UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ANA PAULA DE LIMA BATISTA

ADSORÇÃO QUÍMICA DE ÁTOMOS NA SUPERFÍCIE C(100) 2 × 1 DO DIAMANTE: UM ESTUDO TEÓRICO

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

12/03/2010

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Batista, Ana Paula de Lima
B333a Adsorção química de átomos na superfície C(100) 2 x 1 do diamante: um estudo teórico / Ana Paula de Lima Batista. -- São Paulo, 2010.
82p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Ornellas, Fernando Rei

1. Teoria quântica : Química 2. Estrutura eletrônica : Química 3. Química de superfície I. T. II. Ornellas, Fernando Rei, orientador.

541.28 CDD

ANA PAULA DE LIMA BATISTA

ADSORÇÃO QUÍMICA DE ÁTOMOS NA SUPERFÍCIE C(100) 2 × 1 DO DIAMANTE: UM ESTUDO TEÓRICO

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Química (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas

São Paulo

2010

Ana Paula de Lima Batista

Adsorção Química de Átomos na Superfície C(100) 2 × 1 do Diamante: Um Estudo Teórico

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Química (Físico-Química).

Aprovado em:_____

Banca examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo amparo contínuo.

Ao Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, pela amizade e enorme contribuição à minha formação acadêmica e também pessoal. Deixo aqui minha imensa gratidão e meu eterno respeito.

À minha família que "*ab initio*" me deram incondicional apoio e força para que não desistisse de meus sonhos.

Aos amigos José, Tiago Alves, Thiago Diamond, Willian e Yuri pelos momentos compartilhados e o ambiente enobrecedor do dia-a-dia.

Às amigas Walciane e Luziene pela sincera amizade.

Ao Antonio, pelo carinho, paciência e que, afetuosamente, completa esta etapa.

Aos lembrados com carinho e respeito, mas não mencionados, um caloroso agradecimento pelas memórias acrescidas e as palavras de conforto.

A todos os funcionários do Instituto de Química que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

À banca, pela atenção concedida.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos fornecida.

À FAPESP, pelo apoio financeiro dado ao grupo de pesquisa.

“Metade de mim agora é assim
de um lado a poesia, o verbo, a saudade
do outro a luta, a força e a coragem pra chegar no fim.

E o fim é belo, incerto, depende de como você vê, o novo, o credo, a fé que
você deposita em você e só.”

Fernando Anitelli

“Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem
compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o
espírito humano é obra de Deus, e a mais notável."

Galileu Galilei

BATISTA, A. P. L. **Adsorção Química de Átomos na Superfície C(100) 2 × 1 do Diamante: Um Estudo Teórico.** 2010. 82p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química (Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

RESUMO

O diamante, juntamente com o germânio e o silício, é um importante material para área de tecnologia de semicondutores e sua superfície C(100) é considerada a de maior interesse devido às várias possibilidades de aplicações tecnológicas.

Neste trabalho, seguindo uma linha similar de estudos teóricos envolvendo *cluster*s de silício, já estudados em nosso grupo, e utilizando o estado da arte em termos de cálculos de estrutura eletrônica, realizou-se uma investigação detalhada englobando aspectos estruturais e energéticos do aglomerado C_9H_{12} nos estados singleto e tripleto, bem como as novas características dos mesmos frente à incorporação de átomos de oxigênio e enxofre.

Para o sistema limpo, C_9H_{12}, foi dado grande enfoque à ligação dímera bem como ao processo de reconstrução que a envolve. Esta forma limpa, preferencialmente, sofre reconstrução adquirindo característica de uma dupla ligação C=C. Para os sistemas C_9H_{12} + O e C_9H_{12} + S foram estudados duas estruturas principais, a *bridge* e a *top*, também enfocando seus aspectos estruturais e energéticos e em cada estado de spin abordado. Para a estrutura mais estável dos sistemas, *bridge*-singleto, foi explorada a energia de quimissorção envolvida no processo, bem como as restrições necessárias para descrevê-la corretamente. Concluiu-se que o átomo de oxigênio interage de maneira mais efetiva com a superfície exigindo uma energia maior para se dissociar. Para a forma oxigenada, os cálculos CASSCF e MRCI forneceram um valor de 140,67 kcal.mol^{-1} e 150,78 kcal.mol^{-1}, respectivamente; para a estrutura contendo enxofre, estes resultados foram de 102,45 e 112,49 kcal.mol^{-1}, respectivamente.

Palavras-chave: *cluster* C_9H_{12}, quimissorção de oxigênio e enxofre, métodos multiconfiguracionais.

BATISTA, A. P. L. **Chemical Adsorption of atoms on the C(100) 2 × 1 Diamond Surface: A Theoretical Study.** 2010. 82p. Master's Dissertation – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

ABSTRACT

Diamond, like germanium and silicon, is an important material in the semiconductor area, and its C (100) surface is considered the most interesting, due to the various possibilities of technological applications.

In this work, following a similar line of theoretical studies involving silicon clusters, also studied in our group, and using a high level of electronic structure calculations, we carried out a detailed investigation on structural and energetic aspects of the C_9H_{12} cluster both in singlet and triplet states, as well as, their new characteristics arising from incorporation of oxygen and sulfur atoms.

For the clean system, C_9H_{12}, a great emphasis was given to the dimer bond, as well as its reconstruction process. This clean structure undergoes reconstruction acquiring a double bond C = C character. For the systems C_9H_{12} + O and C_9H_{12}+ S, we studied two main structures, bridge and top, also focusing on their structures and energetic, for each spin state. For the most stable structure described, bridge-singlet, we also estimated the energy involved in the chemisorption process and the restrictions necessary to carry out the calculations. We found out that the oxygen atom interacts more effectively with the surface requiring a greater energy to dissociate. For the oxygenated form, the CASSCF and MRCI calculations have provided values of 140.67 kcal.mol^{-1} and 150.78 kcal.mol^{-1}, respectively; for the structure containing sulfur, these results are 102.45 kcal.mol^{-1} and 112.49 kcal.mol^{-1}, respectively.

Key-words: C_9H_{12} *cluster*, oxygen and sulfur chemisorptions and multiconfigurational methods.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Conjunto de bases do tipo consistentes na correlação. O número de funções antes da barra se refere a átomos outros que o hidrogênio e, depois da barra, ao hidrogênio. 21

Tabela 2. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com a metodologia HF resrito para o *cluster* singleto C_9H_{12}. 42

Tabela 3. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com a metodologia HF não-resrito para o *cluster* tripleto C_9H_{12}. 42

Tabela 4. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e diferenças entre a ligação dímera (Å) para os estados tripleto e singleto. 43

Tabela 5. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com orbitais restritos e a metodologia MP2 para o *cluster* singleto C_9H_{12}. 44

Tabela 6. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com orbitais não-restritos e a metodologia MP2 para o *cluster* tripleto C_9H_{12}. 45

Tabela 7. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e diferenças entre a ligação dímera (Å) para os estados tripleto e singleto. 45

Tabela 8. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com orbitais restritos e a metodologia DFT/B3LYP para o *cluster* singleto C_9H_{12}. 46

Tabela 9. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com orbitais não-restritos e a metodologia DFT/B3LYP para o *cluster* tripleto C_9H_{12}. 46

Tabela 10. *Cluster* C_9H_{12}. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e diferenças entre a ligação dímera (Å) para os estados tripleto e singleto. 47

Tabela 11. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com orbitais restritos e CASSCF(2,2) para o *cluster* singleto C_9H_{12}. 48

Tabela 12. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com orbitais restritos de camada aberta e CASSCF(2,2) para o *cluster* tripleto C_9H_{12}. 48

Tabela 13. *Cluster* C_9H_{12}. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e diferenças entre a ligação dímera (Å) para os estados tripleto e singleto. 49

Tabela 14. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) *via* cálculo MRCI para o *cluster* singleto C_9H_{12}. 50

Tabela 15. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) *via* cálculo MRCI para o *cluster* tripleto C_9H_{12}. 50

Tabela 16. *Cluster* C_9H_{12}. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e diferenças entre a ligação dímera (Å) para os estados tripleto e singleto. 50

Tabela 17. *Cluster* C_9H_{12}. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e diferenças entre a ligação dímera (Å) para os estados tripleto e singleto. 51

Tabela 18. Valores de energia para o *cluster* não-relaxado e energia de reconstrução, E_R, em kcal.mol $^{-1}$ (eV) para o *cluster* C_9H_{12} nos estados singleto e tripleto, respectivamente. 53

Tabela 19. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a) para o sistema C_9H_{12} + O - *bridge* no estado singleto. 56

Tabela 20. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a) para o sistema C_9H_{12} + O - *bridge* no estado tripleto. 57

Tabela 21. Sistema C_9H_{12} + O - *bridge*. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e estruturais (Å) para os estados tripleto e singleto. 58

Tabela 22. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a.) para o sistema C_9H_{12} + O - *top* no estado singleto. 58

Tabela 23. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a.) para o sistema C_9H_{12} + O - *top* no estado tripleto. 59

Tabela 24. Sistema C_9H_{12} + O - *top*. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e estruturais (Å) para os estados tripleto e singleto. 60

Tabela 25. Variação da ligação dímera em função da distância de afastamento do átomo de oxigênio para a estrutura *bridge*. 63

Tabela 26. Energias de quimissorção CASSCF (6,6) e MRCI em kcal.mol^{-1} (eV), para o sistema $C_9H_{12}O$ - *bridge.* 64

Tabela 27. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a.) para o sistema C_9H_{12} + S - *bridge* no estado singleto. 66

Tabela 28. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a.) para o sistema C_9H_{12} + S - *bridge* no estado tripleto. 67

Tabela 29. Sistema C_9H_{12} + S - *bridge*. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e estruturais (Å) para os estados tripleto e singleto. 68

Tabela 30. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a.) para o sistema C_9H_{12} + S - *top* no estado singleto. 68

Tabela 31. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a.) para o sistema C_9H_{12} + S - *top* no estado tripleto. 69

Tabela 32. Sistema C_9H_{12} + S - *top*. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e estruturais (Å) para os estados tripleto e singleto. 70

Tabela 33. Variação da ligação dímera em função da distância de afastamento do átomo de enxofre para a estrutura *bridge.* 72

Tabela 34. Energias de quimissorção CASSCF (6,6) e MRCI em kcal.mol^{-1} (eV), para o sistema $C_9H_{12}S$ - *bridge.* 73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Planos (100) e (001) da cela unitária convencional do diamante. 35

Figura 2. Representação da superfície C(100) pelo *cluster* C_9H_{12} para uma situação de pré-reconstrução (dímeros ainda não ligados) destacando sua obtenção a partir da célula unitária do diamante (esferas claras). No *cluster*, as esferas escuras representam átomos de carbono, diferenciados um dos outros para identificar a camada à qual pertencem; as esferas menores e claras correspondem à átomos de hidrogênio. 39

Figura 3. *Cluster* C_9H_{12}. Representação do orbital *HOMO* para a estrutura singleto obtida com cálculos restritos e não-restritos, respectivamente. 41

Figura 4. *Cluster* C_9H_{12}. O *cluster* à direita na forma reconstruída e as correspondências entre as ligações definidas para o sistema, as linhas pontilhadas são equivalentes, bem como as segmentadas e as sólidas. Nele, os átomos de H são omitidos para facilitar a visualização. O *cluster* à esquerda mostra a forma não reconstruída e traz os hidrogênios que compõem o sistema. 42

Figura 5. *Cluster* C_9H_{12} não-relaxado e a correspondência da ligação dímera com os carbonos situados ao longo da segunda camada. 52

Figura 6. Sistema C_9H_{12} + O. Formas (a) *bridge* e (b) *top*. O átomo de oxigênio é representado em vermelho e os átomos de carbono estão em cinza. Os hidrogênios foram omitidos para facilitar a visualização. 55

Figura 7. Representação dos orbitais HF ocupados selecionados para os cálculos CASSCF das estruturas *bridge* (A, B, C e D) e *top* (E e F). 56

Figura 8. Sistema C_9H_{12} + O - *top*. Correspondências entre as ligações definidas para o sistema, as linhas com as mesmas marcações indicam equivalências. Os átomos de H são omitidos para facilitar a visualização. 59

Figura 9. Sistema C_9H_{12} + O - *bridge*. Curva de dissociação para os cálculos CASSCF (6,6) e MRCI. 62

Figura 10. Representação dos orbitais HF ocupados selecionados para os cálculos CASSCF das estruturas *bridge* (A, B e C) e *top* (D, E e F). 66

Figura 11. Sistema C_9H_{12} + S - *bridge*. Curva de dissociação para os cálculos CASSCF (6,6) e MRCI. 71

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CASSCF *Complete Active Space Self-Consistent Field*

CGTO *Contracted Gaussian Type Orbitals*

CI *Configuration Interaction*

cc-pV*n*Z *Correlation Consistent Polarized Valence n-Zeta*

DFT *Density Functional Theory*

GTO Gaussian Type Orbitals

HF Hartree-Fock

MCSCF *Multi-Configurational Self-Consistent Field*

MP2 *Second-order* Møller-Plesset *Theory*

MRCI *Multireference Configuration Interaction*

PGTO *Primitive Gaussian Type Orbitals*

STO *Slater Type Orbitals*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1

1.1 Aspectos Teóricos Envolvendo A Superfície C(100) do Diamante 1

1.2 Adsorção de Átomos Na Superfície C(100) do Diamante 3

Referências 5

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 8

2.1 Métodos da Química Quântica 8

2.1.1 O Método Hartree-Fock 8

2.1.2 Funções de Base e Bases Atômicas 16

Orbitais do tipo Slater e do tipo Gaussiana 17

Conjuntos de Bases Contraídas 18

- Conjunto de Bases de Pople 19

- Conjuntos de Bases do Tipo Consistentes na Correlação 20

2.1.3 Teoria da Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem 22

2.1.4 Teoria do Funcional da Densidade 25

Teoremas de Hohenberg-Kohn 26

Abordagem de Kohn-Sham 26

2.1.5 Teoria do Campo Autoconsistente com Espaço Ativo Completo 28

2.1.6 Método Interação de Configurações 29

2.2 Conceitos Fundamentais sobre a Estrutura de Superfícies Sólidas 31

Estruturas Cristalinas em Duas e Três Dimensões 31

Relaxação e Reconstrução de Superfícies 32

A face C(100) do Diamante 34

Referências 36

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO 39

3.1 O Sistema C_9H_{12} 39

3.1.1 Resultados Hartree- Fock 40

3.1.2 Resultados MP2 44
3.1.3 Resultados Funcional da Densidade 46
3.1.4 Resultados CASSCF 47
3.1.5 Resultados MRCI 49
3.1.6 A Energia de Reconstrução 52
3.2 A Interação de Oxigênio e Enxofre Atômicos com o Sistema C_9H_{12} 54
3.2.1 O Sistema C_9H_{12} + O 54
3.2.2 O Sistema C_9H_{12} + S 65
Referências 74
4. CONCLUSÃO 79
SÚMULA CURRICULAR 81

1 INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS TEÓRICOS ENVOLVENDO A SUPERFÍCIE C(100) DO DIAMANTE

O desenvolvimento enorme que se tem observado na área de química computacional tem permitido o estudo de sistemas químicos com um alto grau de precisão, bem como grande confiança nos resultados gerados. Como exemplo, podemos citar os estudos envolvendo aglomerados moleculares, sistemas cujas estruturas se apresentam numa dimensão situada entre átomos e sólidos. As propriedades destes sistemas são influenciadas pelas ligações químicas locais e sua geometria, bem como sua estrutura eletrônica são bem distintas das de um sólido.

Focando no emprego de aglomerados, há na literatura trabalhos teóricos que empregam essa abordagem para estudar fenômenos associados à superfície do diamante CVD. Para essa superfície, há uma grande dificuldade teórica de descrever, adequadamente, a ligação existente entre os carbonos dímeros da face $\mathrm{C}(100)\ 2 \times 1$. Nesse contexto, a escolha da metodologia a ser adotada é muito importante e o aglomerado considerado deve representar bem o fenômeno a ser estudado. Estes *clusters*, modelo empregado neste trabalho, possuem uma estrutura com um número limitado de átomos e que tenta se assemelhar a da superfície. A superfície deste estudo será abordada mediante o *cluster* C_9H_{12}, capaz de reproduzir os dois carbonos dímeros e também de ser tratado com ferramentas comuns da química quântica, inclusive aquelas que incluem correlação eletrônica. Este aglomerado é a melhor opção, ao se pesar custo computacional e representação dos fenômenos locais em observação e, portanto, a melhor escolha quando o foco é o processo de reconstrução, ou seja, aquele associado à formação de ligações químicas nas superfícies sólidas consideradas.[1]

O primeiro trabalho realizado utilizando o *cluster* C_9H_{12} para estudar a superfície C(100) foi feito por Verwoerd.[2] Através de cálculos semi-empíricos MNDO e MINDO/3 encontrou uma estrutura simétrica para o *cluster* de carbono e uma assimétrica para o de silício; nesse trabalho, alegou que uma dupla ligação era sugestiva, mas não totalmente certa para os dímeros de carbono em questão. O trabalho de Zhang *et al.*,[3] baseado na teoria do funcional de densidade e na

metodologia de *clusters* teve como objetivo estudar a funcionalização da superfície $C(100)\ 2 \times 1$ com acrilonitrila. Nesse estudo, descrevem a ligação entre os carbonos dímeros como sendo similar à de um alqueno, cuja dupla ligação apresenta-se altamente estirada. No trabalho de Hukka *et al.*,[4] foi estudada a quimissorção de flúor, cloro, HCl e HF na superfície de diamante $(100)\ 2 \times 1$ utilizando o método Hartree-Fock e a teoria de perturbação Møller-Plesset (MP2). A superfície foi simulada pelo aglomerado C_9H_{12}. Considerando a superfície limpa, ou seja, antes do processo de adsorção química, e para a melhor base empregada, 6-31G*, a ligação dímera assumiu valores bem distintos: 1.338 e 1.388 Å, respectivamente, para esse dois métodos mencionados. Segundo os autores, a ligação dímera é tida como uma dupla ligação altamente estirada.

Sob uma perspectiva um pouco diferente, Weiner *et al.*,[5] com a utilização de cálculo autoconsistente com um espaço ativo completo, CASSCF (2,3) e o conjunto de bases 6-31G**, interpretou a ligação entres os carbonos dímeros no *cluster* C_9H_{12} como sendo na verdade um birradical. Além desse cálculo multiconfiguracional, realizaram cálculos Hartree-Fock restritos (RHF) e não-restritos (UHF) e também usando a teoria de perturbação Møller-Plesset baseada nos orbitais UHF e RHF obtidos; diferenças significativas foram observadas entre as metodologias mono- e multiderminantal empregadas. Esses autores alegam ser necessário um cálculo multiconfiguracional para a correta descrição do estado fundamental da superfície $C(100)\ 2 \times 1$. Outro estudo bastante similar, porém um pouco mais detalhado, foi realizado por Jing *et al.*[6] relatando a reconstrução da superfície C(100) através do modelo de *cluster*s e incluindo nestes o C_9H_{12}. Além desse *cluster,* estudaram ainda, os aglomerados $C_{12}H_{20}$ e $C_{19}H_{30}$. Analisaram o nível de correlação eletrônica exigida para a correta descrição do fenômeno, além dos estados de spins possíveis e a influência do conjunto de bases empregadas: STO-3G, 6-31G e 6-31G*. Além de metodologia baseada em um único determinante SCF, empregaram ainda abordagens multiconfiguracionais: cálculo autoconsistente com um espaço ativo completo, CAS (2,2), e interação de configuração, CI. As estruturas encontradas por eles foram simétricas e o estado correto para a estrutura do estado fundamental (singleto) com uma ligação dímera de 1.394 Å (CASSCF).

1.2 ADSORÇÃO DE ÁTOMOS NA SUPERFÍCIE C(100) DO DIAMANTE

O crescimento de filmes de diamante pelas condições da deposição química a vapor (*Chemical Vapor Deposition*-CVD) é uma das principais formas de produção artificial de diamante. Passamos, então, à necessidade de se tentar entender vários fenômenos que podem ocorrer durante esta forma de síntese. O processo CVD emprega freqüentemente gás metano diluído em gás hidrogênio (tipicamente <10% CH_4 em H_2),[7] mas outras espécies podem ser adicionadas durante a síntese, dependendo das características finais que se quer observar no filme. Compostos halogenados e oxigênio são exemplos de espécies comumente empregadas. [8,9]

Centrando nestas espécies adicionais, vários trabalhos têm tentado compreender processos de interação entre elas e a superfície do diamante. Pode-se citar o estudo de Hossain *et al.*[8] de caráter experimental, que buscou elucidar a interação de oxigênio atômico com a superfície C(100)-2x1 e a sua troca por hidrogênio atômico com o auxílio da espectroscopia de elétrons de baixa energia (*Electron Energy Loss Spectroscopy-EELS*), espectroscopia de dessorção térmica (*Thermal Desorption Spectroscopy-TDS*) e também difração de elétrons de baixa energia (*Low-Energy Electron Diffraction-LEED*). Seus estudos revelaram que o átomo de oxigênio adsorve na superfície do diamante formando preferencialmente sistemas nos quais os grupos carbonila (>C=O) e éter (>C-O-C<) se fazem presentes. Outro trabalho muito interessante sobre a oxidação da superfície do diamante foi realizado pelo grupo de Tamura *et al.*.[10] Utilizando o metódo DFT/GGA e uma supercélula para estudar o mecanismo oxidativo, os autores encontraram estruturas contendo grupos -OH, >C-O-C< e >C=O como os mais estáveis na superfície. Assim como estes dois trabalhos anteriormente citados, outros (de caráter experimental ou teórico) também trouxeram como formas preferenciais para estrutura oxidada, aquelas em que os grupos carbonila e éter estão presentes.[11-13]

Entre outras espécies interagentes com a superfície do diamante, pode-se citar o enxofre. Ambos, oxigênio e enxofre conferem ao cristal maior qualidade e o oxigênio é capaz de aumentar a taxa de crescimento do filme.[14] Neste contexto, Tamura *et al*[14] fizeram um estudo comparativo da interação de S e O atômicos com o diamante e para isso empregaram cálculos DFT/GGA e como modelo

representativo da superfície, uma supercélula. Enquanto o enxofre foi capaz de sofrer inserção, indo para camadas mais internas da superfície, o oxigênio persistiu na superfície formando um grupo éter com a superfície.

Estudos envolvendo enxofre têm sido bastante relatados na literatura com objetivo de estudar e prever a viabilidade de preparar o diamante tipo-n, material de difícil obtenção.[15] Nishitani-Gamo *et al.*[16], por exemplo, mostraram em seu trabalho experimental que o enxofre é incorporado no diamante. O diamante tem sua cristalinidade aumentada e passa a apresentar características de um semicondutor tipo-n.

Ainda no campo teórico, podemos descrever de maneira bem sucinta, o trabalho feito por Miyazaki.[17] Neste, o autor trouxe a discussão do enxofre, como candidato a dopagem do diamante, com a finalidade de se obter um material tipo-n. O estudo fez uso de cálculos DFT/GGA e supercélula para explorar sítios internos de localização do enxofre, além de comparar os resultados obtidos com trabalhos similares realizados com o fósforo. Outro trabalho que segue esta mesma linha de exploração foi realizado pelo grupo de Nishimatsu[18] que utilizando DFT/LDA e uma supercélula cúbica investigaram a característica dopante do enxofre, bem como energias de banda do novo sistema. Estes trabalhos descritos, bem como outros encontrados na literatura, focam seus estudos em estruturas de banda e sítios internos de incorporação. Não se preocupam em estabelecer geometrias de equilíbrio, nem o caráter das ligações com relação às interações superficiais deste átomo com diamante.[19-21]

Um trabalho, levemente diferenciado desta linha foi feito por Zhou *et al.,* [22] que empregando cálculos DFT/GGA e também uma supercélula cúbica, tentaram detalhar um pouco mais geometrias de equilíbrio do sistema envolvendo o enxofre, além do oxigênio e nitrogênio, bem como localizações superficiais destas espécies.

Como se pode notar pela apresentação acima é possível encontrar na literatura diferentes características fornecidas para uma mesma ligação e com base nesta notamos, ainda, que a correta elucidação de sua estrutura e energética é uma questão ainda em aberto. Tenta-se salientar aqui que nos trabalhos teóricos citados, seja com respeito ao átomo de oxigênio, ao de enxofre e na superfície pré-adsorção

(face limpa), não há menção explícita ao estado de spin e simetria espacial para a função de onda destes sistemas. Conseqüentemente, caracterização da energia de ligação entre as formas atômicas e a referida superfície acaba sendo realizada de maneira inadequada dando margem a interpretações distintas. De modo geral, o que se observa também é uma maior atenção dada às estruturas de banda e densidade de estados, ou seja, características associadas a fenômenos observados em escala macroscópica. Não podemos esquecer, porém, que fenômenos associados às interações locais, formação e quebra de ligações químicas são também de grande importância. A partir deles, podemos entender muitas propriedades apresentadas pelos mais variados sistemas macroscópicos presentes em nosso dia-a-dia.

Neste contexto, e numa primeira etapa do nosso trabalho, buscamos explorar, utilizando várias metodologias da Química Quântica, aspectos estruturais e energéticos associados à estrutura do diamante em sua forma limpa; uma atenção especial é dada para a ligação dímera. Partimos do método HF e investigamos como a inclusão de correlação eletrônica, via os vários métodos pós Hartree-Fock, afeta nosso sistema, melhorando os resultados. Em seguida, relatamos o estudo teórico feito com relação às superfícies frente à adição de átomos de oxigênio e enxofre. Aspectos estruturais e energéticos são descritos. Esperamos que os resultados apresentados neste trabalho formem um referencial claro das características químicas assumidas pelo sistema, aspecto pouco claro no levantamento realizado.

REFERÊNCIAS

[1] E. A. Valdes, P. La Mora, M. Castro e J. Keller, *Theoretical calculation of carbon clusters*. Int. J. Quant. Chem. **65**, 867-875 (1997).

[2] W. S. Verwoerd, *A study of the dimer bond on the reconstructed (100) surfaces of diamond and silicon*, Surf. Sci. **103**, 404-415 (1981).

[3] L. Zhang, T. Ren, H. Wang, M. Wang, C. Yang e K. Han, *Density functional theory investigation of product distribution following reaction of acrylonitrile on diamond (001)-(2 x 1) surface*, J. Phys. Chem. B. **110**, 23395-23402 (2006).

[4] T. I. Hukka, T. A. Pakkanen e M. P. D'Evelyn, *Chemisorption of fluorine, chlorine, HF, and HCl on the diamond (100)-2 x 1 surface: An ab initio study*, J. Phys. Chem. **99**, 4710-4719 (1995).

[5] B. Weiner, S. Skokov e M. Frenkland, *A theoretical analysis of a diamond* (*100*)-(*2* × *1*) *dimer bond,* J. Chem. Phys. **102**, 5486-5491 (1995).

[6] Z. Jing e J. L. Whitten, *Ab initio studies of diamond (100) surface reconstruction*, Phys. Rev. B. **50**, 2598-2605 (1994).

[7] A. Cheesman, J. Harvey e M. N. R. Ashfold, *Studies of carbon incorporation on the diamond {100} surface during chemical vapor deposition using density functional theory*, J. Phys. Chem. A. **112**, 11436-11448 (2008).

[8] M. Z. Hossain, T. Kubo, T. Aruga, N. Takagi, T. Tsuno, N. Fujimori e M. Nishijima, *Chemisorbed states of atomic oxygen and its replacement by atomic hydrogen on the diamond (100)-(2×1) surface* , Surf. Sci. **436**, 63-71, (1999).

[9] S. Hadenfeldt e C. Benndorf, *Adsorption of fluorine and chlorine on the diamond* (*100*) *surface*, Surf. Sci. **402-404**, 227-231 (1998).

[10] H. Tamura, H. Zhou, K. Sugisako, Y. Yokoi, S. Takami, M. Kubo, K. Teraishi e A. Miyamoto, *Periodic density-functional study on oxidation of diamond (100) surfaces*, Phys. Rev. B, **61**, 11025-11033 (2000).

[11] J. Li, Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, Q. Zhou, S. Wang, D. Yang, Q. Wang, Z.Li, J. Wang, Q. Lei, *Reaction of diamond thin films with atomic oxygen simulated as low-earth-orbit environment*, J. Appl. Phys. **92**, 6275-6277 (2002).

[12] L. Fengbin, W. Jiadao, L. Bing, L. Xuemin e C. Darong, *Electronic structures of the oxygenated diamond (100) surfaces*, Chin. Sci. Bull. **51**, 2437-2443 (2006).

[13] R. Long, Y. Dai e M. Guo, *Characterization of diamond (100) surface with oxygen termination*, Appl. Surf. Sci. **254**, 2851-2855 (2008).

[14] H. Tamura, H. Zhou, S.Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. N. -Gamo,T. Ando, *Effect of S and O on the growth of chemical-vapor deposition diamond (100) surfaces*. J. Chem. Phys.**115**, 5284-5291 (2001).

[15] R. Haubner, *Comparison of sulfur, boron, nitrogen and phosphorus additions during low-pressure diamond deposition*, Diamond Relat. Mater.**14**, 355-363 (2005).

[16] M. N. -Gamo, E. Yasu, C. Xiao, Y. Kikuchi, K. Ushizawa, I. Sakaguchi, T. Suzuki e T. Ando, *Sulfur-doped homoepitaxial (001) diamond with n-type semiconductive properties,* Diamond Relat. Mater. **9,** 941-947 (2000).

[17] T. Miyazaki, *Theoretical studies of sulfur and sulfur-hydrogen complexes in diamond*, Phys. Status Solidi A, **193**, 395-408 (2002).

[18] T. Nishimastu, H. Katayama-Yoshida e N. Orita, *Theoretical study of hydrogen-related complexes in diamond for low-resistive n-type diamond semiconductor*, Physica B*,* **302**/**303**, 149-154 (2001).

[19] T. Nishimatsu, H. Katayama-Yoshida, N. Orita, *Ab initio study of donor-hydrogen complexes for low-resistivity n-type diamond semiconductor*, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 1952-1962 (2002).

[20] Y. Dai, C.X. Yan, A. Y. Li, Y. Zhang e S. H. Han, *Effects of hydrogen on electronic properties of doped diamond*, Carbon, **43**, 1009-1014 (2005).

[21] J. P. Goss, R. J. Eyre, P. R. Briddon, *Bound substitutional impurity pairs in diamond: a density functional study*, J. Phys.: Condens. Matter, **20**, 085217-085236 (2008).

[22] H. Zhou, Y. Yokoi, H. Tamura, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. N.-Gamo e T. Ando, *Quantum chemical calculations of sulfur doping reactions in diamond CVD*, J. Appl. Phys. **40**, 2830-2832 (2001).

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 MÉTODOS DA QUÍMICA QUÂNTICA

O objetivo central da química quântica está na obtenção de soluções da equação de Schrödinger que nos possibilitem a descrição das propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Aqui, procuraremos nos focar nos métodos *ab initio* de solução da equação de Schrödinger independente do tempo, ou seja, a busca de soluções geradas sem referências a dados experimentais e sem aproximações através de parametrizações. Neste capítulo, faremos uma descrição concisa dos vários métodos de cálculo de estrutura eletrônica usados no desenvolvimento deste trabalho, começando com o método Hartree-Fock (HF), passando pela teoria da perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2), teoria do funcional da densidade (DFT), teoria do campo autoconsistente com espaço ativo completo (CASSCF) e o método interação de configuração (CI). Maiores detalhes com relação às metodologias podem ser obtidos nas referências [1-4].

2.1.1 O MÉTODO HARTREE-FOCK

Nos cursos básicos de química, aprendemos que a equação de Schrödinger é resolvida exatamente apenas para átomos e moléculas monoeletrônicos. À medida que o sistema fica mais complexo, mais difícil se torna obter uma solução acurada dessa equação. Devido a essa dificuldade, buscou-se desenvolver técnicas de aproximações para resolvê-la. Nesse contexto, surgiu o método Hartree-Fock, hoje um referencial para cálculos de sistemas atômicos e moleculares.

Os sistemas moleculares, à luz da química teórica, nada mais são do que um conjunto de elétrons e núcleos interagindo eletrostaticamente entre si. O Hamiltoniano (H) não-relativístico e independente do tempo para um sistema de N elétrons e M núcleos, em unidades atômicas, é dado por:

$$H = -\sum_{i=1}^{N} 1/2\,\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M} 1/2\,M_A\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} Z_A\Big/r_{iA} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} 1\Big/r_{ij} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} Z_A Z_B/R_{AB} \quad (1)$$

Para esta equação empregamos os índices *i, j*... para indicar os elétrons e *A, B*... para os núcleos. Na equação (1):

- o 1º termo se refere à energia cinética dos "N" elétrons;
- o 2º termo representa a energia cinética dos "M" núcleos;
- o 3º termo corresponde à energia potencial de interação núcleo-elétron;
- o 4 º termo é a energia potencial de interação elétron-elétron;
- o 5º termo corresponde à energia potencial de interação núcleo-núcleo;

Tem-se, então, termos eletrônicos e nucleares presentes na Equação (1) e a fim de simplificar a solução da equação de Schrödinger com esse Hamiltoniano foi que surgiu a aproximação de Born-Oppenheimer. Essa aproximação estabelece que o movimento eletrônico pode ser visto como independente do movimento nuclear, ou seja, a descrição do comportamento eletrônico depende apenas parametricamente das posições médias assumidas pelos núcleos.

Focando na Equação (1) e adotando a aproximação de Born-Oppenheimer, pode-se separar os termos representativos da energia cinética dos núcleos e o correspondente à energia potencial de interação entre eles, respectivamente o 2º e o 5º termos, resultando em:

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^{N} 1/2\,\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} Z_A\Big/r_{iA} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} 1/r_{ij} \quad (2)$$

Esse operador descreve o Hamiltoniano eletrônico, H_{el}, do sistema. Na equação de Schrödinger para o movimento eletrônico, Ψ depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos. Essa equação é resolvida para uma geometria fixa dos núcleos:

$$\mathrm{H_{el}}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \tag{3}$$

Simbolicamente, podemos escrever sua solução na forma:

$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(\{r_i, R_A\}) \tag{4}$$

em que r_i se refere ao conjunto de coordenadas dos elétrons e R_A ao conjunto de coordenadas dos núcleos.

A energia do sistema passa a ser, para núcleos fixos:

$$E_{sistema} = E_{el} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} Z_A Z_B / R_{AB} \tag{5}$$

Notamos, entretanto, que mesmo com a separação dos movimentos eletrônicos e nucleares alcançadas com a aproximação adotada, a solução da equação de Schrödinger eletrônica ainda é um grande desafio, pois o termo de repulsão eletrônica impossibilita obter uma solução analítica exata. Foi dentro dessa circunstância que Douglas Hartree, em 1928, sugeriu que a função de onda eletrônica, Ψ_{el}, dependente das coordenadas de *N* elétrons fosse simplificada como um produto de funções dependentes das coordenadas de um elétron:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_N(r_N) \tag{6}$$

Aqui $\phi_N\ (r_N)$ são funções monoeletrônicas e independentes, descritas em termos das coordenadas espaciais e de spin dos "*N*" elétrons, também denominadas spins-orbitais.

Essa nova forma de escrever a função de onda ficou denominada como produto de Hartree. Porém, ela não leva em conta o caráter fermiônico do elétron e, portanto, não satisfaz o princípio da exclusão de Pauli. Foi então que, em 1930,

Fock e Slater chamaram a atenção para esse fato e propuseram escrever a função de onda eletrônica sob a forma de um determinante. Expresso em termos de *N* spin orbitais, podemos escrever explicitamente o determinante de Slater como:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1\,(r_1) & \phi_1\,(r_2) \dots & \phi_1\,(r_N) \\ \phi_2\,(r_1) & \phi_2\,(r_2) \dots & \phi_2\,(r_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_N\,(r_1) & \phi_N\,(r_2) \dots & \phi_N\,(r_N) \end{vmatrix} \tag{7}$$

em que $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é a constante de normalização.

O determinante de Slater permite, portanto, escrever a função de onda anti-simétrica mais simples para o estado fundamental de um sistema de *N* elétrons. Após a escolha desse determinante para a função de onda, pode-se utilizar o princípio variacional para se obter o que é conhecido como equação de Hartree-Fock, cujas soluções levam ao melhor conjunto de $\{\phi_i\}$ que torna a energia do sistema a mais baixa possível, para esse tipo de função de onda.

Para o cálculo da energia, partindo de um determinante de Slater, é conveniente representarmos a função de onda como uma soma de permutações dos elementos diagonais do determinante:

$$\Psi = A[\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N)] = A\Pi \tag{8}$$

em que,

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p P = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[1 - \sum_{ij} P_{ij} + \sum_{ijk} P_{ijk} - \cdots \right] \tag{9}$$

e Π representa o produto dos elementos da diagonal principal do determinante. Na expressão (9), o operador 1 é a identidade, enquanto P_{ij} gera todas as permutações

possíveis de dois elétrons e P_{ijk} gera as permutações possíveis entre três elétrons e, assim, sucessivamente.

De forma concisa, podemos expressar o Hamiltoniano eletrônico total para um sistema de muitos elétrons como:

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \tag{10}$$

Nesse simbolismo, temos:

$$T_e = -\sum_{i=1}^{N} 1/2\,\nabla_i^2$$

$$V_{ne} = -\sum_{A,i} Z_A/r_{iA}$$

$$V_{ee} = \sum_{j>i} 1/r_{ij}$$

$$V_{nn} = \sum_{B>A} Z_A Z_B/R_{AB}$$

Esse mesmo Hamiltoniano pode ser escrito em função dos operadores de um e de dois elétrons, respectivamente h_i e g_{ij}. O operador de um elétron descreve o movimento do elétron *i* em um campo gerado pelos núcleos, enquanto o segundo descreve a repulsão elétron-elétron e são definidos a seguir:

$$H_e = \sum_i h_i + \sum_{j>i} g_{ij} + V_{nn} \tag{11}$$

$$h_i = -1/2\,\nabla_i^2 - \sum_A Z_A/r_{iA}$$

$$g_{ij} = 1/r_{ij}$$

Vamos agora, usando as relações acima, procurar uma expressão para a

energia do sistema tendo o determinante de Slater como função de onda:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \tag{12}$$

Antes, porém, fazemos as seguintes considerações:

- A integração sobre o termo nuclear, V_{nn}, contribui com um valor constante para a energia;

- Para o operador de um elétron, apenas o operador identidade fornecerá valores não-nulos; portanto, a integração resulta em:

$$\langle \Pi | h_1 | \Pi \rangle = \langle \phi_1(1) | h_1 | \phi_1(1) \rangle = h_{11} \tag{13}$$

- Para o operador de dois elétrons, somente o operador identidade e P_{ij} terão termos não-nulos. A permutação de três elétrons fornecerá uma integral de *overlap* que será nula. Da integração realizada no termo contendo o operador identidade surge a denominada integral de Coloumb, expressa como:

$$\langle \Pi | g_{12} | \Pi \rangle = \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | g_{12} | \phi_1(1)\phi_2(2) \rangle = J_{12} \tag{14}$$

- A integração no termo contendo o operador permutação P_{ij} gera a integral de troca K_{12}:

$$\langle \Pi | g_{12} | \mathrm{P}_{12} \Pi \rangle = \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | g_{12} | \phi_2(1)\phi_1(2) \rangle = K_{12} \tag{15}$$

Finalmente, a expressão para a energia de um sistema descrito por um determinante de Slater pode ser condensada como:

$$E = \sum_{i=1}^{N} h_i + 1/2 \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \tag{16}$$

Para utilizarmos a equação acima na determinação das equações de Hartree-Fock, servindo-nos do método variacional e de outros artifícios matemáticos, escrevemos a Equação (16), convenientemente, em termos dos operadores de troca e Coloumb, respectivamente, J_i e K_i:

$$E = \sum_{i}^{N} \langle \phi_i | h_i | \phi_j \rangle + 1/2 \sum_{ij}^{N} \left(\langle \phi_j | J_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_j | K_i | \phi_j \rangle \right) + V_{nn} \tag{17}$$

em que,

$$J_i | \phi_j(2) \rangle = \langle \phi_i(1) | g_{12} | \phi_i(1) \rangle | \phi_j(2) \rangle$$

$$K_i | \phi_j(2) \rangle = \langle \phi_i(1) | g_{12} | \phi_j(1) \rangle | \phi_i(2) \rangle$$

Uma vez escrita a equação para a energia de um determinante, é necessário determinar os “melhores orbitais”, isto é, aqueles que levam a um valor mínimo para a energia. Os orbitais são otimizados de maneira a se manterem ortogonais e normalizados, e, para tanto, é empregada a técnica dos multiplicadores de Lagrange. Usando essa técnica matemática, podemos obter as equações de Hartree-Fock:

$$F_i \phi_i = \sum_{j}^{N} \lambda_{ij} \, \phi_j \tag{18}$$

$$F_i = h_i + \sum_{J}^{N} (J_j - K_j)$$

Nas equações acima, λ_{ij} são conhecidos como multiplicadores de Lagrange e o operador F_i, um novo operador de um elétron, como operador de Fock. A equação

(18) pode ser simplificada pela escolha de uma transformação unitária que torna os multiplicadores de Lagrange diagonais ($\lambda_{ij} \rightarrow 0\ e\ \lambda_{ij} \rightarrow \varepsilon_i$). Essa transformação é possível porque a função de onda Hartree-Fock é invariante diante de qualquer transformação unitária entre seus spins orbitais. Realizando essa transformação, cujos detalhes técnicos são apresentados na literatura citada, obtemos a equação:

$$F_i \phi_i' = \varepsilon_i \phi_i' \tag{19}$$

em que ϕ_i' são os orbitais que respeitam as condições mencionadas e ε_i são multiplicadores de Lagrange na forma diagonal também conhecidos como energias orbitais.

A Equação (19) é resolvida de um modo iterativo, através de ciclos autoconsistentes, conhecido como método SCF (do inglês, *Self-Consistent Field*). O cálculo é finalizado quando a diferença entre a energia de uma interação e de outra fica dentro de um limite pré-estabelecido.

O método Hartree-Fock, no entanto, ainda não gera uma forma analítica para os orbitais ϕ_i. Neste ponto, Roothaan introduziu uma simplificação escrevendo os orbitais como combinações lineares de orbitais atômicos:

$$\phi_i = \sum C_{ik} X_k \tag{20}$$

em que C_{ik} são coeficientes e X_k os orbitais atômicos. Um grupo de funções X_k constitui um “conjunto de funções de base”. A linha de raciocínio que se segue para efetuar os cálculos é a mesma, considerando, porém uma minimização dos coeficientes C_{ik}.

Resumidamente, podemos dizer que o método Hartree-Fock possibilita tratar um problema de muitos elétrons ao transformá-lo em vários problemas monoeletrônicos e incluir um valor médio para o potencial de interação entre eles.

Num sistema real, entretanto, os elétrons interagem uns com os outros de

maneira instantânea e o método HF, como já mencionado, descreve um determinado elétron se movendo sob a ação de um campo médio decorrente da presença dos demais. Como conseqüência, a metodologia Roothaan fornece, com uma base suficientemente extensa, aproximadamente 99% da energia exata do sistema, para o Hamiltoniano não-relativístico. Apesar disso, o 1% da energia restante é ainda muito importante para a descrição de vários fenômenos químicos; essa diferença energética é denominada energia de correlação.

Quando propriedades como quebra e formação de ligações, polarizabilidade, momento dipolar, diferenças energéticas, etc. são calculadas com a função de onda, Ψ, é de grande importância que efeitos de correlação eletrônica estejam nela incluídos. Isso levou ao desenvolvimento de novos métodos conhecidos como pós-HF, por terem o método HF como referência.

Nas próximas seções deste capítulo trataremos de quatro desses métodos que incluem efeitos de correlação eletrônica: teoria da perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2), a teoria do Funcional da Densidade (DFT), cuja abordagem centra-se na densidade eletrônica, ρ, o cálculo multiconfiguracional *CASSCF* (*Complete Active Space Self-Consistent Field)* e o método Interação de Configurações *(Configuration Interaction - CI)*. Antes de considerar essas metodologias fazemos, porém uma breve descrição sobre bases e funções de base, uma vez que a precisão dos cálculos de propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e moleculares é dependente também dessas funções e não somente do método de cálculo utilizado.

2.1.2 FUNÇÕES DE BASE E BASES ATÔMICAS

Uma aproximação inerente em essencialmente todos os métodos *ab initio* consiste na utilização de conjuntos de bases. De maneira específica, são esses conjuntos de bases que permitem descrever a distribuição dos elétrons nos orbitais atômicos. Sendo assim, temos: orbitais moleculares, construídos a partir de orbitais atômicos, que por sua vez, são escolhidos a partir de bases atômicas. Vemos, portanto, a clara importância de se conhecer algumas características dessas

funções para poder escolher aquelas mais apropriadas para executar o cálculo desejado.

ORBITAIS DO TIPO SLATER E DO TIPO GAUSSIANA

Há dois tipos de funções de bases comumente utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica: os orbitais do tipo Slater (STO) e os do tipo Gaussiana (GTO). Os orbitais do tipo Slater possuem a forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = N\Upsilon_{l,m}(\theta,\phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \tag{21}$$

em que N é a constante de normalização, $\Upsilon_{l,m}(\theta,\phi)$ corresponde aos harmônicos esféricos, ζ é o expoente das funções e, por último, $n, l\ e\ m$ são os números quânticos principal, azimutal e magnético, respectivamente. As funções de Slater são bastante similares às funções hidrogenóides, porém bem mais simples de serem empregadas; são funções não-ortogonais e simplificam muito a determinação das integrais envolvidas no cálculo da energia comparativamente as funções hidrogenóides que contêm um polinômio em r. Este tipo de função é, geralmente, utilizado em cálculos atômicos SCF. Mesmo tendo facilitado muitos cálculos de integrais, algumas ainda permaneceram com resoluções não tão triviais, principalmente no caso de sistemas moleculares envolvendo funções de base localizadas em centros atômicos distintos e, para contornar esse problema, foram propostas as funções gaussianas.

As funções (GTO) podem ser escritas em termos de coordenadas polares ou cartesianas, respectivamente, equações (22) e (23):

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = N\Upsilon_{l,m}(\theta,\phi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2} \tag{22}$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \tag{23}$$

Para a equação (23) temos que a soma de l_x, l_y e l_z determina o tipo de orbital: em um orbital do tipo *p*, por exemplo, essa soma é igual a 1. Estas funções tornam o cálculo das integrais de dois elétrons menos difícil de ser resolvido.

Se compararmos as equações (21) e (22) veremos que a diferença entre elas reside nos termos exponenciais $e^{-\zeta r}$ e $e^{-\zeta r^2}$, respectivamente. Essa diferença introduz uma propriedade que é própria das funções gaussianas: o produto de duas ou mais gaussianas será sempre uma função gaussiana. Há entre elas um comportamento distinto na descrição de regiões próximas e afastadas do núcleo. Para corrigir a deficiência das funções gaussianas nessas regiões, uma combinação linear de GTOs é adotada para poder descrever as funções atômicas. Percebe-se, portanto, que o número de GTOs utilizados é superior às STOs, mas isso não impede que, computacionalmente, a primeira seja mais vantajosa e de ampla aplicação na química quântica.

CONJUNTOS DE BASES CONTRAÍDAS

Uma vez decidido sobre o tipo de função (GTO/STO) e sua localização nuclear, o próximo fator importante a ser levado em prática é o número de funções a serem utilizadas. Nesse ponto, temos um aspecto muito importante a considerar. Como mencionado anteriormente, um número muito grande de funções pode dificultar o cálculo. Para contornar tal situação torna-se intuitivo reduzir o número efetivo de Gaussianas e a maneira adotada para tal fim faz uso de combinações lineares fixas que serão mantidas durante o cálculo:

$$\chi(CGTO) = \sum_{i}^{k} a_i \chi_i \, (PGTO) \tag{24}$$

Nessa equação, $\chi(CGTO)$ representa orbitais do tipo gaussianas contraídas, $\chi_i \, (PGTO)$ constituem as funções gaussianas individuais utilizadas na expansão, chamadas de gaussianas primitivas, e a_i são os coeficientes de contração.

Há duas maneiras diferentes de contrair os conjuntos de GTOs primitivas: a

segmentada e a geral. Na contração segmentada, cada função gaussiana primitiva aparece em uma única contração, enquanto na contração geral temos que as funções de base são combinações lineares diferentes, mas do mesmo conjunto de funções gaussianas primitivas, ou seja, as mesmas gaussianas primitivas aparecem em várias funções de base.

Há vários conjuntos de bases contraídas em uso na literatura. A seguir, é apresentada uma breve descrição de dois deles que constituem os conjuntos de bases empregados neste trabalho.

- CONJUNTO DE BASES DE POPLE

O conjunto de bases STO-*n*G compreende um grupo de base mínima, sendo uma função do tipo de Slater constituída por *n* $PGTO_S$. Este tipo de conjunto de base agrupa os elétrons com igual importância e é empregado para se obter um "primeiro olhar" sobre o sistema em questão. Como exemplo, pode-se citar as bases mínimas STO-3G e STO-6G.

O conjunto de bases *k-nlm*G são também conhecidos como bases de valência desdobrada. *k* indica o número de PGTOs empregadas para representar os orbitais do caroço e as letras *nlm* indicam como e quantas PGTOs são utilizadas para representar os orbitais de valência. Como exemplo, vamos considerar o conjunto de base 6-31G. Este consiste em 6 GTOs contraídas para descrever cada orbital do caroço, 3 GTOs contraídas em uma para representar a parte interna da valência e 1 GTO para descrever a parte externa da camada de valência. Temos como característica dessas bases que somente os orbitais de valência são duplicados ou triplicados (6-311 G).

Podemos ainda, acrescentar a essas bases, as chamadas funções de polarização e funções difusas. As funções de polarização permitem uma descrição das deformações sofridas pelos orbitais que participam da ligação. Por exemplo, quando acrescentamos um asterisco (*) à base 6-31G, e, portanto, 6-31G*, indicamos que funções de polarização de simetria *d* estão sendo adicionadas aos átomos pesados, e a presença de dois asteriscos (**) indica esta mesma adição

acrescida também de funções de polarização de simetria *p* aos átomos de hidrogênio. Já as funções difusas, representadas pelo sinal de adição (+), possibilitam a descrição de regiões com densidades eletrônicas significativamente afastadas do núcleo. Como exemplo, podemos citar o conjunto de bases 6-31+G* formado pelo conjunto 6-31G* e pela adição de funções difusas (s, p_x, p_y, p_z) aos átomos pesados.

- CONJUNTOS DE BASES DO TIPO CONSISTENTES NA CORRELAÇÃO

Conjuntos de bases do tipo consistentes na correlação *(correlation-consistent) (cc*) foram propostos por Dunning e colaboradores e sua idéia central é recuperar de forma sistemática a energia de correlação dos elétrons de valência e gerar um conjunto de orbitais correlacionados mais compactos, ou seja, contendo um número menor de funções primitivas. Essa classe de bases inclui também funções que contribuem com quantidades similares na energia de correlação.

Antes de seguirmos com a discussão sobre as bases consistentes na correlação, devemos voltar ao processo de contração geral de uma base, Equação (24), e definir também o grau de contração de uma base, ou seja, o número de PGTO contidas na CGTO. Estes valores tipicamente variam entre 1 e 10 e o simbolismo envolvido para especificar o conjunto de funções contraídas é exemplificado abaixo.

$$(10s4p1d/4s1p) \rightarrow [3s2p1d/2s1p]$$

em que a representação da base entre parênteses indica o número de funções primitivas que foram contraídas para a combinação linear representada pelas funções nos colchetes. Aqui, cada uma das três funções do tipo s são expressas em termos do mesmo conjunto de primitivas de tipo s; idem para as funções p. Nesta notação, os átomos pesados são representados antes da barra e o hidrogênio após a barra.

Seguindo com o conjunto de bases consistentes na correlação, passamos

ao processo de adição de funções de polarização que segue os seguintes pontos: cada orbital correlacionado é representado por uma única gaussiana primitiva e de modo a maximizar sua contribuição na energia de correlação. A seguir, todos os orbitais correlacionados que fazem contribuições similares à energia de correlação são adicionados simultaneamente. Por exemplo, a contribuição da primeira função *d* à energia de correlação baixa bastante a energia, mas a contribuição de uma segunda função *d* é parecida com aquela advinda da adição de uma primeira função *f*. O abaixamento de energia devido a uma terceira função *d* é parecido com aquele produzido pela adição de uma segunda função *f* e a adição de uma função *g*. A adição de funções de polarização pode ser feita, portanto, na seguinte ordem: *1d, 2d1f e 3d2f1g*. Um aspecto adicional dos conjuntos de bases *cc* é que o erro energético das bases sp pode ser comparado com o erro de correlação originado do espaço de polarização incompleto e, portanto, as bases sp também aumentam se o espaço de polarização é estendido. Uma série de diferentes tamanhos dos conjuntos de bases cc são reconhecidas em termos do número final das funções contraídas. Estas são expressas pelos seus acrônimos: cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ, dupla-zeta, tripla-zeta e quádrupla-zeta, respectivamente,. A composição em termos das funções primitivas e contraídas é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Conjunto de bases do tipo consistentes na correlação. O número de funções antes da barra se refere a átomos outros que o hidrogênio e, depois da barra, ao hidrogênio.

Bases	Funções primitivas	Funções contraídas
cc-pVDZ	9s,4p,1d/4s,1p	3s,2p,1d/2s,1p
cc-pVTZ	10s,5p,2d,1f/5s,2p,1d	4s,3p,2d,1f/3s,2p,1d
cc-pVQZ	12s,6p,3d,2f,1g/6s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g/4s,3p,2d,1f
cc-pV5Z	14s,9p,4d,3f,2g,1h/8s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h/5s,4p,3d,2f,1g

2.1.3 TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE MØLLER-PLESSET DE SEGUNDA ORDEM

O método perturbativo fornece uma alternativa para determinar a energia de correlação de um sistema atômico ou molecular. A idéia central é que a solução do problema em estudo difira muito pouco da de um problema cuja solução é conhecida de maneira exata ou aproximada.

Para um sistema não-degenerado e não-dependente do tempo, o hamiltoniano do sistema pode ser escrito como:

$$H = H_0 + \lambda H_1 \tag{25}$$

em que, H_0 é o operador de ordem zero, H_1 é o operador da perturbação e λ é uma medida de força da perturbação, um parâmetro que varia de 0 a 1.

A função de onda perturbada é escrita como:

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \cdots + \lambda^k\Psi_n^{(k)} = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k\Psi_n^{(k)} \tag{26}$$

De maneira similar, para a energia E_n do sistema, escrevemos:

$$E_n = \sum \lambda^k E_n^{(k)} \tag{27}$$

A equação de Schrödinger para o sistema perturbado fica:

$$H\,\Psi_n = (H_0 + \lambda H_1)\Psi_n = E_n\Psi_n \tag{28}$$

Substituindo a Equação (26) e a Equação (27) na Equação (28) e reunindo os

termos de iguais potências, obtemos as equações que representam as contribuições das perturbações de ordem zero, 1ª, 2ª,... etc, respectivamente listadas abaixo. A equação representante de ordem zero corresponde ao sistema não-perturbado, Equação (29).

$$H_0\Psi_n^{(o)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(o)} \tag{29}$$

$$H_1\Psi_n^{(o)} + H_0\Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\Psi_n^{(o)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)} \tag{30}$$

$$H_0\Psi_n^{(2)} + H_1\Psi_n^{(1)} = E_n^{(2)}\Psi_n^{(o)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\Psi_n^{(2)} \tag{31}$$

Analisando a equação referente à perturbação de 1ª ordem, Equação (30), temos que $\Psi_n^{(1)}$e $E_n^{(1)}$ não são conhecidos. Porém, pode-se expandir $\Psi_n^{(1)}$em termos de $\Psi_k^{(0)}$ do sistema não-perturbado:

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_k a_k\,\Psi_k^{(0)} \tag{32}$$

Substituindo essa expansão na Equação (30) e fazendo uma série de rearranjos e simplificações necessárias, obtém-se a expressão da energia para a correção de 1ª ordem:

$$\mathrm{E}_n^{(1)} = \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| H_1 \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle = \langle H_1 \rangle_{nn} \tag{33}$$

De maneira análoga, pode-se partir da equação para a correção de segunda ordem, Equação (31), e obter a expressão para a correção de energia, bem como da função de onda, mostradas abaixo.

$$\Psi_n^{(2)} = \sum_{k\neq n} b_k\,\Psi_k^{(0)} \tag{34}$$

$$\mathrm{E}_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\left\langle \Psi_k^{(0)} \middle| H_1 \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| H_1 \middle| \Psi_k^{(0)} \right\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{35}$$

$$b_m = \sum_{m \neq n} \frac{\langle H_1 \rangle_{mk} \langle H_1 \rangle_{kn}}{\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right)\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)} - \frac{\langle H_1 \rangle_{mn} \langle H_1 \rangle_{nn}}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)^2}$$

As equações descritas acima foram deduzidas no contexto conhecido como Teoria de Perturbação Eletrônica de *Rayleigh e Schrödinger* (*Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory, RSPT*) e as expressões envolvidas são de caráter geral. Para a utilização dessas idéias no cálculo da energia de correlação, normalmente, utiliza-se a teoria da perturbação de Møller-Plesset (MP). Este método foi proposto por Christian Møller e Milton Plesset na década de 1930.[5] Nele, o hamiltoniano não-perturbado escolhido é a soma dos operadores de Fock, que leva em conta a repulsão média elétron-elétron duas vezes, Equação (36), e, portanto, a perturbação torna-se a diferença entre a repulsão exata V_{ee} menos duas vezes o operador $\langle V_{ee} \rangle$.

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N} F_i = \sum_{i=1}^{N} \left(h_i + \sum_{j=1}^{N} \left(J_{ij} - K_{ij} \right) \right) = \sum_{i=1}^{N} H_i + 2\langle V_{ee} \rangle \tag{36}$$

A função de ordem zero é o determinante Hartree-Fock e a correção de primeira ordem na energia é dada pela Equação (37), que somada a $\mathrm{E}_n^{(0)}$ fornece a energia Hartree-Fock:

$$\mathrm{E}_n^{(1)} = \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| H_1 \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle = \langle V_{ee} \rangle - 2\langle V_{ee} \rangle = -\langle V_{ee} \rangle \tag{37}$$

Para a correção de segunda ordem na energia, temos:

$$\mathrm{E}_n^{(2)} = \sum_{k<m}^{occ.} \sum_{a<b}^{virt.} \frac{\left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| H_1 \middle| \Psi_{km}^{(ab)} \right\rangle \left\langle \Psi_{km}^{(ab)} \middle| H_1 \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle}{E_n^{(0)} - E_{km}^{(ab)}} \tag{38}$$

Como podemos observar, essa correção leva em conta os determinantes de Slater excitados, explícitos nos termos $\Psi_{km}^{(ab)}$, que simbolizam um determinante de Slater duplamente substituído. Para uma perturbação de segunda ordem (MP2), a experiência tem mostrado que, normalmente, se consegue recuperar cerca de 80% a 90% da energia de correlação e é um método muito popular por ser o mais econômico para a inclusão da correlação eletrônica.

2.1.4 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A teoria do funcional da densidade (DFT) pode ser entendida como uma reformulação do formalismo da química quântica, uma vez que utiliza o conceito de densidade eletrônica ($\rho(r)$) em substituição ao conceito de função de onda.[6] Essa densidade eletrônica, variável básica da DFT, é definida como:

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi\,(\boldsymbol{r_1}, \boldsymbol{r_2}, \dots, \boldsymbol{r_n})^* \Psi\,(\boldsymbol{r_1}, \boldsymbol{r_2}, \dots, \boldsymbol{r_n})\, dr_2, dr_3 \dots dr_n \tag{39}$$

em que, $\Psi(\boldsymbol{r_1}, \boldsymbol{r_2}, \dots, \boldsymbol{r_n})$ é a solução do estado fundamental do hamiltoniano não relativístico do sistema considerado.

Uma das vantagens práticas da metodologia encontra-se no ganho no tempo computacional e também na menor utilização de espaço de memória, principalmente quando a questão envolve grandes sistemas moleculares.[7]

Essa teoria teve sua origem na década de 1920 com os trabalhos de Thomas, Fermi e Dirac. A estrutura moderna da teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* - DFT) surgiu na década de 1960 com os trabalhos, em 1964, de Hohenberg e Kohn[8] e, em 1965, de Kohn e Sham.[9] O trabalho de 1964

permitiu mostrar a correspondência única entre a densidade eletrônica de um sistema e sua energia. Essa correspondência pode ser compreendida mediante dois teoremas e são eles que são descritos brevemente logo abaixo. Em seguida, complementando esses dois teoremas, surgiu a abordagem feita por Kohn e Sham.

TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

Em 1964, Hohenberg e Kohn demonstraram que a densidade eletrônica, $\rho(r)$, pode ser tratada como uma variável e as demais propriedades do sistema consideradas funcionais da densidade. Nesse ponto, definimos, então, um funcional que não é mais do que uma função de outra função. O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn postula o uso da densidade eletrônica $\rho(r)$, como variável básica da DFT: "Um sistema definido por um potencial externo, V_{ex}, tem suas propriedades determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental. Como conseqüência, o número de elétrons, N, é definido como funcional da densidade eletrônica".

$$N[\rho] = \int \rho(r)dr \tag{40}$$

Com esse primeiro teorema foi possível estabelecer que, em princípio, a densidade do estado fundamental era suficiente para obter outras propriedades. No entanto, é necessário certificar que essa densidade, ρ, está associada, de fato ao estado fundamental. É neste ponto que o segundo teorema entra: "O funcional que gera a energia do estado fundamental do sistema gera a menor energia quando a densidade tentativa é a densidade exata do estado fundamental". A partir desses dois teoremas é possível afirmar, portanto, que a abordagem DFT é, em princípio, uma teoria exata apenas para o estado fundamental.

ABORDAGEM DE KOHN-SHAM

Em 1965, com a abordagem de Kohn e Sham, procurou-se tornar viável uma forma prática de aplicação dessa teoria. Nos teoremas apresentados por Hohenberg e Kohn não houve nenhum esclarecimento sobre como obter o funcional que gera a

energia total do estado fundamental. Kohn e Sham desenvolveram uma abordagem semelhante à de Hartree- Fock e sugeriram uma forma de aproximar os funcionais desconhecidos. A partir do formalismo adotado por esses dois pesquisadores, foi sugerida a seguinte expressão para o funcional da energia:

$$E[\rho] = E_p[\rho] + E_t[\rho] + E_j[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{41}$$

em que $E_p[\rho]$ inclui a contribuição da atração elétron-núcleo e repulsão núcleo-núcleo; $E_t[\rho]$ é o funcional correspondente à energia cinética; $E_j[\rho]$ está associado à repulsão elétron-elétron e $E_{xc}[\rho]$ é o termo de troca e correlação, cuja origem está centrada essencialmente em efeitos quânticos, sem análogos clássicos e leva em conta a energia de troca (conseqüência da anti-simetria da função de onda). A energia de correlação também embutida nesse termo é resultado da influência que um elétron exerce sobre o movimento dos outros.

O funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ nada mais é do que a soma de outros dois funcionais, o de troca e o de correlação, respectivamente, $E_x[\rho]$ e $E_c[\rho]$.

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \tag{42}$$

A teoria do funcional da densidade permite a escolha da forma do funcional para energia de troca e correlação. Aqui basta salientar que, nos últimos anos, o mais popular deles, representando cerca de 80% do total de ocorrências na literatura referentes ao método DFT, no período de 1990-2006, é o funcional B3LYP.[10] Esse funcional constitui um exemplo de funcional de troca e correlação híbrido, classe de funcionais que tem sido bastante empregada. O funcional híbrido B3LYP combina o funcional de troca com 3 parâmetros de Becke[11] com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr.[12] É este o funcional empregado nos cálculos DFT utilizados neste trabalho**.** Detalhes técnicos desses funcionais podem ser encontrados nas referências [1,4 e 13].

2.1.5 TEORIA DO CAMPO AUTOCONSISTENTE COM ESPAÇO ATIVO COMPLETO

Os cálculos até agora descritos estão baseados no formalismo de um único determinante. Para a superfície do diamante, a ser investigada neste projeto, supomos o caso específico no qual ocorre reconstrução para uma forma na qual há um elétron "livre" em cada carbono dímero. Os cálculos multideterminantais possibilitam uma descrição bastante acurada dessa situação, por tratar-se de um birradical. Para esse caso específico, temos uma situação parecida com a do átomo de hélio excitado que, como sabemos, tem seu estado singleto não descrito corretamente por um único determinante, mas como uma combinação dos mesmos.[14] Assim fica clara a necessidade de se utilizar uma metodologia multideterminantal para o sistema em questão.

Um desses formalismos é o método *CASSCF* (*Complete Active Space Self-Consistent Field),* um caso particular do método *MCSCF (Multi-Configuration Self-Consistent Field*), em que a função de onda é escrita como uma combinação linear de um conjunto $\{\phi_N\}$ de funções de configuração:

$$\Psi = \sum_{I=0}^{N} c_I \phi_I = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots c_N\phi_N \tag{43}$$

Nessa expansão, são incluídas somente configurações de mesma simetria espacial e de spin do estado em estudo. A idéia básica dessa metodologia é otimizar não só os coeficientes da expansão, mas também o conjunto de orbitais que definem as funções de configuração ϕ_I. Essa função multiconfiguracional será sempre necessária quando o determinante HF não descrever corretamente o estado de um sistema.

Uma etapa de extrema importância para o sucesso do cálculo CASSCF é a escolha dos orbitais corretos que irão gerar as configurações de interesse. Nesse contexto, o conjunto de orbitais (virtuais e ocupados) é divido em quatro grupos:

1- Orbitais virtuais (secundários): são os orbitais que não serão ocupados;

2- Orbitais de caroço (*core*): não são alterados durante o processo de ionização e excitação dos elétrons de valência; esses elétrons permanecem inalterados justamente porque não participam de quebra e formação das ligações químicas.
3- Orbitais inativos: embora não sejam participantes dos processos descritos acima, eles são otimizados para melhorar a descrição do sistema.
4- Orbitais ativos: diferentemente dos orbitais do caroço, estão diretamente relacionados aos fenômenos relacionados às ligações químicas e são novamente otimizados.

A partir das distinções nos grupos acima, o método CASSCF irá construir sua expansão considerando os orbitais do caroço e do espaço inativo, ambos duplamente ocupados, sendo, porém apenas estes últimos otimizados. Os orbitais do espaço virtual serão sempre mantidos vazios e, por fim, ocorre a otimização dos orbitais que compõem o espaço ativo. Depois da escolha de quais orbitais definirão os espaços descritos, ocorre uma distribuição dos elétrons no espaço ativo de todas as maneiras possíveis dentre os orbitais desse espaço (*Full ci*), gerando todas as configurações possíveis e devidamente adaptadas às exigências de simetria espacial e de spin. A função CASSCF fica então definida por essas configurações.

Uma questão importante que deve ser frisada nesse método é que apenas uma parte da energia de correlação é recuperada, uma vez que apenas elétrons contidos no espaço ativo são correlacionados. Este tipo de correlação é conhecida como não-dinâmica ou estática. Uma discussão mais detalhada dessa metodologia é apresentada no capítulo 6 da referência [3].

2.1.6 MÉTODO INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

Ainda dentro do formalismo multiconfiguracional, podemos citar o método Interação de Configurações *(Configuration Interaction - CI).* Basicamente, este consiste em escrever a função de onda como na Equação (43), ou seja, como uma combinação linear de determinantes. Mas diferentemente do método MCSCF, apenas os coeficientes da expansão são determinados variacionalmente; os orbitais

moleculares (correspondentes ou não aos orbitais HF e convenientemente definidos) empregados para construir os determinantes de Slater excitados são mantidos fixos.

Fazendo uso dos multiplicadores de Lagrange para a minimização da energia e impondo que a função de onda *CI* seja normalizada, chegamos à equação matricial abaixo:

$$\begin{pmatrix} H_{00}-E & H_{01} & \cdots & H_{0j} & \cdots \\ H_{10} & H_{11}-E & \cdots & H_{1j} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{j0} & \cdots & \cdots & H_{jj}-E & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \cdots \\ a_j \\ \cdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \cdots \\ 0 \\ \cdots \end{pmatrix} \tag{44}$$

em que $H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$. A equação (44) pode ser escrita, simplesmente, na forma $(H - EI)a = 0$ ou $Ha = Ea$. A resolução dessa equação consiste em buscar os autovalores da matriz H, ou seja, diagonizá-la. Como a abordagem CI é variacional, a energia (autovalor) mais baixa (mais negativa) será um limite superior à do estado fundamental. O segundo autovalor, mais baixo encontrado, irá corresponder à energia do primeiro estado excitado e, de maneira análoga, o terceiro autovalor ao segundo estado excitado, etc.

Durante a determinação dos elementos de matriz H_{ij}, duas regras são de grande importância: as regras de Slater-Condon e o teorema de Brillouin. A primeira diz que os elementos H_{ij} são diferentes de zero se os dois determinantes diferirem em zero, um ou dois spin orbitais moleculares. O segundo diz que o elemento de matriz entre o determinante de referência HF e os determinantes unicamente excitados é zero.

Há dois grandes grupos de métodos *CI*, aqueles que consideram somente as configurações geradas pela excitação de elétrons de um único determinante, o determinante HF e o segundo grupo, que compreende os métodos que utilizam uma função do tipo *MCSCF* como referência. Este último é denominado *MRCI-*

multireference configuration interaction, que apesar de ser computacionalmente intensivo, pode fornecer cálculos muito precisos. Este último método é também utilizado para auxiliar no estudo do nosso sistema. Detalhes dessa metodologia são apresentados no capítulo 5 da referência [3].

2.2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS SOBRE A ESTRUTURA DE SUPERFÍCIES SÓLIDAS

ESTRUTURAS CRISTALINAS EM DUAS E TRÊS DIMENSÕES

Experimentalmente, podemos observar dois tipos de estruturas de superfície: periódicas e não-periódicas. Na primeira, as estruturas da superfície se repetem em intervalos regulares, enquanto na segunda essa repetição não é observada.

A cristalografia, que estuda a estrutura cristalina do interior de um material, desenvolveu uma notação específica para descrever o interior (*bulk*) de cristais. Os cristais possuem átomos ou grupos de átomos e íons numa disposição periódica e, portanto, uma estrutura mínima de repetição. É com base nessa estrutura mínima que a classificação é realizada.

O retículo periódico é caracterizado pela célula unitária, ou seja, a unidade básica de repetição do retículo. A escolha da célula unitária geralmente é feita a partir da unidade repetitiva de menor área ou volume possível, a denominada célula unitária primitiva. Após a escolha da célula, é possível obter os vetores do retículo, ou seja, vetores que apontam de um ponto da célula unitária para outro ponto equivalente da célula vizinha. Um retículo em duas dimensões, com apenas um átomo em cada célula, pode especificar a periodicidade dos átomos em termos de dois vetores e um ângulo entre eles, enquanto que em três dimensões, três vetores e três ângulos são necessários. Considerando todas as combinações de simetria entre esses vetores e ângulos, pode-se mostrar que existem cinco possibilidades para um retículo em duas dimensões, ou seja, cinco grupos de simetria diferentes: quadrada, retangular, hexagonal, oblíqua e retangular centrada. Para o caso em três dimensões, temos 14 tipos de redes distintas. Essas possibilidades são conhecidas como retículos primitivos de Bravais, por ter sido Bravais a propor essas

combinações anteriormente descritas. Um dos retículos de Bravais mais conhecidos é o cúbico de corpo centrado (CCC) que tem como exemplo o retículo de metais como o tungstênio, nióbio e também nosso material de estudo, o diamante.

A partir do corte do *bulk* de um cristal, obtemos, então, a superfície cristalina que também apresenta uma regularidade, que, por sua vez, é identificada por uma notação específica, conhecida como índices de Miller.[15] Há dois tipos de índices: um que indica direção no retículo e outro o plano do mesmo. A notação do plano é escrita entre parênteses, por exemplo, (100) e entre colchetes para indicar a orientação cristalográfica, [110].

Os índices de Miller de um determinado plano (i j k) são determinados pela relação:

$$(\mathrm{i\ j\ k}) = \left(\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{b_x}}, \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{b_y}}, \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{b_z}}\right)$$

em que $\mathrm{b_x}, \mathrm{b_y}\ \mathrm{e}\ \mathrm{b_z}$ correspondem aos pontos onde o plano intersecta os eixos x, y e z; m é um valor constante, igual ao mínimo múltiplo comum existente entre $1/\mathrm{b_x}, 1/\mathrm{b_y}, 1/\mathrm{b_z}$, sendo os valores de $\mathrm{b_x}, \mathrm{b_y}\ \mathrm{e}\ \mathrm{b_z}$ tomados em módulo e ignorando valores infinitos de $\mathrm{b_x}, \mathrm{b_y}\ \mathrm{e}\ \mathrm{b_z}$. Barras colocadas sobre os números utilizados para designar os planos se referem a valores negativos.

Passando agora para a representação dos índices de Miller de um vetor, a notação empregada é [i j k]. Considerando um exemplo, no caso a direção [123], temos um vetor do retículo de magnitude dois na direção do eixo y e outro, de magnitude três, na direção z para cada vetor de magnitude um na direção x.

RELAXAÇÃO E RECONSTRUÇÃO DE SUPERFÍCIES

Superfícies com estruturas ideais são dificilmente observadas experimentalmente. Sabe-se que átomos próximos à superfície e mesmo na superfície não seguem o mesmo padrão observado em seu interior, ou seja, o

padrão do *bulk*. A ausência de vizinhos mais próximos em um lado deixa os átomos superficiais com ligações livres (*dangling bonds*) e, portanto, energeticamente instáveis. A estabilização é restabelecida pelo processo de reconstrução e/ou relaxação. O processo de reconstrução consiste na formação de novas ligações a fim de reduzir o número de *dangling bonds* observadas. O fenômeno de relaxação consiste no rearranjo dos átomos superficiais oferecido pela compressão ou expansão das ligações nas camadas mais externas, na direção perpendicular à superfície.

Assim, as superfícies reconstruídas, acabaram ganhando uma notação específica e, apesar da existência de outros modos de representação, a notação proposta por Wood[16] é a mais empregada, devido à sua simplicidade. Esta notação faz uma relação entre a estrutura periódica das camadas mais externas com a estrutura das camadas mais internas. A relação é feita comparando-se a dimensão e a orientação dos pares de vetores unitários capazes de gerar os vetores de translação das duas superfícies. Dados $\mathrm{a}_1 \mathrm{e}\, \mathrm{a}_2$, os vetores unitários da estrutura das superfícies regulares das camadas do *bulk e* $\mathrm{a}'_1 \mathrm{e}\, \mathrm{a}'_2$ os vetores correspondentes à camada mais externa, a reconstruída, podemos ter como exemplo:

$$\overrightarrow{\mathrm{a}'_1} = n\,\overrightarrow{\mathrm{a}_1}$$

$$\overrightarrow{\mathrm{a}'_2} = m\,\overrightarrow{\mathrm{a}_2}$$

aqui, $n\ e\ m$ são números que indicam a razão entre os vetores. Passamos a ter a formação de uma estrutura ordenada caracterizada pelos vetores $\mathrm{a}'_1 \mathrm{e}\, \mathrm{a}'_2$ sobre um substrato, cujas superfícies ordenadas são caracterizadas pelos vetores $\mathrm{a}_1 \mathrm{e}\, \mathrm{a}_2$ do seguinte modo: $\mathrm{X}\,(\mathrm{hkl}) - \mathrm{p/c}(\mathrm{n} \times \mathrm{m})\mathrm{R}\theta$, em que:

- X indica o composto ou elemento químico que constitui o substrato;

- (hkl) são os índices de Miller que especificam o plano cristalino do substrato;

- p (ou c) indica se a célula é primitiva (p) ou se é centrada (c);

- (n *x* m) aqui m e n estão entre parênteses e indicam a razão entre os vetores que definem as células unitárias que se repetem, nos planos da superfície comparativamente com os planos internos;
- *Rθ* consiste na rotação a que estão sujeitos os vetores a_1' e a_2' em relação aos vetores a_1 e a_2;

Para exemplificar, citamos a nossa superfície em sua forma reconstruída, C $(100)(2 \times 1)$ cuja notação é entendida como tendo uma face em estudo, a (100) do diamante e esta apresenta uma reconstrução onde os vetores da célula unitária da superfície são, respectivamente, duas vezes e uma vez maiores que os vetores da célula unitária dos planos mais internos. Mais exemplos e detalhes sobre a notação de Wood pode ser encontrada no trabalho de Castilho *et al.*.[17]

A FACE C(100) DO DIAMANTE

O diamante é um material conhecido há mais de 200 anos e apresenta propriedades únicas como alta condutividade térmica, boa transparência óptica para uma ampla faixa do espectro eletromagnético, baixa constante dielétrica, caráter semicondutor quando dopado, entre outras.[18,19] Essas e outras características têm despertado grande interesse sobre esse material.

As superfícies do diamante, juntamente com as do silício e do germânio, são consideradas muito importantes para a tecnologia de semicondutores. Um caso particular de interesse tanto para a pesquisa básica quanto para a pesquisa tecnológica é a superfície (100).[20] Apesar da existência de três superfícies proeminentes no diamante: C(100), C(111) e C(110), é a superfície C(100) que apresenta duas *dangling bonds,* por átomo de carbono[21] e também a face que prevalece durante o crescimento de filmes de diamante pelas condições da deposição química a vapor (*Chemical Vapor Deposition*- CVD), uma das principais formas de produção artificial de diamante.[22] Essa orientação tem uma menor densidade de defeitos e, conseqüentemente, condições mais apropriadas para aplicações eletrônicas.[23] Na face C(100), cada átomo de carbono encontra-se ligado a outros dois localizados num plano acima e a outros dois abaixo. Na Figura 1,

temos a representação da cela unitária convencional do diamante, onde estão indicados os planos (100) e (001) e, conforme se pode observar, esses planos são equivalentes.

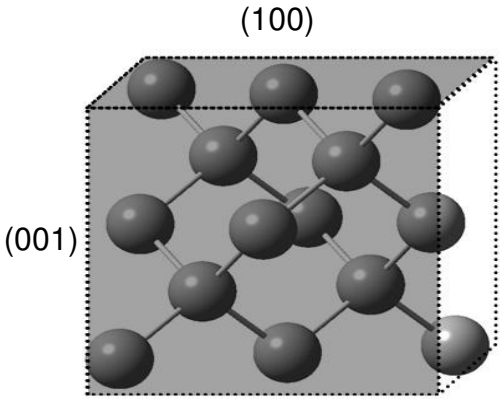

Figura 1. Planos (100) e (001) da cela unitária convencional do diamante.

A face C(100) é uma estrutura, assim como outras faces formadas, instável e sofre estabilização a partir da redução do número de *dangling bonds* com a formação de ligações químicas entre os átomos da superfície. A estrutura da superfície sofre um processo de reconstrução, fazendo com que a superfície apresente uma periodicidade distinta do *bulk.* A partir do processo de reconstrução, temos duas possibilidades de formação de ligações químicas entre dois carbonos vizinhos (carbonos dímeros): uma ligação dupla e, conseqüentemente, formação de uma camada fechada e a outra possibilidade, uma ligação simples, com a existência de um elétron livre em cada carbono dímero.

Estudos de difração de elétrons de baixa energia (*low energy electron diffraction - LEED*), microscopia de tunelamento (*imaging scanning tunneling microscopy - STM*) e microscopia de força atômica (*atomic force microscopy - AFM*) revelam uma reconstrução de configuração 2×1 na face (100) do diamante.[24] De acordo com Scholze *et al.*,[25] a configuração dímera C(100) 2×1 para a superfície limpa C(100) do diamante é bem estabelecida. Passamos, então, para uma nova notação da superfície em estudo: C(100) 2×1, como a superfície reconstruída para a face C(100) do diamante, nosso objeto de estudo.

REFERÊNCIAS

[1] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons, Nova York, 1999.

[2] A. Szabo e N. L. Ostlund, *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced eletronic structure theory*, 1ª. Edição Revisada, Dover, Nova York, 1996.

[3] N. H. Morgon e K. Coutinho (Editores), *Métodos de química teórica e modelagem molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.

[4] N. H. Morgon, *Computação em química teórica: Informações técnicas*, Quim. Nova, **24**, 676-682 (2001).

[5] C. Møller e M. S. Plesset, *Note on an approximation treatment for many-electron systems,* Phys. Rev. **46**, 618-622 (1934).

[6] M. A. L. Marques e S. Botti, *O que é e para que serve a teoria dos funcionais da densidade?* Gaz. da Física. **29**, 10-15 (2006).

[7] N. H. Morgon e R. Custódio, *Teoria do funcional de densidade***,** Quim. Nova, **18**, 44-55 (1995).

[8] P. Hohenberg e W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas,* Phys. Rev. **136**, 864-871 (1964).

[9] W. Kohn e L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation Effects, Phys. Rev.* **140,** 1133-1138 (1965).

[10] S. F. Sousa, P. A. Fernandes e M. J. Ramos, *General performance of density functional,* J. Phys. Chem. A, **111**, 10439-10452 (2007).

[11] A. D. Becke. *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange,* J. Chem. Phys. **98,** 5648-5652 (1993).

[12] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-*

energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B, **37**, 785-789 (1988).

[13] C. J. Cramer, *Essentials of computational chemistry*, Wiley, Chichester, England, 2008.

[14] F. Pilar, *Elementary quantum chemistry*, Dover Publications, Mineola, Nova York, 2001.

[15] E. A. Wood, *Crystals and Light: an Introduction to optical crystallography*, Dover Publications, Inc., N.Y.1977.

[16] E. A. Wood, *Vocabulary of surface crystallography,* J. Appl. Phys. **35**, 1306-1312 (1964).

[17] C. M. C. de Castilho, V. B. Nascimento, E. A. Soares, A. S. C. Esperidião, F. B. Mota e V. E. de Carvalho, *Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas*, Rev. Bras. Ensino Fís. **27**, 527-543 (2005).

[18] Y. Gurbuz, O. Esame, I. Tekin, W. P. Kang e J. L. Davidson, *Diamond semiconductor technology for RF device applications*, Solid-State Electron. **49**, 1055-1070 (2005).

[19] Z. Wang, H. Wang, Y. Liu e Y. Suo, *Addition reactions of nitrones on the reconstructed C(100)* -2×1 *surfaces*. J. Mol. Struct. **850**, 72-78 (2008).

[20] H. C. Kang, *Structure of dimers at the C(100), Si(100) and Ge(100) surfaces*, Surf. Interface Anal. **28**, 92-96 (1999).

[21] S. H. Yang, D. A. Drabold e J. B. Adams, *Ab initio study of diamond C(100) surfaces*, Phys. Rev. B*,* **48**, 5261-5264 (1993).

[22] R. C. M. Barros, M.C. Ribeiro, P. T. An-Sumodjo, M. S. S. Julião e S. H. P. Serrano, *Filmes de diamante CVD dopado com Boro. Parte I. Histórico,*

produção e caracterização, Quim. Nova. **28**, 317-325 (2005).

[23] E. A. Valdes, P. La Mora, M. Castro e J. Keller, *Theoretical calculation of carbon clusters*. Int. J. Quant. Chem. **65**, 867-875 (1997).

[24] M. A. Tamor e M. P. Everson, *Speculation on the reconstruction of vicinal {100} faces of vapor-deposited diamond*, J. Mater. Res. **8**, 1770-1772 (1993).

[25] A. Scholze, W. G. Schmidt e F. Bechstedt, *Diamond (111) and (100) surface reconstructions, Thin Solid Films*, **281-282**, 256-259 (1996).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, iniciaremos uma discussão detalhada dos resultados obtidos neste trabalho. Numa primeira etapa, apresentaremos os resultados e discussões feitas com a base na superfície limpa, representada pelo *cluster* C_9H_{12}, ou seja, constituído exclusivamente por átomos de carbono e hidrogênio. Num segundo momento, abordaremos este mesmo aglomerado e suas novas características, frente à presença de oxigênio e enxofre, ambos em sua forma atômica.

3.1 O SISTEMA C_9H_{12}

Para representar a face C(100) reconstruída do diamante, ou seja, a superfície C(100) 2 × 1, utilizou-se o *cluster* C_9H_{12}. Esse *cluster* representa quatro camadas da superfície analisada, Figura 2. A primeira camada contém um par de átomos de carbono, os dímeros da superfície, com duas *dangling bonds* cada. A segunda camada é composta por quatro átomos de carbono, totalmente saturados. Logo abaixo, a terceira camada, possui mais um par de carbonos também saturados e, por último, apenas um carbono, representante da quarta camada. Como se pode observar na Figura 2, com exceção dos carbonos dímeros, livres para se relaxarem (se ligarem), os demais carbonos tiveram sua tetravalência completada com átomos de hidrogênios.

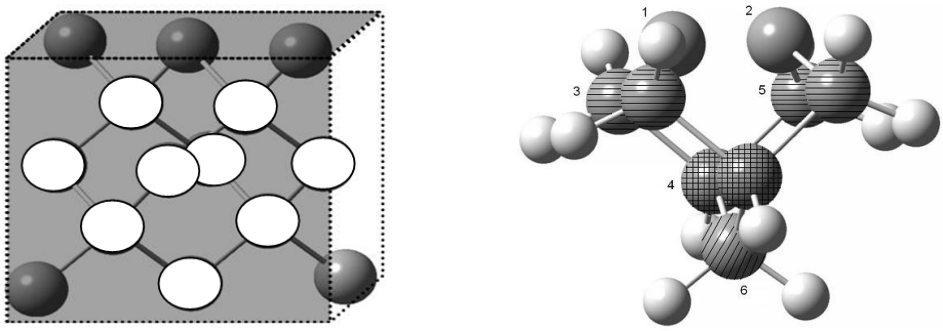

Figura 2. Representação da superfície C(100) pelo *cluster* C_9H_{12} para uma situação de pré-reconstrução (dímeros ainda não ligados) destacando sua obtenção a partir da célula unitária do diamante (esferas claras). No *cluster*, as esferas escuras representam átomos de carbono, diferenciados um dos outros para identificar a camada à qual pertencem; as esferas menores e claras correspondem à átomos de hidrogênio.

O uso de aglomerados de átomos nos permite estudar reações químicas de maneira bem localizada. Torna-se menos difícil o estudo das interações locais, bem como as investigações cujo foco se estende à formação e quebra das ligações químicas. No caso, o nosso *cluster* de nove átomos de carbono tem a grande vantagem de permitir a exploração do fenômeno de reconstrução, com o uso de várias metodologias e sem grande demanda computacional.[1] Como já relatado na literatura, este consiste na melhor escolha ao se estudar a reconstrução da superfície C(100) do diamante. Aqui, procuraremos focar neste sistema, não puramente para extrair deles informações estruturais, energéticas e depois comparar com os já existentes na literatura, mas também para adquirir uma experiência que nos permitisse o uso de uma metodologia e uma base ideal para a nossa próxima etapa, aquela que envolve a interação de oxigênio e enxofre com a superfície.

Para o processo de otimização do *cluster*, o único vínculo adotado foi com relação à simetria de spin do sistema. Foram estudadas estruturas nos estados singleto e tripleto via cálculos Hartree-Fock (HF), funcional de densidade (DFT), com o funcional híbrido B3LYP[2], que combina o funcional de troca com 3 parâmetros de Becke[3] com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr,[4] e, também, com o método de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). Todos estes, baseados no formalismo de um único determinante, foram realizados com o programa Gaussian 03.[5] Realizaram-se, também, cálculos multiconfiguracionais, CASSCF (2,2) e também MRCI, este último referenciado nos cálculos CAS, e ambos na forma implementada do programa Molpro 06.[6] Foram empregados os conjuntos de base STO-3G,[7,8] 6-31G(d),[9] 6-31G(d,p),[10-15] cc-pVDZ e cc-pVTZ[16] para os cálculos monodeterminantais. Nos cálculos multideterminantais, os dois melhores conjuntos de bases, cc-pVDZ e cc-pVTZ foram utilizados.

3.1.1 RESULTADOS HARTREE- FOCK

Os cálculos Hartree-Fock foram realizados com orbitais não-restritos para o estado tripleto e com orbitais restritos e não-restritos para o estado singleto. Neste último caso, nossa intenção foi examinar a possibilidade do cálculo não - restrito levar a uma estrutura com ligação simples entre os dois carbonos dímeros e com

dois elétrons, um em cada carbono dímero, mas acoplados como um singleto. Entretanto, em todas as tentativas, o cálculo não-restrito levou também à estrutura com uma dupla ligação entre os carbonos dímeros. A Figura 3 traz a representação para o orbital *HOMO* da estrutura C_9H_{12}, para orbitais restritos e não-restritos. Em ambas as ilustrações, o orbital *HOMO* mostra maior concentração eletrônica justamente sobre a ligação entre os carbonos dímeros, traduzindo como informação a característica de dupla ligação existente. Como a adoção de orbitais restritos não permite um estado singleto com *dangling bonds*, tem-se claro que o emprego de orbitais não-restritos tende a ser a melhor escolha para prosseguir com os cálculos, mesmo tendo os dois, gerado o mesmo resultado.

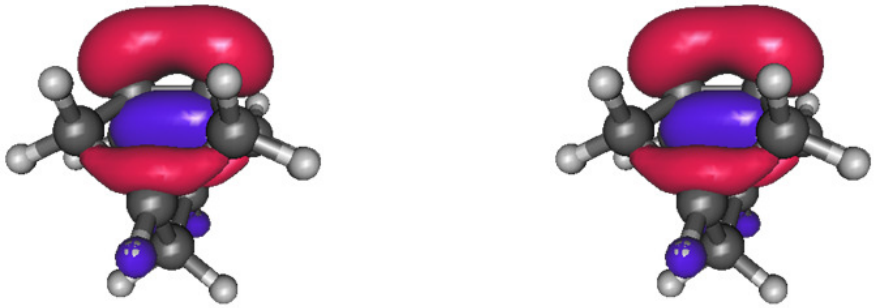

Figura 3. *Cluster* C_9H_{12}. Representação do orbital *HOMO* para a estrutura singleto obtida com cálculos restritos e não - restritos, respectivamente.

Nas Tabelas 2 e 3 listamos os resultados energéticos e estruturais encontrados para esses estados. Na notação adotada, temos que d(dímero) corresponde ao tamanho da ligação no dímero; d(i-j) corresponde ao tamanho das ligações entre os carbonos em suas correspondentes camadas, 1, 2, 3 e 4. Deve-se atentar para a simetria do *cluster*. Na simetria C_{2v} as quatro distâncias entre as camadas um e dois, são as mesmas, ou seja, as quatro ligações d(1-2) são equivalentes. O mesmo raciocínio é válido para as distâncias entre os carbonos da segunda e da terceira camadas, ou seja, quatro ligações d(2-3) idênticas. Para o caso dos carbonos da terceira e quarta camada temos duas ligações iguais, duas mesmas distâncias d(3-4). As correspondências entre essas distâncias na simetria C_{2v} podem ser vistas na Figura 4.

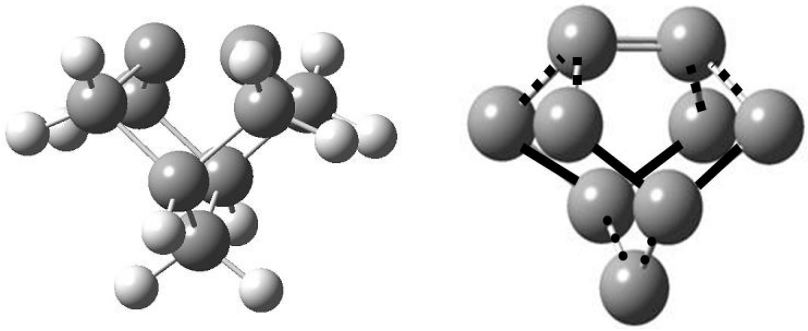

Figura 4. *Cluster* C_9H_{12}. O *cluster* à direita na forma reconstruída e as correspondências entre as ligações definidas para o sistema, as linhas pontilhadas são equivalentes, bem como as segmentadas e as sólidas. Nele, os átomos de H são omitidos para facilitar a visualização. O *cluster* à esquerda mostra a forma não reconstruída e traz os hidrogênios que compõem o sistema.

Tabela 2. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com a metodologia HF não-restrito para o *cluster* singleto C_9H_{12}.

	STO-3G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Bulk	*unbuckled*	*Unbuckled*	*unbuckled*	*unbuckled*	*unbuckled*
Energia	-343,579062	-347,68625	-347,705421	-347,711684	-347,79663
d(dímero)	1,336	1,336	1,335	1,339	1,332
d(1-2)	1,530	1,519	1,519	1,520	1,517
d(2-3)	1,566	1,558	1,558	1,558	1,555
d(3-4)	1,582	1,571	1,571	1,570	1,568

Tabela 3. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com a metodologia HF não-restrito para o *cluster* tripleto C_9H_{12}.

	STO-3G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Bulk	*unbuckled*	*Unbuckled*	*unbuckled*	*unbuckled*	*unbuckled*
Energia	-343,615186	-347,690333	-347,709494	-347,715057	-347,798481
d(dímero)	1,579	1,570	1,569	1,572	1,568
d(1-2)	1,537	1,517	1,517	1,518	1,514
d(2-3)	1,552	1,545	1,545	1,545	1,543
d(3-4)	1,562	1,554	1,554	1,553	1,550

Como um aprendizado inicial, procuramos verificar a influência da base atômica nos parâmetros geométricos. Para a base STO-3G, esses parâmetros, em geral, foram superestimados. Tal fato está associado à base ser bastante limitada e, portanto, não apropriada para o estudo do aglomerado em questão. A inclusão de funções de polarização nos átomos de carbono, essencialmente, não mudou os parâmetros geométricos comparativamente aos obtidos com a base 6-31G. Quanto às duas bases consistentes na correlação, nota-se uma tendência de diminuição das distâncias com o crescimento da base. Para todos os conjuntos de base, a geometria final do aglomerado C_9H_{12} apresenta um *bulk* totalmente simétrico, sem distorções, como as que são verificadas para os sistemas equivalentes de silício e germânio.[18] Esse tipo de *bulk*, totalmente simétrico, é denominado *unbuckled*.

Quando comparamos as Tabelas 2 e 3, notamos que os resultados dos estados tripleto e singleto são bem diferentes. Para todos os conjuntos de bases empregados, o estado tripleto mostrou ser o estado fundamental do sistema. Outra observação bastante pertinente é a sensibilidade da ligação dímera com relação ao estado de spin do sistema. Focando nos resultados para o conjunto de bases cc-pVTZ, no aglomerado singleto a ligação dímera é de 1,332 Å, enquanto que para o estado tripleto essa ligação aumenta para 1,568 Å. Voltando a atenção para esses dois valores, podemos ver que, no estado singleto, ela possui um valor próximo ao de uma ligação C=C usual (1,348 Å)[18] e, para o estado tripleto, um valor próximo ao de ligações típicas C-C (1,54).[19]

A Tabela 4 traz, para os conjuntos de bases cc-pVDZ e cc-pVTZ, as diferenças energéticas entre os estados abordados, bem como as diferenças observadas para o tamanho da ligação dímera.

Tabela 4. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e diferenças entre a ligação dímera (Å) para os estados tripleto e singleto.

	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria *Bulk*	C_{2v} *unbuckled*	C_{2v} *unbuckled*
ΔE (T-S)	-2,12	-1,16
$\Delta d_{dímero}$ (T-S)	0,233	0,236

Conforme podemos notar, o estado tripleto é 2,12 kcal.mol^{-1} mais estável que o estado singleto, quando a base empregada é a cc-pVDZ e possui uma ligação 0,233 Å maior que a do estado singleto. Essa diferença entre os tamanhos da ligação dímera sobe ligeiramente para 0,236 com a base cc-pVTZ e a diferença energética cai para 1,16 kcal.mol^{-1}.

Comparando a previsão feita para o estado fundamental pelo método HF, estado tripleto, e o estado fundamental encontrado na literatura, singleto, vemos que essa previsão é falha. Como essa diferença é muito pequena, espera-se que com a inclusão da correlação eletrônica essa ordem de estabilidade seja alterada. Partindo deste pressuposto, realizamos, a seguir, cálculos MP2, DFT, CASSCF e MRCI para verificar a potencialidade desses métodos de prever corretamente o estado fundamental do sistema.

3.1.2 RESULTADOS MP2

Seguindo os mesmos passos dos cálculos HF, realizamos os cálculos MP2. Vale destacar que esse método tem incorporado na função de onda parte dos efeitos de correlação eletrônica. Nas Tabelas 5 e 6, vemos os resultados para os estados singleto e tripleto usando orbitais restritos e não-restritos, respectivamente.

Tabela 5. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com orbitais não-restritos e a metodologia MP2 para o *cluster* singleto C_9H_{12}.

	STO-3G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Bulk	*unbuckled*	*Unbuckled*	*unbuckled*	*unbuckled*	*unbuckled*
Energia	-344,083550	-348,859415	-348,956286	-348,967106	-349,311199
d(dímero)	1,405	1,379	1,379	1,389	1,374
d(1-2)	1,551	1,516	1,515	1,522	1,512
d(2-3)	1,586	1,557	1,556	1,564	1,556
d(3-4)	1,598	1,562	1,561	1,566	1,557

Tabela 6. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com orbitais não-restritos e a metodologia MP2 para o *cluster* tripleto C_9H_{12}.

	STO-3G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Bulk	*unbuckled*	*Unbuckled*	*Unbuckled*	*unbuckled*	*unbuckled*
Energia	-344,046861	-348,800320	-348,897256	-348,907727	-349,247362
d(dímero)	1,603	1,573	1,572	1,581	1,570
d(1-2)	1,555	1,512	1,512	1,519	1,508
d(2-3)	1,575	1,547	1,547	1,553	1,546
d(3-4)	1,582	1,548	1,547	1,552	1,543

A superfície do sistema também se mostrou *unbuckled* e simetria C_{2v}. É possível notar que a inclusão da energia de correlação faz do estado singleto o estado fundamental do *cluster* C_9H_{12}.

Quanto ao conjunto de bases, podemos visualizar que sua melhoria tende a reduzir os valores geométricos encontrados para o sistema. As maiores distâncias são observadas para a menor base empregada. Com o melhor dentre os conjuntos, obtivemos uma distância de 1,374 Å entre os carbonos dímeros. Essa ligação possui um valor muito próximo à de uma ligação C=C usual (1,348 Å), implicando que houve reconstrução da superfície com a formação de uma dupla ligação. Com a metodologia HF, havíamos obtido para o estado tripleto uma ligação dímera de 1,568 Å; agora, além de menos estável, o estado tripleto apresenta, para este mesmo conjunto de base uma ligação de 1,570 Å. Abaixo, a Tabela 7 apresenta resumidamente, algumas diferenças energéticas e estruturais para o sistema C_9H_{12}.

Tabela 7. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e diferenças entre a ligação dímera (Å) para os estados tripleto e singleto.

	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria	C_{2v}	C_{2v}
Bulk	*Unbuckled*	*unbuckled*
ΔE (T-S)	37,26	40,06
$\Delta d_{dímero}$ (T-S)	0,192	0,196

Como podemos observar e, diferentemente do resultado para o cálculo HF, o estado tripleto está 37,26 kcal.mol^{-1} acima do singleto, quando a base é cc-pVDZ e sobe para 40,06 kcal.mol^{-1} com a base cc-pVTZ. As diferenças entre as ligações dímeras entre esses estados é ainda relativamente grande, porém a mudança no conjunto de bases não afeta o seu valor.

3.1.3 RESULTADOS FUNCIONAL DA DENSIDADE

Assim como o método MP2, a abordagem DFT também inclui efeitos de correlação eletrônica. As Tabelas 8 e 9 resumem, de maneira similar às dos outros métodos discutidos, os resultados DFT/B3LYP .

Tabela 8. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com orbitais não-restritos e a metodologia DFT/B3LYP para o *cluster* singleto

	6-31G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Bulk	*unbuckled*	*unbuckled*	*unbuckled*
Energia	-350,091987	-350,096597	-350,198132
d(dímero)	1,362	1,366	1,355
d(1-2)	1,523	1,524	1,519
d(2-3)	1,567	1,567	1,564
d(3-4)	1,573	1,571	1,568

Tabela 9. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com orbitais não-restritos e a metodologia DFT/B3LYP para o *cluster* tripleto C_9H_{12}.

	6-31G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Bulk	*unbuckled*	*unbuckled*	*unbuckled*
Energia	-350,047225	-350,052053	-350,151684
d(dímero)	1,583	1,585	1,579
d(1-2)	1,516	1,516	1,509
d(2-3)	1,558	1,558	1,555
d(3-4)	1,557	1,555	1,552

Como observado com os métodos anteriores, HF e MP2, a estrutura da superfície se mostrou *unbuckled* e também de simetria C_{2v}. Os valores geométricos variam muito pouco quando se comparam os valores obtidos com esses três conjuntos de bases empregados. Verifica-se também que, de maneira similar à metodologia MP2, a teoria do funcional de densidade forneceu o estado singleto como o estado fundamental. Notamos aqui, a importância da inclusão de correlação eletrônica para se descrever o estado fundamental correto. A Tabela 10 resume diferenças entre os valores energéticos e entre as distâncias para as ligações dímeras obtidas para o estado tripleto e o singleto.

Tabela 10. *Cluster* C_9H_{12}. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e diferenças entre a ligação dímera (Ǎ) para os estados tripleto e singleto.

	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria *Bulk*	C_{2v} *unbuckled*	C_{2v} *unbuckled*
ΔE (T-S)	27,95	29,15
$\Delta d_{dímero}$ (T-S)	0,219	0,224

Esses dados nos mostram que o estado tripleto está 27,95 kcal.mol^{-1} e 29,15 kcal.mol^{-1} acima do estado singleto segundo valores obtidos, respectivamente, com as bases cc-pVDZ e cc-pVTZ. Notamos, também, que a diferença entre as ligações dímeras é considerável e praticamente constante.

3.1.4 RESULTADOS CASSCF

Como já mencionado, uma abordagem multiconfiguracional autoconsistente do tipo CASSCF foi adotada. Para o sistema em estudo, executamos o cálculo CASSCF (2,2), ou seja, dois elétrons envolvidos no processo de excitação entre os dois orbitais selecionados para compor o espaço ativo, requisito mínimo para descrever um birradical. Antes deste, executamos um cálculo HF para o sistema singleto de 66 elétrons e empregando orbitais não-restritos, que como vimos, fornecem os mesmos resultados que os orbitais restritos. Nesta etapa, os 33 orbitais gerados foram analisados e o orbital *HOMO* foi considerado de grande importância

para compor o espaço ativo, ou seja, ele se encontra diretamente envolvido no processo de formação da ligação dímera. Devido a restrições no programa Molpro 06, a otimização foi feita na simetria C_1; neste todos os 33 orbitais apresentam a mesma representação irredutível (A). Assim o *HOMO* corresponde ao orbital 33.1, o trigésimo terceiro dentro da única representação irredutível do grupo C_1.

Na Figura 3, apresentamos o orbital *HOMO*. O outro orbital incluído no espaço ativo foi o *LUMO*, o orbital seguinte. Os cálculos foram realizados com orbitais restritos para o estado singleto e restritos de camada aberta para o estado tripleto. A otimização geométrica da estrutura foi feita deixando todos os átomos livres, sendo a simetria, o único vínculo existente. As Tabelas 11 e 12 trazem os parâmetros energéticos e geométricos para os estados abordados.

Tabela 11. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com orbitais restritos e CASSCF(2,2) para o *cluster* singleto C_9H_{12}.

	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria	C_{2v}	C_{2v}
Bulk	*Unbuckled*	*Unbuckled*
Energia	-347,753701	-347,837637
d(dimer)	1,386	1,377
d(1-2)	1,523	1,519
d(2-3)	1,552	1,550
d(3-4)	1,566	1,564

Tabela 12. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) obtidos com orbitais restritos de camada aberta e CASSCF(2,2) para o *cluster* tripleto C_9H_{12}.

	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria	C_{2v}	C_{2v}
Bulk	*Unbuckled*	*Unbuckled*
Energia	-347,709294	-347,792093
d(dimer)	1,573	1,568
d(1-2)	1,519	1,515
d(2-3)	1,544	1,542
d(3-4)	1,553	1,550

Como se pode notar em ambas as tabelas, a inclusão de correlação estática corrobora os resultados apresentados pelos cálculos MP2 e DFT, ou seja, fornece o estado singleto como o fundamental para o sistema. Novamente, o que se observa é a grande dependência entre o estado de spin e o tamanho da ligação dímera; ela aumenta consideravelmente no estado tripleto: de 1,386 Å e 1,377 Å, estado singleto, vai para 1,573 Å e 1,568 Å nesse segundo estado e, respectivamente, para os conjuntos de bases cc-pVDZ e cc-pVTZ. Com exceção do observado para a ligação dímera, que sofre alteração em seus valores na segunda casa decimal, a melhoria do conjunto de bases não afetou, em muito, os outros parâmetros geométricos do *cluster.* A Tabela 13 traz, para o aglomerado C_9H_{12} , diferenças entre as energias e as distâncias da ligação dímera com relação aos estados estudados.

Tabela 13. *Cluster* C_9H_{12}. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e diferenças entre a ligação dímera (Å) para os estados tripleto e singleto.

	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria	C_{2v}	C_{2v}
Bulk	*Unbuckled*	*unbuckled*
ΔE (T-S)	27,86	28,58
$\Delta d_{dímero}$ (T-S)	0,186	0,191

Tem-se aqui que para o melhor conjunto de bases, o estado singleto é cerca de 28,58 kcal.mol^{-1} mais estável que o tripleto. Fica evidente também o quanto a ligação entre os carbonos dímeros se difere com o estado de spin adotado.

3.1.5 RESULTADOS MRCI

Nesta fase, introduzimos correlação dinâmica, via cálculos MRCI. Este foi feito sobre os orbitais CASSCF gerados durante o cálculo CAS (2,2) e anteriormente descritos. As Tabelas 14 e 15 resumem os parâmetros obtidos para esta metodologia e a Tabela 16 apresenta as diferenças energéticas entre o estado tripleto e singleto bem como a diferença existente para a distância entre a ligação dímera exibida pelos dois estados.

Tabela 14. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) *via* cálculo MRCI para o *cluster* singleto C_9H_{12}.

	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria *Bulk*	C_{2v} *Unbuckled*	C_{2v} *unbuckled*
Energia	-347,758689	-347,843895
d(dimer)	1,379	1,368
d(1-2)	1,523	1,520
d(2-3)	1,553	1,551
d(3-4)	1,566	1,564

Tabela 15. Parâmetros energéticos (u.a.) e geométricos (Å) *via* cálculo MRCI para o *cluster* tripleto C_9H_{12}.

	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria *Bulk*	C_{2v} *Unbuckled*	C_{2v} *unbuckled*
Energia	-347,710331	-347,793298
d(dimer)	1,572	1,568
d(1-2)	1,519	1,515
d(2-3)	1,544	1,542
d(3-4)	1,553	1,550

Tabela 16. *Cluster* C_9H_{12}. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e diferenças entre a ligação dímera (Å) para os estados tripleto e singleto.

	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Simetria *Bulk*	C_{2v} *Unbuckled*	C_{2v} *unbuckled*
ΔE (T-S)	30,34	31,75
$\Delta d_{dímero}$ (T-S)	0,194	0,199

Como se pode observar, o estado singleto também corresponde ao estado fundamental do sistema e é cerca de 31,75 kcal.mol^{-1} e 30,34 kcal.mol^{-1}, mais estável que o tripleto, respectivamente para as bases cc-pVDZ e cc-pVTZ. O que se percebe também é que os valores geométricos obtidos nesta metodologia são muito próximos ou mesmo assumem o mesmo valor daqueles obtidos com o cálculo CASSCF, podemos citar a ligação dímera, elas são as mesmas para os cálculos CASSCF e MRCI e a base cc-pVTZ no estado tripleto: 1,568 Å .

Trazemos a seguir, a Tabela 17, que sumariza as diferenças energéticas e estruturais para a ligação dímera entre os estados tripleto e singleto obtidos com as várias metodologias. Como já discutido, o estado tripleto é energeticamente mais estável que o estado singleto apenas para o cálculo HF. Nas metodologias MP2, DFT, CASSCF e MRCI o estado singleto é mais estável que o estado tripleto em 40,06 kcal.mol^{-1}, 29,15 kcal.mol^{-1}, 28,56 kcal.mol^{-1} e 31,75 kcal.mol^{-1}, respectivamente.

Tabela 17. *Cluster* C_9H_{12}. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e diferenças entre a ligação dímera (Å) para os estados tripleto e singleto.

	cc-Pvdz		cc-pVTZ	
	ΔE(T-S)	$\Delta D_{dímero}$ (T-S)	ΔE(T-S)	$\Delta D_{dímero}$ (T-S)
HF	-2,12	0,233	-1,16	0,236
MP2	37,26	0,192	40,06	0,196
CASSCF	27,87	0,186	28,56	0,191
CI	30,35	0,194	31,75	0,199
DFT	27,95	0,219	29,15	0,224

Do ponto de vista energético, os resultados DFT/B3LYP e CASSCF (2,2) são bem concordantes. A estabilidade relativa é superestimada pela abordagem MP2 e prevista incorretamente pelo método HF. Por outro lado, as diferenças entre as distâncias dos carbonos da superfície para os estados tripleto e singleto são previstas como sendo praticamente iguais pelas metodologias MP2, CASSCF e CI. O método DFT/B3LYP prevê essa diferença um pouco maior, ou seja, os carbonos da superfície estão um pouco mais afastados entre si.

3.1.6 A ENERGIA DE RECONSTRUÇÃO

Na seção 2.2 mencionamos o processo de reconstrução, ou seja, o fenômeno no qual ligações são restabelecidas na superfície de um determinado sólido. Estas ligações acontecem a fim de estabilizar a superfície. Centrando-se nisto, partimos para o cálculo da Energia de Reconstrução, a energia de estabilização envolvida no processo e definida como:

$$E_{reconstrução} = E_{cluster\ relaxado} - E_{cluster\ não-relaxado} \quad (1)$$

em que $E_{cluster\ relaxado}$ se refere à energia que o sistema possui quando os carbonos dímeros se apresentam ligados, resultados já apresentados e discutidos nas seções anteriores e $E_{cluster\ não-relaxado}$ corresponde à energia do sistema quando estes carbonos não estão ligados e possuem uma distância fixa de 2,356 Å, que é a distância existente entre os carbonos situados ao longo da segunda camada. a Figura 5 mostra essa correspondência.

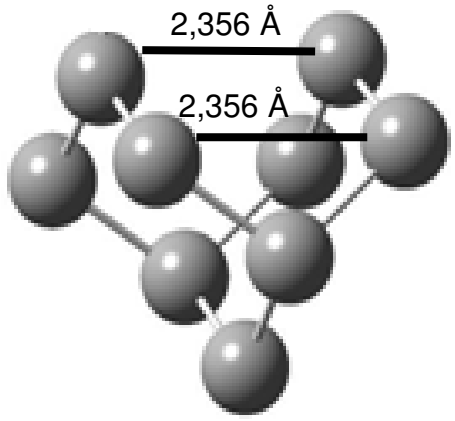

Figura 5. *Cluster* C_9H_{12} não-relaxado e a correspondência da ligação dímera com os carbonos situados ao longo da segunda camada.

A Tabela 18 apresenta os valores de energia para o *cluster* não-relaxado, ainda não discutido, para os estados singleto e tripleto, além da energia de

reconstrução nesses mesmos estados. Os resultados são apresentados para as metodologias HF, MP2, DFT e CASSCF, e conjunto de bases cc-pVDZ.

Tabela 18. Valores de energia para o *cluster* não-relaxado e energia de reconstrução, E_R, em kcal.mol $^{-1}$ (eV) para o *cluster* C_9H_{12} nos estados singleto e tripleto, respectivamente.

	$E_{cluster}$ não-relaxado		E_R	
	Singleto	Tripleto	Singleto	Tripleto
HF	-347,454835	-347,620015	-161,17 (-6,99)	-59,64 (-2,59)
MP2	-348,860667	-348,831430	-66,79 (-2,89)	-47,88 (-2,07)
DFT	-349,950198	-349,982546	-91,87 (-3,98)	-43,62 (-1,89)
CASSCF (2,2)	-347,610540	-347,613813	-89,83 (-3,89)	-59,91 (-2,60)

Nota-se que a superfície modelada, preferencialmente, reconstrói-se para a uma estrutura no estado singleto, o ganho energético é maior. O cálculo Hartree-Fock fornece uma energia de reconstrução singleto de 6,99 eV, valor superestimado quando comparado com aqueles apresentados pelos outros métodos, respectivamente, 2,86 eV (MP2), 3,98 eV (DFT) e 3,89 eV (CASSCF(2,2)). Quando passamos para a análise do valor energético envolvido na reconstrução para a forma no estado tripleto, temos, nessa mesma ordem: 2,59 eV, 2,07eV, 1,89 eV e 2,60 eV.

Zheng e colaboradores,[20] empregando o método SLAB-MINDO, encontraram uma energia de reconstrução igual a 7,86 eV, valor bem superior ao relatado por Yang *et al.*,[21] que, utilizando LDA, reportam esta energia como sendo de 3,64 eV. Este último resultado foi bastante próximo do obtido pelo grupo de Skokov[22], 3,70 eV, através do método MD-PM3. Como podemos observar, com exceção do grupo de Zheng, nossos resultados são bem próximos desses valores, considerando a energia envolvida para a forma reconstruída singleto.

3.2 A INTERAÇÃO DE OXIGÊNIO E ENXOFRE ATÔMICOS COM O SISTEMA C_9H_{12}

Como mencionamos, espécies químicas com oxigênio e enxofre são freqüentemente adicionadas durante a síntese do diamante CVD. Durante a etapa de ativação deste processo, estas espécies podem dar origem às respectivas formas atômicas de oxigênio e enxofre que, por sua vez, são quimicamente adsorvidas pela superfície. Para o oxigênio, a literatura traz como produtos principais resultantes da adsorção, aquelas em que o grupo éter (>C-O-C<) e carbonila (>C=O) se fazem presentes. Estas formas, denominadas, respectivamente, *bridge* e *top* serão exploradas nesta etapa do trabalho. O enxofre, representante seguinte da família VI-A, também será abordado e, por pertencerem à mesma família, é de se esperar comportamento similar. Sendo assim, estas mesmas estruturas serão também investigadas contendo, porém, o enxofre atômico.

Relatamos que o sistema C_9H_{12} constitui-se como uma boa alternativa para se estudar fenômenos de reconstrução na superfície do diamante, e a um custo computacional relativamente baixo. Sendo assim espera-se que este seja também, capaz de representar outros fenômenos associado à superfície C(100), no caso, a interação química com enxofre e oxigênio atômicos. Fazendo uso do *cluster* C_9H_{12}, descrito em detalhes na seção 3.1, trazemos aqui aspectos estruturais e energéticos para os sistemas C_9H_{12} + O e C_9H_{12} + S nos estados de spin singleto e tripleto.

3.2.1 O SISTEMA C_9H_{12} + O

Foram estudadas duas possibilidades de interação de um átomo de oxigênio com o aglomerado C_9H_{12}, as denominadas estruturas *bridge* e *top*, apresentadas na Figura 6. Restringimo-nos a sistemas com simetria de spin singleto e tripleto. Empregamos o conjunto de bases cc-pVDZ, que vimos fornecer para o *cluster* C_9H_{12} (forma limpa) resultados estruturais próximos aos obtidos com o conjunto cc-pVTZ e a um tempo computacional bem menor. Empregamos cálculos HF, DFT/B3LYP (realizados no programa Gaussian 03), CASSCF e MRCI (executados com o programa MOLPRO 06). Para o processo de otimização do *cluster*, o único vínculo adotado foi com relação à simetria de spin do sistema.

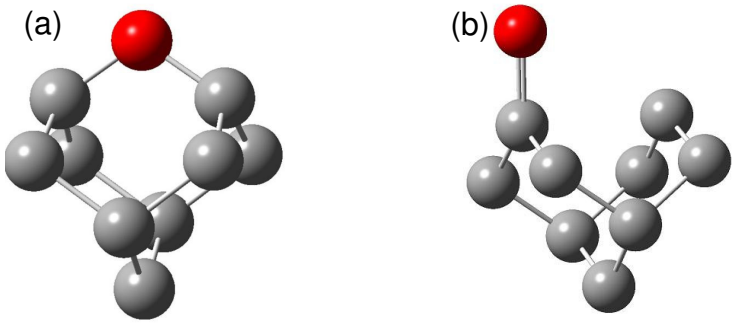

Figura 6. Sistema C_9H_{12} + O. Formas (a) *bridge* e (b) *top*. O átomo de oxigênio é representado em vermelho e os átomos de carbono estão em cinza. Os hidrogênios foram omitidos para facilitar a visualização.

Para a metodologia CASSCF, procedemos de maneira similar àquela realizada na seção 3.1.4. Inicialmente, realizamos um cálculo HF para os sistemas singletos de 74 elétrons, a fim de selecionar os orbitais que seriam incluídos no espaço ativo. Foram gerados 37 orbitais HF e a partir da análise de cada um deles verificamos que, para descrever a estrutura *bridge* foi necessário incluir no espaço ativo três orbitais ocupados e os três virtuais seguintes, enquanto que para a estrutura *top*, este número se fez, respectivamente, dois e dois. Como só foi possível executar o processo de otimização com a estrutura dentro do grupo de ponto C_1, temos que todos os orbitais possuem a mesma representação irredutível (A) simbolizada no programa pelo número "1". Segundo notação convencional, temos um cálculo CAS(6,6), 6 elétrons em 6 orbitais ativos para representar bem a estrutura *bridge e* um cálculo do tipo CAS(4,4), 4 elétrons em 4 orbitais ativos para uma boa representação do sistema *top*. A Figura 7 traz a ilustração dos orbitais selecionados para a execução dos respectivos cálculos CASSCF. Os primeiros 4 orbitais (A, B, C e D) ilustrados correspondem àqueles ocupados e os empregados para descrever a estrutura *bridge, c*orrespondem aos orbitais 20.1, 21.1, 30.1 e 37.1. Os dois últimos (E e F) fazem menção aos escolhidos para estudar a estrutura *top* e se referem aos orbitais 35.1 e 37.1. Destacamos aqui que, na etapa de otimização pelo cálculo CASSCF, foi necessário trocar os orbitais de ordem. Para o sistema *bridge* os orbitais 35.1, 36.1 e 38.1 foram substituídos pelos orbitais 20.1, 21.1 e 30.1, enquanto para a estrutura *top* apenas o orbital 36.1 foi substituído pelo 35.1. Os cálculos MRCI foram feitos em cima dos orbitais CASSCF escolhidos para estudar cada uma destas estruturas.

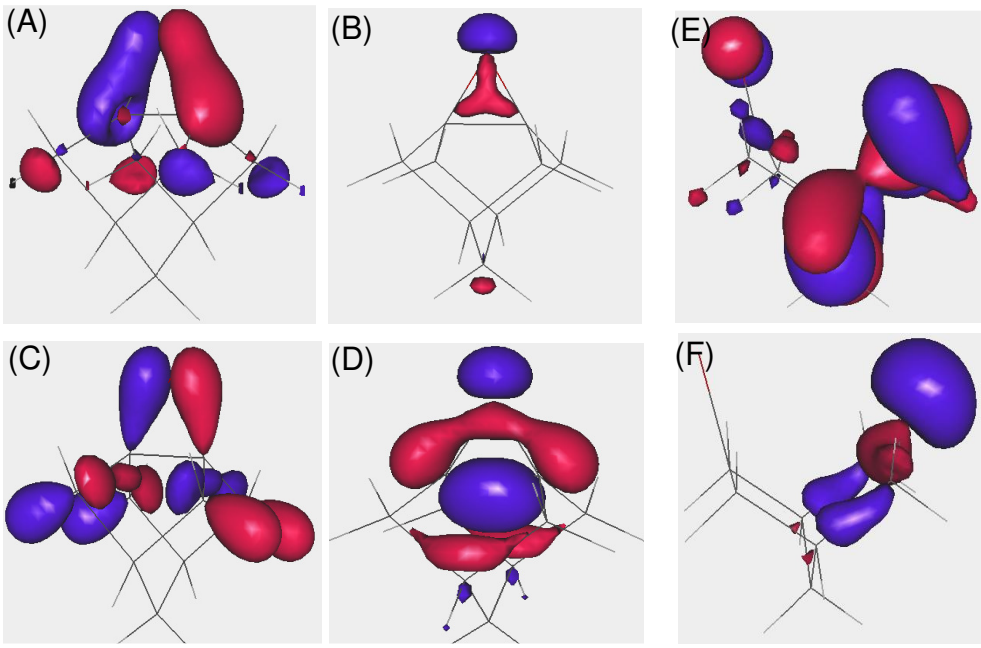

Figura 7. Representação dos orbitais HF ocupados selecionados para os cálculos CASSCF das estruturas *bridge* (A, B, C e D) e *top* (E e F).

As Tabelas 19 e 20 apresentam os resultados estruturais e energéticos para a forma *bridge,* respectivamente, nos estados singleto e tripleto, para todas as metodologias empregadas. A energia é dada em unidades atômica (u.a.) e os parâmetros geométricos em Å.

Tabela 19. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a.) para o sistema C_9H_{12} + O - *bridge* no estado singleto.

	HF	DFT	CASSCF (6,6)	MRCI
Simetria *Bulk*	C_{2v} *unbuckled*	C_{2v} *Unbuckled*	C_{2v} *unbuckled*	C_{2v} *unbuckled*
Energia	-422,599260	-425,342748	-422,687578	-422,742162
d(dimer)	1,453	1,486	1,489	1,492
d(1-2)	1,520	1,528	1,519	1,518
d(2-3)	1,550	1,557	1,549	1,549
d(3-4)	1,568	1,570	1,567	1,567
d(C-O)	1,411	1,441	1,462	1,455

Tabela 20. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a.) para o sistema C_9H_{12} + O - *bridge* no estado tripleto.

	HF	DFT	CASSCF (6,6)	MRCI
Simetria	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Bulk	*unbuckled*	*Unbuckled*	*unbuckled*	*unbuckled*
Energia	-422,607112	-425,305208	-422,634465	-422,668557
d(dimer)	2,294	2,312	2,296	2,294
d(1-2)	1,507	1,505	1,508	1,507
d(2-3)	1,549	1,562	1,546	1,547
d(3-4)	1,544	1,547	1,573	1,570
d(C-O)	1,393	1,411	1,393	1,392

Percebemos aqui que o sistema apresenta-se simétrico, ou seja, *unbuckled*. Novamente temos, ao analisarmos as duas tabelas anteriores, que o cálculo HF falha ao prever o estado tripleto como o de menor energia, aproximadamente 4,93 kcal.mol^{-1} mais estável. Todas as demais metodologias colocam o estado singleto como o estado fundamental. A dependência entre o estado de spin e a ligação dímera também é evidenciada no sistema *bridge*, bem como para a ligação C-O. A estrutura com simetria de spin singleto apresenta as menores distâncias entre os carbonos dímeros, respectivamente 1,453 Å, 1,486 Å, 1,489 Å e 1,492 Å para os cálculos HF, DFT, CASSCF (6,6) e MRCI contra 2,294 Å, 2,312 Å, 2,296 Å e 2,294 Å nesta mesma ordem e para estruturas no estado tripleto. Ainda que as distâncias C-O apresentem-se maiores para C_9H_{12} + O - singleto, nesta simetria de spin as ligações obtidas são ligeiramente diferentes do valor C-O típico e encontrado no éter dimetílico, 1.414 Å;[23] no estado tripleto esta diferença decresce. Partindo para a análise dos parâmetros do *bulk*, observamos que os métodos multiconfiguracionais apresentam valores muito próximos um do outro e até mesmo similares, mas é fato que até estas ligações mais internas no *cluster* sofrem influências notáveis do estado de spin. Logo abaixo, Tabela 21, trazemos as diferenças energéticas, em kcal.mol^{-1}, e estruturais observadas entre os estados singleto e tripleto, em todas as metodologias empregadas. As diferenças estruturais apresentadas, em Å, na Tabela 21, focam a ligação dímera e a ligação C-O.

Tabela 21. Sistema C_9H_{12} + O - *bridge*. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e estruturais (Å) para os estados tripleto e singleto.

	ΔE(T-S)	$\Delta D_{dímero}$ (T-S)	ΔDc-o (T-S)
HF	-4,93	0,841	-0,018
DFT	23,56	0,826	-0,030
CASSCF	33,33	0,807	-0,069
MRCI	46,12	0,802	-0,063

Nota-se na tabela anterior que a inclusão de correlação dinâmica, a partir do cálculo multirreferencial MRCI, aumenta consideravelmente a diferença energética entre os estados tripleto e singleto, 46,12 kcal.mol^{-1}, quando comparamos com os resultados CASSCF (33,33 kcal.mol^{-1}) e DFT (23,56 kcal.mol^{-1}). As diferenças entre o tamanho da ligação entre os carbonos dímeros são mais acentuadas pelo estado de spin do que aquela verificada no tamanho da ligação C-O.

Partimos agora para a análise da estrutura *top*. De maneira análoga, as Tabelas 22 e 23 apresentam os resultados estruturais e energéticos para esta forma, respectivamente, nos estados singleto e tripleto, para todas as metodologias empregadas. A energia é dada em unidades atômicas (u.a.) e os parâmetros geométricos em Å.

Tabela 22. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a.) para o sistema C_9H_{12} + O - *top* no estado singleto.

	HF	DFT	CASSCF(4,4)	MRCI
Simetria *Bulk*	C_s *buckled*	C_s *Buckled*	C_s *Buckled*	C_s *buckled*
Energia	-422,588343	-425,303722	-422,638572	-422,661459
d(dimer)	3,209	3,252	3,173	3,172
d(1-2)	1,516 e 1,494	1,524 e 1,487	1,516 e 1,502	1,516 e 1,502
d(2-3)	1,539 e 1,540	1,547 e 1,549	1,539	1,539
d(3-4)	1,532	1,538	1,532	1,532
d(C=O)	1,191	1,215	1,206	1,204

Tabela 23. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a.) para o sistema C_9H_{12} + O - *top* no estado tripleto.

	HF	DFT	CASSCF (4,4)	MRCI
Simetria	C_s	C_s	C_s	C_s
Bulk	*buckled*	*Buckled*	*Buckled*	*buckled*
Energia	-422,619141	-425,305801	-422,644511	-422,658253
d(dimer)	3,023	2,992	3,016	3,006
d(1-2)	1,517 e 1,491	1,476 e 1,525	1,517 e 1,494	1,517 e 1,495
d(2-3)	1,546 e 1,537	1,559 e 1,542	1,538 e 1,544	1,538 e 1,544
d(3-4)	1,538	1,542	1,538	1,538
d(C=O)	1,191	1,215	1,205	1,203

Como podemos perceber, o *bulk* da estrutura *top* não se encontra totalmente simétrico, apresenta uma leve distorção na camada que contém os átomos dímeros, recebendo a denominação *buckled*. O grupo de ponto ao qual o sistema pertence é o C_s, o que justifica as diferenças estruturais verificadas com relação à estrutura *bridge,* cujo grupo de ponto é o C_{2v}. A Figura 8 traz as correspondências entre as distâncias na simetria C_s, seguindo a mesma notação empregada na seção 3.1.1. Temos que das quatro ligações d(1-2), duas a duas são equivalentes, o mesmo é verificado para as ligações d(2-3). Para o caso dos carbonos da terceira e quarta camada temos duas ligações iguais, duas mesmas distâncias d(3-4).

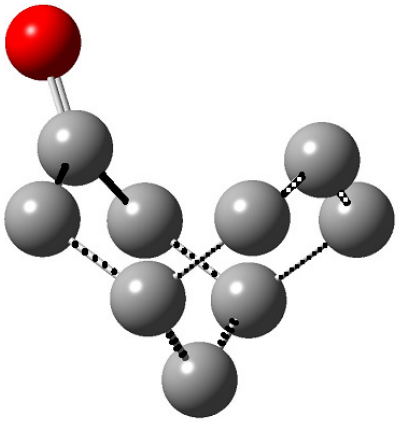

Figura 8. Sistema C_9H_{12} + O - *top*. Correspondências entre as ligações definidas para o sistema, as linhas com as mesmas marcações indicam equivalências. Os átomos de H são omitidos para facilitar a visualização.

No estado singleto, a inclusão de correlação estática (CASSCF) e dinâmica (MRCI), faz com que as quatro ligações d(2-3), deixem de ser iguais duas a duas; todas passaram a assumir o mesmo valor. Tal fato não se fez presente quando o estado do sistema foi o tripleto. Passando para a análise da ligação dímera, estas assumem os maiores valores quando o sistema assume a simetria de spin singleto e possuem quase o mesmo tamanho quando cálculos multiconfiguracionais são empregados: 3,173 Å e 3,172 Å, respectivamente, para o CASSCF e MRCI. Já para as distâncias C=O, o que notamos é uma pouca influência do estado de spin. Os nossos valores estão bem próximos aos tamanhos típicos relatados para compostos carbonílicos de cadeia aberta na literatura,1.210 a 1.219 Å.[24]

Na Tabela 24, apresentamos as diferenças energéticas, em kcal.mol^{-1}, e estruturais (Å) observadas entre os estados singleto e tripleto, em todas as metodologias empregadas.

Tabela 24. Sistema C_9H_{12} + O - *top*. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e estruturais (Å) para os estados tripleto e singleto.

	ΔE(T-S)	$\Delta D_{dímero}$ (T-S)	ΔDc-o (T-S)
HF	-19,33	-0,186	0,000
DFT	-1,30	-0,260	0,000
CASSCF	-3,73	-0,157	-0,001
MRCI	2,01	-0,166	-0,001

Uma situação diferente nos é apresentada na Tabela 24, onde somente a inclusão de correlação estática não é suficiente para caracterizar corretamente o estado fundamental deste sistema. É necessária a correlação dinâmica que coloca o estado singleto como sendo 2,01 kcal.mol^{-1} mais estável que o tripleto. Os cálculos HF, DFT e CASSCF fornecem o estado singleto como menos estável em, respectivamente: 19,33, 1,30 e 3,73 kcal.mol^{-1}. Outro aspecto a ser frisado aqui é a pouca ou mesmo nenhuma diferença observada para as ligações C=O, dadas em função da simetria de spin da estrutura *top*, pois o acoplamento entre os elétrons ocorrem no carbono vizinho.

Passamos agora para a comparação entre a estabilidade das estruturas

analisadas. Como o cálculo MRCI foi capaz de descrever adequadamente o estado fundamental de ambos os sistemas, centraremos apenas nele. Quando comparamos os resultados MRCI das tabelas 19 e 22, percebemos que a estrutura *bridge* singleto, dentro do modelo empregado, é indiscutivelmente mais estável que a estrutura *top*, cerca de 50,64 kcal.mol^{-1}, resultado concordante com o trabalho de Long *et al.*.[25]

Com base nos resultados MRCI apresentados, tentamos descrever a energia de quimissorção para o sistema *bridge,* partindo do estado de mais baixa energia, mas antes disso uma consideração muito importante deve ser feita. Trata-se da definição da energia de quimissorção para as espécies (reagentes e produtos). É fisicamente razoável definí-la se estes estão na mesma superfície de energia potencial. Agora, para o caso dos sistemas singletos (^{1}A) C_9H_{12} + O - *bridge* e *top* é plausível explorar sua correlação com os fragmentos O(^{3}P) + C_9H_{12}(^{3}A) ou O(^{1}D) + C_9H_{12}(^{1}A) já que estes são capazes de gerar o produto mencionado. Processos CVD que empregam H_2S como fonte de enxofre, podem gerar na etapa de ativação, pela dissociação do gás sulfídrico, a forma atômica S(^{1}D),[26] o que faz desta espécie um forte candidato à reação de quimissorção com a superfície C(100). Igualmente, espécies fornecedoras de oxigênio podem gerar a forma O(^{1}D).[27] Além disso, e embora o estado fundamental das formas atômicas consideradas seja o ^{3}P, é importante e plausível considerar esta reação envolvendo os átomos no estado ^{1}D, porque reações de O (^{3}P, ^{1}D) com hidrocarbonetos mostraram-se muito mais reativos para o caso ^{1}D com relação ao ^{3}P e o mesmo também é observado para o caso do enxofre.[28,29]

Apoiando-se no fato de métodos monodeterminantais não serem capazes de descrever corretamente sistemas singleto de camada aberta, empregamos aqui os métodos CASSCF e MRCI. Para calcular a energia mencionada, partimos dos sistemas $C_9H_{12}O$ - *bridge*, anteriormente otimizado, no estado singleto e fomos afastando o átomo de oxigênio até que a dissociação fosse completa, em cada ponto de afastamento do átomo, todas as variáveis foram mantidas constantes, com exceção da ligação dímera que foi mantida livre. Esta etapa de otimização e afastamento, só pôde ser executado dentro do grupo de ponto C_1. O espaço ativo

escolhido foi o mesmo empregado para otimizar a estrutura *bridge*, já descrita durante essa seção.

A Figura 9 mostra os resultados CASSCF(6,6) e MRCI obtidos para a dissociação do átomo de oxigênio da estrutura *bridge.* A energia relativa, em kcal.mol^{-1}, é apresentada para cada ponto de afastamento do átomo de oxigênio. As distâncias, Å, mencionadas no gráfico são dadas com relação ao átomo de carbono da quarta camada. Na Figura 9, a estrutura (a) se refere ao ponto de mínimo, aquele em que o oxigênio se encontra ligado à superfície. Em (b) temos o sistema onde o átomo de oxigênio se encontra a 5,5 da superfície e, por último, em (c), o sistema em sua última forma dissociada considerada. O que se nota é que, a partir do ponto 5,5 Å, a energia encontrada permanece praticamente constante, sendo assim, consideramos este o ponto em que a dissociação se tornou completa. Temos ainda que a diferença energética fornecida pelo método MRCI torna-se maior que a energia CASSCF (6,6) à medida que a distância entre o átomo e a superfície aumenta.

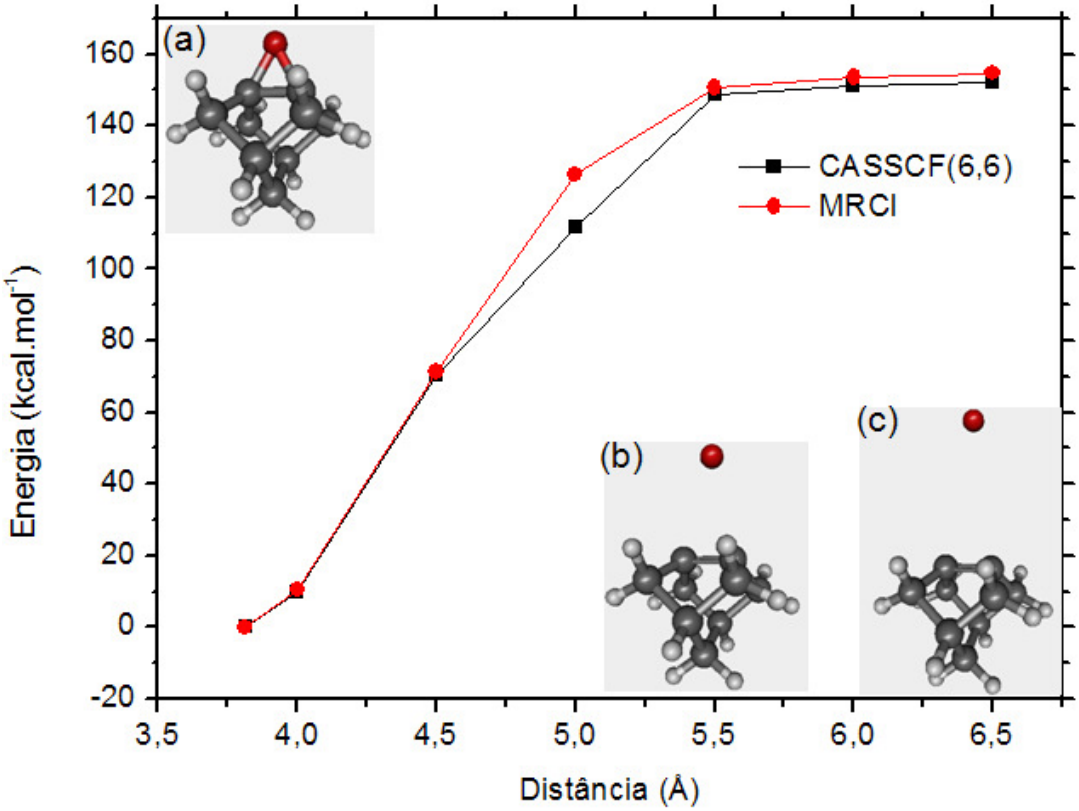

Figura 9. Sistema C_9H_{12} + O - *bridge*. Curva de dissociação para os cálculos CASSCF (6,6) e MRCI.

Passando para a análise dos fragmentos, primeiro nos centramos no aglomerado C_9H_{12} e, em especial, à ligação dímera capaz de nos traduzir a simetria de spin do sistema. Se analisarmos o comportamento da ligação C-C dímera a partir do ponto 5,5 Å até o ponto 6,5 Å, notamos que permanece constante, tanto para o método CASSCF (1,391 Å), quanto para o cálculo MRCI (1,389 Å). A Tabela 25 resume a variação da ligação dímera em função do afastamento do átomo de oxigênio, para as metodologias multiconfiguracionais adotadas.

Tabela 25. Variação da ligação dímera em função da distância de afastamento do átomo de oxigênio para a estrutura *bridge*.

$D_{Oxigênio}$	CASSCF (6,6)	MRCI
3,8	1,449	1,447
4,0	1,435	1,433
4,5	1,451	1,446
5,0	1,501	1,490
5,5	1,391	1,389
6,0	1,391	1,389
6,5	1,391	1,389

A distância entre os carbonos dímeros é próxima à dos valores descritos para o conjunto de bases cc-pVDZ, nas Tabelas 11, cálculo CASSCF (1,386 Å) e Tabela 14, cálculo MRCI (1,379 Å). Estas distâncias, como já discutido, são comparáveis à de uma ligação C=C, o que nos sugere um *cluster* C_9H_{12} singleto. Correlacionando os fragmentos com a estrutura *bridge*, concluímos que se o aglomerado é singleto, ^1A, o átomo de oxigênio deve ser singleto ^1D. Assim, podemos descrever a energia de quimissorção, em kcal.mol^{-1}, adequadamente para esta superfície de energia potencial como:

$$E_{quimissorção} = (E_{bridge\ ligada}) - (E_{bridge\ dissociada}) \quad (2)$$

em que, $E_{bridge\ ligada}$ corresponde à energia do sistema quando o átomo de oxigênio se encontra ligado, estrutura de menor energia e no estado singleto,

^{1}A; $E_{bridge\ dissociada}$ traduz a energia do sistema em sua forma dissociada, o átomo de oxigênio não está mais ligado à superfície do *cluster* C_9H_{12} e se situa a uma distância de 5,5 Å, no estado ^{1}D. Como já discutido, o *cluster* C_9H_{12} para esta situação se encontra no estado ^{1}A. A Tabela 26 apresenta os resultados multideterminantais para a energia de quimissorção da estrutura *bridge*.

Tabela 26. Energias de quimissorção CASSCF (6,6) e MRCI em kcal.mol^{-1} (eV), para o sistema $C_9H_{12}O$ – *bridge.*

	$E_{quimissorção}$
CASSCF (6,6)	140,67 (6,45)
MRCI	150,78 (6,54)

Notamos que a inclusão de correlação dinâmica, aumenta a energia de quimissorção para a estrutura abordada, ou seja, o cálculo MRCI reflete uma interação mais forte entre o átomo de oxigênio e a superfície do diamante em estudo. Zheng e Smith calcularam a energia de quimissorção em superfícies (100) e (111) do diamante, empregando o método SLAB-MINDO, baseado em orbitais moleculares.[30] Eles encontraram que para a face (100), esta energia para estruturas *top* eram as menores, cerca de 5,83 eV, enquanto para configurações envolvendo estruturas do tipo *brigde* estes valores variavam de 8-9 eV. O trabalho de Loh *et al.*[31], utilizando cálculo DFT periódico, prevê para a configuração *bridge* e, na face C(111), uma energia de quimissorção correspondente a 5,23 eV. Já a análise DFT/ECP de Petrini e Larsson[32] para a estrutura *bridge* na face (100) do diamante trouxe a energia de adsorção como sendo de 6,21 eV. Um aspecto a ser ressaltado aqui é que, nestes trabalhos, nenhuma menção sobre o estado de spin envolvendo as espécies do sistema é feita. No trabalho experimental de Shpilman e colaboradores[33] este valor se encontra na faixa de 5-6.1 eV, dependendo dos grupos vizinhos à estrutura *bridge*. Verificamos que o valor para a energia de adsorção química do átomo de oxigênio varia consideravelmente, dependendo do método empregado. Torna-se importante saber escolher o método que melhor descreve o fenômeno, bem como as descrições eletrônicas necessárias para especificar o sistema. Para a dissociação que aqui descrevemos, cremos que nosso valor é

bastante confiável.

3.2.2 O SISTEMA C_9H_{12} + S

Como o enxofre é o representante seguinte da família VI-A, esperamos verificar um comportamento similar do sistema C_9H_{12} + S com o do C_9H_{12} + O. Partimos, então, para a análise de estruturas *bridge* e *top*, em que o átomo adsorvente é o enxofre. De forma similar, exploramos estruturas singleto e tripleto para as estruturas representadas na Figura 5, ressaltando, porém que em substituição ao átomo de oxigênio, temos o enxofre. O conjunto de bases empregado para o enxofre foi o aug-cc-pVDZ e o cc-pVDZ para os átomos de carbono e hidrogênio. Foram realizados cálculos HF, DFT/B3LYP, CASSCF e MRCI. Para o processo de otimização do *cluster*, o único vínculo adotado foi com relação à simetria de spin do sistema.

Para a metodologia CASSCF, procedemos de maneira similar à descrita para as estruturas oxigenadas relatadas na seção anterior. Para o sistema singleto de 82 elétrons, obtivemos 41 orbitais HF, e a partir da análise de cada um deles, verificamos que para a descrição da estrutura *bridge,* foi necessário incluir no espaço ativo três orbitais ocupados e três virtuais. Os orbitais ocupados escolhidos, e obedecendo, respectivamente, a ocupação fornecida pelo cálculo HF em C_1 foram 22.1, 33.1 e 40.1. Para a estrutura *top*, foram necessários também três orbitais ocupados e três virtuais, os ocupados selecionados correspondem aos orbitais 32.1, 40.1 e 41.1. Os virtuais, para ambas as estruturas, foram aqueles que seguiram a ocupação dada pelo cálculo Hartree-Fock. Nesta etapa CASSCF, e de maneira similar à executada para a superfície oxigenada, orbitais do sistema *bridge* tiveram que ser trocados, os orbitais 39.1 e 41.1 foram substituídos pelos orbitais 33.1 e 22.1, respectivamente. Para a estrutura *top*, a troca efetuada foi apenas para o orbital 39.1, substituído pelo 32.1. A Figura 10 traz a representação dos orbitais selecionados e, respectivamente, na ordem em que foram citados no texto. Os cálculos MRCI foram executados sobre os orbitais CASSCF escolhidos para estudar cada uma das duas estruturas mencionadas.

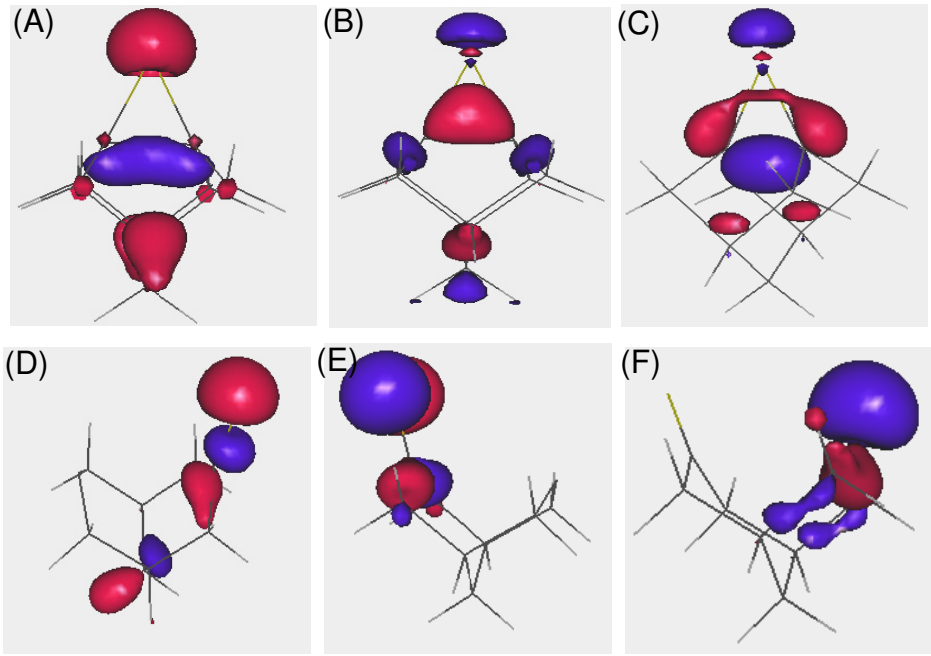

Figura 10. Representação dos orbitais HF selecionados ocupados para os cálculos CASSCF das estruturas *bridge* (A, B e C) e *top* (D, E e F).

Passamos agora para os resultados estruturais e energéticos do sistema C_9H_{12} + S – *bridge,* que estão apresentados nas tabelas 27 e 28, respectivamente, para os estados de spin singleto e tripleto.

Tabela 27. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a.) para o sistema C_9H_{12} + S - *bridge* no estado singleto

	HF	DFT	CASSCF (6,6)	MRCI
Simetria	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Bulk	*Unbuckled*	*Unbuckled*	*unbuckled*	*Unbuckled*
Energia	-745,3085354	-748,364715	-745,365439	-745,435049
d(dimer)	1,500	1,519	1,490	1,486
d(1-2)	1,529	1,534	1,529	1,528
d(2-3)	1,546	1,553	1,546	1,546
d(3-4)	1,559	1,563	1,559	1,559
d(C-S)	1,810	1,837	1,853	1,853

Tabela 28. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a.) para o sistema C_9H_{12} + S - *bridge* no estado tripleto.

	HF	DFT	CASSCF (6,6)	MRCI
Simetria	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Bulk	*Unbuckled*	*Unbuckled*	*unbuckled*	*Unbuckled*
Energia	-745,271506	-748,298822	-745,298827	-745,361922
d(dimer)	2,581	2,584	2,601	2,587
d(1-2)	1,511	1,504	1,510	1,510
d(2-3)	1,550	1,566	1,550	1,550
d(3-4)	1,539	1,543	1,539	1,540
d(C-S)	1,814	1,824	1,850	1,842

Notamos aqui que, assim como a forma *bridge* oxigenada, o *bulk* para a forma correspondente contendo enxofre é simétrico, *unbuckled* e pertencente ao grupo de ponto C_{2v}. Ainda diante desta comparação, percebemos que nosso sistema coincidentemente, tem seu estado fundamental previsto corretamente pelo cálculo HF. Sendo assim, todas as metodologias fornecem o estado singleto como o de menor energia. Centrando nos parâmetros estruturais, temos novamente uma dependência acentuada entre as ligações dímeras e o estado de spin assumido pela estrutura. Para a ligação S-C, o tamanho da ligação praticamente não se altera com relação ao spin adotado. No estado singleto, para os cálculos HF, DFT, CASSCF (6,6) e MRCI, as ligações dímeras são 1,500 Å, 1,519 Å, 1,490 Å e 1,486 Å, respectivamente; no estado tripleto temos, respectivamente, 2,581 Å**,** 2,584 Å, 2,601 Å e 2,587Å. Trabalhos teóricos[34-36] relatados na literatura trazem uma distância para a ligação S-C que se encontra na faixa de 1,65 a 1,83 Å e, como era de se esperar, este tamanho é dependente da metodologia empregada. A análise dos parâmetros estruturais do *bulk* revelam valores comparáveis àqueles aceitos para o tamanho típico de uma C-C do interior da superfície do diamante (1,54 Å).[37] A Tabela 29 apresenta as diferenças energéticas, em kcal.mol^{-1}, e estruturais observadas entre os estados singleto e tripleto, focando nas ligações dímeras e C-S, para todas as metodologias utilizadas.

Tabela 29. Sistema C_9H_{12} + S - *bridge*. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e estruturais (Å) para os estados tripleto e singleto.

	ΔE(T-S)	$\Delta D_{dímero}$ (T-S)	ΔDc-s (T-S)
HF	23,24	0,081	0,004
DFT	41,35	1,065	-0,013
CASSCF	41,80	1,111	-0,003
MRCI	45,88	1,101	-0,011

Verifica-se que o cálculo MRCI aumenta em muito o *gap* energético entre os estados tripleto e singleto quando comparamos com os resultados fornecidos pelos métodos HF (23,24 kcal.mol^{-1}), DFT (41,35 kcal.mol^{-1}) e CASSCF (41,80 kcal.mol^{-1}). Outra observação muito importante é sobre a ligação dímera, são bem maiores no estado tripleto.

Passamos agora para a investigação da estrutura *top*. O sistema pertence ao grupo de ponto C_s e, portanto, a Figura 8 traduz bem as correspondências existentes entre as distâncias dos átomos. Lembramos que, neste caso, o átomo de oxigênio deve ser substituído pelo átomo de enxofre. As Tabelas 30 e 31 apresentam os parâmetros estruturais e energéticos obtidos para esta forma nos estados singleto e tripleto, nesta ordem.

Tabela 30. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a.) para o sistema C_9H_{12} + S - *top* no estado singleto.

	HF	DFT	CASSCF (6,6)	MRCI
Simetria	C_s	C_s	C_s	C_s
Bulk	*Buckled*	*buckled*	*buckled*	*Buckled*
Energia	-745,2383703	-748,277520	-745,309269	-745,357906
d(dimer)	3,147	3,105	3,126	3,100
d(1-2)	1,495 e 1,510	1,488 e 1,509	1,503 e 1,512	1,503 e 1,511
d(2-3)	1,540 e 1,543	1,547 e 1,553	1,541 e 1,539	1,542 e 1,539
d(3-4)	1,531	1,536	1,531	1,531
d(C-S)	1,623	1,644	1,659	1,657

Tabela 31. Parâmetros estruturais (Å) e energéticos (u.a.) para o sistema C_9H_{12} + S - *top* no estado tripleto.

	HF	DFT	CASSCF (6,6)	MRCI
Simetria	C_s	C_s	C_s	C_s
Bulk	*Buckled*	*Buckled*	*buckled*	*Buckled*
Energia	-745,261716	-748,279100	-745,313790	-745,353649
d(dimer)	3,027	2,922	3,023	2,987
d(1-2)	1,494 e 1,511	1,475 e 1,512	1,494 e 1,513	1,494 e 1,512
d(2-3)	1,544 e 1,541	1,558 e 1,546	1,544 e 1,540	1,544 e 1,540
d(3-4)	1,535	1,541	1,536	1,536
d(C-S)	1,625	1,649	1,660	1,659

Percebe-se que para a estrutura *top*, os dois carbonos da primeira camada sofrem uma pequena distorção com relação aos átomos das demais camadas, apresenta-se *buckled* e a simetria do sistema é C_s, o que justifica as correspondências nos parâmetros estruturais encontrados. As ligações dímeras encontradas para o sistema *top* são maiores que aquelas descritas para a *bridge* e, neste caso, pouco variantes com o estado de spin. A ligação C-S também sofre pouca variação com a simetria de spin do sistema e são consideravelmente menores que as observadas para o sistema C_9H_{12} + S - *bridge*. Para a estrutura *top,* o tamanho da ligação C-S, se situou ente 1,800 e 1,850 Å, independente do estado de spin adotado, enquanto para o sistema atual, esta faixa se encontrou entre 1,620 e 1,660 Å. As distâncias para essa ligação, obtidas com os métodos multiconfiguracionais, mostraram-se bem próximas, respectivamente, 1,659 Å e 1,657 Å, para os cálculos CASSCF e MRCI, e 1,660 Å e 1,659 Å no estado tripleto, nessa mesma ordem.

Na Tabela 32, trazemos um resumo das diferenças energéticas, em kcal.mol^{-1}, e estruturais (Å) para as ligações dímeras e C-S, observadas entre os estados singleto e tripleto.

Tabela 32. Sistema C_9H_{12} + S - *top*. Diferenças energéticas (kcal.mol^{-1}) e estruturais (Å) para os estados tripleto e singleto.

	ΔE(T-S)	$\Delta D_{dímero}$ (T-S)	ΔDc-s (T-S)
HF	-14,65	-0,120	0,002
DFT	-0,99	-0,183	0,005
CASSCF	-2,84	-0,103	0,001
MRCI	2,67	-0,113	0,002

Nota-se que apenas a inclusão de correlação dinâmica possibilita descrever, de maneira satisfatória, o estado singleto como sendo o de menor energia, cerca de 2,67 kcal.mol^{-1} mais estável que o tripleto. Os demais cálculos, HF, DFT e CASSCF colocam, nesta ordem, o tripleto como sendo 14,65 kcal.mol^{-1}, 0,99 kcal.mol^{-1} e 2,84 kcal.mol^{-1} mais estável que o singleto. Como já havíamos discutido, grandes dependências com relação ao estado de spin é verificada para a ligação dímera, sendo essa diferença logo na primeira casa decimal; já para a ligação C-S, a diferença é percebida apenas na terceira casa depois da vírgula.

Comparando apenas os resultados MRCI apresentados, percebemos que o sistema C_9H_{12} + S-*bridge* singleto é o mais estável, cerca de 48,41 kcal.mol^{-1} que o singleto C_9H_{12} + S-*top.* Partindo deste ponto, tentamos descrever a energia de quimissorção para a estrutura *bridge* sulfurosa. O raciocínio seguido foi o mesmo descrito para os sistemas oxigenados detalhados ao longo da seção 3.2.1.

A energia de quimissorção foi calculada via métodos CASSCF e MRCI, partindo da estrutura singleto C_9H_{12} + S-*bridge* otimizada por estas mesmas metodologias. O espaço ativo escolhido foi o mesmo empregado para otimizar esta estrutura e já relatado durante esta seção. De maneira similar à relatada para a superfície contendo oxigênio, o átomo de enxofre foi sendo afastado até que a dissociação fosse completa. Novamente, o processo só pode ser executado com a estrutura dentro do grupo de ponto C_1 e com a exceção da ligação dímera, as demais variáveis foram mantidas constantes durante a otimização.

A Figura 11 apresenta a curva de dissociação obtida com os métodos CASSCF e MRCI para o sistema mencionado. A energia relativa é apresentada em

cada ponto de afastamento do átomo de enxofre, em kcal.mol^{-1}. As distâncias especificadas, Å, são dadas com relação ao átomo de carbono da quarta e última camada do *cluster* adotado. A estrutura em (a) faz referência àquela que possui o menor valor de energia, o átomo de enxofre se encontra ligado à superfície. Em (b), temos o sistema no qual o átomo está a 6,5 Å, aqui a dissociação está completa e, em (c), temos a última forma da dissociação considerada.

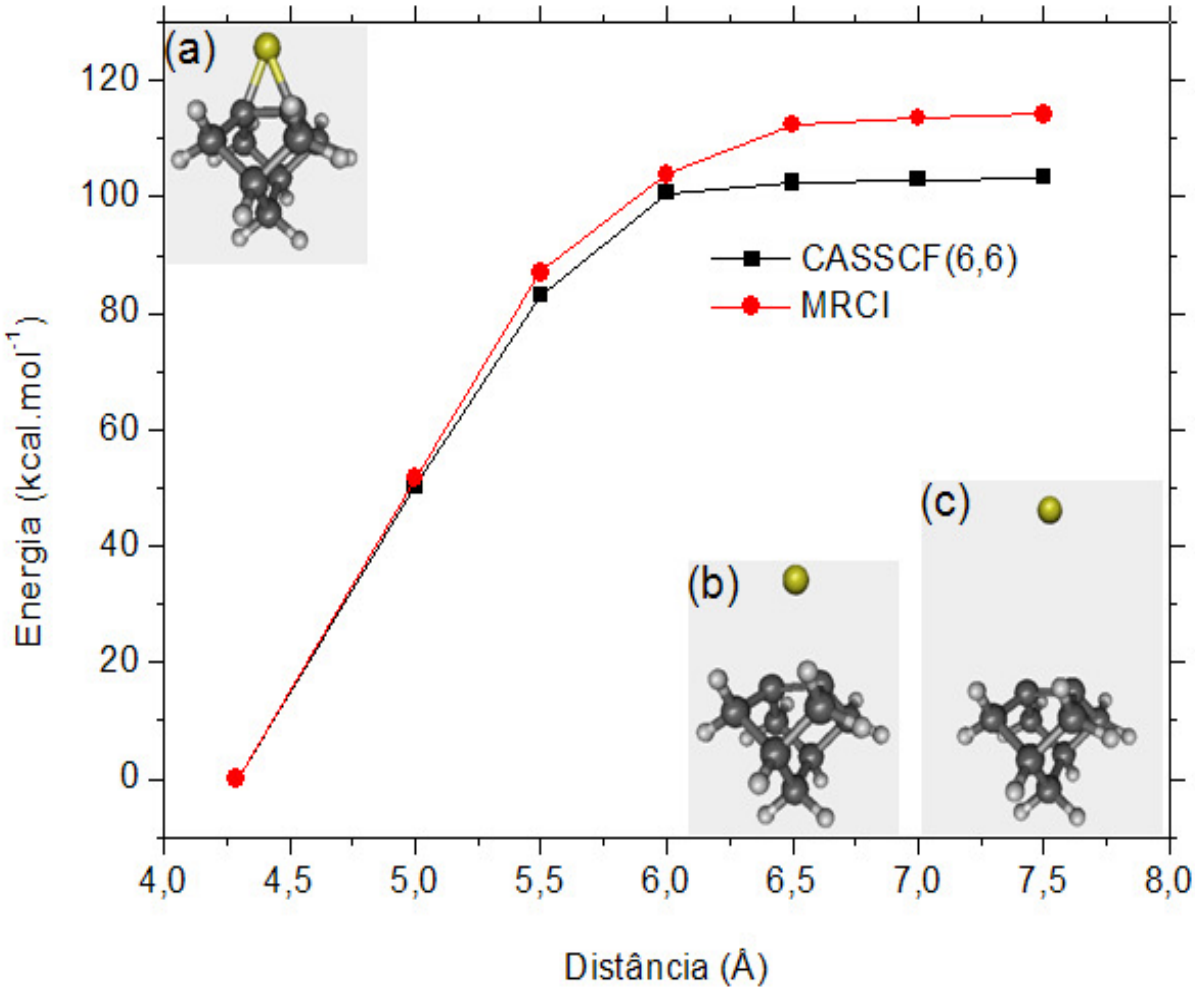

Figura 11. Sistema C_9H_{12} + S - *bridge*. Curva de dissociação para os cálculos CASSCF (6,6) e MRCI.

A partir da distância 6,5 Å notamos que a energia se mantém praticamente constante e consideramos este o ponto da dissociação completa. Partimos para a análise dos fragmentos e, para isso, focamos novamente na ligação C-C dímera. A Tabela 33 resume as características estruturais desta ligação em função do

afastamento do átomo de enxofre.

Tabela 33. Variação da ligação dímera em função da distância de afastamento do átomo de enxofre para a estrutura *bridge*.

$D_{enxofre}$	CASSCF (6,6)	MRCI
4,3	1,488	1,486
5,0	1,474	1,465
5,5	1,503	1,472
6,0	1,427	1,529
6,5	1,503	1,414
7,0	1,427	1,414
7,5	1,420	1,414

Notamos que as distâncias C-C entre os carbonos dímeros são maiores que aquelas verificadas para o estudo de dissociação envolvendo o átomo de oxigênio, Tabela 25. Mas, mesmo assim, possuem um valor mais próximo daqueles verificados para o C_9H_{12} no estado singleto, CASSCF (1,386 Å) e MRCI (1,379 Å), do que os verificado para este aglomerado no estado tripleto, CASSCF (1,573 Å) e MRCI (1,572 Å) para o conjunto de bases cc-pVDZ, Tabelas 11,12,14 e 15. Seguindo o mesmo raciocínio da análise dos fragmentos mencionada na seção 3.2.1 para os sistemas oxigenados, podemos concluir que se o estado do *cluster* após a retirada do enxofre é ^1A, então este átomo deve estar no estado ^1D. Tendo em vista estas considerações, podemos finalmente definir a energia de quimissorção para este novo caso tendo como base a Equação (2). Na equação temos que $E_{bridge\ ligada}$ corresponde à energia associada à estrutura (a), estado singleto ^1A e $E_{bridge\ dissociada}$ é a energia referente ao sistema em (b), cluster C_9H_{12} no estado ^1A e o átomo de enxofre no estado ^1D. A Tabela 34 traz a energia de quimissorção, em kcal.mol^{-1}, obtida pelos cálculos CASSCF e MRCI para a forma *bridge* de enxofre.

Tabela 34. Energias de quimissorção CASSCF (6,6) e MRCI em kcal.mol^{-1} (eV), para o sistema $C_9H_{12}S$ – *bridge.*

	$E_{quimissorção}$
CASSCF (6,6)	102,45 (4,44)
MRCI	112,49 (4,88)

Percebemos uma energia de adsorção maior quando o cálculo MRCI é utilizado, 112,49 kcal.mol^{-1}, enquanto para o cálculo CASSCF este valor é de 102,45 kcal.mol^{-1}. O trabalho de Tamura *et al.*,[38] empregando DFT/GGA e uma supercélula, mostrou uma energia de 70 kcal.mol^{-1}, considerando o enxofre no estado tripleto e sem mencionar o estado de spin do sistema em que este átomo sofria inserção. Nota-se que as energias de adsorção encontradas para o átomo de enxofre são menores que aquelas verificadas para o átomo de oxigênio, Tabela 26. Isto nos diz que o átomo de oxigênio interage mais fortemente com a superfície exigindo uma energia maior para que ocorra a dissociação. O cálculo CASSCF (MRCI) nos diz que esta energia é 38,22 kcal.mol^{-1} (38,29 kcal.mol^{-1}) maior que no caso do enxofre. Se relembrarmos que a ordem da energia envolvida numa adsorção física situa-se entre 2-10 kcal/mol e que acima deste valor temo uma interação química, podemos inferir que de fato ambas as formas atômicas se encontraram ligadas quimicamente a superfície C(100).

Apesar de não termos estimado o efeito do erro da superposição de bases (*Basis set superposition error - BSSE*) no valor da energia de ligação, considerando o tamanho da base empregada neste estudo e resultados da literatura, podemos afirmar que nossas conclusões sobre as estabilidades relativas não serão mudadas na sua essência.

REFERÊNCIAS

[1] E. A. Valdes, P. De La Mora, M. Castro e J. Keller, *Theoretical calculation of carbon clusters*, Int. J. Quantum Chem. **65**, 867-875 (1997).

[2] S. F. Sousa, P. A. Fernandes e M. J. Ramos, *General Performance of Density Functionals*, J. Phys. Chem. A, **111**,10439-10452 (2007).

[3] A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, J. Chem. Phys. **98**, 5648-5652 (1993).

[4] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,* Phys. Rev. B, **37**, 785-789 (1988).

[5] GAUSSIAN 03, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).

[6] MOLPRO, versão 2002.6, um pacote de programas *ab initio* escrito por H.-J. Werner, P. J.Knowles, M. Schtz, R. Lindh, P. Celani, T. Korona, G. Rauhut, F.

R. Manby, R. D. Amos,A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nickla, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni e T. Thorsteinsson, Birmingham, UK (2003).

[7] J. B. Collins, P. V. R. Schleyer, J. S. Binkley e J. A. Pople, *Self-consistent molecular orbital methods. XVII. Geometries and binding energies of second-row molecules. A comparison of three basis sets,* J. Chem. Phys. **64**, 5142-5151(1976).

[8] W. J. Hehre, R. F. Stewart e J. A. Pople, *Self-consistent molecular orbital methods I. Use of gaussian expansions of Slater Type Atomic Orbitals*, *J. Chem. Phys* . **51** 2657- 2664 (1969).

[9] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro e W. J. Hehre, *Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements*, J. Am. Chem. Soc. **104**, 2797- 2803 (1982).

[10] R. C. Binning Jr e L. A. *Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga-Kr*, J. Comput. Chem. **11**, 1206-1216 (1990).

[11] M. S. Gordon, *The isomers silacyclopropane*, Chem. Phys. Lett. **76**, 163-168 (1980).

[12] P. C. Hariharan e J. A. Pople, *The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies*,Theoret. Chim. Acta (Berl.) **28**, 213-222 (1973).

[13] P. C. Hariharan e J. A. Pople, *Accuracy of AH_n, Equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory,* Mol. Phys. **27**, 209-214 (1974)

[14] R. Ditchfield, W. J. Hehrc e J. A. Pople, *Self-consistent molecular orbital methods. IX. An extended Gaussian-Type basis for molecular orbital studies of*

organic molecules, Chem. Phys. **54**, 724-728 (1971).

[15] W. J. Hehre, R. Ditchfield e J. A. Pople, *Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-Type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules,* J. Chem. Phys. **56**, 2257-2261 (1972).

[16] T. H. Dunning Jr., *Gaussian basis set for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen.* J. Chem. Phys. **90**, 1007-1023 (1989).

[17] Z. Jing e J. L. Whitten, *Ab initio studies of diamond (100) surface reconstruction*, Phys. Rev. B. **50**, 2598-2605 (1994).

[18] N. C. Craig, P. G. e D. C. McKean, *Equilibrium structures for butadiene and ethylene: Compelling evidence for electron delocalization in butadiene*, J. Phys. Chem. A, **110**, 7461-7469 (2006).

[19] C. E. Barnes, W. D. King e J. A. Orvis, *Cyclopentadienyl cobalt cluster complexes containing the furyne ligand*, J. Am. Chem. Soc. **117**, 1855-1856 (1995).

[20] X. M. Zheng e P. V. Smith, *The topologies of the clean and hydrogen-terminated C(100) surfaces*, Surf. Sci. **256**,1- 8 (1991)

[21] S. H. Yang, D. A. Drabold e J. B. Adams, *Ab initio study of diamond C(100) surfaces*, Phys. Rev. B, **48**, 5261- 5264(1993).

[22] S. Skokov, C. S. Carmer, B. Weiner e M. Frenklach, *Reconstruction of (100) diamond surfaces using molecular dynamics with combined quantum and empirical forces*, Phys. Rev. B, **49**, 5662- 5671(1994).

[23] D. A. Good e J. S. Francisco, *Bond dissociation energies and heats of formation for fluorinated ethers: E143A (CH_3OCF_3), E134 (CHF_2OCHF_2), and E125 (CF_3OCHF_2)*, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7143-7148 (1998).

[24] R. J. Berry, R. J. Waltman, J. Pacansky e A. T. Hagler , *Ab initio investigation of the conformational energies, rotational barriers, molecular, structures, vibrational frequencies, and dipole moments of aldehydes and ketones*, J. Phys. Chem. **99**, 10511-10520 (1995).

[25] R. Long, Y. Daí e M. Guo**,** *Characterization of diamond (1 0 0) surface with oxygen termination*, Appl. Surf. **254,** 2851-2855 (2008).

[26] F. Leonori, R. Petrucci, N. Balucani, P. Casavecchia, M. Rosi, C. Berteloite, S. D. Le Picard, A. Canosa e Ian R. Sims, *Observation of organosulfur products (thiovinoxy, thioketene and thioformyl) in crossed-beam experiments and low temperature rate coefficients for the reaction* $S(^1D) + C_2H_4$**,** *Phys. Chem. Chem. Phys.***, 11,** 4701- 4706 (2009).

[27] T. K. Whidden e S. Y. Lee. *In situ Fourier Transform infrared spectroscopy near the substrate in tetraethoxysilane/ozone chemical vapor deposition*, Electrochem. Solid-State Lett. **2**, 527-530 (1999).

[28] O. P. Strausz e H. E. Gunning, *The reactions of sulfur atoms. I. The addition to ethylene and propylene,* J. Am. Chem. Soc. **8**, 4080-4083 (1962).

[29] K. S. Sidhu, E. M. Lown, O. P. Strausz e H. E. Gunning, *The reactions of sulfur atoms. VI. The addition to* C_4 *olefins. A stereospecific triplet-state reaction*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 254-263 (1966).

[30] X. M. Zheng e P. V. Smith, *The stable configurations for oxygen chemisorption on the diamond (100) and (111) surfaces,* Surf. Sci. **262**, 219 (1992).

[31] K. P. Loh, X. N. Xie, S. W. Yang e J. C. Zheng, *Oxygen adsorption on (111)-oriented diamond: A study with ultraviolet photoelectron spectroscopy, temperature-programmed desorption, and periodic density functional theory, J. Phys. Chem. B*, **106**, 5230-5240 (2002).

[32] D. Petrini e K. Larsson, *A theoretical approach to the energetic stability and geometry of hydrogen and oxygen terminated diamond (100) surfaces*, *J. Phys. Chem. C*, **111**,795-801(2007).

[33] Z. Shpilman, I. Gouzman, E. Grossman, L. Shen, T. K. Minton e A. Hoffman, *Resistance of diamond (100) to hyperthermal atomic oxygen attack*, Appl. Phys. Lett. **95**, 174106 (2009).

[34] K. Larsson, *Substitutional n-Type doping of diamond during growth. A theoretical approach using extremes in surface chemistry*, Phys. Stat. Sol. (A) **193**, 409-414 (2002).

[35] T. Miyazaki, *Theoretical Studies of Sulfur and Sulfur-Hydrogen Complexes in Diamond*, Phys. Stat. Sol. (A) **193**, 395-408 (2002).

[36] H. Zhou, Y. Yokoi, H. Tamura, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. N.-Gamo e T. Ando, *Quantum chemical calculations of sulfur doping reactions in diamond CVD*, J. Appl. Phys. **40**, 2830-2832 (2001).

[37] Y. Lifshitz**,** Th. Köhler, Th. Frauenheim, I. Guzmann, A. Hoffman, R. Q. Zhang, X. T. Zhou e S. T. Lee, *The Mechanism of Diamond Nucleation from Energetic Species*, Science, **29**, 1531- 1533 (2002).

[38] H. Tamura, H. Zhou, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. N.-Gamo e T. Ando, *Effect of S and O on the growth of chemical-vapor deposition diamond (100) surfaces*, J. Chem. Phys. **115**, 5284-5291 (2001).

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, estudamos a superfície C(100) e a interação de átomos de oxigênio e enxofre com essa superfície tomando como modelo básico para a superfície o *cluster* C_9H_{12}. Investigamos características estruturais e energéticas dos *clusters* C_9H_{12}, $C_9H_{12}O$ e $C_9H_{12}S$ nos estados de spin singleto e tripleto e diante das várias medologias de cálculo de estrutura eletrônica. Este último passo foi realizado a fim de examinar diferentes formas de funções de onda (métodos pós-Hartree-Fock) na caracterização de nossos sistemas e como a inclusão de correlação eletrônica passou a descrever parâmetros geométricos, bem como o estado fundamental dos mesmos.

Sobre a superfície C(100) na forma reconstruída, notamos que os parâmetros geométricos do *cluster* C_9H_{12} são bastante dependentes do conjunto de bases empregado durante o processo de otimização. Efeitos de correlação eletrônica são de extrema importância para prever o estado fundamental correto do sistema. Para o cálculo HF, o estado previsto não foi o estado singleto, diferentemente do previsto pelos outros métodos que envolviam correlação eletrônica. O tamanho da ligação dímera mostrou-se extremamente sensível ao estado de spin e também à metodologia utilizada. A estrutura do *bulk*, para todos os métodos empregados, é dita como *unbuckled*, ou seja, não há distorção entre os dímeros da superfície e os átomos da camada imediatamente abaixo, como acontece no aglomerado Si_9H_{12}. A superfície em questão sofre reconstrução para uma forma cujo estado fundamental é singleto. Uma função de onda multiconfiguracional é recomendada para a descrição correta desta configuração. O tamanho da ligação dímera para o estado fundamental possui valores próximos ao de uma ligação C=C usual (1,34 Å), fato esse que certifica o processo de reconstrução da superfície.

Com relação ao sistema C_9H_{12} + O e C_9H_{12} + S, dentre as duas formas investigadas, *bridge* e *top*, para ambos os sistemas obtivemos a *bridge*-singleto como a mais estável, indiscutivelmente e empregando o modelo de *cluster*. Notamos também que a descrição correta do estado fundamental foi alcançada

corretamente mediante a inclusão de correlação dinâmica, via cálculo MRCI. Exploramos também a energia de quimissorção para as duas estruturas mais estáveis, *bridge*-O e *bridge*-S. Frisamos a importância de se correlacionar os estados de spin corretamente, antes de definir a energia de adsorção química. Como era de se esperar, ao levar em consideração o conceito de dureza e moleza em interações químicas, notamos que as energias de quimissorção encontradas para o átomo de enxofre são menores que aquelas verificadas para o átomo de oxigênio, ou seja, o átomo de oxigênio interage mais fortemente com a superfície, exigindo uma energia maior para se dissociar. Os átomos de carbono e oxigênio têm tamanhos mais próximos e ditos duros, a ligação química que se faz entre eles deve ser maior. Já os átomos de carbono e enxofre, têm uma interação menor advinda da interação entre um átomo duro e outro mole (enxofre, por ser um átomo grande); a interação entre átomos de mesma dureza (ou moleza) tende a ser maior do que aquelas com estes mesmos parâmetros proeminentemente diferenciados. Para a forma oxigenada, os cálculos CASSCF e MRCI, forneceram um valor de 140,67 $kcal.mol^{-1}$ e 150,78 $kcal.mol^{-1}$, respectivamente; para a estrutura contendo enxofre, estes resultados foram de 102,45 e 112,49 $kcal.mol^{-1}$, respectivamente.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Ana Paula de Lima Batista
Data e Local de Nascimento: 06/10/1985, Itajubá – Minas Gerais

EDUCAÇÃO

Escola Estadual Joaquim Basílio da Silva e Escola Estadual Coronel Gaspar, 1º grau, Pedralva – MG, 1995.

Escola Estadual Comendador Mário Goulart Santiago, 2º grau, Pedralva – MG, 2002.

Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2008.
Licenciatura em Química

Instituto de Química USP, São Paulo – SP, 2010.
Mestrado

CONGRESSOS E SIMPÓSIOS

XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica. 2009
32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2009
Computational Chemistry and Physics on the Nanoscale (CCPN). 2009

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, 02/ 2008 – 03/2010.

ARTIGOS PUBLICADOS

- Ramalho, T. C. ; Carvalho, H. W. P. ; **Batista, A. P. L.** ; Pérez, C. A. ; Gobbi, A. L. . *Photocatalytic decomposition of methylene blue via Fenton mechanisms by silicon wafer doped with Au and Cu: a theoretical and experimental study*. Journal of Materials Science, v. 44, p. 1029-1034, 2009.

- Carvalho, H. W. P. ; **Batista, A. P. L.** ; Ramalho, T. C. ; Pérez, C. A. ; Gobbi, A. L . *The interaction between atoms of Au and Cu with clean Si(111) surface: A study combining synchrotron radiation grazing incidence X-ray fluorescence analysis and theoretical calculations*. Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 74, p. 292-296, 2009.

RESUMOS EM CONGRESSOS

Batista, A. P. L. ; Ornellas, F. R. *Características energéticas e estruturais da superfície (100) 2x1 do diamante: uma abordagem ab initio*. 32ª RASBQ, Fortaleza-CE. 2009.

Batista, A. P. L. ; Ornellas, F. R. *Modelagem Inicial da Superfície (100) oxigenada do diamante*. XV SBQT. Poços de Calda – MG. 2009.

Batista, A. P. L. ; Ornellas, F. Rei . *Chemical adsorption of atoms on the diamond (100) 2x1 surface: A theoretical study*. CCPN09. Ouro Preto – MG. 2009.