text{As}_4^{(\pm)}$

Para os aglomerados de sete átomos, seguimos a mesma estratégia adotada na seleção de configurações iniciais, para os cálculos de otimização de geometria, que aquela empregada no caso de seis átomos. Tomamos a configuração de mínima energia do Ga_3As_3 e introduzimos de várias formas não equivalentes ou um átomo adicional de Ga, que nos leva até o Ga_4As_3 , ou

Tabela 3.37: Potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, calculados para o Ga_3As_3 , em eV.

	PI	PI_a	AE	AE_a	Ref.
SCF	6.66	5.88	0.43	0.86	
MP2	6.74	6.85	0.50	0.81	
LDA	8.0		1.50		[50]

um átomo adicional de As, que resulta no Ga_3As_4 . Além das configurações obtidas desta forma, utilizamos como configurações iniciais aquelas obtidas como configurações de equilíbrio num cálculo LDA[50]. As estruturas para os aglomerados iônicos de sete átomos foram obtidas da mesma maneira que aquelas para os aglomerados neutros, com a exceção de que para os aglomerados iônicos as estruturas tomadas do cálculo LDA não foram utilizadas.

Pelo fato do cálculo de otimização de geometria destes aglomerados de sete átomos serem extremamente custosos computacionalmente, devido ao grande número de configurações iniciais e de estarmos tratando explicitamente os orbitais do caroço iônico, realizamos uma pré-otimização destas estruturas geométricas iniciais com uma base de caroço efetivo [74], até que o gradiente rms (root mean square) de energia fosse de 0.02 Hartree/Bohr. Lembramos aqui que o nosso critério para convergência na energia é de 0.0003 Hartree/Bohr. Estas estruturas pré-otimizadas, foram então submetidas ao mesmo processo de otimização a que sujeitamos todos os outros aglomerados.

Convém notar que aqui só estaremos considerando os aglomerados Ga_4As_3 e Ga_3As_4 , deixando de lado os aglomerados Ga_6As , Ga_5As_2 , Ga_2As_5 e GaAs_6 , pelos mesmos motivos já apresentados na seção 3.2.6.

Os únicos cálculos existentes na literatura para aglomerados de Ga_nAs_m ,

com $n + m = 7$, são aqueles cálculos LDA[50] já citados acima para as espécies neutras dos aglomerados Ga_4As_3 e Ga_3As_4 e um trabalho de nossa autoria[45], em que estudamos estes mesmos aglomerados neutros, incluindo ainda uma análise dos íons positivos e negativos obtidos através da relaxação eletrônica dos aglomerados neutros. Neste nosso trabalho[45], as mesmas regras de seleção de configurações iniciais apresentadas acima foram adotadas, só que nesse caso a base de caroço efetivo foi empregada em todos os passos do cálculo. Foi visto neste trabalho que as configurações sugeridas pelo cálculo LDA estão acima em energia (embora muito próximas) em relação às obtidas através de nosso procedimento de otimização SCF, seguido de um cálculo pontual MP2, na configuração de equilíbrio SCF.

A configuração de equilíbrio encontrada otimizando-se a geometria do Ga_4As_3 com a base MIDI não difere significativamente daquela determinada em[45]. Esta configuração é mostrada na figura 3.34 juntamente com aquela sugerida em[50] para o Ga_4As_3 . A estrutura por nós obtida como sendo a de mínima energia, tem uma simetria pontual (na realidade *quase* simetria) C_s , e um estado total $^2A'' (\dots 1a'^2 2a'^2 1a''^2 3a'^2 2a''^2 4a'^2 3a''^1)$, onde só apresentamos os sete últimos orbitais da valência. Esta estrutura foi encontrada 0.25 eV abaixo em energia, a nível MP2, em relação à bipirâmide pentagonal sugerida em[50]. A energia de coesão calculada para a estrutura de simetria C_s é de $E_c = 10.58$ eV (1.51 eV por átomo). As distâncias interatômicas calculadas para o aglomerado Ga_4As_3 são mostradas na tabela 3.38.

Observando a estrutura de mínima energia para o Ga_4As_3 e aquela obtida para o Ga_3As_3 , notamos que ocorre uma alteração no padrão estrutural destes aglomerados, havendo a *quebra* de uma das ligações As-As do triângulo formado pelos três átomos de As no aglomerado Ga_3As_3 , quando neste introduzimos um átomo de Ga adicional. Os primeiros vizinhos dos átomos de As ainda são os próprios átomos de As. Entretanto a mudança de um padrão estrutural onde os átomos de As são fortemente ligados e posicionados

Tabela 3.38: Distâncias interatômicas, d (em Å), calculadas para o aglomerado Ga_4As_3 . Os números entre parênteses estão relacionados aos da figura 3.34(a).

	d
(1)-(5)	2.793
(1)-(7)	3.102
(2)-(5)	2.697
(2)-(6)	2.923
(4)-(7)	2.856
(5)-(6)	2.589
(6)-(7)	2.538

na região central do aglomerado, para um padrão que privilegia a alternância dos elementos Ga e As em sua configuração e onde as ligações Ga-As sejam as mais intensas, conforme ocorre no cristal, já começa a ser observada. Isto pode ser verificado pelos valores da tabela 3.38 que apresenta o átomo (6) de As como o primeiro vizinho dos átomos (5) e (7) também de As. Contudo, o segundo vizinho de cada um destes átomos (5) e (7) de As são átomos de Ga, cujas distâncias interatômicas não diferem em muito das calculadas para (5)-(6) e (6)-(7).

Figura 3.34 Estruturas de equilíbrio encontradas para o aglomerado Ga_4As_3 em cálculos (a) SCF e (b) LDA.

O aglomerado positivo, Ga_4As_3^+ , foi encontrado numa estrutura de

simetria C_1 , ou seja, uma estrutura que só obedece uma operação de simetria, a identidade. Nenhum outro cálculo para este aglomerado está disponível na literatura. A configuração encontrada para este aglomerado é mostrada na figura 3.35(a), e as distâncias interatômicas apresentadas na tabela 3.39.

Figura 3.35 Estruturas obtidas para os aglomerados (a) $Ga_4As_3^+$ e (b) $Ga_4As_3^-$, em nossos cálculos de otimização SCF.

Tabela 3.39: Distâncias interatômicas, d (em Å), calculadas para o aglomerado $Ga_4As_3^+$. Os números entre parênteses estão relacionados aos da figura 3.35(a).

	d
(1)-(7)	2.981
(2)-(5)	2.811
(3)-(6)	2.676
(4)-(7)	2.733
(5)-(6)	2.585
(5)-(7)	2.559
(6)-(7)	2.563

Notamos que a retirada de um elétron, faz com que o padrão estrutural seguido pelos aglomerados com um número de átomos menor do que sete, acima mencionado, seja retomado, revelando ainda as ligações Ga-As como os canais de entrada e saída de elétrons, ao menos nos aglomerados Ga_nAs_m com $n \simeq m$.

O aglomerado Ga_4As_3^- , mostrado na figura 3.35(b), pertencente ao grupo de simetria pontual C_s , foi encontrado ser o de mínima energia para este aglomerado. Seu estado total é um $^1A'$ ($\dots 1a'^2 2a'^2 1a''^2 3a'^2 2a''^2 3a''^2 4a'^2$), onde só apresentamos os sete últimos orbitais da valência. As distâncias interatômicas calculadas para esta estrutura são apresentadas na tabela 3.40.

Tabela 3.40: Distâncias interatômicas, d (em Å), calculadas para o aglomerado Ga_4As_3^- . Os números entre parêntese estão relacionados com a figura 3.35(b).

	d
(1)-(5)	2.585
(1)-(6)	4.888
(3)-(5)	3.017
(3)-(7)	2.552
(5)-(6)	2.654
(5)-(7)	2.643
(6)-(7)	4.022

Este aglomerado apresenta, pela primeira vez, os átomos de Ga como os primeiros vizinhos dos átomos de As (logicamente para aglomerados que contém mais de um átomo de As), como acontece no cristal. Observamos também, da figura 3.35(b), que começa a ocorrer uma alteração no posicionamento relativo dos átomos de Ga e As, passando os átomos de Ga a buscarem uma região mais central e os átomos de As a se posicionarem mais periféricamente, quando comparados às estruturas dos aglomerados com $n + m < 7$.

As figuras 3.36(a), (b) e (c) apresentam as estruturas destes três aglomerados de quatro átomos de Ga e três átomos de As, juntamente com os valores calculados para as cargas de Mulliken sobre os átomos e os valores de bond-order relevantes.

Figura 3.36 Valores de bond-order (entre parênteses) e das cargas de Mulliken (entre colchetes) para os aglomerados Ga_4As_3^+ (a), Ga_4As_3 (b) e Ga_4As_3^- (c).

Notamos os valores crescentes de bond-order das ligações Ga-As ao passarmos do aglomerado Ga_4As_3^+ para o Ga_4As_3 e deste último para o Ga_4As_3^- , ao mesmo tempo em que diminui o valor absoluto médio das cargas de Mulliken sobre os átomos, conferindo um caráter menos iônico e mais covalente às ligações Ga-As que são progressivamente favorecidas. Quanto as ligações As-As, observamos que uma destas ligações é suprimida ao passarmos do Ga_4As_3^+ para o Ga_4As_3 e que as duas ligações As-As restantes no Ga_4As_3 tendem a se igualar em intensidade quando da passagem para o caso do Ga_4As_3^- .

A tabela 3.41 apresenta os valores calculados para a população orbital de Mulliken dos aglomerados já apresentados nesta subseção.

Podemos observar dos resultados da tabela 3.41 que o aumento do bond-order das ligações Ga-As com a introdução de elétrons nos aglomerados, que como já dissemos favorece o caráter covalente destas ligações, é acompanhado da promoção de elétrons dos orbitais tipo *s* para os tipo *p*, a qual é mais evidente nos átomos de Ga, agora mais centrais.

A figura 3.37 mostra os HOMO's e LUMO's destes três aglomerados de quatro átomos de Ga e três átomos de As estudados. Notamos que nos três

Tabela 3.41: População orbital de Mulliken calculada para os aglomerados Ga_4As_3 , Ga_4As_3^+ e Ga_4As_3^- . Os números entre parênteses estão relacionados às figuras 3.35 e 3.36.

	Ga_4As_3		
	+	0	-
Ga_1 (s,p)	(2.02, 0.39)	(1.98, 0.59)	(1.95, 0.87)
Ga_2 (s,p)	(2.02, 0.44)	(1.98, 0.63)	
Ga_3 (s,p)	(1.98, 0.57)		(1.89, 1.02)
Ga_4 (s,p)	(2.02, 0.36)	(1.99, 0.58)	
As_5 (s,p)	(2.00, 3.37)	(1.96, 3.72)	(1.99, 3.52)
As_6 (s,p)	(2.00, 3.22)	(1.92, 3.79)	(1.91, 3.78)
As_7 (s,p)	(1.93, 3.79)	(1.97, 3.39)	(1.91, 3.56)

casos os HOMO's estão centrados em orbitais tipo p dos átomos de As e os LUMO's em orbitais tipo p dos átomos de Ga. Este fato caracteriza as ligações Ga-As como as regiões sujeitas à interações com agentes externos aos aglomerados, o que é confirmado experimentalmente em reações de aglomerados Ga_nAs_m^+ , para $6 \leq n + m \leq 16$, com NH_3 [33].

A tabela 3.42 nos mostra os valores calculados para o potencial de ionização e afinidade eletrônica, vertical e adiabático, do aglomerado Ga_4As_3 .

Tabela 3.42: Potencial de ionização e afinidade eletrônica, vertical e adiabático, calculados para o aglomerado Ga_4As_3 , em eV.

	PI	PI_a	AE	AE_a	Ref.
SCF	6.37	5.03	1.04	1.61	
MP2	5.86	4.63	1.68	2.74	
LDA	7.4		2.9		[50]

Os resultados da tabela 3.42 nos mostram que, diferentemente do resultado LDA, o qual obtém a bipirâmide pentagonal como estrutura de

mínima energia para o Ga_4As_3 , nossos resultados para o PI estão abaixo do limite superior sugerido experimentalmente de 6.4 eV[27].

Figura 3.37 Plots dos HOMO's e LUMO's para os aglomerados $\text{Ga}_4\text{As}_3^{(\pm)}$.

O aglomerado Ga_3As_4 foi determinado, em nossos cálculos SCF de otimização de geometria (seguidos da inclusão de correlação eletrônica via teoria de perturbação de segunda ordem) ter uma estrutura de simetria C_s , não muito diferente daquela apresentada em[45], com um estado total $^2A'$ ($\dots 1a'^2 2a'^2 3a' 24a'^2 1a''^2 5a'^2 6a'^1$), onde só apresentamos os sete últimos orbitais da valência deste aglomerado. Esta estrutura de simetria C_s , assim como a bipirâmide pentagonal sugerida num cálculo LDA[50] como sendo a estrutura de mínima energia para o Ga_3As_4 , são mostradas na figura 3.38(a) e (b).

Em um trabalho em que utilizamos uma base de caroço efetivo[74], obtivemos que tal estrutura proposta pelo cálculo LDA não é estável quando sujeita à otimização de geometria SCF, sendo distorcida até uma configuração

mostrada na figura 3.38(c). Esta estrutura está 0.14 eV acima em energia, a nível MP2, em relação à estrutura de simetria C_s acima citada, resultados estes obtidos com a base de caroço efetivo.

Figura 3.38 Estruturas de equilíbrio encontradas para o aglomerado Ga_4As_3 em cálculos (a) SCF, (b) LDA e (c) otimizando a geometria obtida via LDA com uma base de caroço efetivo[74].

Apesar da pouca diferença de energia entre as diferentes possibilidades estruturais, o que sugere a existência de vários mínimos locais na superfície de Born-Oppenheimer do sistema, tomamos a configuração de simetria C_s da figura 3.38(a) como sendo a de mínima energia para o aglomerado Ga_3As_4 . As distâncias interatômicas desta estrutura são apresentadas na tabela 3.43. Sua energia de coesão foi calculada ser $E_c = 9.94$ eV (1.42 eV por átomo), a nível MP2.

Esta estrutura de simetria C_s do Ga_3As_4 pode ser vista como aquela obtida, quando se aproxima um átomo de As de uma aresta que liga dois átomos de As na estrutura obtida para o $Ga_3As_3^-$, apresentada na subseção anterior.

Como podemos ver da tabela 3.43, diferentemente do comportamento do Ga_4As_3 , o aglomerado rico em As, Ga_3As_4 , apresenta os átomos formando uma estrutura compacta no centro do aglomerado.

O aglomerado $Ga_3As_4^+$ foi encontrado ter uma estrutura de simetria puntual C_{2v} , com um estado total 1A_1 ($\cdots 1a_2^2 1a_1^2 2a_1^2 1b_1^2 1b_2^2 2b_2^2 2b_1^2$), onde só apresentamos os sete últimos orbitais da valência. Esta estrutura é mostrada na figura 3.39 e as distâncias interatômicas apresentadas na tabela 3.44.

Tabela 3.43: Distâncias interatômicas, d (em Å), calculadas para o aglomerado Ga_3As_4 . Os números entre parênteses estão relacionados à figura 3.38(a).

	d
(1)-(3)	4.503
(1)-(4)	2.704
(1)-(5)	3.080
(2)-(4)	2.750
(2)-(5)	3.161
(4)-(5)	2.623
(5)-(6)	3.502
(5)-(7)	2.546

Figura 3.39 Estruturas obtidas para os aglomerados (a) Ga_3As_4^+ e (b) Ga_3As_4^- , em nossos cálculos de otimização SCF.

Da figura 3.39 e da tabela 3.44 podemos inferir que, como nos casos anteriores, o elétron retirado debilita as ligações Ga-As, mostrando que estas ligações são os canais de entrada e saída de elétrons, ao menos nos aglomerados Ga_nAs_m com $n \simeq m$.

O aglomerado Ga_3As_4^- , foi determinado ter uma estrutura de simetria puntual C_{2v} , com um estado total 1A_1 ($\cdots 1a_2^2 1b_1^2 1b_2^2 2a_1^2 2b_2^2 2b_1^2 3b_2^2$), onde só apresentamos os sete últimos orbitais da valência. A estrutura do Ga_3As_4^- é mostrada na figura 3.39(b) e as distâncias interatômicas dispostas na tabela 3.45.

Tabela 3.44: Distâncias interatômicas, d (em Å), calculadas para o Ga_3As_4^+ . Os números entre parênteses estão relacionados à figura 3.39.

	d
(1)-(4)	3.280
(1)-(6)	3.120
(3)-(6)	2.785
(4)-(5)	3.608
(4)-(6)	2.450
(6)-(7)	3.294

Também nesse caso do aglomerado negativamente carregado, os átomos de As se apresentam dispostos na região central e têm como primeiros vizinhos outros átomos de As. A mudança estrutural comentada quando apresentamos os aglomerados de quatro Ga e três As não é vista ocorrer nesse caso.

As figuras 3.40 (a), (b) e (c) mostram as estruturas dos três aglomerados com três átomos de Ga e quatro de As obtidos, juntamente com as cargas de Mulliken calculadas sobre os átomos e os valores de bond-order. Pelos valores das cargas sobre os átomos nestes três aglomerados podemos notar um caráter mais iônico das ligações Ga-As no Ga_3As_4^+ , que dá lugar a ligações de natureza mais covalente à medida que introduzimos elétrons nos aglomerados. Além disso, pelos valores de bond-order apresentados nas figuras 3.41, observamos uma maior intensidade das ligações Ga-As com a introdução de elétrons e, contrariamente, uma intensidade decrescente das ligações As-As.

Tabela 3.45: Distâncias interatômicas, d (em Å), calculadas para o aglomerado Ga_3As_4^- . Os números entre parênteses estão relacionados à figura 3.39(b).

	d
(1)-(3)	3.244
(1)-(4)	3.076
(1)-(7)	2.691
(2)-(4)	3.358
(2)-(6)	2.822
(4)-(5)	3.477
(4)-(6)	2.632
(6)-(7)	3.674

Figura 3.40 Valores de bond-order (entre parênteses) e das cargas de Mulliken (entre colchetes) para os aglomerados Ga_3As_4^+ (a), Ga_3As_4 (b) e Ga_3As_4^- (c).

A tabela 3.46 apresenta o valores calculados para a população orbital de Mulliken dos aglomerados Ga_3As_4 , Ga_3As_4^+ e Ga_3As_4^- .

Observamos novamente que, com a introdução de elétrons nos aglomerados, acompanhando o favorecimento das ligações Ga-As e o caráter mais covalente destas ligações, há uma crescente promoção, embora pequena, de elétrons dos orbitais tipo s para os orbitais tipo p .

Tabela 3.46: População orbital de Mulliken calculada para os aglomerados Ga_3As_4 , Ga_3As_4^+ e Ga_3As_4^- . Os índices estão relacionados aos números nas figuras 3.38, 3.39(a) e 3.39(b).

	Ga_3As_4		
	+	0	-
Ga_1 (s,p)	(2.01, 0.44)	(1.99, 0.62)	(1.98, 0.90)
Ga_2 (s,p)	(2.02, 0.30)	(2.01, 0.55)	(1.97, 0.78)
As_4 (s,p)	(1.99, 2.96)	(1.97, 3.58)	(1.97, 3.46)
As_6 (s,p)	(1.87, 3.69)	(1.96, 3.43)	(1.96, 3.42)
As_7 (s,p)		(1.96, 3.03)	

A figura 3.41 mostra os HOMO's e LUMO's dos aglomerados Ga_3As_4 , Ga_3As_4^+ e Ga_3As_4^- . Observamos que os HOMO's, como ocorre no caso dos aglomerados de quatro átomos de Ga e três de As, estão centrados nos átomos de As e que os LUMO's, a menos do caso da espécie neutra, apresentam ainda pequenas contribuições dos átomos de Ga.

Os aglomerados de sete átomos estudados nesta seção não apresentam uma composição com igual número de átomos de Ga e As, somente espécies ricas em Ga e As, como aliás ocorre com todos aglomerados de dois elementos com um número ímpar de átomos. Devido à sua maior eletronegatividade, os orbitais centrados no átomos de As são mais profundos energeticamente. Assim, nos aglomerados ricos em As é natural esperarmos uma maior participação destes orbitais na valência ou mesmo nos primeiros orbitais virtuais destes aglomerados. O que é interessante observamos aqui é que no aglomerado de sete átomos rico e Ga os HOMO's são centrados nos átomos de As e os LUMO's nos átomos de Ga.

A tabela 3.47 nos mostra os valores calculados para o potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, para o aglomerado Ga_3As_4 .

Tabela 3.47: Potencial de ionização e afinidade eletrônica, verticais e adiabáticos, calculados para o aglomerado Ga_3As_4 .

	PI	PI_a	AE	AE_a	Ref.
SCF	6.42	5.34	0.90	1.69	
MP2	5.59	4.73	1.23	2.71	
LDA	7.4		2.5		[50]

Mais uma vez notamos que o valor para o PI obtido via LDA está acima dos 6.4 eV sugeridos experimentalmente como limite superior para aglomerados de GaAs com um número ímpar de átomos[27] e que, por outro lado, nossos resultados estão abaixo deste limite, a menos do PI(SCF).

Figura 3.41 Plots dos HOMO's e LUMO's para os aglomerados $\text{Ga}_3\text{As}_4^{(\pm)}$.

3.2.8 Ga_4As_4

No caso de aglomerados de oito átomos foi estudada a espécie estequiométrica, Ga_4As_4 . Este aglomerado tem sido abordado em outros três

trabalhos anteriores[47, 50, 48]. Estes três trabalhos, empregando diferentes métodos de cálculo, determinam a estrutura do estado fundamental para este aglomerado como sendo aquela que é mostrada na figura 3.42(a), de simetria pontual C_i .

Nós temos efetuado cálculos de otimização a partir de diferentes configurações iniciais, utilizando a mesma estratégia na seleção destas configurações como aquela apresentada na subseção 3.2.6 para o aglomerado de seis átomos. O esquema da pré-otimização apresentado na seção 3.2.7 para os aglomerados de sete átomos foi também utilizado. Estes cálculos têm nos levado à diferentes configurações de equilíbrio, próximas em energia, indicando a possível existência de isômeros para este aglomerado. A configuração determinada como a de mínima energia é semelhante àquela apresentada nos outros estudos deste aglomerado e mostrada na figura 3.42(a). Outras duas configurações próximas em energia são também apresentadas nas figuras 3.42 (b) e (c).

Figura 3.42 Três diferentes estruturas, obtidas como mínimos locais para o aglomerado Ga_4As_4 em nosso cálculos de otimização SCF.

Esta configuração de mínima energia pode ser vista como aquela obtida adicionando-se um átomo de As ao aglomerado $Ga_4As_3^-$, fato este que salienta a aplicabilidade da estratégia de seleção de configurações iniciais que estamos utilizando, muito embora Andreoni e colaboradores[52] afirmem não ser possível obter as estruturas destes aglomerados com tal tipo de estratégia. Nós verificamos que, ao menos para os aglomerados aqui estudados, a utilização desta estratégia é possível.

Esta estrutura de simetria C_i foi encontrada ter um estado total $^1A_g (\dots 1a_g^2 1a_u^2 2a_g^2 2a_u^2 3a_g^2 3a_u^2 4a_g^2 4a_u^2)$, onde só apresentamos os últimos oito orbitais de valência. As distâncias interatômicas calculadas para este aglomerado são mostradas na tabela 3.48. A energia de coesão calculada para o Ga_4As_4 é $E_c = 13.54eV$ (1.69 eV por átomo).

Tabela 3.48: Distâncias interatômicas, d (em Å), calculadas para o aglomerado Ga_4As_4 . Os números entre parênteses estão relacionados a figura 3.42 (a).

	d		
	SCF	Ref.[48]	Ref.[47]
(1)-(3)	3.362	3.304	3.32
(1)-(4)	2.935	2.864	2.89
(1)-(5)	3.257	3.211	3.23
(1)-(7)	2.702	2.624	2.63
(3)-(4)	3.010	2.939	2.93
(3)-(5)	2.689	2.640	2.63
(3)-(6)	2.480	2.445	2.45
(3)-(7)	2.385	2.380	2.38
(5)-(7)	2.572	2.505	2.52

Da tabela 3.48 podemos notar a excelente concordância obtida entre nossos resultados e aqueles das referências[48] e [47].

É possível verificarmos da figura 3.42(a) e da tabela 3.48 que os primeiros vizinhos dos átomos de As são átomos de Ga e que ocorre uma inversão no posicionamento relativo dos átomos de Ga e As, estando os átomos de Ga na região central do aglomerado e os de As nas regiões periféricas.

Esta alteração do padrão estrutural pode ser verificada também nos valores de bond-order calculados para este aglomerado e apresentados na figura 3.43 juntamente com as cargas de Mulliken sobre os átomos. Notamos, dos dados da figura 3.43, que os maiores valores de bond-order são aqueles

entre átomos de Ga e As e que os átomos que estabelecem estas ligações intensas são aqueles que apresentam os menores valores absolutos de carga, indicando um caráter covalente destas ligações. Estes resultados confirmam a tendência de alteração no padrão estrutural, citada na subseção 3.2.7.

Figura 3.43 Valores de bond-order (entre parênteses) e das cargas de Mulliken (entre colchetes) para o aglomerado Ga_4As_4 .

A figura 3.45 apresenta o HOMO e o LUMO calculados para o Ga_4As_4 . Ambos orbitais são compostos de contribuições s dos átomos de Ga e p dos átomos de As.

Figura 3.45 Plot do HOMO e LUMO para o aglomerado Ga_4As_4 .

A tabela 3.49 apresenta os valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica verticais calculados para o Ga_4As_4 .

Tabela 3.49: Potencial de ionização e afinidade eletrônica verticais calculados para o aglomerado Ga_4As_4 .

	PI	AE	Ref.
SCF	7.11	1.15	
MP2	6.76	1.46	
LDA	8.3	2.4	[50]

3.3 Análises Globais

Temos apresentado na seção 3.2 alguns dos resultados obtidos para cada um dos aglomerados Ga_nAs_m , com $n + m \leq 8$, estudados. Durante esta apresentação, comentários esparsos a respeito de características gerais destes aglomerados têm sido traçados. Embora não tenhamos abordado a totalidade dos aglomerados mistos Ga_nAs_m , com $n + m \leq 8$, possíveis, acreditamos que nossa amostragem seja suficiente para realizarmos uma análise global das características destes sistemas.

Obviamente, uma análise dessa natureza não se esgota com a consideração isolada de características energéticas ou eletrônicas, dependendo também da observação das inter-relações existentes entre as diversas propriedades, visto que em cada um destes aglomerados estas características são, evidentemente, interdependentes.

Torna-se, entretanto, bastante complexo analisarmos ao mesmo tempo as diferentes propriedades destes sistemas. Dessa maneira, analisamos separadamente as características energéticas e eletrônicas nas subseções 3.3.1 e 3.3.2, respectivamente. Na seção 3.4, consideramos então as informações extraídas destas análises específicas e sugerimos um padrão estrutural a ser seguido pelos pequenos aglomerados de GaAs.

3.3.1 Análise energética

A possível aplicação prática destes aglomerados está estreitamente relacionada à sua estabilidade. Quando experimentos de espectroscopia de massa são realizados, geralmente se associa uma maior abundância relativa de um determinado aglomerado à sua maior estabilidade termodinâmica. Assim, uma determinação teórica da estabilidade relativa destes aglomerados permite comparar resultados teóricos e experimentais, ao mesmo tempo que fornece informações não acessíveis ao experimentador (ao menos até o momento), no que diz respeito à natureza geométrica e eletrônica dos diferentes aglomerados e seus isômeros.

Smalley e colaboradores[27] foram os primeiros a obter espectros de massa de aglomerados iônicos Ga_nAs_m^+ , para $n + m \leq 20$. Tais autores relatam que estes aglomerados iônicos com um número de átomos maior ou igual a 10, apresentam uma abundância relativa que segue uma distribuição binomial, centrada no aglomerado estequiométrico. Os aglomerados de 6 a 9 átomos seguem, segundo estes mesmos autores, uma distribuição que difere da binomial, por apresentarem uma intensidade mais pronunciada dos aglomerados próximos à estequiometria. Relatam ainda que os pequenos aglomerados de até cinco átomos apresentam desvios significativos em relação à uma distribuição tipo binomial. As moléculas diatômicas são encontradas principalmente nas composições GaAs e As_2 , com Ga_2 muito pouco presente. Os aglomerados de três átomos apresentam 30% de GaAs_2 e 50% de As_3 . Os de quatro átomos aparecem numa distribuição próxima à binomial, com um ligeiro predomínio de Ga_2As_2 e GaAs_3 . Finalmente, nos aglomerados de cinco átomos observaram uma maior presença do GaAs_4 , com uma contribuição decrescente de Ga_2As_3 , Ga_3As_2 e Ga_4As , nessa ordem[27].

O que podemos extrair destes resultados é que para aglomerados de até cinco átomos, os Ga_nAs_m^+ ricos em As tendem a ser mais estáveis e que, à medida que aumentamos o número de átomos a espécie estequiométrica

adquire maior estabilidade.

Reents Jr.[32] realizou espectroscopia de massa de aglomerados iônicos Ga_nAs_m^- , com $n + m < 7$, gerados a partir da abrasão do cristal de GaAs. Estes aglomerados, que posteriormente foram submetidos às reações com HCl, apresentavam uma abundância relativa tipo binomial, com seu máximo deslocado para a região rica em Ga. Isto acontece, segundo o autor, devido ao resfriamento por evaporação de As_2 e As_4 , de uma distribuição inicialmente binomial, dos aglomerados gerados por abrasão.

É interessante que, oposto ao caso da espectroscopia de massa de aglomerados positivamente carregados[27], os resultados de Reents Jr.[32] apontem para uma distribuição deslocada para a região rica em Ga. Disso podemos tirar que, para aglomerados Ga_nAs_m^- com $n + m < 7$, as espécies ricas em Ga são mais estáveis.

Vale aqui observar que aglomerados positivamente carregados não foram observados por Reents Jr.[32], exceto uma pequena quantidade de GaAs^+ .

Num estudo posterior, Smalley e colaboradores[33], determinaram que aglomerados Ga_nAs_m^+ , para $6 < n + m < 16$, apresentam uma distribuição relativa próxima à binomial, deslocada para a região rica em Ga. Assim, para aglomerados de GaAs positivamente carregados, na faixa de 7 a 15 átomos, esperamos que as espécies ricas em Ga sejam as mais estáveis.

Nossa análise da estabilidade relativa dos aglomerados Ga_nAs_m , para $n + m \leq 8$, é efetuada com base nos resultados de nossos cálculos SCF e MP2 para a energia total E_t , de coesão E_c e de coesão por átomo E_c/N , de cada um dos aglomerados (as energias de coesão são calculadas somente para as espécies neutras).

A tabela 3.50 apresenta os valores MP2 obtidos para a energia total dos aglomerados $\text{Ga}_n\text{As}_m^{(\pm)}$, com $n + m \leq 8$.

Observamos dos valores da tabela 3.50, que os aglomerados Ga_nAs_m^- têm energia total sistematicamente menor que os Ga_nAs_m e, estes últimos,

Tabela 3.50: Valores obtidos num cálculo MP2 para a energia total (em a.u.) dos aglomerados $\text{Ga}_n\text{As}_m^{(\pm)}$, $n + m \leq 8$. Estes resultados foram obtidos utilizando a base MIDI.

	+	0	-
GaAs	-4139.989713	-4140.214131	-4140.259752
Ga ₂ As	-6055.176772	-6055.388978	-6055.459367
GaAs ₂	-6365.161210	-6365.377370	-6365.425643
Ga ₃ As	-7970.343995	-7970.570203	-7970.585833
Ga ₂ As ₂	-8280.326183	-8280.560529	-8280.612049
GaAs ₃	-8590.224063	-8590.501230	-8590.548414
Ga ₄ As	-9885.541232	-9885.707908	-9885.753811
Ga ₃ As ₂	-10195.475224	-10195.715161	-10195.798744
Ga ₂ As ₃	-10505.474673	-10505.717290	-10505.784702
GaAs ₄	-10815.413810	-10815.635319	-10815.724188
Ga ₃ As ₃	-12420.609140	-12420.861056	-12420.890679
Ga ₄ As ₃	-14335.810701	-14335.980693	-14336.081335
Ga ₃ As ₄	-14645.773634	-14645.947514	-14646.047061
Ga ₄ As ₄		-16561.168570	

energia total menor que os Ga_nAs_m^+ , para dados n e m , em todos os casos. Estes resultados confirmam a geração espontânea de aglomerados iônicos Ga_nAs_m^- , em detrimento dos Ga_nAs_m^+ , como observado por Reents Jr.[32], na abrasão de cristais de GaAs. Os aglomerados iônicos gerados por Smalley e colaboradores[27, 33] são sujeitos à fotoionização e em seguida submetidos a um campo elétrico constante que seleciona os aglomerados positivamente carregados. Dessa maneira, os aglomerados Ga_nAs_m^+ são criados com uma carga resultante escolhida, e não sujeitos a um processo seletivo aleatório, como no caso da abrasão.

Utilizando a equação (3.1), somos capazes de calcular a energia de coesão dos aglomerados estudados. As tabelas 3.51 e 3.52 apresentam os resultados SCF e MP2, respectivamente, para a energia de coesão (e de coesão por

átomo) das espécies neutras.

Observando os valores mostrados nas tabelas 3.51 e 3.52 notamos que o cálculo SCF favorece energeticamente os aglomerados ricos em Ga, ao passo que, com a introdução das correções devido à correlação eletrônica via MP2, os aglomerados mais próximos à estequiometria (diagonal da tabela) são aqueles que apresentam uma maior valor para a energia de coesão. A tabela 3.53 apresenta ainda as variações da energia de coesão, ΔE_c , com a introdução dos efeitos da correlação, via cálculo MP2.

Vemos da tabela 3.53 que os efeitos da correlação eletrônica são tão maiores, quanto maior o número de átomos de As no aglomerado. Temos então que, o cálculo SCF favorece os aglomerados ricos em Ga, a correlação favorece os ricos em As e o resultado SCF+MP2 acopla estas duas características e resulta num favorecimento das espécies de Ga_nAs_m com $n \simeq m$.

Tabela 3.51: Valores de energia de coesão (e de coesão por átomo), em eV, para os aglomerados Ga_nAs_m , com $2 \leq n+m \leq 8$, obtidos num cálculo SCF.

		As			
		1	2	3	4
Ga	1	0.53 (0.27)	0.29 (0.10)	0.25 (0.06)	0.98 (0.20)
	2	1.86 (0.62)	2.31 (0.58)	2.15 (0.43)	
	3	4.27 (1.07)	3.76 (0.75)	4.47 (0.75)	4.41 (0.63)
	4	5.07 (1.00)		5.49 (0.85)	6.08 (0.76)

Os resultados da tabela 3.52 para a energia de coesão, nos mostram uma maior estabilidade das espécies próximas à estequiometria. Entretanto, estes valores não nos permitem concluir se a distribuição relativa dos aglomerados (diretamente relacionados à sua estabilidade relativa) é sistematicamente deslocada para as espécies ricas em Ga ou As. Uma conclusão a esse respeito, provavelmente dependa da consideração das possibilidades isoméricas e da

Tabela 3.52: Valores de energia de coesão (e de coesão por átomo), em eV, para os aglomerados Ga_nAs_m , com $2 \leq n+m \leq 8$, obtidos num cálculo MP2.

		As			
		1	2	3	4
Ga	1	1.26 (0.63)	3.55 (1.18)	4.77 (1.12)	6.27 (1.25)
	2	3.37 (1.12)	6.13 (1.53)	8.24 (1.65)	
	3	6.13 (1.53)	7.92 (1.58)	9.74 (1.62)	9.94 (1.42)
	4	7.47 (1.49)		10.58 (1.51)	13.38 (1.66)

inclusão de efeitos de correlação de ordem mais alta.

As figuras 3.45 e 3.46 apresentam o comportamento, em relação ao número de átomos, da energia de coesão e da energia de coesão por átomo, respectivamente. Os valores nestas figuras, para um dado número de átomos, correspondem a uma média dos valores de todos os aglomerados com este número de átomos, ou seja, a energia de coesão apresentada para os aglomerados de três átomos, por exemplo, é dada por $(E_c(Ga_2As) + E_c(GaAs_2))/2$, etc.

Tabela 3.53: Variações na energia de coesão (por átomo) devido a inclusão da correlação eletrônica via MP2, em eV.

		As			
		1	2	3	4
Ga	1	0.73 (0.36)	3.26 (1.08)	4.52 (1.06)	5.29 (1.05)
	2	1.51 (0.50)	3.82 (0.95)	6.09 (1.22)	
	3	1.86 (0.46)	4.16 (0.83)	5.27 (0.87)	5.53 (0.79)
	4	2.45 (0.49)		4.64 (0.66)	7.30 (0.90)

Tanto a energia de coesão como a de coesão por átomo apresentam um comportamento ‘quase’ monotonicamente crescente, as exceções sendo os

aglomerados de sete átomos. A energia de coesão por átomo, figura 3.46, parece estar convergindo para um valor em torno de 1.7 eV.

Além das energias de coesão e total, uma quantidade de interesse é a diferença de energia entre os autovalores do HOMO e do LUMO de cada espécie estudada. Esperamos que esta diferença de energia se aproxime de 1.5 eV (aproximadamente o gap do cristal[3]) para um sistema estequiométrico com infinitos átomos. Além disso, o comportamento químico (a eletronegatividade, por exemplo) destes aglomerados está intimamente relacionado à estes orbitais de fronteira[81]. Lembramos entretanto, que o resultado SCF para esta diferença é em geral super-estimado.

Figura 3.45 Energia de coesão em relação ao número de átomos nos aglomerados.

A tabela 3.54 apresenta os valores SCF para a diferença de energia HOMO-LUMO dos aglomerados Ga_nAs_m estudados. Como já foi dito anteriormente, estamos considerando como o HOMO o último orbital ocupado ou semi-ocupado do aglomerado.

Dos valores da tabela 3.54 notamos que os aglomerados com carga resultante não nula e os aglomerados neutros apresentam um comportamento nitidamente oposto. Enquanto para as espécies neutras, os aglomerados com um número par de átomos apresentam valores do gap HOMO-LUMO sistematicamente maior que os aglomerados com um número

Tabela 3.54: Valores das diferenças de energia entre os autovalores do HOMO e do LUMO, obtidos via cálculo SCF, em eV.

	+	0	-
GaAs	3.31	4.06	5.96
Ga ₂ As	4.59	4.74	6.91
GaAs ₂	8.53	3.50	6.54
Ga ₃ As	4.58	6.53	5.71
Ga ₂ As ₂	4.21	7.03	5.18
GaAs ₃	3.72	6.45	4.74
Ga ₄ As	7.60	1.66	4.99
Ga ₃ As ₂	5.99	4.30	7.03
Ga ₂ As ₃	6.48	5.48	7.74
GaAs ₄	7.56	3.83	7.32
Ga ₃ As ₃	3.99	7.32	2.68
Ga ₄ As ₃	7.19	3.89	6.94
Ga ₃ As ₄	6.36	3.40	6.62
Ga ₄ As ₄		6.66	

ímpar de átomos, exatamente o inverso ocorre para as espécies positiva e negativamente carregadas. Além disso, para um dado aglomerado com um número par (ímpar) de átomos a(s) espécie(s) neutra (carregadas) apresenta(m) valor(es) de gap mais elevado(s). A única exceção a este comportamento são as moléculas diatômicas.

Podemos entender estas características observando que, a grande maioria dos aglomerados neutros (carregados) com um número par de átomos têm o HOMO duplamente (simplesmente) ocupado, ao passo que estes

mesmos aglomerados neutros (carregados) com um número ímpar de átomos apresentam o HOMO simplesmente (duplamente) ocupado. Dessa maneira verificamos que os aglomerados de spin total = 1 (singletos) apresentam os maiores valores para o gap HOMO-LUMO e os de multiplicidade de spin $\neq 1$ (doubletos em geral, nos casos considerados) os menores valores.

Figura 3.46 Energia de coesão por átomo em relação ao número de átomos nos aglomerados.

Se quisermos comparar os valores de gap HOMO-LUMO com o gap do cristal, devemos considerar os aglomerados neutros estequiométricos Ga_nAs_n ($n=1-4$). Isto deve ser assim, pois o cristal de GaAs apresenta uma proporção 1:1 entre átomos de Ga e As e é essencialmente neutro. Estes valores citados são apresentados abaixo, em eV,

GaAs	Ga_2As_2	Ga_3As_3	Ga_4As_4	...	cristal
4.06	7.03	7.32	6.66	...	1.52

Verificamos então que, embora haja uma diminuição no valor do gap HOMO-LUMO quando passamos do Ga_3As_3 para o Ga_4As_4 , este valor ainda está muito acima do valor do gap no cristal. Entretanto, devemos considerar a super-estimativa de um cálculo SCF para os valores de gap. Uma melhor estimativa da tendência do gap poderia ser obtida, considerando-se

a diferença de energia entre os dois estados orbitais de energia mais baixa para cada aglomerado, o que poderia ser obtido através de um cálculo de interação de configurações.

A figura 3.47 ilustra o comportamento do gap HOMO-LUMO com relação à carga e ao número de átomos dos aglomerados. Salientamos que, novamente, o valor apresentado para um dado número de átomos é uma média sobre os aglomerados com este número de átomos. Os maiores valores da média do gap HOMO-LUMO estão todos localizados em torno de 6.8 eV e os menores valores se concentram em torno de 4.0 eV. Estes valores sugerem limites superiores para as energias de transição ótica para estes sistemas.

Uma outra quantidade energética de interesse é a energia relacionada à relaxação nuclear quando colocamos ou retiramos um elétron dos aglomerados neutros Ga_nAs_m . Esta quantidade nos permite inferir o quão suscetível a alterações estruturais são estes aglomerados quando participam, por exemplo, de reações de oxidação-redução. Observando as estruturas dos diferentes aglomerados apresentados na seção 3.2, torna-se evidente que a energia relacionada à relaxação nuclear não pode ser desconsiderada.

Figura 3.47 Valor médio da diferença entre os autovalores do HOMO e do LUMO em função do número de átomos.

Para calcularmos esta energia de relaxação nuclear, tomamos a diferença

de energia total do aglomerado carregado entre duas diferentes configurações: (1) a configuração obtida otimizando-se a estrutura geométrica deste aglomerado, para a qual determinamos uma energia $E_t^\pm$, e (2) a configuração obtida para o aglomerado neutro de mesma composição atômica, de onde tiramos uma energia $E_{t,v}^\pm$. Assim nossas energias de relaxação nuclear, $E_{rel}^\pm$, serão dadas por

$$E_{rel}^\pm = E_t^\pm - E_{t,v}^\pm. \quad (3.2)$$

A tabela 3.55 apresenta os valores SCF e SCF+MP2 calculados para $E_{rel}^\pm$ dos aglomerados positivamente e negativamente carregados.

Tabela 3.55: Valores obtidos para a energia energia de relaxação nuclear dos aglomerados $Ga_nAs_m^\pm$, em eV.

	+		-	
	SCF	MP2	SCF	MP2
GaAs	0.33	0.18	0.21	0.30
Ga ₂ As	1.47	1.20	0.01	0.35
GaAs ₂	1.14	0.35	0.29	0.35
Ga ₃ As	0.29	0.27	0.54	0.60
Ga ₂ As ₂	0.12	0.72	0.38	1.01
GaAs ₃	0.49	0.42	0.25	0.24
Ga ₄ As	1.13	0.87	0.21	0.15
Ga ₃ As ₂	0.26	0.15	0.47	0.40
Ga ₂ As ₃	1.45	0.93	0.25	0.69
GaAs ₄	0.25	0.44	0.71	1.17
Ga ₃ As ₃	0.77	0.11	0.43	0.30
Ga ₄ As ₃	1.33	1.23	0.57	1.06
Ga ₃ As ₄	1.08	0.86	0.79	1.48

Desta tabela 3.55 podemos observar que, para quase todos aglomerados com um número par de átomos, a relaxação nuclear (MP2) do aglomerado

negativamente carregado é maior que a do positivamente carregado, a exceção sendo o caso do aglomerado com um átomo de Ga e três átomos de As. Para os aglomerados com um número ímpar de átomos nenhum comportamento específico pôde ser extraído dos resultados na tabela 3.55.

Dado que os aglomerados neutros com um número par de átomos apresentam uma estrutura eletrônica de camada fechada, multiplicidade de spin = 1 (com exceção da molécula diatômica), verificamos então que as interações adicionais advindas da colocação de um elétron num orbital inicialmente desocupado destes aglomerados de GaAs, propicia uma maior probabilidade de modificação estrutural.

A figura 3.48 mostra o comportamento médio da relaxação nuclear (MP2) dos aglomerados carregados. Podemos observar uma oscilação nos valores da relaxação para os aglomerados positivamente carregados, sendo o valor de E_{rel}^+ maior para aglomerados com um número ímpar de átomos. Notamos então que os maiores valores da energia de relaxação nuclear ocorrem, quando inserimos ou retiramos um orbital mais externo no campo médio a que estão sujeitos os elétrons e núcleos do sistema.

Figura 3.48 Energia de relaxação nuclear em função do número de átomos nos aglomerados. A linha contínua (tracejada) está relacionada aos aglomerados positivamente (negativamente) carregados.

3.3.2 Análise eletrônica

O comportamento físico-químico de sistemas atômicos, moleculares e mesmo cristalinos são baseados, em última análise, na estrutura eletrônica destes materiais. Quando da análise da estrutura eletrônica de um determinado sistema, várias diferentes propriedades podem ser abordadas, como o potencial de ionização, a eletronegatividade, a natureza e intensidade das ligações químicas, a distribuição de carga, etc. Temos feito na seção 3.2, uma discussão a respeito de algumas destas propriedades eletrônicas para cada um dos aglomerados estudados. É nossa intenção nessa seção, analisarmos o conjunto destes resultados e traçarmos algumas regras gerais do comportamento eletrônico destes sistemas.

Um resultado experimental que chamou a atenção da comunidade científica sobre os aglomerados de GaAs foi a alternância par/ímpar nos valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica observadas por Smalley e colaboradores[27]. Segundo estes autores, os aglomerados Ga_nAs_m com $n + m = \text{ímpar}$ (< 20) apresentam um valor para o potencial de ionização que é ≤ 6.4 eV, ao passo que os aglomerados com $n + m = \text{par}$ têm um potencial de ionização, PI, tal que $6.4 \leq PI \leq 7.9$ eV [27]. Estas medidas para o potencial de ionização podem ser associadas com os nossos resultados para o potencial de ionização *vertical*, de acordo com a natureza das observações realizadas.

A técnica utilizada por Smalley e colaboradores[28] para a medição da afinidade eletrônica³ por sua vez está relacionada aos nossos resultados *adiabáticos*. As medidas sugerem uma alternância par/ímpar nos valores de afinidade eletrônica, AE, para os aglomerados de GaAs, sendo a AE dos aglomerados com um número ímpar de átomos maior que a do aglomerado subsequente com um número par de átomos. Estes autores sugerem os

³Esta técnica consiste em relacionar a dependência do sinal eletrônico devido aos elétrons retirados dos aglomerados via laser, com a fluência (intensidade) deste laser[82].

seguintes limites para a AE[28]:

número de átomos no aglomerado	AE (eV)
5	< 1.82
6	< 1.82
7	2.19-2.34
8	< 2.34
⋮	⋮

Foi observado ainda que o valor da AE dos aglomerados Ga_nAs_m , $n+m \leq 30$, se aproxima (sem efetivamente atingir) do valor da AE do cristal de GaAs, 4.07 eV[69].

Alguns cálculos teóricos têm sido realizados para avaliar os valores do PI e da AE, conforme apresentamos na seção 3.2, em cada um dos casos estudados. Em particular, Lou e colaboradores[50] realizaram um cálculo LDA para o PI e AE verticais dos aglomerados de GaAs com até 10 átomos. Os resultados obtidos neste estudo LDA para o PI vertical mostram valores entre 7.0 e 8.5 eV, o que, de acordo com nossa discussão anterior, estão em desacordo com o resultado experimental[27]. Já os valores obtidos neste cálculo LDA para a AE vertical, prevêem uma alternância par/ímpar, o que concorda a experiência, embora os valores experimentalmente obtidos estejam relacionados à AE adiabática, e não á vertical.

Nossos resultados, tanto a nível SCF quanto MP2, para o PI e a AE, verticais e adiabáticos, são apresentados nas tabelas 3.56 e 3.57. Vemos dos resultados SCF para o potencial de ionização vertical que a alternância par/ímpar, observada experimentalmente, não é reproduzida. Entretanto, com a introdução dos efeitos de correlação eletrônica, via MP2, podemos observar que este padrão é recuperado. Este fato demonstra a importância da introdução dos efeitos de correlação, dentro do esquema Hartree-Fock, para o cálculo destas propriedades específicas. Notamos que o limite superior

(inferior) de 6.4 eV para o potencial de ionização vertical dos aglomerados com um número ímpar (par) não é observado em alguns casos como o Ga_3As_2 , o Ga_2As_3 e o GaAs_4 . As possíveis causas para tais disparidades já foram discutidas na seção 3.2 e estão relacionadas à introdução de correlação de ordem mais alta, no casos do Ga_3As_2 e GaAs_4 , e a uma mudança estrutural, no caso do Ga_2As_3 .

É importante ressaltar que esta é a primeira confirmação teórica do padrão de alternância experimental par/ímpar do potencial de ionização vertical que trata mais de três aglomerados distintos. Anteriormente, Meier e colaboradores[43] haviam observado esta alternância estudando somente os aglomerados GaAs , GaAs_2 e Ga_2As_2 . Lou e colaboradores[50] obtém valores demasiado altos para estas grandezas.

Comparando os valores da afinidade eletrônica adiabática na tabela 3.57 observamos novamente a importância da introdução da correlação eletrônica para a observação do padrão de alternância par/ímpar sugerido experimentalmente. A única exceção a esta regra é dada pela relação entre os valores de AE_a para os aglomerados GaAs_2 e Ga_2As_2 . Duas podem ser as causas para uma possível explicação de tal inconsistência com a experiência. A primeira está mais uma vez relacionada à necessidade da introdução de efeitos de correlação de ordem mais alta pois, como podemos verificar da tabela 3.57, a diferença entre os valores de AE_a do GaAs_2 e do Ga_2As_2 diminui de 0.07 eV com a introdução da correlação, via MP2. Poderíamos então supor que a relação entre estes valores de AE_a se invertesse com a consideração de ordens mais altas em teoria de perturbação.

A segunda possível causa está relacionada ao conjunto de funções atômicas que estamos utilizando para representar as funções de um elétron. A base MIDI de Huzinaga[58] é uma base chamada de *mínima*, pois ela é construída para representar somente os orbitais ocupados da configuração do estado fundamental atômico, que no nosso caso dos átomos de Ga e

As são os orbitais 1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s e 4p. Quando do tratamento de átomos e/ou moléculas negativamente carregados, é sabido que a inclusão de funções difusas, adicionais à base mínima, levam a resultados mais satisfatórios. Entretanto, a maior precisão adquirida com a colocação de um maior número de funções na base atômica, tem como consequência um maior custo computacional. Como temos assumido um compromisso de um tratamento coerente e unificado para todos os aglomerados estudados, de tal maneira que possamos comparar os diversos resultados, temos restringido o alcance de nossas funções da base atômica à base mínima. Assim, esperamos que nossos resultados para a AE tenham uma precisão menor que aqueles para o PI.

Quanto aos limites observados experimentalmente[28], para os valores de AE_a destes aglomerados de GaAs e já apresentados nesta seção, notamos que alguns dos valores por nós obtidos (Ga_3As_2 , Ga_2As_3 , Ga_3As_4 e Ga_4As_3) encontram-se acima do esperado. Novamente, acreditamos que as duas causas citadas no parágrafo acima possam ser responsáveis por tais discrepâncias.

Estes padrões de alternância do PI e da AE podem ser relacionados ao fato que os aglomerados com um número ímpar (par) de átomos apresentam o último orbital simplesmente ocupado (duplamente ocupado), numa estrutura de camada aberta (camada fechada). Este fato confere aos aglomerados de número ímpar (par) de átomos um menor (maior) valor para o PI e um maior (menor) valor para a AE.

Após esta análise do PI e da AE dos aglomerados de Ga_nAs_m , passamos agora a abordar a questão do ordenamento energético dos orbitais eletrônicos de valência nestes aglomerados. Para isto fazemos a seguinte associação:

- 1 - funções tipo *s* centradas nos átomos de As
- 2 - funções tipo *s* centradas nos átomos de Ga
- 3 - funções tipo *p* centradas nos átomos de As
- 4 - funções tipo *p* centradas nos átomos de Ga

onde estamos ligando cada uma das funções que compõem a valência destes aglomerados a um determinado número. Assim sendo, apresentamos logo abaixo a ordem energética e a composição dos orbitais de valência dos diversos aglomerados estudados. As contribuições apresentadas foram selecionadas tomando aqueles coeficientes da expansão LCAO que são ≥ 0.23 ($\simeq 5\%$).

$\text{GaAs}^+ : 2, 12, 3, 3, 3, 4^*$

$\text{GaAs} : 12, 12, 34, 3, 3, 34^*$

$\text{GaAs}^- : 1, 132, 34, 34, 34, 34^*$

—

$\text{Ga}_2\text{As}^+ : 1, 32, 12, 324, 3, 3, 4^*$

$\text{Ga}_2\text{As} : 1, 32, 132, 3, 32, 34, 4^*$

$\text{Ga}_2\text{As}^- : 1, 32, 12, 3, 3, 324, 4^*$

—

$\text{GaAs}_2^+ : 1, 1, 2, 32, 3, 3, 34^*$

$\text{GaAs}_2 : 1, 1, 2, 3, 3, 324, 34, 3^*$

$\text{GaAs}_2^- : 1, 1, 32, 32, 3, 324, 34, 3^*$

—

$\text{Ga}_3\text{As}^+ : 1, 32, 32, 132, 3, 324, 324, 4^*$

$\text{Ga}_3\text{As} : 1, 32, 32, 12, 3, 324, 324, 4^*$

$\text{Ga}_3\text{As}^- : 1, 32, 32, 12, 3, 324, 324, 4, 4^*$

—

$\text{Ga}_2\text{As}_2^+ : 1, 1, 32, 3, 3, 2, 34, 324, 3^*$

$\text{Ga}_2\text{As}_2 : 1, 1, 32, 2, 3, 3, 3, 324, 3^*$

$\text{Ga}_2\text{As}_2^- : 1, 1, 32, 2, 3, 34, 324, 3, 3, 4^*$

—

$\text{GaAs}_3^+ : 1, 1, 1, 32, 3, 3, 3, 34, 24, 34^*$

$\text{GaAs}_3 : 1, 1, 1, 32, 3, 3, 32, 32, 34, 34^*$

$\text{GaAs}_3^- : 1, 1, 1, 32, 3, 3, 3, 324, 34, 3, 134^*$

—

$\text{Ga}_4\text{As}^+ : 1, 32, 32, 32, 12, 32, 32, 32, 4, 4^*$

$\text{Ga}_4\text{As} : 1, 32, 32, 12, 2, 3, 32, 32, 4, 34^*$

$\text{Ga}_4\text{As}^- : 1, 32, 32, 12, 2, 3, 324, 32, 4, 4^*$

—

$\text{Ga}_3\text{As}_2^+ : 1, 1, 32, 32, 12, 34, 3, 324, 3, 324^*$

$\text{Ga}_3\text{As}_2 : 1, 1, 32, 32, 132, 32, 3, 34, 32, 324, 4^*$

$\text{Ga}_3\text{As}_2^- : 1, 1, 32, 32, 12, 32, 34, 34, 324, 32, 24^*$

—

$\text{Ga}_2\text{As}_3^+ : 1, 1, 1, 32, 32, 3, 3, 32, 3, 3, 34^*$

$\text{Ga}_2\text{As}_3 : 1, 1, 1, 32, 3, 3, 3, 34, 34, 2, 324, 134^*$

$\text{Ga}_2\text{As}_3^- : 1, 1, 1, 32, 2, 32, 3, 3, 3, 3, 324, 14^*$

—

$\text{GaAs}_4^+ : 1, 1, 1, 12, 132, 34, 132, 3, 32, 134, 34, 324^*$

$\text{GaAs}_4 : 1, 1, 1, 1, 132, 3, 34, 3, 32, 3, 34, 324, 324^*$

$\text{GaAs}_4^- : 1, 1, 1, 1, 2, 3, 3, 324, 3, 3, 34, 34, 3^*$

—

$\text{Ga}_3\text{As}_3^+ : 1, 1, 1, 32, 32, 2, 32, 3, 3, 3, 32, 3, 4^*$

$\text{Ga}_3\text{As}_3 : 1, 1, 1, 32, 2, 2, 3, 3, 3, 3, 324, 324, 4^*$

$\text{Ga}_3\text{As}_3^- : 1, 1, 1, 32, 2, 32, 3, 3, 3, 3, 324, 32, 4, 14^*$

—

$\text{Ga}_4\text{As}_3^+ : 1, 1, 1, 32, 2, 2, 2, 32, 3, 3, 32, 3, 32, 34^*$

$\text{Ga}_4\text{As}_3 : 1, 1, 1, 32, 32, 132, 12, 32, 3, 3, 3, 32, 32, 3, 34^*$

$\text{Ga}_4\text{As}_3^- : 1, 1, 1, 32, 32, 12, 12, 3, 32, 3, 3, 324, 32, 3, 124^*$

—

$\text{Ga}_3\text{As}_4^+ : 1, 1, 1, 1, 2, 2, 2, 3, 32, 32, 3, 32, 3, 3, 34^*$

$\text{Ga}_3\text{As}_4 : 1, 1, 1, 1, 32, 2, 2, 3, 3, 3, 3, 32, 32, 3, 3, 13^*$

$\text{Ga}_3\text{As}_4^- : 1, 1, 1, 1, 2, 32, 2, 3, 3, 3, 3, 324, 32, 3, 3, 14^*$

—

$\text{Ga}_4\text{As}_4 : 1, 1, 1, 1, 2, 12, 2, 12, 3, 34, 2, 3, 34, 3, 34, 32, 32^*$

Os números que aparecem com o símbolo * representam os primeiros orbitais virtuais (LUMO) dos aglomerados.

À parte as moléculas diatômicas, podemos observar dos valores acima que os orbitais pertencentes aos mais diversos aglomerados obedecem a uma sequência bem caracterizada de séries de orbitais.

Os primeiros m orbitais dos aglomerados $\text{Ga}_n\text{As}_m^{(\pm)}$, são compostos por contribuições de funções tipo s centradas nos átomos de As, como é de se esperar, dada a maior eletronegatividade do As em relação ao Ga. Os seguintes n orbitais apresentam como contribuição principal as funções tipo s centradas nos átomos de Ga (as únicas exceções sendo o terceiro orbital do Ga_2As_2^+ e o quinto orbital do Ga_2As_3), com a presença menos significativa de contribuições de funções tipo p centradas nos átomos de As (realizando ligações σ), e a aparição ainda de contribuições de funções tipo s dos átomos de As nos orbitais menos energéticos desta série. A seguir temos a presença de m orbitais cujas contribuições principais são as das funções tipo p centradas nos átomos de As, com a presença bem menos marcante de contribuições de funções s e p dos átomos de Ga. Restam ainda de dois a quatro orbitais de valência em cada um dos aglomerados. Esta última série de orbitais de valência apresenta uma grande mistura de contribuições das funções p dos átomos de As e s e p dos átomos de Ga.

Há uma maior presença das funções tipo p centradas nos átomos de As nos orbitais mais energéticos desta última série, sendo que as funções centradas nos átomos de Ga contribuem mais efetivamente para os orbitais mais próximos à transição HOMO-LUMO. Além deste ordenamento, verificamos que a medida que elétrons são introduzidos nos aglomerados, ocorre um favorecimento energético daqueles orbitais que apresentam contribuições das funções tipo p centradas nos átomos de Ga, na maioria dos aglomerados (sendo o aglomerado Ga_2As_2^+ novamente uma exceção).

Notamos também que o aglomerado Ga_4As_4 apresenta uma estrutura

eletrônica com características relativamente diferentes dos demais, visto que a segunda série de orbitais não apresenta contribuição de funções tipo p do átomos de As e ocorre uma maior superposição de contribuições na terceira série de orbitais.

Quanto a natureza dos HOMO e LUMO, podemos notar que na maioria dos casos os HOMO's apresentam contribuições de funções do tipo p centradas nos As e os LUMO's, por sua vez, contribuições de funções tipo p do átomo de Ga. As exceções são os aglomerados mais afastados da composição estequiométrica (GaAs_4 e Ga_4As) o Ga_2As_2 e o Ga_4As_4 .

A tabela 3.58 apresenta os valores de bond-order médios para os pares Ga-As (1), e As-As (2). Por valores médios estamos considerando a média dos valores de bond-order do tipo (1) e (2) maiores que 0.2, que ocorrem em cada um dos aglomerados.

Observamos dos valores da tabela 3.58 que, a menos do GaAs_4 e do aglomerado Ga_3As_3^- , a introdução de elétrons no sistema diminui a intensidade da ligação As-As. Notamos ainda que, a menos dos casos dos aglomerados ricos em As mais afastados da composição estequiométrica (GaAs_3 e GaAs_4), existe uma tendência ao favorecimento das ligações Ga-As com a introdução de elétrons no sistema.

Desse modo podemos dizer que, para os aglomerados próximos à estequiometria e aqueles ricos em Ga a introdução (retirada) de elétrons favorece (desfavorece) as ligações Ga-As, ao mesmo tempo em que diminui (aumenta) o valor de bond-order das ligações As-As. As densidades de carga para planos contendo as ligações Ga-As (1) e As-As (2), são mostradas abaixo. Os planos mostrados têm como referência as figuras dos aglomerados mostradas na seção 3.2.

Tabela 3.56: Valores SCF e MP2 obtidos para o potencial de ionização, vertical e adiabático, dos aglomerados Ga_nAs_m , $n + m \leq 8$, em eV.

	PI		PI _a	
	SCF	MP2	SCF	MP2
GaAs	6.03	6.29	5.70	6.11
Ga ₂ As	6.00 (6.30) ^a	6.98 (6.37) ^a	4.53	5.77
GaAs ₂	6.93	6.23	5.88	5.88
Ga ₃ As	6.32	6.42	6.03	6.16
Ga ₂ As ₂	7.07	7.10	6.95	6.38
GaAs ₃	7.67	7.96	7.18	7.54
Ga ₄ As	5.29	5.41	4.16	4.54
Ga ₃ As ₂	7.22	6.67	6.95	6.52
Ga ₂ As ₃	7.37	7.53 (6.58) ^b	5.92	6.60
GaAs ₄	7.01	6.46	6.76	6.03
Ga ₃ As ₃	6.66	6.74	5.88	6.85
Ga ₄ As ₃	6.37	5.86	5.03	4.63
Ga ₃ As ₄	6.42	5.59	5.34	4.73
Ga ₄ As ₄	7.11	6.76		

(a) resultado para a configuração linear $^2\Pi_u$

(b) resultado tomando-se a configuração do Ga_2As_3 com simetria C_{2v}

Tabela 3.57: Valores SCF e MP2 obtidos para a afinidade eletrônica, vertical e adiabática, dos aglomerados Ga_nAs_m , $n + m \leq 8$, em eV.

	AE		AE _a	
	SCF	MP2	SCF	MP2
GaAs	0.31	0.78	0.21	1.24
Ga ₂ As	1.96	1.93	1.97	1.89
GaAs ₂	1.09	0.97	1.38	1.31
Ga ₃ As	-0.38	-0.18	0.16	0.43
Ga ₂ As ₂	1.09	0.39	1.47	1.40
GaAs ₃	1.87	1.05	2.12	1.28
Ga ₄ As	0.56	1.10	0.77	1.25
Ga ₃ As ₂	1.64	1.88	2.11	2.27
Ga ₂ As ₃	2.23	1.14	2.48	1.83
GaAs ₄	1.31	1.25	2.02	2.42
Ga ₃ As ₃	0.43	0.50	0.86	0.81
Ga ₄ As ₃	1.04	1.68	1.61	2.74
Ga ₃ As ₄	0.90	1.69	1.23	2.71
Ga ₄ As ₄	1.15	1.46		

Tabela 3.58: Valores médios calculados para o bond-order Ga-As (1) e As-As (2) em cada um dos aglomerados considerados.

	(1)			(2)		
	+	0	-	+	0	-
GaAs	0.145	0.858	2.206			
Ga ₂ As	0.330	1.070	1.269			
GaAs ₂	0.122	0.485	0.767	2.748	2.100	1.712
Ga ₃ As	0.683	0.724	0.806			
Ga ₂ As ₂	0.475	0.410	0.572	1.731	1.681	1.174
GaAs ₃	0.815	0.484	0.612	1.018	1.110	0.888
Ga ₄ As	0.462	0.504	0.547			
Ga ₃ As ₂	0.543	0.562	0.549	0.829	0.783	0.751
Ga ₂ As ₃	0.232	0.434	0.387	1.079	0.885	0.870
GaAs ₄	0.883	0.828	0.344	0.822	0.878	1.037
Ga ₃ As ₃	0.265	0.367	0.367	0.823	0.807	0.834
Ga ₄ As ₃	0.346	0.401	0.551	0.789	0.757	0.736
Ga ₃ As ₄	0.196	0.291	0.334	0.976	0.843	0.790
Ga ₄ As ₄		0.673			0.769	

Como pudemos apresentar na seção 3.2, este favorecimento das ligações Ga-As, em detrimento das ligações As-As, é acompanhado de uma crescente promoção de elétrons das funções tipo *s* para as tipo *p* da valência destes aglomerados.

A tabela 3.59 apresenta os valores médios das cargas de Mulliken calculadas sobre os átomos da Ga e As em cada um dos aglomerados. O valor mostrado na tabela é a média aritmética das cargas sobre os átomos presentes nos aglomerados.

Tabela 3.59: Valores médios das cargas de Mulliken sobre os átomos de Ga (1) e As(2), em cada um dos aglomerados estudados.

	+		0		-	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
GaAs	0.918	0.082	0.330	-0.330	-0.232	-0.768
Ga ₂ As	0.715	-0.429	0.321	-0.642	-0.057	-0.886
GaAs ₂	0.892	0.055	0.349	-0.175	-0.079	-0.461
Ga ₃ As	0.626	-0.877	0.365	-1.096	-0.025	-0.923
Ga ₂ As ₂	0.573	-0.073	0.349	-0.349	0.084	-0.584
GaAs ₃	0.495	0.168	0.321	-0.107	0.055	-0.352
Ga ₄ As	0.598	-1.391	0.267	-1.067	-0.016	-0.931
Ga ₃ As ₂	0.541	-0.311	0.338	-0.506	0.121	-0.682
Ga ₂ As ₃	0.652	-0.100	0.263	-0.175	0.103	-0.402
GaAs ₄	0.401	0.150	0.289	-0.072	0.084	-0.271
Ga ₃ As ₃	0.619	-0.286	0.336	-0.331	0.069	-0.403
Ga ₄ As ₃	0.567	-0.422	0.427	-0.572	0.158	-0.544
Ga ₄ As ₄			0.103	-0.102		

Fica claro da tabela 3.59 que o maior valor de eletronegatividade dos átomos de As faz com que haja transferência de carga dos átomos de Ga para os de As. Notamos também que, com a introdução de elétrons no sistema diminui a diferença entre os valores de carga sobre os átomos de Ga e As.

Podemos relacionar esta diferença entre os valores de carga sobre os átomos com um certo grau de *ionicidade* das ligações dos aglomerados, sendo que quanto maior a separação de cargas mais 'iônico' será o aglomerado. A tabela 3.60 apresenta então os valores absolutos das diferenças entre as médias das cargas sobre Ga e As.

Tabela 3.60: Valor absoluto da diferença entre os valores médios das cargas de Mulliken sobre os átomos de Ga e As, para cada aglomerado estudado.

	+		0		-
GaAs	0.836	→	0.660	→	0.536
Ga ₂ As	1.144	→	0.963	→	0.829
GaAs ₂	0.837	→	0.524	→	0.382
Ga ₃ As	1.503	→	1.461	→	0.898
Ga ₂ As ₂	0.646	←	0.698	→	0.668
GaAs ₃	0.327	←	0.428	→	0.407
Ga ₄ As	1.989	→	1.334	→	0.915
Ga ₃ As ₂	0.852	→	0.844	→	0.803
Ga ₂ As ₃	0.752	→	0.438	←	0.505
GaAs ₄	0.251	←	0.361	→	0.355
Ga ₃ As ₃	0.905	→	0.667	→	0.472
Ga ₄ As ₃	0.989	←	0.999	→	0.702
Ga ₃ As ₄	0.905	→	0.747	→	0.576
Ga ₄ As ₄			0.205		

Os valores da tabela 3.60 mostram uma tendência à diminuição da ionicidade (aumento da covalência) à medida que introduzimos elétrons nos aglomerados, principalmente quando passamos da espécie neutra para a negativamente carregada. Além disso, podemos notar que, para um dado número de átomos, as espécies ricas em As são as que apresentam um menor grau de ionicidade. Este último fato se deve à relação entre o número de ligações entre elementos equivalentes, As-As, e elementos diferentes, Ga-As, presentes no aglomerado. Quanto maior o número de ligações Ga-As,

em relação às ligações As-As, o que ocorre nos aglomerados ricos em Ga, maior será o grau de ionicidade do aglomerado. Notamos também que as variações nos valores das diferenças com a entrada de elétrons é maior para os aglomerados ricos em Ga.

3.4 Padrão estrutural

Temos analisado separadamente algumas propriedades eletrônicas e energéticas dos aglomerados de Ga_nAs_m estudados. É nossa intenção nesta seção tomarmos o conjunto destas análises e tentarmos compreender se há um padrão estrutural a ser seguido por estes pequenos aglomerados de GaAs.

Dentro de nossa análise da estrutura eletrônica destes aglomerados, apresentada na subseção 3.3.2, notamos que, devido a sua maior eletronegatividade, os orbitais centrados nos átomos de As são energeticamente mais profundos. Os orbitais centrados nos átomos de Ga por sua vez, têm presença marcante nas proximidades dos orbitais de fronteira, onde ainda assim se combinam com orbitais tipo p dos átomos de As. Notamos ainda, que a introdução de elétrons no sistema faz com que haja um aprofundamento energético de orbitais que apresentam uma combinação de funções tipo s e p dos átomos de Ga e tipo p dos átomos de As.

Este ordenamento eletrônico se reflete em diversas propriedades. Encaremos a variação destas propriedades observando inicialmente o comportamento geral destes aglomerados, frente aos diferentes estados de carga que temos estudado.

Coerentemente com os resultados experimentais de espectroscopia de massa, que nos revelam que para os aglomerados positivamente carregados as espécies ricas em As são as mais estáveis, temos visto que, quando da retirada de elétrons dos aglomerados de GaAs, os valores de bond-order e as distâncias interatômicas entre os átomos de arsênio aumentam e diminuem, respectivamente. Isto ocorre, ao mesmo tempo em que as distâncias entre

átomos de Ga e As aumentam e seus respectivos valores de bond-order diminuem. Assim, os aglomerados com um maior número de ligações As-As, ou seja, as espécies ricas em As, são as mais favorecidas quando retiramos elétrons e se tornam, conseqüentemente, as mais estáveis.

Pudemos ainda observar que a ionicidade destes aglomerados diminui com a introdução de elétrons no sistema. Também mostramos que ocorre uma crescente promoção de elétrons dos orbitais tipo *s* para os tipo *p* à medida que elétrons adicionais são introduzidos. Dessa maneira, vemos que quando introduzimos elétrons nos aglomerados, estes elétrons não entram de maneira aleatória, mas sim favorecendo uma hibridização que aumenta o caráter covalente das ligações Ga-As. Quanto maior o número de ligações Ga-As no nosso aglomerado, o que ocorre para as espécies próximas à estequiometria e ricas em Ga, maior a probabilidade de ocorrência desta promoção eletrônica e mais pronunciado o caráter covalente do aglomerado.

De nossos resultados de energia total, pudemos ver que os aglomerados negativos são os que apresentam energia mais baixa, para uma dada composição. Isto concorda com os resultados de espectroscopia de massa de aglomerados que são selecionados em processos de geração espontânea aleatória. Estes fatos, juntamente com a discussão acima, revelam que a estabilização destes aglomerados de GaAs se dá via a efetivação das ligações covalentes entre os átomos de Ga e As. Esta efetivação, todavia, parece requerer a presença de elétrons externos ao sistema, ou seja, elétrons adicionais aos aglomerados neutros proporcionam uma maior estabilidade.

Vejamos, entretanto, o que ocorre quando analisamos a variação das propriedades destes aglomerados com a introdução de átomos adicionais, isto é, quando crescemos estes aglomerados a partir de um determinado embrião. Faremos esta análise focando nossa atenção para os aglomerados que apresentam um número fixo de átomos de As. Fazendo isso teremos as seguintes séries de aglomerados:

Para os aglomerados com um só átomo de arsênio, notamos que o As se posiciona no centro do aglomerado e os átomos de Ga vão sendo incorporados em posições que levam a configurações de alta simetria. Tais estruturas são fruto de uma ordenação eletrônica que favorece uma hibridização crescente dos orbitais centrados no átomo de As central. Um ponto de transformação nesta trajetória mencionada, é quando atingimos a saturação das possíveis ligações que as funções tipo p centradas no átomo de As, possam realizar com os orbitais tipo s dos átomos de Ga, o que ocorre no Ga_4As^+ . A partir deste ponto, a introdução de elétrons adicionais, que nos levam aos aglomerados Ga_4As e Ga_4As^- , fazem surgir ligações entre os átomos de gálio, anteriormente não presentes. Obviamente, a estrutura tetraédrica do aglomerado Ga_4As^+ nos remete ao ordenamento do cristal de GaAs puro.

Nos aglomerados com dois átomos de As, notamos que a grande estabilidade do dímero de As_2 não é praticamente afetada quando da presença de um átomo de Ga. A introdução de mais átomos de Ga leva, novamente, à estruturas de alta simetria (D_{2h} e D_{3h}) nas quais ambos os átomos de As compartilham equivalentemente das ligações com os átomos de Ga. Notamos novamente que os átomos de Ga assumem posições que favorecem um padrão de hibridização tipo sp^3 . Notamos também que quanto maior o número de átomos de Ga no aglomerado, menos intensa a ligação As-As e mais próximos os valores das distâncias interatômicas e dos bond-order entre as ligações Ga-As e As-As.

Para o aglomerado com três átomos de As e um de Ga, observamos que na espécie positiva o átomo de Ga se liga somente a dois átomos de As, os quais estão mais separados entre si do que em relação ao terceiro átomo de As não ligado ao Ga. A introdução de elétrons faz com que os átomos de As assumam posições relativas cada vez mais próximas às de um triângulo equilátero (alta simetria), de maneira a compartilhar das ligações que vão sendo efetivadas com o átomo de Ga. Como foi colocado na seção 3.2, o aglomerado GaAs_3^{-2} foi verificado convergir para uma estrutura de simetria D_{3h} , o que confirma a tendência acima. Com a presença de dois átomos de Ga, esta equivalência entre os átomos de As, que compartilham de ligações com os Ga, já é observada para a espécie neutra. Isto nos mostra que a entrada de elétrons, via ligações Ga-As, ocorre numa distribuição espacial dada por um padrão de hibridização específico, que segue aquele do cristal de GaAs. A introdução de um terceiro e quarto átomos de Ga faz com que uma das ligações As-As seja rompida. Assim é observada uma alteração estrutural que tende a transformar os primeiros vizinhos dos átomos de As em átomos de Ga. Observa-se, entretanto, a continuidade dos pares As-As.

Para os aglomerados com quatro átomos de As, as mesmas tendências ao estabelecimento de estruturas de alta simetria, com a introdução de elétrons, via ligações Ga-As, que favoreçam uma hibridização crescente são observadas. Notável é o fato de ocorrer a confirmação de alteração no padrão estrutural para o caso do aglomerado Ga_4As_4 , onde passamos a ter os átomos de Ga como primeiros vizinhos dos átomos de As, sendo que também os maiores valores de bond-order são encontrados nestas ligações, fato este distinto dos demais aglomerados estudados.

Smalley e colaboradores[33], realizaram um experimento de reação de pequenos aglomerados positivamente carregados de GaAs com NH_3 e observaram uma maior reatividade dos aglomerados para as espécies com composições ricas em Ga próximas à estequiometria. Observaram ainda

que uma alteração significativa na reatividade dos aglomerados é observada para espécies com número de átomos igual a sete e oito, sendo o padrão apresentado pelos aglomerados com um número maior de átomos equivalente ao destes aglomerados com sete e oito átomos. Isto confirma a mudança de padrão estrutural citada acima. Smalley e colaboradores[33] colocam ainda que a maior reatividade dos aglomerados próximos à estequiometria está ligada ao maior número de ligações Ga-As presentes neste aglomerados.

Com todas as colocações acima podemos então dizer que as estruturas geométricas e eletrônicas dos pequenos aglomerados de Ga_nAs_m , com $n + m \leq 8$, são balizadas nas ligações e estruturas de alta simetria, altamente tensionadas, formadas pelos átomos de As. Estas estruturas ganham por sua vez estabilidade com a introdução de átomos de Ga em posições que propiciem ligações que favoreçam uma padrão de hibridização e covalência que lembra aquele apresentado pelo cristal. Como este padrão é incrementado pelas espécies próximas à estequiometria, isto põe um limite ao número de átomos que formam o aglomerado de átomos de As de alta simetria. Este limite está relacionado à tridimensionalidade do padrão de hibridização destes compostos.

Capítulo 4

Estudo da Reatividade de Aglomerados e Superfícies

4.1 Introdução

Seria bastante interessante, tanto para os químicos como para qualquer um interessado no complexo problema das reações químicas, se pudéssemos prever o produto de uma determinada reação a partir unicamente de propriedades dos reagentes isolados.

Devido a extrema complexidade e abrangência deste tema, pode-nos parecer desrazoada a intenção de se obter sucesso nessa empreitada. Apesar de a solução completa deste problema estar ainda longe de nosso alcance, alguns passos nesta direção têm sido tomados.

Uma das propriedades que nos auxilia a intuir sobre resultados de reações complexas é a *eletronegatividade* dos reagentes. A eletronegatividade nos dá a tendência de um dado reagente ganhar elétrons numa dada reação e nos permite classificar os reagentes como *ácidos* (maior eletronegatividade) ou *bases* (menor eletronegatividade).

Várias escalas de eletronegatividade têm sido definidas, entre elas a de Mulliken[83],

$$\chi = \frac{PI + AE}{2}, \quad (4.1)$$

onde PI é o potencial de ionização e AE a afinidade eletrônica do reagente do qual se calcula a eletronegatividade. Apesar de existir uma variedade de escalas, todas elas estão relacionadas de maneira bem definida[84]. Assim, não precisamos nos preocupar se utilizamos uma ou outra escala para o cálculo da eletronegatividade.

Esta classificação bastante genérica dos reagentes em ácidos e bases dá espaço ainda para que determinemos classes diferenciadas de ácidos e bases. Fajans[85] e Bjerrum[86] notaram que os íons metálicos dividem-se em duas categorias, de acordo com o tipo de base com os quais preferem se coordenar. Schwarzenbach[87] dividiu os íons metálicos em duas classes, A e B. Os íons metálicos da classe A sendo aqueles cujos elementos representativos não tivessem elétrons de valência em orbitais tipo-d. Os íons metálicos da classe B teriam de 8 a 10 elétrons tipo-d mais externos, ocorrendo próximos ao final de uma série de transição. Uma ordem global de estabilidade dos íons metálicos da classe B, quando coordenados com várias bases, é dada aproximadamente por

$$S \approx C > I > Br > Cl > N > O > F,$$

onde o átomo mostrado acima é o átomo doador da base. Para íons metálicos da classe A a ordem é invertida.

Chatt, Ahrlund e Davies[88] classificaram os íons metálicos em duas categorias, dependendo da estabilidade dos complexos formados a partir da interação destes íons metálicos com os átomos de um dado grupo da tabela periódica. Uma primeira categoria de íons, chamada da (a), é aquela que forma complexos de maior estabilidade com o primeiro átomo de cada grupo. A segunda categoria, a (b), é mais estável formando complexos com o segundo ou subsequentes átomos de cada grupo.

As seguintes sequências de estabilidade são observadas[88]

- para íons da classe (a)

- para íons da classe (b)

Os íons metálicos da classe (a) de Chatt e colaboradores são os mesmos que os da classe A de Schwarzenbach. O mesmo valendo para (b) e B. As regras de Chatt, Ahrland e Davies podem ser usadas para classificar outros tipos de ácidos de Lewis generalizados[89]. Para melhor compreender o comportamento geral dos ácidos das classes (a) e (b), em 1963 Pearson[89] definiu os conceitos de ácidos e bases *hard* e *soft*. De acordo com estas definições, classificam-se os reagentes da seguinte maneira

- *Ácidos Hard*: alta carga positiva

baixa polarizabilidade

pequeno tamanho

- *Ácidos Soft*: pequena carga positiva

alta polarizabilidade

grande tamanho

- *Bases Hard*: alta eletronegatividade
baixa polarizabilidade
difícil de oxidar
- *Bases Soft*: baixa eletronegatividade
alta polarizabilidade
facilmente oxidado

Com estas definições, Pearson[89] pôde englobar os trabalhos anteriores e também sistematizar o entendimento de uma série de resultados experimentais até então conhecidos, dentro de um princípio empírico, denominado princípio de *Hard and Soft Acids and Bases* (HSAB). Este princípio pode ser enunciado como segue,

Ácidos hard preferem se associar com bases hard e ácidos soft preferem se associar com bases soft.

Devemos notar que este princípio *não* nos diz que ácidos soft *nunca* formarão complexos estáveis com bases hard, ou que ácidos hard não se associarão com uma base soft, mas sim que há uma preferência (maior taxa de reação) que segue o princípio de HSAB.

Apesar da generalidade e importância, o princípio de HSAB como colocado por Pearson, é um princípio *qualitativo*, o que dificulta sua implementação para fins de predição teórica ou mesmo o estabelecimento de uma escala de hardness ou softness.

Duas décadas se passaram até que Parr e Pearson[90] propuseram uma maneira de se calcular o valor do hardness absoluto de um determinado sistema. Por *absoluto*, queremos dizer que o valor desta propriedade, o hardness, é o mesmo para qualquer ponto do sistema considerado, ou seja, é uma propriedade global assim como a eletronegatividade, χ .

O hardness absoluto de uma dada substância foi definido como[90]

$$\eta = \frac{PI - AE}{2}, \quad (4.2)$$

onde, como na expressão para a eletronegatividade (4.1), PI e AE representam o potencial de ionização e a afinidade eletrônica da substância em consideração. As quantidades χ e η podem também ser entendidas como o primeiro e segundo termos, respectivamente, de uma expansão da energia do reagente “ x ” em função do número de elétrons neste reagente[90],

$$E_x(N) = E_x(N_0) - \chi(N - N_0) + \eta(N - N_0)^2 + \dots \quad (4.3)$$

De acordo com a equação (4.3), vemos que a eletronegatividade de Mulliken é nada mais que o negativo do potencial químico μ ,

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) = -\chi, \quad (4.4)$$

sendo o hardness global identificado como

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right). \quad (4.5)$$

As expressões (4.1) e (4.2) apresentadas anteriormente são obtidas de (4.4) e (4.5), respectivamente, através do método de diferenças finitas.

O significado do hardness está ligado a uma certa resistência à deformações ou mudanças. A equação (4.5) acima nos mostra que o hardness químico é a resistência do potencial químico frente à mudanças no número de elétrons. O softness global de um sistema é definido como sendo o inverso do hardness global[91],

$$S = \frac{1}{\eta}. \quad (4.6)$$

De posse das informações de como calcular a eletronegatividade e o hardness global de sistemas químicos (e físicos), poderíamos então raciocinar

em termos da aplicação do princípio de HSAB em reações químicas complexas (ou qualquer outro fenômeno que possa ser entendido como tal). Tal realização já seria um grande passo no caminho da resolução do nosso questionamento a respeito da determinação do produto de uma reação a partir das propriedades dos reagentes isolados.

Contudo, dado que tanto a eletronegatividade quanto o hardness são, como já dissemos, propriedades globais, estas não nos permitiriam obter o conhecimento adequado à descrição de reações químicas complexas. Isto ocorre por que a especificidade de uma dada reação depende substancialmente dos diferentes *sítios* reativos de cada substância, ou seja, depende de características e propriedades (eletrônicas e estruturais) *locais* das substâncias. Estas propriedades por sua vez não seriam obtidas através do conhecimento de χ e η . O problema da reatividade local de um sistema complexo depende então do conhecimento de propriedades locais dos reagentes.

Numa série de trabalhos, Parr e colaboradores[91, 92, 93] puderam estabelecer, dentro da estrutura da teoria do funcional da densidade[72], expressões locais para o hardness e o softness de um dado sistema. Estas expressões são,

$$\eta(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \rho(\mathbf{r}') \quad (4.7)$$

$$s(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} = \frac{1}{\eta} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}, \quad (4.8)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de carga total no ponto $\mathbf{r}$, $v(\mathbf{r})$ é o potencial externo agindo no ponto $\mathbf{r}$ e $F[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional universal de Hohenberg e Kohn.

Estas propriedades locais são recíprocas, no sentido que

$$\int d\mathbf{r} s(\mathbf{r}) \eta(\mathbf{r}) = 1, \quad (4.9)$$

e se reduzem às propriedades globais quando integradas[91, 92].

Dadas estas definições, pode-se estabelecer uma *versão local* do princípio de HSAB, como segue:

Dado um sistema com diferentes sítios reativos, suas regiões hard preferem interagir com espécies hard e suas regiões soft preferem interagir com espécies soft.

Uma vez conhecidas estas quantidades locais dos reagentes isolados, podemos tentar agora aplicar a versão local do princípio de HSAB, juntamente com a eletronegatividade e o hardness global, na predição de reações complexas. Antes disso, iremos enunciar um outro princípio envolvendo o conceito de hardness.

De sua considerável experiência com os conceitos de hardness e softness, Pearson concluiu[94]

Parece ser uma regra da natureza que as moléculas se arranjam de maneira que sejam o mais hard possível.

Alguns estudos de problemas particulares suportam este princípio e sugerem que sua validade esteja condicionada a condições de temperatura e potencial químico constantes[95]. Na verdade é mostrado, dentro da teoria do funcional da densidade, a validade deste princípio sob as circunstâncias restritivas postas acima[96]. Este princípio é denominado *princípio de hardness máximo* (MHP).

Temos até aqui apresentado conceitos que se aplicam ao tratamento de reações químicas de um modo geral. Entretanto nosso interesse vai algo além. Problemas atuais da ciência da matéria condensada, tais como a reatividade de superfícies, catálise, difusão, adsorção, etc, podem ser encarados como processos físicos que envolvem complexas reações químicas. Dessa maneira, podemos estender a aplicação dos princípios enunciados anteriormente a problemas, à primeira vista, fora de sua área de concepção original.

Pensemos, por exemplo, no problema da reatividade de superfícies.

Do ponto de vista experimental, técnicas como o *scanning tunneling microscopy*[97] ou *atomic force microscopy*[98] são capazes de nos fornecer informações sobre a topografia da superfície e sua estrutura eletrônica subjacente. Por outro lado, uma análise teórica do problema da reatividade de superfícies, assim como da adsorção de átomos por estas superfícies, requerem cálculos *ab initio* extremamente custosos[99].

Se quisermos, por exemplo, determinar a posição de equilíbrio do sistema “superfície + átomo adsorvido”, devemos efetuar cálculos *ab initio* de energia total em todas as configurações geométricas possíveis. Cada novo átomo adsorvido por uma dada superfície requeriria um novo conjunto de cálculos. Torna-se portanto bastante atraente aplicarmos a abordagem mais simples e intuitiva do princípio de HSAB local ao estudo da reatividade de superfícies, e na interação destas com átomos.

Na seção 4.2 apresentamos os resultados da aplicação do princípio de HSAB na predição dos sítios mais reativos do aglomerado Ga_2As_2 quando em interação com diferentes átomos. Comparamos ainda estas predições com cálculos *ab initio* de energia total do sistema ‘aglomerado + átomo’. Na seção 4.3, o princípio de HSAB é aplicado ao estudo da reatividade local da superfície GaAs [110] e os resultados comparados com cálculos teóricos e resultados experimentais. A seção 4.4 apresenta nossas conclusões.

4.2 Reatividade local do aglomerado Ga_2As_2

Testamos inicialmente a aplicação do princípio de HSAB local no estudo da reatividade do aglomerado Ga_2As_2 [100]. A escolha do aglomerado Ga_2As_2 deveu-se a algumas razões: (a) Conforme mostrado pelos nossos cálculos apresentados no capítulo 3, a estrutura deste sistema é planar, (b) devido ao pequeno número de átomos no aglomerado, os cálculos necessários para a obtenção das propriedades locais tornam-se mais simples e (c) dada a pequena dimensão deste aglomerado podemos comparar nossas predições, advindas da

aplicação do princípio de HSAB local, com cálculos de energia total.

O método utilizado em nossos cálculos é o método do campo autoconsistente de Hartree-Fock, onde as funções de 1 elétron (orbitais moleculares) são expressas em termos de combinações lineares de orbitais atômicos. A base de funções atômicas utilizadas é a base MIDI de Huzinaga[58].

As expressões obtidas por Parr e colaboradores[91, 92] para o hardness e o softness locais, foram definidas dentro da estrutura da teoria do funcional da densidade. Como utilizaremos o método de Hartree-Fock, cabem aqui algumas observações.

Uma vez que a expressão para o hardness local envolve uma integral do funcional universal da densidade, $F[\rho(\mathbf{r})]$, de Hohenberg e Kohn, cuja expressão exata é desconhecida, a propriedade local que nos propomos a calcular é o softness local. A expressão para o softness local, por sua vez, envolve a derivada da densidade de carga em relação ao número de elétrons (4.8), o que exigiria que pudéssemos, dentro da aproximação variacional de Hartree-Fock, variar continuamente o número de elétrons em um dado sistema. Isto, entretanto, não é possível. O esquema de Hartree-Fock só nos permite inserir ou remover cargas em um sistema em quantidades discretas, a carga elétrica elementar e .

Nós calculamos então o softness local através de diferenças finitas entre as densidades de carga locais, $\rho(\mathbf{r})$, do sistema, para diferentes estados de carga (positivo (+), neutro (0), negativo (-)).

Considere, por exemplo, a interação de um sistema complexo S com um átomo A . Se S é mais eletronegativo que A , então haverá transferência de carga de A para S . Assim sendo, a quantidade relevante a ser calculada para o sistema S será o softness local $s^-(\mathbf{r})$ [101],

$$s^-(\mathbf{r}) \simeq \rho^-(\mathbf{r}) - \rho^0(\mathbf{r}). \quad (4.10)$$

Quando o átomo A for mais eletronegativo que S , haverá transferência de carga de S para A e assim, a quantidade a ser calculada para S será o softness local $s^+(\mathbf{r})$

$$s^+(\mathbf{r}) \simeq \rho^0(\mathbf{r}) - \rho^+(\mathbf{r}). \quad (4.11)$$

Finalmente, quando as eletronegatividades forem equivalentes, a quantidade relevante a ser calculada será $s^0(\mathbf{r})$ [102],

$$s^0(\mathbf{r}) = \frac{s^-(\mathbf{r}) + s^+(\mathbf{r})}{2}. \quad (4.12)$$

Antes de aplicarmos o princípio de HSAB local a este problema específico, gostaríamos de observar que além da configuração de equilíbrio do aglomerado Ga_2As_2 , temos obtido também outras configurações de mínimo local, conforme mostrado na figura 4.1.

Figura 4.1 (a) Configuração de energia mais baixa. (b) e (c) mínimos locais. Os átomos de Ga são os círculos cheios e os de As os círculos vazados.

Como nós podemos ver da tabela 4.1, a configuração de energia mais baixa, (a), é também aquela que apresenta o maior valor do hardness global. Notamos que, mesmo relaxando a condição de potencial químico constante, o princípio do hardness máximo foi verificado.

Uma vez determinada a estrutura do aglomerado, passamos então à aplicação do princípio de HSAB ao estudo da reatividade local do aglomerado Ga_2As_2 , quando em interação com diferentes átomos.

Tabela 4.1: Valores calculados para o hardness global das diferentes estruturas do Ga_2As_2 . Os índices estão relacionados à figura 4.1

	Energia total (a.u.)	ΔE (eV)	η (eV)
(a)	-8280.371710	0.00	2.95
(b)	-8280.313272	1.59	1.93
(c)	-8280.287240	2.30	1.83

Para aplicarmos tal princípio, as primeiras informações que necessitamos são os valores da eletronegatividade dos átomos e do aglomerado. Fazemos isto para determinarmos quem faz o papel de ácido e quem faz o papel de base na reação a ser simulada.

Uma vez determinado quem ganha e quem perde elétrons na reação, nosso próximo questionamento é quanto ao caráter hard ou soft da interação. Para determinarmos este caráter, devemos inicialmente calcular os valores de hardness global do átomo e do aglomerado. Se o átomo for mais hard (soft) que o aglomerado então ele tenderá a interagir com as regiões mais hard (soft) deste último.

As “regiões” do aglomerado com maior ou menor valor de softness serão determinadas através do cálculo de $s^+(\mathbf{r})$, $s^-(\mathbf{r})$ e $s^0(\mathbf{r})$. A utilização de um determinado softness (+, 0 ou -) é especificada pela relação entre eletronegatividades, como dito anteriormente. Finalmente, aplicamos a interpretação local do princípio de HSAB para selecionar o sítio ou sítios mais reativos.

Consideremos a interação do aglomerado Ga_2As_2 com os átomos Na, Al, As e Cl. A tabela 4.2 apresenta os valores de eletronegatividade e hardness global do aglomerado e de cada um dos átomos considerados. Os valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica necessários para o cálculo de χ e η foram obtidos como a diferença de energia total entre diferentes estados

Tabela 4.2: Valores calculados para o hardness global, η , e a eletronegatividade, χ , do Ga_2As_2 e dos átomos de Na, Al, As e Cl, em eV.

	η	χ
Ga_2As_2	2.95	4.04
Na	2.57	2.30
Al	3.04	2.56
As	5.11	4.53
Cl	6.86	5.57

de carga do sistema, $AE = E_T^- - E_T^0$ e $PI = E_T^0 - E_T^+$.

Da tabela 4.2 vemos que tanto Na quanto Al são menos eletronegativos que o aglomerado. Sendo assim, o Ga_2As_2 receberá elétrons quando da interação com estes átomos e, dessa maneira, a quantidade a ser calculada para investigarmos a reatividade local de Ga_2As_2 com Na ou Al é o $s^-(\mathbf{r})$.

Mapeamos então os valores de $s^-(\mathbf{r})$ para o Ga_2As_2 no plano do aglomerado, e em planos paralelos que se situam 1 Å e 2 Å acima deste. Estes mapas do softness local, $s^-(\mathbf{r})$, são mostrados nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4. O incremento entre duas linhas consecutivas nas figuras desta seção é de 5×10^{-3} elétrons/Bohr³.

Figura 4.2 Softness local ($s^-(\mathbf{r})$) no plano do Ga_2As_2 . Distância em unidades atômicas.

Figura 4.3 Softness local ($s^-(\mathbf{r})$) no plano 1 Å acima do plano do Ga_2As_2 .
Distância em unidades atômicas.

Figura 4.4 Softness local ($s^-(\mathbf{r})$) no plano 2 Å acima do plano do Ga_2As_2 .
Distância em unidades atômicas.

Notamos a mudança de padrão exibida pelos mapas de $s^-(\mathbf{r})$ ao passarmos do plano do aglomerado para os planos paralelos acima deste. Isto evidencia o fato de que o último orbital ocupado (HOMO) do Ga_2As_2 é do tipo- π centrado nos átomos de As, com um nodo no plano do aglomerado.

Numa reação átomo-aglomerado, a interação se inicia quando o átomo está afastado do aglomerado. Portanto, para simularmos o início de tal reação nós fazemos uso dos mapas de $s^-(\mathbf{r})$ acima do plano do aglomerado, figuras 4.3 e 4.4.

Como o átomo de Na é mais soft que o aglomerado (tabela 4.2), esperamos que este interaja mais fortemente com as regiões mais soft do Ga_2As_2 . Estas regiões correspondem aos picos de $s^-(\mathbf{r})$ que, como podemos ver das figuras 4.3 e 4.4, são as regiões justamente acima dos átomos de As (o centro do aglomerado é o ponto (0.0,0.0,0.0)). As posições dos átomos no aglomerado são: As ($\pm 1.186, 0.0, 0.0$) e Ga ($\pm 1.401, 0.0, 0.0$), em Å.

O valor do hardness global para o átomo de Al é praticamente equivalente ao do aglomerado. Assim o princípio de HSAB local leva-nos a aferir uma maior probabilidade de interação de Al com o aglomerado em regiões próximas àquela predita para o átomo de Na.

Elucidemos um pouco esta nossa conclusão. Primeiro, nas regiões muito afastadas daquela predita para a interação de Na com o aglomerado, os valores de $s^-(\mathbf{r})$ são muito baixos, o que indica que estas são regiões hard. Como o valor do hardness global de Al é próximo ao do Ga_2As_2 , e não significativamente superior, o princípio de HSAB local nos leva a descartar esta possibilidade. Segundo, como o átomo de Al é menos soft que o de Na, deveríamos esperar que o Al interagisse com regiões não tão soft quanto aquelas com as quais Na interage. Assim, do princípio de HSAB local, obtemos que as regiões de maior probabilidade de interação do Al com o Ga_2As_2 são as proximidades das regiões previstas para o caso do átomo de Na, sendo mais afastadas do topo do átomo de As no aglomerado que no caso do Na.

Observando os valores de eletronegatividade dos átomos de As, Cl e do aglomerado Ga_2As_2 , notamos que numa interação entre estes sistemas, o aglomerado cederia carga aos átomos, ou seja, os átomos são mais eletronegativos. Com isso, devemos olhar agora para os mapas do softness local $s^+(\mathbf{r})$ do Ga_2As_2 . Estes mapas, quando calculados no plano do aglomerado, e num plano paralelo 1 Å acima, são mostrados nas figuras 4.5 e 4.6. Como ambos os átomos são mais hard, ou menos soft, que o

aglomerado, devemos procurar pelas regiões mais hard, ou menos soft de $s^+(\mathbf{r})$.

Figura 4.5 Softness local ($s^+(\mathbf{r})$) no plano do Ga_2As_2 . Distância em unidades atômicas.

Figura 4.6 Softness local ($s^+(\mathbf{r})$) num plano 1 Å acima do plano do Ga_2As_2 . Distância em unidades atômicas.

Dos padrões apresentados pelas figuras 4.5 e 4.6, o princípio de HSAB local permite-nos aferir uma maior probabilidade de interação, tanto para As quanto para Cl, àquelas regiões ao longo das linhas que conectam os átomos de Ga e As e ao longo da diagonal principal de Ga_2As_2 . Portanto, os átomos de As e Cl deveriam preferir estas regiões para iniciar uma reação.

Podemos agora comparar nossas previsões com cálculos de energia total. Nós realizamos cálculos SCF ab initio de energia total para o sistema

aglomerado + átomo, onde posicionamos os átomos teste (Na, Al, As, Cl) nos vértices de uma rede (grid) localizada 3 Å acima do plano do aglomerado, conforme figura 4.7. Dada a simetria D_{2h} do aglomerado, a região ilustrada na figura 4.7 é suficiente para nossos cálculos.

Como nos cálculos anteriores, a base atômica utilizada foi a base MIDI de Huzinaga. A altura escolhida para o grid (3 Å) é tal que mantém a interação entre o aglomerado e os átomos de prova tão fraca quanto possível.

Figura 4.7 O plano acima do cluster Ga_2As_2 onde posicionamos os átomos teste para o cálculo da energia total do sistema aglomerado + átomo teste.

A figura 4.8 apresenta o mapa de contorno da energia total do sistema 'aglomerado + átomo de prova', quando tomamos como átomo de prova o Na. O incremento entre duas linhas consecutivas das curvas de energia são mostrados nas figuras e estão em eV. Note que o mínimo de energia do sistema corresponde à configuração na qual o átomo de Na está na posição (0.00, 1.20 Å), que corresponde ao topo do átomo de As. Isso confirma nossas predições.

Figura 4.8 Mapa de contorno da energia total correspondente ao caso do átomo de Na sobre o plano do Ga_2As_2 . Distâncias em Å.

A figura 4.9 apresenta o mapa de contorno de energia total correspondente ao átomo de Al. O mínimo de energia ocorre quando o átomo de Al assume as coordenadas (0.53 Å, 0.98 Å) que está nas proximidades da posição predita para Na. Temos novamente nossas previsões confirmadas.

Figura 4.9 Mapa de contorno da energia total correspondente ao caso do átomo de Al sobre o plano do Ga_2As_2 . Distâncias em Å.

Os mapas de contorno de energia total para os casos dos átomos de As e Cl são apresentados nas figuras 4.10 e 4.11, respectivamente. A posição de mínima energia para o átomo de As, o centro do aglomerado, está em concordância com o que deveríamos esperar a partir dos resultados da determinação estrutural do aglomerado Ga_2As_3 apresentada no capítulo 3, isto é, formando um triângulo com os dois átomos de As no Ga_2As_2 . Esta posição de mínimo de energia total está em concordância com nossa predição para o átomo de As.

Tabela 4.3: Predições baseadas no princípio de HSAB local e resultados de cálculos SCF ab initio de energia total para o sistema aglomerado + átomo.

Átomo	Predição HSAB	Resultado SCF
Na	acima do átomo de As	acima do átomo de As
Al	próximo ao topo de As	próximo ao topo de As
As	diagonal maior, arestas	centro do aglomerado
Cl	diagonal maior, arestas	meio da linha entre o centro e Ga

Figura 4.10 Mapa de contorno da energia total correspondente ao caso do átomo de As sobre o Ga_2As_2 . Distâncias em Å.

Para o átomo de Cl, a figura 4.11 nos mostra que o mínimo de energia total ocorre em um ponto no meio da linha unindo o centro do aglomerado e um átomo de Ga, que é um ponto de menor valor de softness, conforme figura 4.6, confirmando nossas predições .

Na tabela 4.3, apresentamos um resumo de nossas previsões, baseadas na aplicação do princípio de HSAB local, e do resultado dos cálculos de energia total.

Vemos então que o princípio de HSAB local pode ser usado para prever os sítios mais reativos de um aglomerado, quando em interação com átomos externos, e que os resultados destas predições concordam com resultados de cálculos ab initio de energia total. Na figura 4.12 apresentamos uma representação esquemática dos resultados obtidos.

Figura 4.11 Mapa de contorno da energia total correspondente ao caso do átomo de Cl sobre o Ga_2As_2 . Distâncias em Å.

Figura 4.12 Figura esquemática das regiões previstas pelo princípio de HSAB e dos pontos obtidos nos cálculos de energia total SCF.

4.3 Aplicação do softness local ao estudo da reatividade da superfície GaAs [110]

Nós temos escolhido a superfície de GaAs [110] para a aplicação do princípio de HSAB local por algumas razões. Esta superfície, além de ter sido a primeira superfície semicondutora a ter sua estrutura determinada[103], é também uma das mais bem estudadas tanto experimentalmente[104, 105]

quanto do ponto de vista teórico[106]. Mais do que isso, resultados experimentais [107-110] e teóricos [111-113] de adsorção de átomos pela superfície GaAs[110] estão disponíveis na literatura. Estes fatos nos permitem comparar nossas previsões[114], obtidas via princípio de HSAB local, com os resultados alcançados pela utilização de outros métodos teóricos e também com observações experimentais.

Para simularmos nossa superfície de GaAs [110] utilizamos um cluster de 44 átomos, sendo 10 átomos de Ga, 10 átomos de As e 24 hidrogênios, como mostrado na figura 4.13. As coordenadas dos átomos da célula unitária desta superfície são: As (-2.994, ± 2.0 , 0.193), As (2.656, ± 2.0 , 0.193) e Ga (-1.7715, 0.0, -0.515), em Å. A geometria desta superfície é aquela obtida via LEED (low energy electron diffraction) por Puga e colaboradores[105]. A maioria dos resultados experimentais apresentam parâmetros geométricos que diferem muito pouco daqueles que utilizamos em nosso cluster[115].

Vale aqui lembrar que a palavra cluster (aglomerado) é agora utilizada para designar um sistema que pretende simular o comportamento de um cristal, no caso uma superfície, e não deve ser confundida com a utilização que vínhamos fazendo desta palavra.

Pelo método de cluster, a descrição quantitativa da interação entre os átomos e uma superfície é obtida representando o sistema superfície + átomo por um pequeno número de átomos, que são considerados como uma molécula fictícia, um cluster[115, 116]. No nosso caso, como estaremos interessados nas propriedades dos reagentes isolados, este cluster (fig. 4.13) representará somente a superfície livre. Os átomos de hidrogênio que aparecem no cluster, fazem o papel de saturadores, eliminando dangling-bonds indesejáveis e simulando assim o cristal.

Figura 4.13 Cluster utilizado na simulação da superfície GaAs[110]. Os átomos vazios representam os átomos de As e os átomos cheios os de Ga. Os pequenos pontos são os átomos de H.

Nós utilizamos o método do campo auto-consistente de Hartree-Fock e a base MIDI para os cálculos das propriedades eletrônicas, a menos da base atômica gaussiana usada no cálculo das propriedades da superfície GaAs [110]. Dado o grande custo computacional de utilizarmos uma base como a MIDI em sistemas como os desta superfície, nós optamos por usar a base reduzida de Wadt and Hay[74] para o cálculo das propriedades da superfície.

Antes de apresentarmos valores específicos para a eletronegatividade e o hardness global, tanto da superfície quanto dos átomos que com esta suporemos interagir, apresentamos agora uma maneira geral de, a partir dos valores de χ e η , determinamos quais os mapas de softness que devem ser observados quando da interação de um átomo A com a superfície S . Esta seleção dos mapas de softness a serem observados pode ser resumida pela tabela 4.4.

Desta tabela vemos que, se a eletronegatividade da superfície é maior que a do átomo, isso implica que a superfície ganha elétrons na reação e o mapa a ser observado é o de $s^-(r)$. Se ainda o hardness global do átomo é menor que o da superfície (átomo é mais soft), este átomo preferirá interagir com as regiões soft desta superfície. Vemos então que isto explica a primeira linha da tabela 4.4. Todas as outras linhas são entendidas da mesma forma.

Como o softness local é calculado através de uma diferença de densidade de carga total (4.10-4.12), esta diferença pode ser tanto positiva quanto

Tabela 4.4: Maneira esquemática de selecionarmos o mapa de softness a ser calculado. Os índices s e a se referem à superfície e aos átomos, respectivamente.

$\chi_s > \chi_a$	$\eta_s > \eta_a \rightarrow s^-(\mathbf{r})$ regiões soft
	$\eta_s < \eta_a \rightarrow s^-(\mathbf{r})$ regiões hard
$\chi_s \simeq \chi_a$	$\eta_s > \eta_a \rightarrow s^0(\mathbf{r})$ regiões soft
	$\eta_s < \eta_a \rightarrow s^0(\mathbf{r})$ regiões hard
$\chi_s < \chi_a$	$\eta_s > \eta_a \rightarrow s^+(\mathbf{r})$ regiões soft
	$\eta_s < \eta_a \rightarrow s^+(\mathbf{r})$ regiões hard

negativa. É natural então, associarmos as regiões mais soft da superfície aos valores positivos do mapa de softness local, e as regiões mais hard aos valores negativos destes mapas.

Convém notar aqui que a equação (4.9) não nos garante que nos pontos onde o valor do softness local é mínimo teremos o valor máximo do hardness local. Contudo, parece-nos razoável aceitar esta hipótese e associarmos as regiões mais hard da superfície GaAs [100] aos valores negativos do softness local.

Os planos escolhidos para calcularmos os valores do softness local ($s^+(\mathbf{r})$, $s^0(\mathbf{r})$ e $s^-(\mathbf{r})$) são: O plano passando pelos átomos de As na primeira camada de GaAs [110], os planos paralelos a este primeiro tomados a 0.5 Å e 1.0 Å acima do plano da superfície e aqueles planos perpendiculares a direção [110], que são mostrados na figura 4.14.

Tabela 4.5: Valores calculados para a eletronegatividade, χ , e o hardness global, η , dos átomos Na, Cs, Si, Ge, Sb, Br e Cl e da superfície GaAs[110], em eV.

	χ	η
GaAs[110]	1.36	0.28
Cs	1.51	1.85
Na	2.30	2.57
Si	4.05	3.75
Ge	4.20	3.31
Sb	4.25	4.45
Br	6.66	4.18
Cl	6.86	5.57

Figura 4.14 Vista de cima da célula unitária da superfície *GaAs* [110], mostrando os planos perpendiculares à direção [110] que foram escolhidos para o cálculo do softness local. Os átomos da borda são os As e o central é o Ga.

A tabela 4.5 apresenta os valores de hardness global e de eletronegatividade calculados para os átomos de Na, Cs, Si, Ge, Sb, Br e Cl e para a superfície GaAs[110].

Notamos que todos os átomos são mais eletronegativos que a superfície, com exceção do Cs que tem um valor de eletronegatividade que se assemelha

ao da superfície. Da mesma forma, todos os átomos (sem exceção) são mais hard que a superfície. Assim, das tabelas 4.4 e da 4.5, vemos que os mapas de softness relevantes ao estudo da adsorção destes átomos pela superfície GaAs [110] serão aqueles dados por “ $s^+(\mathbf{r})$ parte negativa”. Uma única exceção é o caso do Cs, para o qual devemos também observar mapas de “ $s^0(\mathbf{r})$, parte negativa”, visto que $\chi_{Cs} \sim \chi_{GaAs[110]}$.

Os mapas das partes negativas de $s^+(\mathbf{r})$ e $s^0(\mathbf{r})$, nos planos previamente escolhidos, são apresentados nas figuras 4.15 e 4.16, respectivamente. As distâncias nestas figuras são dadas em Å e o incremento entre duas linhas consecutivas de $s^+(\mathbf{r})$ e $s^0(\mathbf{r})$ são de 5×10^{-3} e 1×10^{-3} elétrons/Bohr³, respectivamente.

Aplicando a versão local do princípio de HSAB aos mapas da figura 4.15 para o $s^+(\mathbf{r})$, nós podemos então prever as seguintes regiões como mais prováveis para a ocorrência da interação entre os átomos e a superfície GaAs[110]:

- Acima do átomo de Ga da primeira camada, numa direção intermediária entre as direções [110] e [001] (conforme figura 4.14).
- Acima do átomo de As da primeira camada, na direção da ligação Ga-As.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

Figura 4.15 Mapas do $s^+(\mathbf{r})$ parte negativa. Os índices (a), (b) e (c) correspondem aos planos paralelos á superfície GaAs[110] 0.0 Å, 0.5 Å e 1.0 Å acima desta. Os índices de (d) até (g) estão definidos na figura 4.14.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

Figura 4.16 Mapas do $s^0(\mathbf{r})$ parte negativa. Os índices (a), (b) e (c) correspondem aos planos paralelos á superfície GaAs[110] 0.0 Å, 0.5 Å e 1.0 Å acima desta. Os índices de (d) até (g) estão definidos na figura 4.14.

Estas predições concordam com cálculos que utilizam a teoria do funcional da densidade, dentro da aproximação da densidade local, para o estudo da adsorção de Na[111], Ge[112] e Sb[113], pela superfície GaAs[110].

Para o caso do cloro, resultados experimentais e teóricos atribuem duas diferentes regiões para o adsorção do Cl pela superfície GaAs[110], quais sejam, acima do átomo de Ga[108] e acima do átomo de As[107]. Nossos resultados indicam que a região acima do átomo de Ga é a mais provável.

Para analisarmos o caso específico do Cs, nós temos que observar ainda as regiões negativas de $s^0(\mathbf{r})$. Da figura 4.16 nós notamos que, além das duas regiões preditas pelos mapas de $s^+(\mathbf{r})$, temos uma outra região de provável interação,

- Acima do átomo de As da primeira camada, numa direção intermediária entre as direções [110] e $[00\bar{1}]$.

Estas predições estão em concordância com resultados de STM para a adsorção de Cs pela superfície GaAs[110][109], onde estas três posições de adsorção são observadas.

Dos valores de χ e η para Si e Br, dados na tabela 4.5, nós esperamos um comportamento similar àquele apresentado pelos átomos de Ge e Cl, respectivamente.

4.4 Conclusões

O princípio de HSAB, apresentado na seção 4.1, nos permite selecionar as regiões de maior probabilidade de ocorrência de uma reação química a partir das propriedades dos reagentes isolados, sem a necessidade de simularmos o sistema interagindo. Dado que vários processos em ciência dos materiais podem ser entendidos como reações químicas complexas (por exemplo, catálise, adsorção, etc.), o conhecimento prévio das regiões de maior

probabilidade de ocorrência destas reações pode simplificar em muito os cálculos necessários para a compreensão dos mais diversos fenômenos.

Temos aplicado então o princípio de HSAB ao estudo da reatividade local do aglomerado Ga_2As_2 e da superfície $\text{GaAs}[110]$ frente ao ataque de átomos externos. Nossas previsões apresentam-se em boa concordância com outros cálculos teóricos (todos eles operacionalmente mais custosos) e também com resultados experimentais existentes na literatura.

Vimos ainda que no caso do Ga_2As_2 em interação com o As, o princípio de HSAB nos leva a uma posição de máxima probabilidade de reação que se revela condizente com a estrutura encontrada para o aglomerado Ga_2As_3 , no capítulo 3.

Capítulo 5

Conclusão

Temos empregado o método de Hartree-Fock-Roothaan, seguido da teoria de perturbação de segunda ordem, para o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de micro-aglomerados de GaAs. Os aglomerados abordados em nosso estudo foram: GaAs, Ga₂As, GaAs₂, Ga₃As, Ga₂As₂, GaAs₃, Ga₄As, Ga₃As₂, Ga₂As₃, GaAs₄, Ga₃As₃, Ga₄As₃, Ga₃As₄, Ga₄As₄ e seus íons positivos e negativos (os aglomerados iônicos Ga₄As₄[±] não foram estudados). Isto compreende um total de quarenta aglomerados diferentes.

As funções de um elétron foram obtidas através de uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), e a base gaussiana utilizada para representar os átomos de Ga e As foi a base MIDI de Huzinaga, a qual é composta de 12s9p3d funções gaussianas primitivas, contraídas em 5s4p1d funções tipo Slater sobre cada átomo. Para o maior aglomerado estudado, o Ga₄As₄, teremos 184 funções base e o número de integrais de dois elétrons a serem efetuadas no cálculo auto-consistente é da ordem de 5×10^7 .

Determinamos a geometria de equilíbrio de cada um destes aglomerados através de um processo de otimização que utiliza gradientes de energia analíticos. Para os aglomerados de dois e três átomos, nos quais as possibilidades estruturais são limitadas, temos estudado vários estados totais eletrônicos. Nos aglomerados de quatro e cinco átomos, temos utilizado

várias diferentes configurações iniciais na busca da geometria de equilíbrio. Para os aglomerados de seis, sete e oito átomos, o número de possibilidades estruturais não equivalentes é grande e, então, adotamos uma estratégia de seleção das configurações iniciais que se baseia na introdução de átomos adicionais às estruturas obtidas para os aglomerados com um átomo a menos. Durante o processo de otimização da geometria destes aglomerados, *nenhum* vínculo de simetria espacial tem sido imposto sobre a função de onda, ou seja, temos considerado todos os graus de liberdade destas estruturas. Isto, obviamente, torna o processo computacionalmente mais custoso e temos que no caso do Ga_4As_4 , cada passo de otimização de geometria utilizava 1200 min. de CPU numa workstation HP9000/750. O critério de convergência utilizado nestes cálculos de otimização de geometria foi de 0.0003 Hartree/Bohr.

Uma vez satisfeito o critério de convergência, calculamos as frequências vibracionais para a eliminação de configurações que se apresentassem como pontos de sela, ou mesmo máximos da superfície de energia potencial. Sobre as configurações selecionadas efetuamos então um cálculo de teoria de perturbação de segunda ordem para a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica ausentes do campo auto-consistente. A estrutura de menor energia total era então selecionada e determinávamos algumas de suas propriedades tais como a energia de coesão, o potencial de ionização, a afinidade eletrônica, a população orbital de Mulliken, as cargas líquidas sobre os átomos, etc. De posse destas informações realizamos uma análise em separado de cada um dos aglomerados, comparando com os resultados experimentais e cálculos teóricos existentes na literatura.

Uma vez obtidas as informações sobre cada um dos aglomerados, pudemos então analisar o comportamento global dessa série de sistemas. Verificamos que, de acordo com resultados experimentais de geração de aglomerados pela abrasão do cristal de GaAs, as espécies negativamente carregadas têm energia mais baixa (maior estabilidade) que as espécies neutra e positiva. Pudemos

ainda observar que nossos resultados SCF de energia de coesão privilegiam os aglomerados ricos em Ga e que a introdução da correlação eletrônica, via teoria de perturbação de segunda ordem, favorecem os aglomerados ricos em As. Nosso resultado SCF+MP2 acopla estas duas tendências e temos então que os maiores valores de energia de coesão são apresentados pelos aglomerados próximos à composição estequiométrica.

Os valores SCF obtidos para o gap HOMO-LUMO mostram que aglomerados com camadas eletrônicas fechadas (todos orbitais moleculares duplamente ocupados) e abertas apresentam um comportamento bastante distinto, estando o valor do gap HOMO-LUMO por volta de 6.8 eV (4 eV) para aglomerados de camada fechada (aberta).

Nossos resultados sobre a relaxação nuclear destes aglomerados indicam que as maiores modificações estruturais são obtidas quando inserimos ou retiramos um orbital (através da introdução ou retirada de um elétron) do campo médio a que estão sujeitos os elétrons e núcleos do sistema.

Os resultados experimentais sobre o potencial de ionização vertical e afinidade eletrônica adiabática destes aglomerados, revelam um padrão de alternância par/ímpar destas grandezas. Apresentamos, pela primeira vez, uma confirmação teórica destes resultados experimentais para mais de duas espécies. Além da comprovação teórica deste padrão de alternância, observamos que nossos resultados SCF+MP2 se apresentam, em geral, em concordância com os limites sugeridos experimentalmente para o PI.

Nossa análise do ordenamento eletrônico da valência destes aglomerados revela a existência de quatro séries de sequências de orbitais bem caracterizadas. A primeira série é composta quase que exclusivamente de orbitais tipo *s* dos átomos de As, a segunda é constituída principalmente por contribuições das funções *s* dos átomos de Ga com a presença ainda de funções *s* e *p* dos As. A terceira série de orbitais apresenta uma presença marcante dos orbitais *p* dos átomos de As sendo que a quarta e última série

de orbitais apresenta um forte mistura de orbitais tipo p dos átomos de As e s e p dos átomos de Ga.

Notamos que a introdução de elétrons nos aglomerados positivos e neutros, em geral, favorecem as ligações Ga-As e debilitam as ligações As-As, a menos dos casos ricos em As, onde podemos ver que quase a totalidade da camada de valência é composta por funções centradas nos átomos de As. Esse favorecimento das ligações Ga-As é observado ser devido a um favorecimento energético de orbitais que apresentam uma forte mistura de contribuições dos átomos de Ga e As, em detrimento de orbitais centrados nos átomos de As somente.

Estas características eletrônicas podem ser visualizadas pelos valores calculados do bond-order nos aglomerados. Isto também explica por que os resultados experimentais para pequenos aglomerados de GaAs (≤ 6) positivamente carregados revelam as espécies ricas em As como as mais estáveis, ao passo que para aglomerados negativamente carregados as espécies ricas em Ga são favorecidas energeticamente.

A análise do ordenamento eletrônico revela ainda que, na maioria dos casos estudados, os HOMO's apresentam contribuições dos átomos de As e os LUMO's contribuições dos átomos de Ga, como ocorre no cristal.

A distribuição de carga sobre os átomos revela que os aglomerados ricos em As são os que apresentam o menor grau de ionicidade e que a introdução de elétrons nos aglomerados aumenta a covalência das ligações. Vemos, dos valores da população orbital de Mulliken que, a diminuição do grau de ionicidade do aglomerado com a introdução de elétrons é acompanhado, em geral, pela promoção de elétrons de orbitais tipo s para orbitais tipo p .

Em vista dessa série de resultados propomos então um padrão estrutural a ser seguido pelos pequenos aglomerados de GaAs. As estruturas geométricas e eletrônicas dos pequenos aglomerados de Ga_nAs_m são balizadas nas ligações e estruturas de alta simetria, formadas pelos átomos de As. Estas estruturas

ganham estabilidade com a introdução de átomos de Ga em posições que favorecem um padrão de hibridização e covalência como o apresentado no cristal.

Podemos, dentro deste esquema genérico proposto, entender a mudança de padrão estrutural que toma lugar no aglomerado de oito átomos.

Empregamos ainda o princípio de *hard and soft acids and bases* para estudar a reatividade química do aglomerado Ga_2As_2 e da superfície $\text{GaAs}[110]$. Estes casos particulares nos mostram a possibilidade de aplicarmos este método bastante intuitivo ao estudo teórico das reações destes aglomerados e superfícies com agentes externos.

Bibliografia

- [1] A.Szabo and N.S.Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (McGraw Hill, New York, 1989).
- [2] J.A.Pople and D.L.Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory* (McGraw Hill, New York, 1970).
- [3] N.W.Ashcroft and N.D.Mermim, *Solid State Physics* (Saunders College Publ., Forth Worth, 1976).
- [4] A.Y.Cho and J.R.Arthur, *Prog.Solid-State Chem.* **10**, 157 (1975).
- [5] *J.Phys.* **38**, C2 (1977); *Surf.Sci.* **106**, (1981). *Surf.Sci.* **156**, (1985); *Z.Phys.D* **12**, (1989); *Z.Phys.D.* **20**, (1991); *Z.Phys.D.* **26**, (1993).
- [6] D.E.Powers, S.G.Hansen, M.E.Geusic, D.L.Michalopoulos and R.E.Smalley, *J.Chem.Phys.* **74**, 6511 (1981).
- [7] J.Farges, M.F.de Feraudy, B.Raoult and G.Torchet, *J.Chem.Phys.* **84**, 3491 (1986).
- [8] A.L.Mackay, *Acta Crystallogr.* **15**, 916 (1962).
- [9] W.A.de Heer, W.D.Knight, M.Y.Chou and M.L.Cohen, *Solid State Physics* **40**, 93 (1987).
- [10] W.Weltner Jr. and R.J.van Zee, *Chem.Rev.* **89**, 1713 (1989).

- [11] G.von Helden, P.R.Kemper, N.G.Gotts and M.T.Bowers, *Science* **259**, 1300 (1993).
- [12] N.W.Broten, T.Oka, L.W.Avery, J.M.Macleod and H.W.Kroto, *J.Astrophys.* **223**, L105 (1978).
- [13] E.A.Rohfing, D.M.Kox and A.Kaldor, *J.Chem.Phys.* **81**, 3322 (1984).
- [14] M.Feyereisen, M.Gutowski and J.Simons, *J.Chem.Phys.* **96**, 2926 (1992).
- [15] H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl and R.E.Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [16] H.W.Kroto, A.W.Allaf and S.P.Balm, *Chem.Rev.* **91**, 1213 (1991).
- [17] R.F.Curl and R.E.Smalley, *Science* **242**, 1017 (1988).
- [18] W.Krätschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos and D.R.Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [19] A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, R.C.Haddon, D.W.Murphy, S.H.Glarum, T.T.M.Palstra, A.P.Ramirez and A.R.Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991).
- [20] S.Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [21] D.Ugarte, *Nature* **359**, 707 (1992); D.Ugarte, *Chem.Phys.Lett.* **207**, 473 (1993).
- [22] R.F.Curl and R.E.Smalley, *Scient.Amer.* October, 32 (1991).
- [23] H.W.Kroto and K.G.McKay, *Nature* **331**, 328 (1988).
- [24] K.Raghavachari and C.M.Rohlfing, *J.Chem.Phys.* **89**, 2219 (1988).

- [25] Q.Zhang, Y.Liu, R.F.Curl, F.K.Tittel and R.E.Smalley, J.Chem.Phys. **88**, 1670 (1988).
- [26] T.P.Martin, *Elemental and Molecular Clusters*, Proceedings 13th International School, Erice Italy, July 1-15, pg. 2, ed. G.Benedeck, T.P.Martin and G.Pachioni (Spriger, Berlin, 1987).
- [27] S.C.O'Brien, Y.Liu, Q.Zhang, J.R.Heath, F.K.Tittel, R.F.Curl and R.E.Smalley, J.Chem.Phys. **84**, 4074 (1986).
- [28] Y.Liu, Q.Zhang, F.K.Tittel, R.F.Curl and R.E.Smalley, J.Chem.Phys. **85**, 7434 (1986).
- [29] G.W.Lemire, G.A.Bishea, S.A.Heidecke and M.D.Morse, J.Chem.Phys. **92**, 121 (1990).
- [30] L.B.Knight Jr. and J.T.Petty, J.Chem.Phys. **88**, 481 (1988).
- [31] R.J.van Zee and W.Weltner Jr., J.Chem.Phys. **98**, 4335 (1993).
- [32] W.D.Reents Jr., J.Chem.Phys. **90**, 4258 (1989).
- [33] L.Wang, L.P.F.Chibante F.K.Tittel, R.F.Curl and R.E.Smalley, Chem.Phys.Lett. **172**, 335 (1990).
- [34] K.Balasubramanian, Chem.Rev. **90**, 93 (1990).
- [35] K.Balasubramanian, J.Phys.Chem. **90**, 6786 (1986).
- [36] K.Balasubramanian, J.Mol.Spectr. **121**, 465 (1987).
- [37] K.Balasubramanian, J.Chem.Phys. **86**, 3410 (1987).
K.Balasubramanian, J.Mol.Spectr. **139**, 405 (1990).
- [38] K.Balasubramanian, J.Chem.Phys. **87**, 3518 (1987). K.K.Das and K.Balasubramanian, J.Chem.Phys. **94**, 6620 (1991).

- [39] K.Balasubramanian, Chem.Phys.Lett. **171**, 58 (1990). D.W.Liao and K.Balasubramanian, J.Chem.Phys. **96**, 8938 (1992).
- [40] K.Balasubramanian, Chem.Phys.Lett. **150**, 71 (1988).
- [41] K.Balasubramanian, J.X.Tao and D.W.Liao, J.Chem.Phys. **95**, 4905 (1991).
- [42] U.Meier, S.D.Peyerimhoff, P.J.Bruna and F.Grein, J.Mol.Spectr. **134**, 259 (1989).
- [43] U.Meier, S.D.Peyerimhoff and F.Grein, Chem.Phys. **150**, 331 (1991).
- [44] P.Piquini, A.Fazzio and S.Canuto, Z.Phys.D **33**, 125 (1995).
- [45] P.Piquini, S.Canuto and A.Fazzio, Int.J.Quant.Chem: Quantum Chemistry Symposium **28**, 571 (1994).
- [46] M.A.Al-Laham and K.Raghavachari, Chem.Phys.Lett. **187**, 13 (1991).
- [47] M.A.Al-Laham and K.Raghavachari, J.Chem.Phys. **98**, 8770 (1993).
- [48] R.M.Graves and G.E.Scuseria, J.Chem.Phys. **95**, 6602 (1991).
- [49] L.Lou, L.Wang, L.P.F.Chibante, R.T.Laaksonen, P.Nordlander and R.E.Smalley, J.Chem.Phys. **94**, 8015 (1991).
- [50] L.Lou, P.Nordlander and R.E.Smalley, J.Chem.Phys. **97**, 1858 (1992).
- [51] J.Mackey, L.Lou, P.Nordlander and R.E.Smalley, J.Chem.Phys. **101**, 8922 (1994).
- [52] W.Andreoni, Z.Phys.D **19**, 31 (1991).

- [53] W.Andreoni, G.Pastore, R.Car, M.Parrinelo and P.Gianozzi, Proceedings 19th International Conference, *Physics of Semiconductors*, Warsaw Polish, pg.1759, ed. W.Zawadzki (Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 1988).
- [54] G.M.Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy* (McGraw-Hill, Singapore, 1962).
- [55] E.K.U.Gross, E.Runge and O.Heinonnen, *Many Particle Theory* (Adam Hilger, Berlin, 1991).
- [56] W.Pauli, Phys.Rev. **58**, 716 (1940).
- [57] C.Itzykson and J.Zuber, *Quantum Field Theory* (McGraw-Hill, Singapore, 1985).
- [58] S.Huzinaga, Comp.Phys.Rep. **2**, 280 (1985).
- [59] P.Jorgensen and J.Simons, *Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry* (Academic Press, New York, 1981).
- [60] C.C.J.Roothaan, Rev.Mod.Phys. **32**, 179 (1960); J.S.Binkley, J.A.Pople and P.A.Dobosh, Mol.Phys. **28**, 1423 (1974).
- [61] C.C.J.Roothaan, Rev.Mod.Phys. **23**, 69 (1951).
- [62] P.Fulde, *Electron Correlation in Molecules and Solids* (Springer-Verlag, Berlin, 1991).
- [63] C.Møller and M.S.Plesset, Phys.Rev. **46**, 618 (1934); R.J.Bartlet, J.Phys.Chem. **93**, 1967 (1989).
- [64] H.Welker, Z.Naturforsch. **A7**, 744 (1952).
- [65] A.D.Yoffe, Advances in Physics **42**, 173 (1993).

- [66] A.Fazzio, J.Leite and M.De Siqueira, J.Phys.C **12**, 513 (1979).
- [67] A.Herrman, E.Schumacker and L.Woste, J.Chem.Phys. **68**, 2327 (1978).
- [68] J.R.Heath, Y.Liu, S.C.O'Brien, Q.Zhang, R.F.Curl, R.E.Smalley and F.K.Tittel, J.Chem.Phys. **83**, 5520 (1985); L.A.Bloomfield, R.R.Freeman and W.L.Brown, Phys.Rev.Lett. **54**, 2246 (1985).
- [69] S.M.Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1969).
- [70] L.A.LaJohn, R.B.Ross, T.Atashroo and W.C.Ermler, J.Chem.Phys. **87**, 2812 (1987); M.M.Hurley, L.F.Pacios, P.A.Christiansen and W.C.Ermler, J.Chem.Phys. **84**, 6840 (1986).
- [71] J.C.Barthelat, Ph Durand and A.Serafini, Mol.Phys. **33**, 159 (1977); Ph Durand and J.C.Barthelat, Mol.Phys. **33**, 283 (1977).
- [72] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys.Rev. **136**, B864 (1964); W.Kohn and L.J.Sham, Phys.Rev. **140**, A1133 (1965).
- [73] R.Car and M.Parrinello, Phys.Rev.Lett. **55**, 2471 (1985).
- [74] W.R.Wadt and P.J.Hay, J.Chem.Phys. **82**, 284 (1985).
- [75] M.Dupuis, D.Spangler and J.J.Wendolowski: NRCC Software Catalog vol.1, Prog. GG01 (GAMESS) 1980.
- [76] K.P.Huber and G.Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1979).
- [77] U.Meier, S.D.Peiermhoff and F.Grein, Z.Phys.D **17**, 209 (1990).
- [78] R.S.Mülliken, J.Chem.Phys. **23**, 1833 (1955).
- [79] C.Jin, K.J.Taylor, J.Conceição and R.E.Smalley, Chem.Phys.Lett. **175**, 17 (1990).

- [80] H.A.Jahn and E.Teller, Proc.R.Soc London A **161**, 220 (1937).
- [81] K.Fukuy, *Theory of orientation and Stereoselection* (Springer-Verlag, Berlin, 1973).
- [82] L.S.Zheng, C.M.Karner,
P.J.Brucat, S.H.Yang, C.L.Pettiette, M.J.Craycraft and R.E.Smalley,
J.Chem.Phys. **85**, 1681 (1986).
- [83] R.S.Mülliken, J.Chem.Phys. **2**, 782 (1934).
- [84] G.Gonzalez-Moraga, *Cluster Chemistry* (Springer-Verlag, Berlin, 1993).
- [85] K.Fajans and G.Joos, Z.Phys. **23**, 1 (1924).
- [86] J.Bjerrum, Chem.Rev. **46**, 381 (1950).
- [87] G.Schwarzenbach, Adv.Inorg.Chem.Radiochem. **3**, (1961).
- [88] S.Ahrland, J.Chatt and N.R.Davies, Quart.Rev. (London) **12**, 265 (1958).
- [89] R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc. **85**, 3533 (1963); R.G.Pearson, Science **151**, 172 (1966).
- [90] R.G.Parr and R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc. **105**, 7512 (1983).
- [91] W.Yang and R.G.Parr, Proc.Natl.Acad.Sci. **82**, 6723 (1985).
- [92] M.Berkowitz, S.K.Ghosh and R.G.Parr, J.Am.Chem.Soc. **107**, 6811 (1985).
- [93] P.K.Chattarraj, H.Lee and R.G.Parr, J.Am.Chem.Soc. **114**, 670 (1991).
- [94] R.G.Pearson, J.Chem.Educ. **64**, 561 (1987).

- [95] Z.Zhou and R.G.Parr, J.Am.Chem.Soc. **111**, 7371 (1989); Z.Zhou and R.G.Parr, J.Am.Chem.Soc. **112**, 5720 (1990).
- [96] R.G.Parr and P.K.Chattarraj, J.Am.Chem.Soc. **113**, 1854 (1991).
- [97] Z.Nawas, J.H.Knall, T.Richardson, G.G.Roberts and J.P.Pethica, in: Proceedings of the Ninth Interdisciplinary Surface Science Conference, Ed. B.E.Hayden (Hilger, Bristol, 1992) pp. S11-S16.
- [98] J.Frommer and E.Meyer, in: Proceedings of the Ninth Interdisciplinary Surface Science Conference, Ed. B.E.Hayden (Hilger, Bristol, 1992) pp. S1-S9.
- [99] T.A.Arias, M.C.Payne and J.D.Joannopoulos, Phys.Rev.B **45**, 1538 (1992).
- [100] P.Piquini, A.Fazzio and A.DalPino Jr., Surface Science **313**, 41 (1994).
- [101] M.Galvan, A.DalPino Jr. and J.D.Joannopoulos, Phys.Rev.Lett. **70**, 21 (1993); A.DalPino Jr., M.Galvan, T.A.Arias and J.D.Joannopoulos, J.Chem.Phys. **98**, 1606 (1993).
- [102] M.H.Cohen, M.V.Ganduglia-Pirovano and J.Kudrnovský, J.Chem.Phys. **103**, 3543 (1995).
- [103] A.R.Lubinsky, C.B.Duke, B.W.Lee and P.Mark, Phys.Rev.Lett. **36**, 1058 (1976).
- [104] D.J.Miller and D.Haneman, Surface Science **82**, 102 (1979); C.B.Duke, S.L.Richardson and A.Paton, Surface Science **127**, L135 (1983); L.Smit, T.E.Derry and J.F.Van der Veen, Surface Science **150**, 245 (1985); R.Möller, J.Fraxedas, C.Baur, B.Koslowski and K.Dransfeld, Surface Science **269/270**, 817 (1992).

- [105] M.W.Puga, G.Xu and S.Y.Tong, *Surface Science* **164**, L789 (1985).
- [106] A.C.Ferraz and G.P.Srivastava, *Surface Science* **182**, 161 (1987);
J.L.A.Alves, J.Hebenstreit and M.Scheffler, *Phys.Rev.B* **44**, 6188 (1991).
- [107] G.Margaritondo, J.E.Rowe, C.M.Bertoni, C.Calandra and F.Manghi, *Phys.Rev.B* **20**, 1538 (1979).
- [108] R.Ludeke, *Solid State Commun.* **21**, 815 (1976).
- [109] P.N.First, R.A.Dragoset, J.A.Strosio, R.J.Celotta and R.M.Feenstra, *J.Vac.Sci.Technol. A* **7**, 2868 (1989).
- [110] L.J.Whitman, J.A.Strosio, R.A.Dragoset and R.J.Celotta, *Phys.Rev.Lett.* **66**, 1338 (1991); J.Pankratz, H.Nienhaus and W.Mönch, *Surface Science* **307-309**, 211 (1994); D.K.Shuh, C.W.Lo, J.A.Yarmoff, A.Santoni, L.J.Terminello and F.R.McFeely, *Surface Science* **303**, 89 (1994).
- [111] J.Hebenstreit, M.Heinemann and M.Scheffler, *Phys.Rev.Lett.* **67**, 1031 (1991).
- [112] X.Jing, K.M.Glassford and J.R.Chelikowsky, *Surface Science* **314**, 289 (1994).
- [113] W.G.Schmidt, B.Wenzien and F.Bechstedt, *Surface Science* **307-309**, 235 (1994).
- [114] P.Piquini, A.DalPino Jr. and A.Fazzio, *Brazilian Journal of Physics*, accepted for publication.
- [115] F.Bechstedt and R.Enderlein, *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Akademie-Verlag, Berlin, 1988).

[116] W.A.Goddard III and T.C.McGill, J.Vac.Sci.Technol. **16**, 1308 (1979).