UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Ana Paula de Lima Batista

**Estudo teórico do radical CAs e da
adsorção de As e AsH₃ na superfície C(100) do diamante**

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

14/02/2014

ANA PAULA DE LIMA BATISTA

**Estudo teórico do radical CAs e da
adsorção de As e AsH₃ na superfície C(100) do diamante**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutora em Química

Orientador: Prof. Dr. Fernando R. Ornellas

São Paulo

2014

Ficha Catalográfica

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

Batista, Ana Paula de Lima
B333e Estudo teórico do radical CAs e da adsorção de As e AsH₃ na
superfície C(100) do diamante / Ana Paula de Lima Batista. --
São Paulo, 2014.
126p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São
Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Ornellas, Fernando Rei

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

541.22 CDD

Batista, A. P. L. **Estudo teórico do radical CAs e da adsorção de As e AsH₃ na superfície C(100) do diamante.** Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

À todos que são meu porto seguro.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por estar sempre presente e me mostrar frequentemente, das mais diversas formas, o seu imenso amor.

Ao meu noivo, Antonio, com quem aprendi a ser mais paciente. Obrigada pela dedicação, pelo imensurável amor, carinho e companheirismo. Por ser o meu porto seguro.

À minha família. Em especial, à minha mãe quem tem me apoiado desde sempre, ainda que de muito longe. Com ela aprendi o significado do amor incondicional, sem o qual seria ninguém. Mãe, esta tese é tão sua quanto minha. À minha irmã, Ana Gabriela, por ser a melhor irmã em todo o Universo, por ter feito a minha infância mais doce - Gabi, te amo demais da conta! Aos meus irmãos, Antônio José e Antônio Carlos, por quem tenho tanto, tanto amor, carinho e amizade. Meninos, vocês detonam no *War*. À minha infinitamente amada sobrinha Cecília, quem me ensinou uma nova forma de amor e que amor, você é uma das minhas maiores alegrias! Aos meus avós, Nair, José e Benedita, vocês partiram, mas deixaram em mim a grande marca do amor. Ao meu querido e tão amado avô Gabriel, com quem aprendi, dentre muitas outras coisas, a gostar do sertanejo de raiz. Aos meus tios Maura e Marcos, onde também encontro muito apoio, carinho e ótimos momentos de descontração. Aos meus queridos e engraçados tios, Docarmo e Vicente, pelo enorme carinho. Ao tio Dito, à tia Rita, tio Marquinho, à Ditinha, à Cida, à Silvinha, à Dinha, ao João, ao Nei e à Mara, muito obrigada, de coração, por terem feito da minha vida na roça uma das minhas mais belas memórias. Eu amo muito vocês!

Ao meu orientador, prof. Dr. Fernando R. Ornellas. Muito obrigada pelo apoio, dedicação

e amizade.

Aos colegas de laboratório, Antonio, Débora, José, Karina, Levi, Tiago, Vitor, William e Yuri.

Às amigas Luziene, Sandra e Elaine pela amizade. Em especial, à amiga Walciane, com quem muitos momentos foram compartilhados nestes seis anos de pós-graduação. Ao meu grande amigo Gustavo, Robocop, quem tem feito muita, muita falta aqui em São Paulo. À inesquecível família Brejão, Katiúcia, Renata, Meiry, Estefânia e Tati, pela mais bela amizade. Aos meus outros amigos, aqui não mencionados, mas certamente lembrados, muito obrigada por tudo que dividimos!

Ao meu mestre de kung-fu e professor de dança de salão, Marcus Vinícius Severo, pelos bons momentos de muita adrenalina.

A minha primeira professora, Tia Célia, de quem lembro saudosamente, obrigada por me introduzir magicamente ao mundo dos números, das letras e dos livros. Ao meu tão querido professor de química do ensino médio, Assis, por ter acreditado em mim e ter estado presente em momentos decisivos desta jornada. Ao professor Dr. Teodorico, pela amizade, por acreditar na minha capacidade e sempre me apoiar.

Ao meu eterno e saudoso amigo Carlos André de Almeida Guedes, muito obrigada por ter deixado comigo a mais bela lembrança de amizade e companheirismo, que duas crianças aprendem a cultivar, a manter e a guardar para sempre! Eu realmente sinto e muito

imensamente a sua falta!

Aos funcionários e professores do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Às agências de fomento, FAPESP pela bolsa de Doutorado, ao CNPq pelo período sanduíche e à CAPES, por outras formas de incentivos.

“Há um menino
Há um moleque
Morando sempre no meu coração
Toda vez que o adulto balança
Ele vem pra me dar a mão
Há um passado no meu presente
Um sol bem quente lá no meu quintal
Toda vez que a bruxa me assombra
O menino me dá a mão
E me fala de coisas bonitas
Que eu acredito
Que não deixarão de existir
Amizade, palavra, respeito
Caráter, bondade, alegria e amor”

Bola de Meia, Bola de Gude
Milton Nascimento e Fernando Brant

“A vida é aquilo que acontece
enquanto você está planejando o futuro.”

John Lennon

Resumo

Batista, A. P. L. **Estudo teórico do radical CAs e da adsorção de As e AsH₃ na superfície C(100) do diamante.** 2014. 126 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A química computacional, uma importante e crescente área da química teórica, vem sendo empregada com grande sucesso no entendimento dos mais variados tipos de sistemas químicos. Focando na interação entre arsênio e carbono, o presente trabalho apresenta duas situações distintas: uma que engloba o menor sistema formado entre eles, o radical CAs, e outra que traz a interação da superfície C(100) do diamante com o átomo de arsênio e a sua forma hidreto, ou seja, os sistemas C(100)+As e C(100)+AsH₃. No primeiro caso, um tratamento de alto nível de correlação eletrônica (MRCI/aV5Z) é feito, permitindo se obter as propriedades espectroscópicas associados aos estados eletrônicos de mais baixa energia do radical. No estudo envolvendo a superfície C(100), dois modelos distintos de aglomerados foram adotados na representação do sólido: o modelo QM (C₁₅H₁₆) e o QM/MM (C₂₉₂H₁₂₀). A aproximação híbrida é baseada no método SIMOMM que é indicado para o tratamento de superfícies sólidas. Os dados estruturais e energéticos dos pontos de mínimos identificados nas duas diferentes aproximações foram contrastados, sugerindo que o modelo de aglomerado QM/MM é capaz de representar melhor o problema real.

Palavras-chave: Físico-Química, Química Computacional, Mecânica Quântica, Diatômicas, Química de Superfície, métodos QM/MM

Abstract

Batista, A. P. L. **Theoretical study of the CAs radical and of the adsorption of As and AsH₃ on diamond C(100) surface.** 2014. 126 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Computational chemistry, a growing and important area in theoretical chemistry, has been successfully employed to understand many types of chemical systems. Focusing on the interaction between carbon and arsenic, this work presents two distinct situations: one is the study of the smallest system formed between them, the CAs radical, and another one where the diamond C(100) surface interacts with an arsenic atom and its hydride form, i.e. , the C(100)+As and C(100)+AsH₃ systems. In the first case, a high-level (MRCI/aV5Z) calculation was performed, allowing us to obtain the spectroscopic properties of the low-lying electronic states. In the study of the diamond C(100) surface, two different cluster models were used to represent the solid: one QM (C₁₅H₁₆) and the other QM/MM (C₂₉₂H₁₂₀). The hybrid approach is based on the SIMOMM method, that is recommended for dealing with solid surfaces. Energetic and structural aspects associated with the minimum energy species were contrasted for both approaches, suggesting that the QM/MM model is able to better represent the real problem.

Keywords: Physical Chemistry, Computational Chemistry, Quantum Mechanics, Diatomics, Surface Chemistry, QM/MM methods

Lista de Figuras

Figura 1.1	Representação de uma análise qualitativa e geral sobre a viabilidade de execução de cálculos químicos computacionais de estrutura eletrônica. . .	24
Figura 2.1	Termos fundamentais que compõem um campo de força básico. . .	50
Figura 2.2	Definição das variáveis para a interação dipolo-dipolo.	51
Figura 3.1	Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos dubletos e quartetos de menor energia da diatômica CAs.	67
Figura 3.2	Funções momento de dipolo para estados selecionados da molécula CAs.	70
Figura 3.3	Momento dipolo de transição para transições eletrônicas selecionadas e constante de acoplamento spin-órbita (SO) do estado A $^2\Pi$ em função da distância internuclear da molécula CAs.	72
Figura 3.4	Curvas de energia potencial para estados spin-órbita (SO) selecionados da molécula CAs.	77
Figura 4.1	Menor modelo adotado, $C_{15}H_{16}$, para descrever os dímeros da superfície C(100).	82
Figura 4.2	<i>Bulk</i> (MM), $C_{292}H_{120}$. A região em destaque refere-se à parte QM representada pelo modelo $C_{15}H_{16}$	82

Figura 4.3	Modelo QM (região QM para a abordagem QM/MM), C ₁₅ H ₁₆ , com as nove regiões de interação do átomo de arsênio analisadas (a). Visão esquemática dos parâmetros estruturais definidos para o sistema modelo (b).	85
Figura 4.4	Orbitais naturais π (a) e π^* (b) do sistema QM cujos valores NOONs são 1,82 e 0,20, respectivamente.	86
Figura 4.5	Tipos de estruturas observadas como mínimos nas SEPs quarteto: <i>poc</i> (a), <i>bridge</i> (b) e <i>top</i> (c); e dubleto: <i>poc</i> (a), <i>bridge</i> (b) e 3F (d).	87
Figura 4.6	Orbitais quase-atômicos para a estrutura <i>bridge</i> no estado dubleto (a) e quarteto (b). O número de ocupação aparece junto ao orbital e as ordens de ligação entre eles.	92
Figura 4.7	Orbitais naturais <i>p</i> 's, cujos NOONs são iguais a 1,00 para o átomo de arsênio da supermolécula dubleto.	98
Figura 4.8	Visão esquemática das estruturas analisadas no estudo do sistema C(100)+AsH ₃ e dos parâmetros estruturais mostrados na Tabela 4.7. Os círculos claros indicam os átomos de carbono da camada mais externa, o círculo escuro representa o átomo de arsênio, enquanto os cinzas traduzem os átomos de hidrogênio.	101
Figura 4.9	Distorção observada na geometria da estrutura V.	103

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Composição das bases consistentes na correlação (cc-pVnZ, $n = D, T, Q, 5, 6$) em termos de funções contraídas, primitivas e de polarização para o hidrogênio e elementos do primeiro período.	37
Tabela 3.1	Estados eletrônicos associados aos primeiros canais de dissociação e a separação energética (cm^{-1}) entre os canais.	62
Tabela 3.2	Correlação dos estados de spin para diatômicas.*	63
Tabela 3.3	Correlações do produto direto com as representações irredutíveis e suas notações SO correspondentes para diatômicas.*	63
Tabela 3.4	Energias de excitação, T_e (cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (a_0), constantes vibracionais e rotacionais (cm^{-1}) e energias de dissociação, D_e (kcal mol^{-1}).	66
Tabela 3.5	Energias vibracionais, $\Delta G_{v+1/2}$, e energias do ponto zero, E_0 (cm^{-1}), para estados selecionados da molécula CAs.	69
Tabela 3.6	Constantes rotacionais, B_v (cm^{-1}), para estados selecionados da molécula CAs.	70
Tabela 3.7	Valores do momento de dipolo médio (eÅ) para estados eletrônicos e vibracionais selecionados da diatômica CAs.	71

Tabela 3.8	Coeficientes de Einstein, $A_{v'v''}$ (s^{-1}), fatores de Franck–Condon (em itálico) e energias de transição, $T_{v'v''}$ (cm^{-1} , em parenteses), referentes à transição $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ da molécula CAs.	73
Tabela 3.9	Coeficientes de Einstein, $A_{v'v''}$ (s^{-1}), fatores de Franck–Condon (em itálico) e energias de transição, $T_{v'v''}$ (cm^{-1} , em parênteses), referentes à transição $B^2\Sigma^+-A^2\Pi$ da molécula CAs.	74
Tabela 3.10	Coeficientes de Einstein, $A_{v'v''}$ (s^{-1}), fatores de Franck–Condon (em itálico) e energias de transição, $T_{v'v''}$ (cm^{-1} , em parênteses), referentes à transição $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ da molécula CAs.	75
Tabela 3.11	Coeficientes total de Einstein, $A_{v'}$ (s^{-1}) e tempos de vida radiativo para alguns estados vibracionais associados às transições eletrônicas, $A-X$, $B-X$ e $B-A$ da molécula CAs.	76
Tabela 3.12	Energias de excitação, T_e (cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (a_0), constantes vibracional e energia do ponto zero (cm^{-1}) e energias de dissociação, D_e ($kcal\ mol^{-1}$).	78
Tabela 4.1	Parâmetros estruturais relevantes ($\text{\AA}$) para a superfície $C(100)$ singlete, representada pelos modelos $C_{15}H_{16}$ e $C_{292}H_{120}$, e energias relativas ($kcal\ mol^{-1}$), com relação ao estado tripleto.*	85

Tabela 4.2	Parâmetros estruturais relevantes ($\text{\AA}$) e energias relativas (kcal mol^{-1}) para as estruturas de mínimo do sistema $\text{As}+\text{C}(100)$, representadas pelo modelo $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{As}$ na abordagem QM; resultados para as SEPs dubleto e quarteto.	88
Tabela 4.3	Quadro comparativo sobre o perfil das SEPs dubleto e quarteto obtidas com as descrições QM e QM/MM. As setas indicam o sentido crescente da energia.	93
Tabela 4.4	Parâmetros estruturais relevantes ($\text{\AA}$) e energias relativas (kcal mol^{-1}) para as estruturas de mínimo do sistema $\text{As}+\text{C}(100)$, representadas pelo modelo $\text{C}_{292}\text{H}_{120}\text{As}$ na abordagem QM/MM; resultados para as SEPs dubleto e quarteto.	95
Tabela 4.5	Energias de ligação (em módulo), E_L , CASSCF e MRMP2 em kcal mol^{-1} e distâncias $r_{\text{C}_1\text{C}_2}$ ($\text{\AA}$) após a dessorção do As, para os sistemas <i>bridge</i> dubleto e <i>top</i> quarteto descritos pelos modelos QM e QM/MM.	97
Tabela 4.6	Energias CASSCF (em hartree) dos fragmentos e da supermolécula no estado dubleto.	99
Tabela 4.7	Parâmetros estruturais relevantes ($\text{\AA}$) e energias relativas (kcal mol^{-1}) para os sistemas $\text{C}(100)+\text{AsH}_3$ representados pelos modelos $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$ e $\text{C}_{292}\text{H}_{120}$	102

Tabela 4.8	Energias de ligação (em módulo), E_L (em kcal mol ⁻¹), B3LYP-D3	
	e MP2, para as estruturas dos grupos de menor energia identificados e	
	descritos pelos modelos QM e QM/MM.	105

Lista de Abreviaturas e Siglas

aug-cc-pVnZ	<i>Augmented Correlation Consistent Polarized Valence n-tuple Zeta</i>
CASSCF	Campo Autoconsistente de Espaço Ativo Completo (<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>)
cc	Consistente na Correlação (<i>correlation consistent</i>)
cc-pVnZ	<i>Correlation Consistent Polarized Valence n-tuple Zeta</i>
CI	Interação de Configurações (<i>Configuration Interaction</i>)
CISD	Interação de Configurações com Excitações Simples e Duplas (<i>Configuration Interaction Including Single and Double Electronic Excitations</i>)
CISDT	Interação de Configurações com Excitações Simples, Duplas e Triplas (<i>Configuration Interaction Including Single, Double and Triple Electronic Excitations</i>)
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
DFT-D	DFT com Correção de Dispersão (<i>DFT Dispersion Correction</i>)
DZ	Dupla-zeta (<i>Double Zeta</i>)
ECP	Potencial de Carço Efetivo (<i>Effective Core Potential</i>)
FCI	<i>full-CI</i>
FORS	<i>Full Optimized Reaction Space</i>

GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GTO	Orbital do tipo Gaussiano (<i>Gaussian Type Orbital</i>)
HF	Hartree-Fock
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>
MCSCF	Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (<i>Multiconfigurational Self-Consistent Field</i>)
MGGA	meta-GGA
MM	Mecânica Molecular (<i>Molecular Mechanics</i>)
MP2	Teoria de Perturbação de Møller–Plesset de Segunda Ordem (<i>Second-Order Møller-Plesset Theory</i>)
MRCI	Interação de Configurações Multireferência (<i>Multireference Configuration Interaction</i>)
MRCISD+Q	MRCISD com correção de Davidson
MRMP2	Método de Perturbação Multireferência de Møller–Plesset de Segunda Ordem (<i>Multireference Second-Order Moller-Plesset Perturbation Theory</i>)
NIST	<i>National Institute of Standards and Technologies</i>

NOON	Número de Ocupação dos Orbitais Naturais (<i>Natural Orbital Occupation Number</i>)
OMC	Orbital Molecular Canônico (<i>Canonical Molecular Orbital</i>)
OML	Orbital Molecular Localizado (<i>Localized Molecular Orbital</i>)
OMQA	Orbital Molecular Quasi-Atômico (<i>Quasi-Atomic Orbital</i>)
QM	Mecânica Quântica (<i>Quantum Mechanics</i>)
RSPT	Teoria de Perturbação Eletrônica de Rayleigh–Schrödinger (<i>Rayleigh–Schrödinger Perturbation Theory</i>)
SCF	Campo Autoconsistente (<i>Self-Consistent Field</i>)
SEP	Superfície de Energia Potencial (<i>Potential Energy Surface</i>)
SIMOMM	<i>Surface Integrated Molecular Orbital Molecular Mechanics</i>
SO	Spin-Órbita (<i>Spin-Orbit</i>)
STO	Orbital do Tipo Slater (<i>Slater Type Orbital</i>)
STO- k G	STO com k funções gaussianas

Sumário

1	Introdução	23
2	Fundamentos Teóricos	27
2.1	Aproximação de Born–Oppenheimer	27
2.2	Método Hartree–Fock	29
2.3	Bases Atômicas	33
2.4	Teoria de Perturbação de Møller–Plesset de Segunda Ordem	37
2.5	Método de Interação de Configurações	39
2.6	Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional	41
2.7	Método de Perturbação Multireferência de Møller–Plesset de Segunda Or- dem	42
2.8	Teoria do Funcional da Densidade	43
2.9	O método <i>Surface Integrated Molecular Orbital Molecular Mechanics</i> - SI- MOMM	48
3	O sistema diatômico CAs	55
3.1	Introdução	55
3.2	Abordagem Teórica	56
3.2.1	Tratamento Nuclear	56

3.2.2	Constantes Espectroscópicas	57
3.2.3	Momento Dipolar Médio, Probabilidade de Transição e Tempo de Vida Radiativo	58
3.2.4	As Regras de Wigner–Witmer	60
3.2.5	Efeitos Relativísticos	62
3.3	Resultados e Discussão	64
3.3.1	Curvas de Energia Potencial, Energia Vibracional e Constantes Es- pectroscópicas dos Estados Eletrônicos Não-Relativísticos	64
3.3.2	Funções Momento de Dipolo	70
3.3.3	Momentos de Transição, Probabilidades de Transição e Tempos de Vida Radiativa	72
3.3.4	Curvas de Energia Potencial e Constantes Espectroscópicas dos Es- tados Eletrônicos Relativísticos Seleccionados	76
3.4	Conclusão	78
4	A Superfície C(100)-2x1 e sua interação com As e AsH₃	79
4.1	Introdução	79
4.2	Abordagem Teórica	81
4.2.1	Modelos Químicos	81
4.2.2	Cálculos QM	83

4.2.3	Cálculos QM/MM SIMOMM	83
4.3	O sistema C(100) e sua interação com o átomo de As	84
4.3.1	Resultados QM	87
4.3.2	Resultados QM/MM SIMOMM	93
4.4	O sistema C(100) e sua interação com a molécula AsH ₃	100
4.4.1	Resultados QM e QM/MM SIMOMM	100
4.5	Conclusão	106
5	Considerações Finais	109
	Referências	111
	Súmula Curricular	117

Capítulo 1

Introdução

A química computacional, cujo foco é modelar e solucionar problemas químicos através de cálculos, é uma área crescente da química teórica. Esta, por sua vez, pode ser definida como sendo um campo cujo objetivo é oferecer uma descrição matemática da química, ciência relacionada aos processos de formação, transformação e propriedades das moléculas [1,2].

Todo o âmbito de ação da química computacional tem sido realizado a partir de soluções aproximadas de equações da mecânica quântica. Embora estas sejam capazes de oferecer uma correta descrição matemática de sistemas eletrônicos, nunca puderam ser resolvidas exatamente para qualquer outro sistema químico, além dos átomos hidrogenóides. Em meio a tantas aproximações, é importante não somente saber aplicar a ferramenta apropriada para descrever adequadamente o problema químico de interesse, mas também atribuir sentido aos valores numéricos que os programas empregados fornecem, especialmente nos dias atuais onde fazer um “cálculo” tem exigido apenas um “desenho” da estrutura molecular. A correta aplicação dos métodos, bem como a interpretação dos resultados gerados tende a ser bem sucedida quando se tem um conhecimento básico sobre a teoria envolvida por trás do método.

Outro aspecto importante que deve sempre ser mantido em mente é com relação ao custo computacional atrelado a todo cálculo de estrutura eletrônica. Este, em geral, tende a crescer junto com a sofisticação do método [3]. Sendo assim, cabe aos usuários a tentativa de maximizar a acurácia com que os resultados podem ser obtidos, sem comprometer a viabilidade de se sua execução. A Figura 1.1 tenta ilustrar este conceito qualitativamente. Ela apresenta uma região de aplicabilidade do cálculo, definida pelos eixos “Tamanho do Sistema”, “Tamanho da Base” e “Sofisticação do Método”. Por exemplo, para um sistema pequeno, um plano definido pelos eixos “Tamanho da Base” e “Sofisticação do Método” é bem maior do que um correspondente definido para quando o tamanho do sistema é maior, ou seja, estudar um sistema grande, com centenas de átomos, funções de base extensas e métodos mais acurados, tornaria o cálculo impraticável, o contrário do que se observaria para sistemas menores. Estes, por sua vez, permitiriam experimentar uma gama maior de métodos, incluindo aqueles altamente correlacionados, bases com um número muito

grande de funções. Neste sentido, tornariam possível avaliar o desempenho dos métodos menos sofisticados, por uma simples comparação entre eles. Em 2007, Jensen apontou que um cálculo de energia com o método HF, por exemplo, em geral era possível de ser feito com bases contendo até ~ 5000 funções, para o MP2 este número seria de até ~ 800 funções de base, enquanto que métodos de correlação avançados ficariam limitados a ~ 300 -400 funções de base. Com uma base DZP, esses valores são traduzidos em cerca de 200, 30 e 10 fragmentos $-\text{CH}_2$, respectivamente. Cálculos de otimização ou de frequência fariam estes valores caírem pela metade. No entanto, a exploração plena da precisão inerente atrelada aos métodos MP2 e superiores (MP4, CISD, CCSD, etc.) exige bases maiores que a DZP e isto reduz ainda mais o tamanho dos sistemas que podem ser investigados [2].

Figura 1.1: Representação de uma análise qualitativa e geral sobre a viabilidade de execução de cálculos químicos computacionais de estrutura eletrônica.

Embora hoje em dia seja possível explorar sistemas químicos em fase gasosa com bastante acurácia, o tratamento daqueles encontrados em fase condensada é ainda bastante desafiador devido às características intrínsecas que exibem, em especial, o grande número de átomos e a enorme importância nas interações de muitos corpos. Como consequência, abordagens típicas utilizadas no estudo de problemas em fase gasosa acabam sendo de difícil execução, exigindo a busca por outras aproximações. Esta procura é de extrema

pertinência, uma vez que o entendimento desta classe de sistemas tende a contribuir, por exemplo, com o desenvolvimento de novos materiais em diversas áreas, com a racionalização de processos químicos que ocorrem em meio a solventes, etc.

Seguindo nesta direção, este trabalho permitiu explorar uma série de abordagens julgadas condizentes com os tipos de problemas investigados. Tendo como foco a interação entre arsênio e carbono, apresenta-se aqui o que se pode chamar de duas situações “limites”, o caso da diatômica CAs e o estudo da interação do átomo de As, bem como da molécula de AsH_3 com a superfície C(100) de diamante, um problema com um número bem maior de átomos. No primeiro caso, propriedades espectroscópicas foram rigorosamente obtidas. Um tratamento de alto nível de correlação eletrônica (MRCI/aV5Z) foi dado a este radical e curvas de energia potencial para os estados de mais baixa energia foram obtidos. Funções momento de dipolo e de transição também foram calculadas. A descrição acurada de sistemas diatômicos faz parte de uma das linhas de pesquisa do grupo e tem dado grande contribuição ao entendimento quantitativo de espectros eletrônicos de inúmeras espécies já identificadas [4–7], e outras mais com potencial real de serem encontradas [8–11]. Neste último caso, os dados disponibilizados são de grande valia para os experimentalistas por permitirem saber, por exemplo, em que região do espectro as emissões podem ser esperadas. Como mencionado, este tipo de tratamento permite obter o momento de dipolo e de transição, entre outras informações que são difíceis de serem extraídas de um procedimento experimental. Parte da formação teórica e computacional sobre estrutura eletrônica, desenvolvida no grupo, envolveu ainda a participação no estudo sobre outros sistemas diatômicos (SiAs, MgAs, LiAs, SnF^{2+} , SnCl^{2+} , SnO^{2+} , CSe e NaAs), mas para não estender demasiadamente a tese, limita-se aqui à apresentação somente dos resultados para a espécie CAs, que refletem a profundidade e qualidades destes estudos.

Em seguida, é apresentado o tratamento de sistemas com um número muito maior de átomos, em particular, processos envolvendo a adsorção das espécies As e AsH_3 na superfície C(100). Embora aqui não relatados, estudos similares foram desenvolvidos para a superfície β -SiC(100). A abordagem envolve uma metodologia que faz uso de aglomerados com um número finito de átomos, outra linha que nos últimos anos vem sendo explorada pelo grupo e tem permitido, por exemplo, o estudo de superfícies de silício e diamante [12–14]. Uma contribuição adicional que esta tese apresenta é de modo a

conciliar a vasta experiência que o grupo tem com o uso de métodos multiconfiguracionais, é o uso de uma técnica híbrida QM/MM, que combina cálculos da química quântica (QM) com métodos baseados na mecânica molecular (MM). Ela possibilita tratar aglomerados ainda mais complexos, modelados a fim de reproduzir mais realisticamente fenômenos em superfícies sólidas. Ainda que o tamanho do sistema leve a certas restrições quanto às escolhas dos métodos empregados, pode-se dizer que as abordagens adotadas constituem o estado da arte, adequando-se ao tipo de sistema estudado.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

A equação fundamental da mecânica quântica que permite descrever um sistema de uma partícula em qualquer tempo t , é a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

em que $\Psi(\mathbf{r}, t)$ é a função de estado, traduzida em termos da posição $\mathbf{r}$ da partícula no tempo t ; $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano, $i = \sqrt{-1}$ e $\hbar = h/2\pi$.

Com o intuito de chegar ao formalismo matemático no qual os métodos de estrutura eletrônica estão baseados e sabendo que os sistemas de interesse têm $\hat{H}$ não dependente do tempo, é necessário remover a dependência temporal, através do método de separação de variáveis e, então, reescrever a equação de Schrödinger em sua forma independente do tempo:

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Assim é possível obter a energia total, E , de um dado estado quântico cuja descrição é dada pela função de onda, $\Psi(\mathbf{r})$. Esta equação determina quaisquer propriedades de um sistema em um estado estacionário.

2.1 Aproximação de Born–Oppenheimer

No caso de um sistema molecular constituído de N núcleos e n elétrons, pode-se escrever o Hamiltoniano não-relativístico (em unidades atômicas) e independente do tempo, em sua forma mais simples, como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_{\text{nuc.}}} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^{N_{\text{nuc.}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \\ & + \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \sum_{j>i}^{n_{\text{el.}}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^{N_{\text{nuc.}}} \sum_{B>A}^{N_{\text{nuc.}}} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Nesta equação, os índices A e B correspondem aos núcleos, enquanto i e j referem-se aos elétrons. Os vetores $\mathbf{R}$ e $\mathbf{r}$ estão relacionados às posições dos núcleos e elétrons, nesta

ordem. Os primeiro e segundo termos correspondem, respectivamente, aos operadores de energia cinética dos elétrons ($\hat{T}_e$) e dos núcleos ($\hat{T}_N$). O terceiro termo descreve o potencial de atração eletrostática entre elétrons e núcleos ($\hat{V}_{eN}$), seguido pelos termos associados, respectivamente, ao potencial de repulsão encontrado entre os elétrons ($\hat{V}_{ee}$) e àquele existente entre os núcleos do sistema ($\hat{V}_{NN}$). Simplificadamente:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.4)$$

A partir daqui, invoca-se uma aproximação central na mecânica quântica, a de Born–Oppenheimer. Esta se baseia na diferença de massa existente entre prótons e elétrons, para permitir considerar o movimento dos elétrons em um campo fixo criado pelos núcleos e, reciprocamente, o movimento dos núcleos em um potencial médio devido à presença dos elétrons. Isto implica em reescrever a equação 2.4 em duas outras, uma para descrever o comportamento eletrônico e outra para o nuclear. O Hamiltoniano eletrônico, $\hat{H}_{el}$, se torna:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (2.5)$$

Assim, o objetivo dos cálculos de estrutura eletrônica passa a ser a solução da equação que descreve o comportamento dos elétrons, ou seja:

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{el}\Psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

em que, $\Psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a função de onda eletrônica que depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas nucleares. E_{el} é a energia dos elétrons e deve ser somada à energia de repulsão dos núcleos, $\hat{V}_{NN}$, no cálculo da energia total de um sistema, no qual a posição dos núcleos é mantida fixa:

$$E_{total}(\mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R}) + \sum_A^{N_{nuc.}} \sum_{B>A}^{N_{nuc.}} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.7)$$

A equação 2.7 fornece a definição de superfície de energia potencial (SEP), a superfície definida pela E_{el} mais o termo de repulsão eletrônica obtidos sobre todas as coordenadas nucleares possíveis. Em outras palavras, SEP é um conceito que surge em consequência da adoção da aproximação de Born–Oppenheimer.

Embora todas estas considerações tenham simplificado a equação inicial, a obtenção da

função de onda $\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é ainda um procedimento complexo e para sistemas com mais de um elétron, é necessário enfrentar o problema da inseparabilidade das coordenadas eletrônicas. Este surge especificamente devido à presença do termo que representa o potencial de repulsão entre os elétrons, $\hat{V}_{\text{ee}}$, no Hamiltoniano eletrônico, $\hat{H}_{\text{el}}$, da equação 2.6. Foi no intuito de contornar esta situação que a aproximação Hartree–Fock (HF) surgiu. Este é o método mais simples, dentre os cálculos de estrutura eletrônica, e no qual outros mais encontram-se baseados. São sobre alguns destes métodos, os empregados neste trabalho, que as próximas seções estarão centradas. Maiores detalhes podem ser encontrados em livros específicos da área [1–3, 15].

2.2 Método Hartree–Fock

O método Hartree–Fock é uma das aproximações mais simples empregadas na solução da equação eletrônica de Schrödinger de sistemas com muitos elétrons. A abordagem está baseada no modelo da partícula independente que permite aproximar a função de onda eletrônica por um produto de funções de onda de um elétron, o orbital. Para um sistema de n elétrons:

$$\Psi_{\text{el}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_n(\mathbf{x}_n) \quad (2.8)$$

em que, $\chi_k(\mathbf{x}_n)$ denota um spin-orbital, função que descreve apropriadamente o comportamento de um único elétron, definida como o produto entre o orbital espacial, $\phi(\mathbf{r})$, e uma das duas funções de spin, $\alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$, equação 2.9. Nota-se ainda que $\mathbf{x}$ é usado para expressar coletivamente as coordenadas de posição, $\mathbf{r}$, e spin, ω :

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \phi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.9)$$

É importante notar que a função de onda eletrônica aproximada e escrita em 2.8, o produto de Hartree, não satisfaz o princípio de antissimetria, de onde se obtém o princípio de exclusão de Pauli, conhecido dos químicos. De acordo com este princípio, a função de onda de partículas idênticas (férmions), tais como os elétrons, deve ser antissimétrica em relação à permutação de duas delas. Atento a este fato, Slater propôs escrever a função

de onda como um determinante e, então, $\Psi_{\text{el}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$ se torna,

$$\Psi_{\text{el}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_n) & \chi_j(\mathbf{x}_n) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

em que, $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ é o fator de normalização. Em uma forma mais compacta:

$$\Psi_{\text{el}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\dots\chi_k(\mathbf{x}_n)| = |\chi_i\chi_j\dots\chi_k| \quad (2.11)$$

A função de onda eletrônica escrita na forma de um determinante de Slater satisfaz o princípio de Pauli: a permutação de dois elétrons, corresponderia à troca de duas linhas e, conseqüentemente, a uma mudança no sinal do determinante, enquanto duas colunas iguais, ou seja, dois elétrons associados ao mesmo spin-orbital, resultaria em um determinante nulo.

A energia para a equação eletrônica de Schrödinger, equação 2.6, cuja função de onda multieletrônica, Ψ_{el} , é escrita como um determinante de Slater, pode ser reescrita como:

$$E_{\text{el}} = \langle \Psi_{\text{el}} | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_{\text{el}} \rangle \quad (2.12)$$

$$= \left\langle \Psi_{\text{el}} \left| -\sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_{\text{nuc.}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_i^{n_{\text{el.}}} \sum_j^{n_{\text{el.}}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Psi_{\text{el}} \right\rangle \quad (2.13)$$

$$= \left\langle \Psi_{\text{el}} \left| -\sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_{\text{nuc.}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right| \Psi_{\text{el}} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \Psi_{\text{el}} \left| \sum_i^{n_{\text{el.}}} \sum_j^{n_{\text{el.}}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Psi_{\text{el}} \right\rangle \quad (2.14)$$

Aqui, é introduzido o operador de um elétron, $\hat{h}_i$,

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_{\text{nuc.}}} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \quad (2.15)$$

para, então, fornecer a energia E_{el} em termos dele como:

$$E_{\text{el}} = \langle \Psi_{\text{el}} | \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \hat{h}_i | \Psi_{\text{el}} \rangle + \frac{1}{2} \left\langle \Psi_{\text{el}} \left| \sum_i^{n_{\text{el.}}} \sum_j^{n_{\text{el.}}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Psi_{\text{el}} \right\rangle \quad (2.16)$$

Empregando a equação 2.11, finalmente:

$$E_{\text{el}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \langle \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^{n_{\text{el.}}} \sum_j^{n_{\text{el.}}} (\langle \chi_j | \hat{J}_i | \chi_j \rangle - \langle \chi_j | \hat{K}_i | \chi_j \rangle) \quad (2.17)$$

em que,

$$\hat{J}_i | \chi_j(\mathbf{x}_2) \rangle = \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(\mathbf{x}_1) \right\rangle | \chi_j(\mathbf{x}_2) \rangle \quad (2.18)$$

e

$$\hat{K}_i | \chi_j(\mathbf{x}_2) \rangle = \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j(\mathbf{x}_1) \right\rangle | \chi_i(\mathbf{x}_2) \rangle \quad (2.19)$$

$\hat{J}$ e $\hat{K}$ são, respectivamente, os operadores de Coulomb e Troca. O operador $\hat{J}$ traduz a interação de coulomb existente entre os elétrons, enquanto $\hat{K}$ é um operador não local e sem análogo clássico, estando relacionado com a natureza antissimétrica dos elétrons.

A energia E_{el} é obtida fazendo-se uso do princípio variacional. Este estabelece que a melhor função Ψ_{el} do sistema é aquela que fornece a menor energia possível. Esta é minimizada quando os spin-orbitais são os mais apropriados. O objetivo, então, é encontrar o melhor conjunto de orbitais, respeitando sempre a condição de normalização e ortonormalidade entre eles. Pelo princípio variacional, a energia calculada sempre será maior do que a energia real do estado fundamental. O procedimento de minimização é realizado empregando-se os multiplicadores indeterminados de Lagrange que, então, nos fornecem as equações de Hartree–Fock:

$$\hat{F}_i | \chi_i \rangle = \varepsilon_i | \chi_i \rangle \quad (2.20)$$

em que, ε_i é a energia do spin-orbital χ_i e $\hat{F}_i$ é o operador de Fock, operador de um elétron definido como:

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j^{n_{\text{el.}}} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.21)$$

Um orbital específico só fica determinado se os demais ocupados também o são e métodos iterativos devem ser usados para resolver o problema. As soluções da equação 2.20 são conhecidas como orbitais SCF, do inglês *self-consistent field*, por serem obtidos iterativamente.

Em resumo, a aproximação HF consiste no aprimoramento do modelo da partícula independente em que o princípio variacional passa a ser aplicado sobre uma função de onda

multieletrônica descrita como um produto antissimetrizado (determinante de Slater) de funções de onda de um elétron. A obtenção da melhor Ψ_{el} é facilitada porque cada elétron é visto em um movimento independentemente no espaço spin-orbital e experimenta uma repulsão Coulômbica devido à posição média dos demais.

Pode-se estender os conceitos do princípio variacional e empregar uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAOs - do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals*) às equações de Hartree–Fock e, então, obter as equações de Roothaan–Hall. Dado um conjunto de funções de base, $\{g_\alpha\}$, um orbital molecular (OM), $\phi_i(\mathbf{r})$, é expandido como:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha}^{M_{\text{bases}}} C_{i\alpha} g_\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

A equação HF, então, assume a seguinte expressão:

$$\hat{F}_i \sum_{\alpha}^{M_{\text{bases}}} C_{i\alpha} g_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \sum_{\alpha}^{M_{\text{bases}}} C_{i\alpha} g_\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

em que g_α são funções centradas nos núcleos e usualmente chamadas de orbitais atômicos. Todas as M_{bases} equações podem ser colecionadas em uma notação matricial:

$$\mathbb{F}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\epsilon \quad (2.24)$$

com

$$F_{\alpha\beta} = \langle g_\alpha | \hat{F} | g_\beta \rangle \quad (2.25)$$

e

$$S_{\alpha\beta} = \langle g_\alpha | g_\beta \rangle \quad (2.26)$$

ou seja, $F_{\alpha\beta}$ são os elementos da matriz de Fock, $\mathbb{F}$, e $S_{\alpha\beta}$ os elementos da matriz de superposição, $\mathbb{S}$. Os coeficientes $C_{i\alpha}$ estão organizados na matriz $\mathbb{C}$ e ϵ é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais. É possível expressar os elementos da matriz de Fock em termos dos elementos de uma matriz densidade, $D_{\gamma\delta}$:

$$F_{\alpha\beta} = \langle g_\alpha | \hat{h} | g_\beta \rangle + \sum_{\gamma\delta}^{M_{\text{bases}}} D_{\gamma\delta} \left(\left\langle g_\alpha g_\gamma \left| \frac{1}{r_{12}} \right| g_\beta g_\delta \right\rangle - \left\langle g_\alpha g_\gamma \left| \frac{1}{r_{12}} \right| g_\delta g_\beta \right\rangle \right)$$

$$D_{\gamma\delta} = \sum_j^{OM_{ocupados}} C_{\gamma j} C_{\delta j} \quad (2.27)$$

Portanto, as equações de Roothaan (equação 2.24) são empregadas na determinação dos autovalores da matriz de Fock. No entanto, a matriz de Fock só é conhecida se todos os seus coeficientes $C_{i\alpha}$ também são. Assim sendo, o procedimento se inicia com coeficientes tentativos que são usados na obtenção de uma $\mathbb{F}$ inicial. Esta matriz, por sua vez, é diagonalizada e um novo conjunto de coeficientes são obtidos. Estes passam a ser empregados na construção de uma nova matriz de Fock. O procedimento continua até que o conjunto de coeficientes usado para construir a nova matriz seja igual ao resultante da diagonalização.

A energia HF obtida por este procedimento, E_{HF} , é maior do que a energia exata do sistema, condição garantida pelo princípio variacional. Embora a teoria HF possa determinar a função de onda aproximada de vários sistemas multieletrônicos complexos, esta pode não ser a mais apropriada para descrever certos processos químicos, como a dissociação de uma ligação, por exemplo. Esta falha reside no fato do método HF não descrever a interação instantânea elétron-elétron, uma vez que estes são considerados em um campo médio criado pelos outros $n-1$ restantes e pelos núcleos. A não inclusão desta correlação instantânea também faz com que o cálculo HF forneça um valor limite superior ao da energia exata não-relativística. A diferença entre estas energias é chamada de energia de correlação eletrônica. Com o intuito de restaurar esta energia de correlação entre os elétrons de um sistema, muitos outros métodos vêm sendo desenvolvidos. Estes métodos podem ser classificados como aqueles baseados na função de onda (interação de configuração, teoria da perturbação de Møller–Plesset, *coupled cluster*, etc.) e aqueles baseados na densidade eletrônica (teoria do funcional da densidade). Alguns deles, empregados no desenvolvimento da tese, serão sumarizados nas próximas seções.

2.3 Bases Atômicas

Em sistemas químicos menores altamente simétricos, tais como átomos e moléculas diatômicas, as equações HF podem ser resolvidas numericamente pelo mapeamento das funções orbitais sobre um conjunto de uma grade de pontos. No entanto, para estender

o tratamento HF para sistemas mais complexos, essencialmente todos os cálculos fazem uso de uma expansão em termos de funções matemáticas conhecidas para expressar os desconhecidos OMs. Estas funções matemáticas, conhecidas como conjunto de funções de base, serão discutidas nesta seção.

Os únicos sistemas químicos com solução analítica na mecânica quântica não-relativística são os átomos hidrogenóides, ou seja, sistemas formados por um núcleo de carga Z e somente um elétron, H, He^+ , Li^{2+} , etc. As autofunções espaciais do operador Hamiltoniano de um átomo hidrogenóide, em unidades atômicas e coordenadas esféricas polares são dadas por:

$$\phi_{nml}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \left(\frac{2Z}{n}r\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Z}{n}r\right)} e^{-\frac{Zr}{n}} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.28)$$

em que, n , l , e m são, respectivamente, os números quânticos associados à energia, ao momento angular orbital e à componente z do momento angular orbital; n varia de 1 a ∞ , l de 0 a $n-1$ e m de $-l$ a $+l$. As funções L_{n-l-1}^{2l+1} correspondem aos polinômios associados de Laguerre com $n-l-1$ zeros radiais e $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ é o harmônico esférico, simultaneamente autofunção do operador momento angular orbital $\hat{l}^2$, com autovalor $l(l+1)$, e sua componente z , $\hat{l}_z$, com autovalor m , em unidades atômicas.

A esperança de que as funções de um elétron (orbitais), que são soluções do problema Hartree-Fock, em átomos de muitos elétrons não sejam muito diferentes das funções $\phi_{nml}(r, \theta, \varphi)$, descritas acima, juntamente com uma forte intuição química de que os estados dos átomos em moléculas não sejam muito diferentes daqueles dos átomos separados, são os principais norteadores na escolha das funções g_α em um conjunto de bases. Neste ponto, espera-se que o princípio variacional, posteriormente adotado, venha a minimizar as falhas associadas a estas suposições simples.

Diante disso, o usual é escolher funções centradas nos núcleos atômicos (para descrever melhor diferentes geometrias, sem arbitrariedade) e que parcialmente se assemelham às soluções exatas para átomos hidrogenóides. Com este espírito em mente é que em 1930, a primeira função atômica foi proposta, os orbitais do tipo Slater (STO, do inglês *Slater Type Orbitals*). Como já visto, a parte de um dado orbital molecular a ser expandida é a espacial e neste caso:

$$g_\alpha^{STO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{a_\alpha}) = N_\alpha^{STO} \tilde{Y}_{l_\alpha m_\alpha}^{c,s}(\theta_{a_\alpha}, \varphi_{a_\alpha}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{a_\alpha}|^{n_\alpha-1} e^{-\xi_\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{a_\alpha}|} \quad (2.29)$$

aqui, N_α^{STO} é a constante de normalização e ξ_α é um parâmetro ajustável. O índice a_α é a do núcleo em que a função está centrada e claro, na maioria dos casos, haverá uma série de g_α^{STO} correspondendo a diferentes valores de α centrados em um mesmo núcleo. Os inteiros l_α e m_α podem ser considerados números quânticos, uma vez que a dependência angular está somente em $\tilde{Y}_{l_\alpha m_\alpha}^{c,s}$, o harmônico esférico real, definido em termos dos harmônicos esféricos $Y_{l_\alpha m_\alpha}$:

$$\tilde{Y}_{l_\alpha m_\alpha}^c(\theta_{a_\alpha}, \varphi_{a_\alpha}) = \frac{Y_{l_\alpha m_\alpha} + Y_{l_\alpha m_\alpha}^*}{\sqrt{2}} \propto P_{l_\alpha}^{m_\alpha}(\cos \theta_{a_\alpha}) \cos(m_\alpha \varphi_{a_\alpha}) \quad (2.30)$$

$$\tilde{Y}_{l_\alpha m_\alpha}^s(\theta_{a_\alpha}, \varphi_{a_\alpha}) = -i \frac{Y_{l_\alpha m_\alpha} - Y_{l_\alpha m_\alpha}^*}{\sqrt{2}} \propto P_{l_\alpha}^{m_\alpha}(\cos \theta_{a_\alpha}) \sin(m_\alpha \varphi_{a_\alpha}) \quad (2.31)$$

em que, c representa cosseno e s seno. As funções $P_{l_\alpha}^{m_\alpha}$ são os polinômios associados de Legendre e as coordenadas esféricas θ_{a_α} e φ_{a_α} carregam o índice a_α para lembrar que a origem das coordenadas, em termos dos quais elas são definidas, está localizada em $\mathbf{R}_{a_\alpha}$. A função g_α^{STO} definida em 2.29 é também autoestado dos operadores $\hat{l}^2$ e sua componente z , $\hat{l}_z$. O parâmetro n_α , por analogia, corresponde ao número quântico principal.

Outro tipo de função atômica comumente empregada nos cálculos de estrutura eletrônica são os orbitais do tipo Gaussiana (GTO, do inglês *Gaussian Type Orbitals*) e sua introdução revolucionou o campo da química quântica por simplificar o cálculo de integrais, considerado um pesadelo quando as STO eram utilizadas nos procedimentos *ab initio* de moléculas grandes. Pode-se escrever:

$$g_\alpha^{GTO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{a_\alpha}) = N_\alpha^{GTO} \tilde{Y}_{l_\alpha m_\alpha}^{c,s}(\theta_{a_\alpha}, \varphi_{a_\alpha}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{a_\alpha}|^{l_\alpha} e^{-\xi_\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{a_\alpha}|^2} \quad (2.32)$$

A exponencial na forma descrita aqui, $e^{-\xi_\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{a_\alpha}|^2}$, em vez daquela apresentada na equação 2.29, $e^{-\xi_\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{a_\alpha}|}$, permite obter as integrais moleculares de uma maneira mais eficiente, justamente por simplificá-las.

Tendo decidido o tipo de função (STO/GTO) e a localização (núcleos), o fator mais importante diz respeito ao número de funções que serão usadas. Para as bases mínimas, uma única função de base é selecionada para representar cada orbital. Por exemplo, a base mínima para o átomo de hidrogênio (1s) seria composta por uma única função atômica. Para fins computacionais, o que se costuma fazer ainda é empregar uma combinação linear de n GTOs ajustadas para cada STO, como é o caso das bases STO- n G, como a

STO-3G e STO-6G. Cada GTO individual é chamada de primitiva, enquanto as funções combinadas são chamadas de funções contraídas. O procedimento de contração das bases é representado por uma outra notação, em que o número e tipo de funções primitivas empregados são indicados entre parênteses e o número e tipo de funções contraídas são indicados entre colchetes. A base STO-3G para o átomo de H, por exemplo, ganharia a notação $(3s)/[1s]$, mostrando que três funções gaussianas primitivas tipo s foram contraídas em uma única s para representar o orbital do hidrogênio.

Assim como as bases mínimas anteriormente mencionadas, as bases 3-21G, 6-31G, 6-311G, 6-31+G(d), etc. constituem exemplos de bases de Pople. Estas, no entanto, são base do tipo valência desdobrada (*split-valence*), nas quais funções extras são adicionadas aos orbitais de valência, dado que são estes os envolvidos nas ligações químicas. No caso da 6-31+G(d), os orbitais de valência são descritos por dois conjuntos de funções, um deles consiste em uma combinação linear de três gaussianas e o outro em uma gaussiana não contraída. Os orbitais do caroço são representados por uma só função, dada por uma combinação linear de seis gaussianas. Esta base pode ser chamada de dupla-zeta de valência (*Valence Double Zeta* - VDZ), ligeiramente diferente das bases dupla-zeta (DZ), em que o número de funções por orbital é dobrada com relação à base mínima. Ainda com relação a base 6-31+G(d), nota-se a presença dos símbolos, “+” e “(d)”, que indicam respectivamente, o acréscimo de funções difusas e de polarização à base 6-31G convencional. No caso exemplificado, funções de polarização de simetria d e funções difusas (s, p_x, p_y, p_z) estão sendo adicionadas aos átomos pesados. Enquanto as funções de polarização permitem uma melhor descrição das deformações sofridas pelos orbitais que participam da ligação, as difusas melhoram a descrição de regiões com densidades eletrônicas significativamente afastadas do núcleo.

Outra família de bases largamente adotada, constitui as bases consistentes na correlação - *correlation consistent polarized valence n -tuple zeta*, *cc*. Elas são geralmente indicadas como cc-pVnZ ($n=D, T, Q, 5, 6$), ou seja, cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, etc. Considere o caso da base cc-pVDZ para elementos do primeiro período ($1s\ 2s\ 2p$), sendo uma base VDZ esta possui duas funções s e dois conjuntos de funções p para representar os orbitais de valência; o caroço é descrito por uma função do tipo s , usando a notação correspondente à contração da base, $[3s2p]$. Estas funções são descritas em termos de 13 funções gaussianas primitivas, nove do tipo s e quatro do tipo p , ($9s4p$). Há ainda um

conjunto de funções d , usado para polarizar a valência. Assim, a notação final correspondente se torna $(9s4p1d)/[3s2p1d]$. A Tabela 2.1 apresenta a composição das bases da família cc, em termos das funções contraídas, primitivas e de polarização para o hidrogênio e elementos do primeiro período da tabela periódica.

Tabela 2.1: Composição das bases consistentes na correlação (cc-pVnZ, $n = D, T, Q, 5, 6$) em termos de funções contraídas, primitivas e de polarização para o hidrogênio e elementos do primeiro período.

Base	Hidrogênio			1º Período		
	Contraída	Primitiva	Polarização	Contraída	Primitiva	Polarização
cc-pVDZ	[2s]	(4s)	(1p)	[3s2p]	(9s4p)	(1d)
cc-pVTZ	[3s]	(5s)	(2p1d)	[4s3p]	(10s5p)	(2d1f)
cc-pVQZ	[4s]	(6s)	(3p2d1f)	[5s4p]	(12s6p)	(3d2f1g)
cc-pV5Z	[5s]	(8s)	(4p3d2f1g)	[6s5p]	(14s8p)	(4d3f2g1h)
cc-pV6Z	[6s]	(10s)	(5p4d3f2g1h)	[7s6p]	(16s10p)	(5d4f3g2h1i)

É possível encontrar mais versões para esta família de bases, uma delas constitui aquelas aumentadas por um conjunto de funções difusas, reconhecidas pelo prefixo "*aug*" de "*augmented*". Outras versões correspondem às destinadas a considerar a correlação caroço-valência, tais como as cc-pCVnZ (*correlation consistent polarized core-valence n-tuple zeta*) e as cc-pwCVnZ (*correlation consistent weighted polarized core-valence n-tuple zeta*). Esta última recebe um peso maior para a correlação caroço-valência em seu procedimento de otimização dos expoentes das funções do que a base cc-pCVnZ. Em cálculos em que átomos mais pesados se fazem presentes pode-se recorrer às bases do tipo cc-pVnZ-PP. Neste tipo de conjunto de bases, elétrons associados aos orbitais do caroço passam a ser descritos por um pseudo-potencial.

2.4 Teoria de Perturbação de Møller–Plesset de Segunda Ordem

Os elétrons em um sistema serão sempre influenciados pela presença dos demais, a interação instantânea entre eles é chamada de correlação dinâmica. Como já mencionado, a aproximação HF não traduz corretamente esta interação, por considerar um elétron na presença de um campo médio criado pelos outros $n-1$ restantes e pelos núcleos. O método MP2, método de perturbação de Møller–Plesset de segunda ordem, cujos fundamentos matemáticos são encontrados na Teoria de Perturbação Eletrônica de Rayleigh e Schrödinger (*Rayleigh–Schrödinger Perturbation Theory*, RSPT), fornece uma alternativa

para melhorar a descrição da energia de correlação dinâmica de um sistema atômico ou molecular. A ideia central é que a solução do problema em estudo difira muito pouco (pequena perturbação) da de um problema cuja solução é conhecida de maneira exata ou aproximada.

Na teoria de perturbação de Møller–Plesset (MP), o Hamiltoniano não-perturbado, $\hat{H}_0$, é dado como a soma dos operadores de Fock de um elétron:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \hat{F}_i = \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \left(\hat{h}_i + \sum_{j=1}^{n_{\text{el.}}} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right) \quad (2.33)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \sum_{j=1}^{n_{\text{el.}}} \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle = \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \hat{h}_i + 2\langle \hat{V}_{\text{ee}} \rangle \quad (2.34)$$

Como se pode ver, ao somar os operadores de Fock, a repulsão média elétron-elétron é contada duas vezes. Dado que o Hamiltoniano eletrônico real, $\hat{H}$, dentro teoria da perturbação, é definido como a soma entre o Hamiltoniano eletrônico não-perturbado, $\hat{H}_0$, e o da perturbação, $\hat{H}'$, podemos escrever $\hat{H}'$ como:

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \sum_{j>i}^{n_{\text{el.}}} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \sum_{j=1}^{n_{\text{el.}}} \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle = \hat{V}_{\text{ee}} - 2\langle \hat{V}_{\text{ee}} \rangle \quad (2.35)$$

O operador associado a esta diferença é frequentemente referido como potencial de flutuação. A função de onda de ordem zero é um determinante de HF, Φ_0 , e a correção de ordem zero para a energia corresponde a soma das energias dos OMs:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle = \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \hat{F}_i \right| \Phi_0 \right\rangle = \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \varepsilon_i \quad (2.36)$$

Neste ponto é importante relembrar que a energia orbital é a energia de um elétron em um campo criado pela presença de todos os demais e também pelos núcleos e que, portanto, conta a repulsão média elétron-elétron duas vezes. Com base na equação 2.35, a correção de primeira ordem na energia é:

$$E_1 = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \hat{V}_{\text{ee}} \rangle - 2\langle \hat{V}_{\text{ee}} \rangle = -\hat{V}_{\text{ee}} \quad (2.37)$$

Estas duas equações mostram que a energia MP1, a energia dada pela soma das equações 2.36 e 2.37, fornece a energia HF, ou seja, a restauração da energia de correlação

eletrônica só se inicia a partir da correção de segunda ordem. Para correções de ordens >2 , as soluções correspondem a determinantes de Slater excitados quando a expansão envolve uma função de onda de muitos elétrons. Considerando os conceitos da RSPT envolvidos no desenvolvimento da teoria da perturbação de MP, obtemos a correção de segunda ordem para a energia:

$$E_2 = \sum_{i < j} \sum_{r < s}^{\text{ocup. virt.}} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_{ij}^{rs} \rangle \langle \Phi_{ij}^{rs} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{rs}} \quad (2.38)$$

Como expresso na equação 2.38, a correção leva em conta os determinantes de Slater excitados, explícitos nos termos Φ_{ij}^{rs} , determinantes de Slater duplamente substituídos, em que i e j são OMs ocupados e r e s , os orbitais virtuais. Para uma perturbação de segunda ordem (MP2), normalmente, se consegue recuperar cerca de 80% a 90% da energia de correlação e a um custo computacional similar a de um cálculo de energia HF, o que faz o método ser muito popular dentre os cálculos de estrutura eletrônica.

2.5 Método de Interação de Configurações

A fim de melhorar a descrição HF, pode-se escrever uma função de onda tentativa na qual mais determinantes de Slater são inseridos, ou seja, uma função de onda multideterminantes. No método Interação de Configurações (*Configuration Interaction* – CI), esta é a ideia central. A função de onda é escrita como:

$$\Psi_{\text{CI}} = a_0 \Phi_{\text{HF}} + \sum_i \sum_r^{\text{ocup. virt.}} a_i^r \Phi_i^r + \sum_{i < j} \sum_{r < s}^{\text{ocup. virt.}} a_{ij}^{rs} \Phi_{ij}^{rs} + \dots \quad (2.39)$$

em que, a representa os coeficientes CI da expansão, i e j estão associados aos orbitais moleculares (OMs) ocupados na função de onda referência HF e r e s aos orbitais virtuais. Configurações adicionais aparecem nos somatórios em virtude das excitação de um elétron dos orbitais ocupados para os virtuais. Assim sendo, o primeiro somatório na equação 2.39 inclui todos os determinantes simplesmente excitados relativamente à função de onda HF, o segundo somatório inclui todos os duplamente excitados e assim por diante. O número total de determinantes que podem ser gerados depende do tamanho da base, quanto maior a base, maior o número de OM virtuais e o de determinantes que podem ser construídos.

Se todas as excitações possíveis que podem ser geradas a partir do determinante HF são consideradas, um CI completo é obtido. Para uma dada base, este é o melhor cálculo que pode ser feito. Então, um procedimento CI completo empregando um conjunto de bases infinito é a solução exata da equação de Schrödinger expressa em 2.6.

Os orbitais moleculares tomados do cálculo HF e usados para construir os determinantes excitados de Slater são mantidos fixos. O processo de minimização da energia envolve a otimização variacional dos coeficientes CI e é feito com o uso dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, respeitando a condição de normalização da função de onda CI. O procedimento leva à equação matricial abaixo:

$$\begin{pmatrix} H_{00} - E & H_{01} & \dots & H_{0j} & \dots \\ H_{10} & H_{11} - E & \dots & H_{1j} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \dots \\ H_{j0} & \vdots & \dots & H_{jj} - E & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_j \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

em que, $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$ são os elementos da matriz interação de configuração (matriz CI) e a solução do problema corresponde a encontrar os seus autovalores. Como a abordagem CI é variacional, a energia mais baixa (autovalor mais negativo) é a energia CI procurada e seu correspondente autovetor contém os coeficientes CI, os coeficientes a 's mostrados em 2.39. 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. A determinação dos elementos de matriz H_{ij} é simplificada fazendo-se uso das regras de Slater–Condon e do teorema de Brillouin. A primeira estabelece que os elementos H_{ij} são diferentes de zero se os dois determinantes diferirem em zero, um ou dois OMs. O segundo diz que o elemento de matriz entre o determinante de referência HF e os determinantes unicamente excitados é zero.

Como mencionado, um cálculo CI completo seria o melhor procedimento que poderia ser feito para um dado sistema. No entanto, o número de determinantes na função de onda Ψ_{CI} cresce muito rapidamente com o número de elétrons e de orbitais, o que o torna factível apenas para sistemas e bases pequenos. Na prática, o que se faz é limitar o número de determinantes excitados contidos na expansão CI (equação 2.40), ou seja, truncar a expansão. É neste contexto que surgem os modelos CISD, CISDT, e assim por

diante. O primeiro corresponde a uma expansão na qual determinantes simplesmente e duplamente excitados são considerados na expansão, enquanto o segundo adicionalmente inclui os triplamente excitados.

2.6 Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional

Comparado ao método HF, o método do campo autoconsistente multiconfiguracional (*multiconfigurational self-consistent field* - MCSCF) fornece uma melhor aproximação para a função de onda exata não-relativística, por permitir a inclusão dos efeitos de correlação estática na descrição dos sistemas químicos. Os efeitos de correlação estática são importantes em problemas químicos que exibem degenerescência próximas que surgem, por exemplo, durante a quebra de uma ligação química, no tratamento de estados excitados, etc.

O método MCSCF, assim como o método CI, parte de uma função de onda multi-determinantes (equação 2.39) em que, no entanto, os OMs empregados para construir os determinantes de Slater também são otimizados. Uma implementação particular muito comum do método MCSCF empregada na construção destes determinantes é o CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*), também conhecido como FORS (*Full Optimized Reaction Space*). Neste formalismo, a função de onda CASSCF, Ψ_{CAS} , é escrita como uma combinação linear de um conjunto de funções de configuração de estado (combinações lineares de determinantes de Slater autofunções de $\hat{S}^2$ e $\hat{S}_z$). Estas configurações, por sua vez, são selecionadas a partir de um particionamento feito sobre os OMs. Os orbitais moleculares são agrupados em orbitais inativos, ativos e virtuais. Os orbitais ativos são aqueles julgados como os mais importantes para as descrições das propriedades químicas em análise e podem assumir ocupações 0, 1 ou 2. Os inativos são todos aqueles com dupla ocupação e os virtuais não são ocupados. Sobre o subconjunto ativo executa-se então um CI completo e todas as configurações geradas são incluídas na função de onda e, conseqüentemente, no procedimento de otimização MCSCF. Uma notação comumente empregada é $\text{CAS}(n, m)$, traduzindo que n elétrons foram distribuídos, de todas as maneiras possíveis, em m orbitais.

O método MCSCF é especificamente indicado no tratamento de sistemas que exibem caráter multireferencial, como é o caso de sistemas que exibem comportamento birradi-

calar, por exemplo. Ele permite que uma estimativa deste caráter seja feita pela análise da função de onda construída. A partir da matriz densidade de primeira ordem, Equação 2.41, um conjunto de orbitais naturais, autovetores desta matriz, e números de ocupação dos orbitais naturais (*Natural Orbital Occupation Number* - NOONs), os seus autovalores, podem ser gerados. São os valores NOONs que possibilitam uma maneira muito conveniente de se analisar o caráter multireferencial do sistema. Se o valor é próximo a zero ou dois (estados com elétrons desemparelhados terão valores NOON próximos a um), o caráter multireferencial é pequeno.

$$\rho_{ij} = \sum_K \sum_L a_K a_L \rho_{ij}^{KL} \quad (2.41)$$

Na equação acima, os coeficientes da expansão CI são representados por a ; os fatores de estrutura, ρ_{ij} , são dados por $\rho_{ij}^{KL} = \langle \Phi_K | \hat{E}_{ij} | \Phi_L \rangle$ e dependem de como os orbitais moleculares, i e j , estão ocupados nas configurações K e L e $\hat{E}_{ij}$ corresponde ao operador de excitação de um elétron singlete.

Dada uma função de onda MCSCF, é possível ainda empregá-la como referência no método CI, o chamado método de interação de configurações multireferências (*Multi-Reference Configuration Interaction*-MRCI), uma poderosa ferramenta capaz de descrever superfícies de energia potencial de maneira bem acurada, uma vez que permite tratar ambos os efeitos de correlação, dinâmica e estática.

2.7 Método de Perturbação Multireferência de Møller–Plesset de Segunda Ordem

A teoria de perturbação multireferência de Møller–Plesset (MRMP) se apresenta como uma eficiente abordagem no tratamento de efeitos de correlação eletrônica. Assim como a teoria de perturbação de Møller–Plesset, ela está baseada na Teoria de Perturbação Eletrônica de Rayleigh e Schrödinger (*Rayleigh–Schrödinger Perturbation Theory*, RSPT). Portanto, o desenvolvimento das equações relacionadas ao método MRMP, mais especificamente, o método de perturbação multireferência de Møller–Plesset de segunda ordem (MRMP2) segue um algoritmo matemático similar àquele que nos leva às equações descritas para o método MP2. A diferença existente entre eles reside na função de onda

referência; no método MP2 temos uma função de onda eletrônica HF, no método MRMP2 a função de onda referência é a CASSCF.

Tendo isso em mente, a energia MRMP1, ou seja, a soma das correções de ordem zero e de primeira ordem, fornecem a energia CASSCF. Como visto no método MP2, a soma destas correções levava à energia HF. Então, a melhoria na descrição da energia só passa a valer a partir da correção de segunda ordem. A energia MRMP2 é dada por:

$$E_{\text{MRMP2}} = E_{\alpha}^{\text{CAS}} - \sum_l \frac{\langle \Psi_{\alpha} | \hat{H}' | \Psi_l \rangle \langle \Psi_l | \hat{H}' | \Psi_{\alpha} \rangle}{E_{\alpha}^{(0)} - E_l^{(0)}} \quad (2.42)$$

em que $\{\langle l \rangle\}$ compreende o conjunto de todas as configurações de excitação simples e duplas geradas a partir das configurações de referência dentro do CAS. $|\Psi_{\alpha}\rangle$ é a função referência CAS definida como:

$$|\Psi_{\alpha}\rangle = \sum_A a_{A\alpha} |\Phi_A\rangle \quad (2.43)$$

em que $|\Phi_A\rangle$ denota as configurações pertencentes ao espaço ativo A. $E_{\alpha}^{(0)}$ e $E_l^{(0)}$ são energias de ordem zero e E_{α}^{CAS} é a energia CASSCF de $|\Psi_{\alpha}\rangle$.

O método MRMP2 tem se mostrado uma ferramenta de grande utilidade no tratamento *ab initio* de sistemas de camada aberta, bem como nos estudos envolvendo estados excitados e construção de SEP's.

2.8 Teoria do Funcional da Densidade

Todos os métodos teóricos apresentados até aqui estão baseados na função de onda. Uma outra alternativa popular é a teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT). Em vez de uma função de onda, o método DFT conta com a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, como quantidade fundamental na obtenção das propriedades atômicas e moleculares.

Embora o desenvolvimento da teoria tenha origem na década de 1920 com os trabalhos de Thomas, Fermi e Dirac, as implementações modernas do método DFT quase que exclusivamente empregam o formalismo Kohn–Sham [16], uma abordagem que viabilizou o uso da teoria na química computacional. Em sua versão Kohn–Sham (KS), o método

DFT pode ser considerado como uma melhoria da teoria HF, em que o efeito da correlação eletrônica de muitos corpos é modelado por um funcional da densidade eletrônica. Um funcional é definido como uma função de outra função, ou seja, ele fornece um número, um valor, a partir de uma dada função. A densidade sempre aparece entre colchetes para indicar que os termos referidos são funcionais dela.

A ideia central do método KS é partir de um sistema hipotético, constituído de elétrons não-interagentes cuja densidade $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental é igual à de um sistema real, um sistema em que os elétrons de fato interagem. A justificativa sobre esta consideração é baseada nos teoremas de Hohenberg e Kohn [17] que provaram o fato de que a densidade eletrônica determina a posição e o número atômico dos núcleos e, consequentemente, é a mesma para sistemas em que os elétrons interagem ou não.

O funcional energia, $E[\rho(\mathbf{r})]$, é particionado como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{ENI}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{NE}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{EE}}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta T[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{\text{EE}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.44)$$

em que, os termos correspondem, respectivamente, à energia cinética dos elétrons em um sistema não-interagente, à energia de interação entre núcleos e elétrons, à energia de repulsão entre os elétrons, à correção para a energia cinética dos elétrons devido à sua natureza não-interagente sendo considerada e todas as correções não-clássicas associadas à energia de repulsão elétron-elétron. Os dois últimos termos são geralmente agrupados em um único termo, $E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$, referido como energia de troca e correlação. O termo $V_{\text{NE}}[\rho(\mathbf{r})]$ é dado por,

$$V_{\text{NE}}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_k^{N_{\text{nuc.}}} \int \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.45)$$

e $V_{\text{EE}}[\rho(\mathbf{r})]$,

$$V_{\text{EE}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.46)$$

Considerando uma expressão em termos dos orbitais (funções de um elétron) para a densidade, podemos reescrever a equação 2.44 como:

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] = & \sum_i^{n_{\text{el.}}} \left(\left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \chi_i \right\rangle - \left\langle \chi_i \left| \sum_k^{N_{\text{nuc.}}} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} \right| \chi_i \right\rangle \right) \\ & + \sum_i^{n_{\text{el.}}} \left\langle \chi_i \left| \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right| \chi_i \right\rangle + E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.47)$$

em que, a densidade $\rho(\mathbf{r})$ para uma função de onda determinantal de Slater é simplesmente:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\text{el.}}} \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (2.48)$$

Vale a pena notar que o termo $E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$ inclui não somente os efeitos de correlação e troca da mecânica quântica, mas ainda uma correção para a diferença na energia cinética entre os sistemas real e o de elétrons não-interagentes.

De maneira similar ao procedimento HF, pode-se aplicar o método variacional à equação 2.47 e achar os orbitais χ_i que minimizam E . Nisto, é visto que os orbitais satisfazem às equações de pseudovalor:

$$\hat{h}_i^{\text{KS}} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (2.49)$$

em que, o operador de um elétron de Kohn–Sham é definido como:

$$\hat{h}_i^{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{N_{\text{nuc.}}} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{XC}} \quad (2.50)$$

Na equação acima, $V_{\text{XC}} = \frac{\partial E_{\text{XC}}}{\partial \rho}$ é o funcional derivativo, melhor descrito como o operador de um elétron para o qual o valor esperado de um determinante de Slater KS é E_{XC} . Analogamente ao método HF, é possível empregar o conceito de OM às equações de KS e, então, obter os coeficientes individuais dos orbitais pela solução de uma equação secular. Mas, diferentemente da aproximação HF, os efeitos de correlação são incluídos por meio do funcional derivativo V_{XC} . Infelizmente, a forma exata deste funcional permanece desconhecida, um fato que levou a uma infinidade de substitutos empiricamente ajustados para reproduzir dados experimentais.

A discussão sobre os vários tipos de funcionais de troca e correlação existentes exige inicialmente que o conceito de densidade de energia, ε_{XC} , seja introduzido. Isto se faz necessário porque a dependência do funcional E_{XC} sobre a densidade eletrônica é expressa como uma interação entre $\rho(\mathbf{r})$ e uma “densidade de energia” que é dependente da densidade eletrônica e vice-versa. E_{XC} é dado como:

$$E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.51)$$

ε_{XC} é sempre tratada como uma soma das contribuições individuais de troca e correlação,

$\varepsilon_X + \varepsilon_C$, e é dependente da densidade de elétrons. Enquanto a densidade eletrônica é a densidade por unidade de volume, a densidade de energia é a energia por partícula.

A diferença entre os vários métodos DFT está baseada na escolha da forma funcional da energia E_{XC} . Na aproximação LDA (do inglês, *Local Density Approximation*) e seu formalismo spin-polarizada (LSDA-*Local Spin Density Approximation*), por exemplo, assume-se que a densidade local pode ser tratada como a de um gás homogêneo de elétrons, ou seja, espacialmente uniforme. Enquanto a densidade de energia de troca para este tipo de sistema pode ser computada exatamente, como feito no método HF, a de correlação é dada por fórmulas de interpolação analítica, construídas com base em um cálculo de energia, empregando métodos numéricos, sobre um gás uniforme de elétrons. É neste contexto que diferentes fórmulas foram propostas. Exemplos são as construídas por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) e por Perdew e Wang (PW). Melhorias sobre a aproximação LSDA podem ser feitas quando se considera que o funcional E_{XC} não é dependente apenas da densidade local, mas adicionalmente de seu gradiente. A inclusão de uma correção gradiente nos leva à aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*). A maioria dos GGA são obtidos pelo acréscimo de um termo ao funcional LDA. De uma maneira geral:

$$\varepsilon_{X/C}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{X/C}[\rho(\mathbf{r})]^{\text{LDA}} + \Delta\varepsilon_{X/C} \left[\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})} \right] \quad (2.52)$$

Um dos primeiros e mais populares funcionais de troca GGA foi proposto por Becke (B ou B88) como uma correção à energia de troca LSDA, com $\Delta\varepsilon_X$ igual a:

$$\Delta\varepsilon_X^{\text{B88}} = -\beta\rho^{\frac{1}{3}} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1}x} \quad (2.53)$$

e x dado por:

$$x = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})}$$

em que, β é um parâmetro determinado a partir de dados conhecidos.

Similarmente, vários funcionais GGA foram propostos para a densidade de energia de correlação. Um bastante popular é devido à Lee, Yang e Parr (LYP), cujos parâmetros encontrados em sua fórmula são determinados a partir de um conjunto de dados conhecidos para o átomo de He. O funcional de correlação LYP é frequentemente combinado com o B88, fornecendo o acrônimo BLYP.

Uma extensão lógica aplicada aos métodos GGA é permitir que E_{XC} dependa da derivada segunda da densidade, ou seja, o Laplaciano, ou ainda de uma densidade de energia cinética, τ , definida como:

$$\tau(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{ocup.}} \frac{1}{2} |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.54)$$

Nessa equação, ψ são os orbitais KS. Este é o caso dos funcionais meta-GGA (MGGA) que têm sido desenvolvidos e inclui, por exemplo, os funcionais B95 e B98, dentre outros.

Por último, podemos citar ainda os funcionais híbridos. A ideia central destes funcionais é incluir parte do termo de troca exato do método HF, E_{X}^{HF} , no funcional GGA. Um dos mais populares métodos, o B3LYP é dado por:

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_{\text{X}}^{\text{LSDA}} + aE_{\text{X}}^{\text{HF}} + b\Delta E_{\text{X}}^{\text{B88}} + (1 - c)E_{\text{C}}^{\text{LSDA}} + cE_{\text{C}}^{\text{LYP}} \quad (2.55)$$

em que, a , b e c valem respectivamente 0,20, 0,72 e 0,81. O nome do funcional traduz que um esquema tri-parâmetro de Becke foi usado (a , b e c) com os funcionais de troca GGA e os de correlação LYP e LSDA.

O desenvolvimento de funcionais modernos de troca e correlação tem tornado a DFT um método quântico muito empregado em inúmeros campos da química. É crescente também os esforços cujo foco tem sido melhorar o modelo destes funcionais no intuito de tratar devidamente as interações de dispersão de London. Está cada vez mais claro, especialmente para a química e física de grandes sistemas, que a inclusão destas interações nas simulações teóricas é indispensável quando a acurácia química nos resultados é almejada e a maioria dos funcionais de densidade (FD) falham ao descrevê-las adequadamente. Para contornar este problema, diferentes estratégias têm sido propostas e uma delas constitui o emprego de termos empíricos, as chamadas correções DFT-D (ou na maioria das vezes, DFT+disp). Até o momento, muitas versões modificadas de DFT-D têm sido publicadas e todas elas estão baseadas em um termo de correção cuja forma geral é:

$$E_{\text{disp}}^{\text{DFT-D}} = - \sum_{\text{AB}} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{\text{AB}}}{R_{\text{AB}}^n} f_{\text{damp}}(R_{\text{AB}}) \quad (2.56)$$

Este termo de dispersão é simplesmente adicionado à energia DFT usual. A soma se estende sobre todos os pares de átomos no sistema, C_n^{AB} é o coeficiente de dispersão

para os pares de átomos A e B e R_{AB} é a distância entre eles; n é a ordem da dispersão e s_n é um fator de escalada que depende do tipo do funcional usado. f_{damp} é uma função “*damping*” usada para evitar quase singularidades a pequenas distâncias interatômicas. As versões modificadas de DFT-D propostas por Grimme estão entre as mais populares [18–21]. Uma de suas versões mais atuais [20], DFT-D3, na forma empregada no desenvolvimento deste trabalho, é dada pela soma das energias dos termos de dois e três corpos:

$$E_{\text{disp}}^{\text{DFT-D3}} = E^{(2)} + E^{(3)} = - \sum_{n=6,8} s_n \sum_{AB} \frac{C_n^{\text{AB}}}{R_{AB}^n} f_{\text{damp}}(R_{AB}) + E^{(3)} \quad (2.57)$$

e

$$f_{\text{damp}}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + 6 \left(\frac{R_{AB}}{(s_{r,n} R_0^{\text{AB}})} \right)^{-\alpha_n}}$$

em que, α_n é o parâmetro de “declividade” da função “*damping*” e geralmente tomado como sendo igual a 14. R_0^{AB} é a região de distância interatômica onde a energia de dispersão começa a diminuir. Os fatores s_6 , $s_{r,6}$ e s_8 , são, iguais respectivamente, iguais a 1,0, 1,261 e 1,703 [20] para o funcional B3LYP que, então, passa a ser reconhecido pelo acrônimo B3LYP-D3. Este tipo de cálculo tem melhorado em muito a acurácia dos cálculos DFT usuais. A correção da energia que advém do termo de três corpos (não escrita aqui), $E^{(3)}$, em geral, é insignificante para moléculas com um número de átomos < 10 , mas deve ser considerada em sistemas mais complexos. Maiores detalhes podem ser obtidos na referência [20].

2.9 O método *Surface Integrated Molecular Orbital Molecular Mechanics* - SIMOMM

A grande vantagem dos cálculos baseados na mecânica quântica (QM) está relacionada ao nível de acurácia que se consegue obter. No entanto, à medida que os sistemas tratados crescem, uma abordagem totalmente QM começa a se tornar computacionalmente inviável em termos do custo computacional. Neste contexto, a modelagem teórica de sistemas complexos, ainda hoje, é vista como desafiadora. Uma das saídas para este problema pode ser encontrada nas abordagens que combinam cálculos QM com métodos baseados

na mecânica molecular (MM), os chamados métodos híbridos QM/MM. A adoção de procedimentos QM/MM passa a ser uma boa escolha quando precisão e eficiência são pesadas na realização dos cálculos.

Em uma abordagem QM/MM, um sistema molecular grande é subdividido em dois: o sítio ativo, região menor e quimicamente importante (onde as ligações estão sendo quebradas e formadas), e outra maior, considerada quimicamente inativa. A descrição do sítio ativo é dada por um dos vários métodos QM disponíveis, enquanto a da parte restante é feita pelas equações parametrizadas da MM. Em um sistema híbrido QM/MM a energia total é escrita como:

$$E_T = E_{QM} + E_{MM} + E_{QM-MM} \quad (2.58)$$

Aqui, E_{QM} é a energia QM do sítio ativo, E_{MM} é a energia MM e leva em conta as interações clássicas entre os núcleos do sistema e E_{QM-MM} é a energia que engloba as interações entre ambas as regiões. Como já mencionado, a energia da parte QM pode ser determinada por qualquer método de estrutura eletrônica disponível. A energia MM é obtida com base na mecânica Newtoniana, ou seja, ela é dada como uma função das posições nucleares, os elétrons não são tratados explicitamente.

As funções matemáticas que fornecem a energia MM são conhecidas como campos de força. Atualmente, existem inúmeros campos de força disponíveis e sua escolha deve ser feita com base no tipo de sistema que está sendo tratado, ou seja, os átomos presentes no problema químico alvo devem estar bem parametrizados pelo campo de força de sua escolha. O campo de força adotado no desenvolvimento deste trabalho é o MM3 [22–24], cuja forma funcional é:

$$E_{MM3}^{total} = E^{estir.} + E^{def.} + E^{tor.} + E^{vdW} + E^{elet.} + E^{cruz.} \quad (2.59)$$

$$E^{cruz.} = E^{estir.def.} + E^{estir.tor.} + E^{def.def.} \quad (2.60)$$

Na equação 2.59, $E^{estir.}$ é a função para a energia de estiramento de uma ligação entre dois átomos, $E^{def.}$ representa a energia exigida para deformar um ângulo entre três átomos, $E^{tor.}$ é a energia de torção para a rotação ao redor de uma ligação, E^{vdW} e $E^{elet.}$, respectivamente, a energia associada às interações de van der Waals e eletrostática, constituem os termos que fornecem as interações não-ligadas existentes no sistema. $E^{cruz.}$ descreve

a energia de acoplamento envolvendo os três primeiros termos listados, equação 2.60. A Figura 2.1 ilustra os termos fundamentais que compõem um campo de força básico e mais geral.

Figura 2.1: Termos fundamentais que compõem um campo de força básico.

No campo MM3, $E^{\text{estir.}}$, que fornece a energia de estiramento sobre todas as ligações presentes, é dado por:

$$E^{\text{estir.}} = \sum_{\text{lig.}} 71,94 k_r (r - r_0)^2 \left[1 - 2,55(r - r_0) + \frac{7}{12} 2,55(r - r_0)^2 \right] \quad (2.61)$$

em que, k_r é a constante de força da ligação e r_0 é a distância de equilíbrio.

$E^{\text{def.}}$ dá a energia de deformação angular do sistema:

$$E^{\text{def.}} = \sum_{\text{ang.}} 0,021914 k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \left[1 - 0,014(\theta - \theta_0) + 5,6 \cdot 10^{-5}(\theta - \theta_0)^2 - 7,0 \cdot 10^{-7}(\theta - \theta_0)^3 + 9,0 \cdot 10^{-10}(\theta - \theta_0)^4 \right] \quad (2.62)$$

em que k_θ é a constante de força associada à deformação angular entre duas ligações e θ_0 é o ângulo de referência.

O potencial de torção, $E^{\text{tor.}}$, é descrito por uma expansão de três termos:

$$E^{\text{tor.}} = \sum_{\text{diedros}} \frac{V_1}{2} (1 + \cos \omega) + \frac{V_2}{2} (1 - \cos 2\omega) + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\omega) \quad (2.63)$$

em que ω é o diedro considerado e V_1 , V_2 e V_3 são os parâmetros de torção.

A energia associada às interações de van der Waals, E^{vdW} , é obtida pela equação:

$$E^{\text{vdW}} = \epsilon_{ij} \left\{ -2,25 \left(\frac{r_v}{r_{ij}} \right)^6 + 1,84 \cdot 10^5 e^{-12 \frac{r_{ij}}{r_v}} \right\} \quad (2.64)$$

em que r_v é a soma dos raios de van der Waals dos átomos i e j , r_{ij} é a distância entre eles e ϵ é a energia parametrizada entre dois átomos.

Para o campo de força em questão, a contribuição à energia eletrostática parte da definição de um conjunto de momentos de dipolo associados às ligações, em vez de pontos de cargas associados aos átomos. O centro do dipolo é definido como o ponto médio da ligação. Neste caso, a interação entre dois dipolos de ligação é dada por:

$$E^{\mu\mu} = 14,39418 \, \epsilon \sum_{i,j} \frac{[\mu_i \mu_j (\cos \chi - 3 \cos \alpha_i \cos \alpha_j)]}{R_{ij}^3(1,5)} \quad (2.65)$$

em que μ_i e μ_j são momentos de dipolo da ligação, R_{ij} é a distância entre eles, ϵ é a constante dielétrica, χ é o ângulo entre os dois vetores associados ao momento de dipolo da ligação, α_i e α_j são os ângulos que os dois vetores de dipolo fazem com o vetor associado à distância R_{ij} e i e j correspondem às ligações polarizadas do sistema, Figura 2.2. Para sistemas em que cargas se fazem presentes, é ainda possível computar interações carga-carga e carga-dipolo.

Figura 2.2: Definição das variáveis para a interação dipolo-dipolo.

A energia de interação relacionada aos termos cruzados, como visto na equação 2.60, é composta pela soma entre $E^{\text{estir.def.}}$, $E^{\text{estir.tos.}}$ e $E^{\text{def.def.}}$, respectivamente, energia de interação de estiramento-deformação, de estiramento-torção e de deformação-deformação. A energia de interação estiramento-deformação, é dada por:

$$E^{\text{estir.def.}} = 2,51118 \sum_{\text{ang.}} k_{r\theta} [(r - r_0)_{ik} + (r - r_0)_{kj}] (\theta - \theta_0)_{ikj} \quad (2.66)$$

Esta equação descreve o que acontece com as duas ligações r_{ik} e r_{kj} à medida que o ângulo

θ_{ikj} se deforma. A energia $E^{\text{estir.tor.}}$ é escrita como:

$$E^{\text{estir.tor.}} = 11,995 \sum_{\text{ang.}} \left(\frac{k_{r\omega}}{2} \right) (r - r_0)(1 + \cos 3\omega_{ijkl}) \quad (2.67)$$

Para o ângulo diedro ω_{ijkl} , definido pelos átomos I-J-K-L, é possível acompanhar como a ligação central, r_{jk} , se alonga em resposta à movimentação das ligações terminais. Para a interação deformação-deformação, $E^{\text{def.def.}}$, tem-se:

$$E^{\text{def.def.}} = -0,021914 \sum_{\text{ang.}} k_{\theta\theta} (\theta - \theta_0)_{ijl} (\theta - \theta_0)_{ijm} \quad (2.68)$$

Este potencial de interação analisa o comportamento de dois ângulos adjacentes conectados por um mesmo átomo central, j .

A chave para o sucesso das técnicas híbridas QM/MM está em como o terceiro termo da equação 2.58 é obtido e a forma exata como é tratado define uma abordagem QM/MM particular. O método híbrido SIMOMM [25] (do inglês, *Surface Integrated Molecular Orbital Molecular Mechanics*) é um caso particular dos inúmeros procedimentos QM/MM existentes e se adéqua ao tratamento da química de superfícies. Nesta aproximação, um grande aglomerado é construído de maneira a representar a superfície problema. Este aglomerado deve ser capaz de considerar bem o comportamento dos átomos superficiais, os das primeiras camadas, e ainda captar o movimento atrelado que existe entre eles e os átomos presentes nas camadas mais internas. No aglomerado, a região ativa, também chamada de RSM (*Reactive Site Model*), é definida em uma porção central e menor. O sistema obtido é chamado modelo do *bulk*, *bulk model* (BM), porque sua escolha é feita no intuito de modelar o comportamento do *bulk* do material. Seu tamanho é limitado pelo custo computacional dos cálculos MM, ou seja, centenas de milhares de átomos. Já o custo computacional de RSM é dado com base no cálculo QM escolhido.

As ligações de fronteira dos átomos associados à RSM têm a valência completada por átomos de hidrogênio, os átomos *link*. Estes átomos *link* são vistos apenas pelo procedimento QM do cálculo, durante o MM eles são substituídos pelos átomos originais que constituem o BM. As interações de longo alcance entre ambas as regiões são tratadas mecanicamente, ou seja, os átomos da região QM passam a ser descritos pelas equações da MM quando estas interações são computadas para compor o termo $E_{\text{QM/MM}}$.

O processo de otimização da geometria molecular é essencialmente a minimização do

gradiente molecular, assim, a obtenção de um gradiente híbrido é central. No método SIMOMM, o gradiente total é obtido com base nas equações:

$$\frac{\partial E_T}{\partial \mathbf{R}_{\text{RSM}}} = \frac{\partial E_{\text{QM}}}{\partial \mathbf{R}_{\text{RSM}}} + \frac{\partial E_{\text{MM}}}{\partial \mathbf{R}_{\text{RSM}}} \quad (2.69)$$

$$\frac{\partial E_T}{\partial \mathbf{R}_{\text{LINK}}} = \frac{\partial E_{\text{QM}}}{\partial \mathbf{R}_{\text{LINK}}} \quad (2.70)$$

$$\frac{\partial E_T}{\partial \mathbf{R}_{\text{BM}}} = \frac{\partial E_{\text{MM}}}{\partial \mathbf{R}_{\text{BM}}} \quad (2.71)$$

em que, $\mathbf{R}_{\text{RSM}}$ e $\mathbf{R}_{\text{BM}}$ são, respectivamente, as coordenadas dos átomos das regiões RSM e BM. $\mathbf{R}_{\text{LINK}}$ corresponde às coordenadas dos átomos dos H adicionados à RSM durante o cálculo QM.

A influência mecânica oferecida pela parte MM impõe restrições geométricas ao sítio ativo e isso, conseqüentemente, tem um efeito direto em sua química. Um modelo suficientemente grande que tente representar realisticamente a superfície tende a evitar os efeitos de borda, distorções na geometria do *bulk* que frequentemente afetam aglomerados menores e acabam por alterar o perfil da SEP.

O método híbrido SIMOMM está implementado no programa GAMESS [26, 27] que trabalha em interface com o programa Tinker [28, 29], ambos gratuitos. O programa GAMESS viabiliza o uso de métodos baseados na mecânica quântica (QM), enquanto o programa Tinker fornece o campo de força baseado na mecânica molecular (MM). A abordagem SIMOMM permite o estudo de problemas relacionados à química de superfícies, incluindo a catálise heterogênea e outros fenômenos associados ao crescimento de cristais [30]. Este método tem sido empregado com sucesso no estudo de diferentes adsorvatos em Si(100) [31–34], SiC(100) [35] e diamante C(100) [36].

Capítulo 3

O sistema diatômico CAs

3.1 Introdução

Por ser uma espécie encontrada tanto em meio terrestre quanto extraterrestre, o radical CN tem sido objeto de inúmeras investigações experimentais e teóricas. Descargas elétricas e chamas são importantes fontes locais de CN, enquanto nuvens interestelares [37,38], atmosferas estelares [39] e cometas [40] são as principais fontes localizadas fora do planeta Terra. Seus dois principais sistemas de bandas são a vermelha ($A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$) e a violeta ($B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$), que fazem do CN uma importante espécie modelo, usada no entendimento da química C-N sob várias condições físicas. Desde a primeira publicação feita por Herzberg [41], em meados de 1930, relatando um novo sistema de bandas que foi então atribuído ao radical CP, isovalente ao CN, este passou a ser foco de várias investigações experimentais, embora muito menos extensivamente do que CN. Visto como potencial candidato a ser encontrado em fontes extraterrestres, a sua presença em uma estrela de carbono foi investigada por Guelin *et al.* [42]. Uma análise do sistema de bandas $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$ e uma revisão dos estudos existentes sobre CP foram publicados por Bernath e colaboradores [43,44]. O arsênio é o próximo elemento na família do nitrogênio que também poderia originar uma diatômica de carbono isovalente à CN e CP, ou seja, a espécie CAs. O radical CAs foi recentemente detectado por Yang e Clouthier [45] em fase gasosa, pouco depois da publicação dos resultados obtidos no projeto da presente tese [5]. Até aquele momento, nenhum trabalho experimental espectroscópico havia sido publicado, ainda que sistemas de bandas tais como A–X, B–X e A–B fossem possíveis de serem encontrados, em analogia aos sistemas CN e CP. A toxicidade dos compostos de arsênio pode ser um dos principais motivos por trás desta carência. Mesmo no campo teórico, o número de trabalhos sobre CN, CP e CAs seguem uma ordem decrescente. Enquanto CN apresenta inúmeros estudos sobre seus estados eletrônicos de mais baixa energia [46–53], um número bem menor é descrito para o CP [53–58] e apenas um único havia sido encontrado para o CAs, antes da publicação do estudo aqui descrito [5]. O trabalho pioneiro e de caráter teórico, desenvolvido por Kalcher [53] à respeito do radical CAs, apresentou constantes espectroscópicas associadas apenas ao estado fundamental e

ao primeiro excitado, mas seu foco era um estudo comparativo de uma série de outros sistemas diatômicos contendo átomos dos grupos 14, 15 e 16.

O presente capítulo aborda a caracterização dos dez estados ligados, dubletos e quartetos, de menor energia da espécie CAs. Nesta investigação, empregou-se métodos *ab initio* altamente correlacionados para obter dados espectroscópicos sobre todos eles, além de momentos de transição e probabilidades de transição associados aos três sistemas de bandas, $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$, $B^2\Sigma^+-A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$. Sempre que possível, os dados são comparados aos descritos na literatura para as espécies CN e CP e ao do recente estudo de Yang e Clouthier [45].

3.2 Abordagem Teórica

3.2.1 Tratamento Nuclear

No capítulo anterior descreveu-se o tratamento eletrônico de sistemas de muitos elétrons sob a influência de um potencial devido à presença dos núcleos fixos. O objetivo agora passa a ser a caracterização do movimento nuclear de um sistema envolvendo dois átomos. O potencial sobre os núcleos é dado pela curva de energia potencial que se obtém da solução da equação eletrônica de Schrödinger, equação 2.5.

Considerando a aproximação de Born–Oppenheimer para uma molécula no estado eletrônico $^1\Sigma^+$, pode-se escrever a equação do movimento nuclear de uma diatômica como:

$$\left\{ \hat{T}_N + E_{el}(\mathbf{R}) + \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}|} \right\} \Psi_{nuc.}(R, \theta, \phi) = E_{v,J} \Psi_{nuc.}(R, \theta, \phi) \quad (3.1)$$

em que, $\hat{T}_N$ é o operador energia cinética nuclear,

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (3.2)$$

e μ é a massa reduzida do sistema,

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (3.3)$$

com M_A e M_B sendo as massas dos átomos A e B, R é a distância internuclear, θ e ϕ

especificam a orientação do eixo internuclear em um sistema de coordenadas com a origem no centro de massa total e fixo na molécula.

Na equação 3.1, pode-se separar $\Psi_{\text{nuc.}}(\mathbf{R}, \theta, \phi)$ em uma parte radial, que depende somente de R , e uma angular que depende dos ângulos θ e ϕ :

$$\Psi_{\text{nuc.}}(\mathbf{R}, \theta, \phi) = S_{v,J}(R) Y_J^{M_J}(\theta, \phi) \quad (3.4)$$

Substituindo o produto 3.4 em 3.1, obtém-se uma equação que descreve o movimento rotacional e outra que determina sua vibração, respectivamente:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y_J^{M_J}(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_J^{M_J}(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} + J(J+1) Y_J^{M_J}(\theta, \phi) = 0 \quad (3.5)$$

e

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dS_{v,J}(R)}{dR} \right) \\ & + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E_{v,J} - E_{\text{el}}(\mathbf{R}) - \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] S_{v,J}(R) = 0 \end{aligned} \quad (3.6)$$

em que, a função rotacional, $Y_J^{M_J}$, é dada pelos harmônicos esféricos e os correspondentes autovalores são $J(J+1)\hbar^2/2\mu R$, usados na equação do movimento de vibração dos núcleos 3.6. $E_{v,J}$ é a energia vibracional-rotacional e v e J são os números quânticos vibracional e rotacional, respectivamente. $S_{v,J}(R)$ descreve o movimento vibracional dos núcleos para um dado v e J . Então, para cada J , um espectro de autovalores vibracionais $E_{v,J}$ e seus correspondentes autovetores $S_{v,J}(R)$ são gerados.

3.2.2 Constantes Espectroscópicas

A equação para o movimento nuclear, equação 3.6, é resolvida numericamente pelo método de Numerov–Cooley, como implementado no programa *Intensity* [59]. Na prática, se obtém a energia eletrônica empregando o método MRCI para cerca de seis dezenas de distâncias internucleares e se interpola da ordem de 2.000 para a realização da integração numérica das equações. Com os autovalores $E_{v,J}$ obtidos, várias outras informações espectroscópicas podem ser calculadas. $E_{v,J}$ pode ser escrito como:

$$E_{v,J} = T_e + G(v) + F_v(J) = T_e + \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$+\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots + J(J+1)B_v - D_v J^2(J+1)^2 \dots \quad (3.7)$$

em que, T_e é a energia eletrônica da molécula em R_e (distância de equilíbrio), $G(v)$ é energia vibracional e $F_v(J)$, a rotacional. As constantes vibracionais, representadas por ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ e $\omega_e z_e$, são obtidas por ajuste de mínimos quadrados, assim como a constante rotacional D_v , conhecida como constante de distorção centrífuga, associada a um determinado nível vibracional v . Usualmente, os termos vibracionais são obtidos pelas diferenças entre dois níveis vibracionais adjacentes, $v+1$ e v :

$$\begin{aligned} \Delta G_{v+1/2} = & \omega_e - 2\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \omega_e y_e \left[1 + 3\left(v + \frac{1}{2}\right) + 3\left(v + \frac{1}{2}\right)^2\right] \\ & + \omega_e z_e \left[1 + 4\left(v + \frac{1}{2}\right) + 6\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + 4\left(v + \frac{1}{2}\right)^3\right] \end{aligned} \quad (3.8)$$

A constante rotacional B_v , em cm^{-1} , é obtida através da relação,

$$B_v = \left\langle v \left| \frac{16,8576}{\mu R^2} \right| v \right\rangle \quad (3.9)$$

em que, $|v\rangle$ representa um dado estado vibracional v . Tendo determinado B_v para vários estados vibracionais, é possível empregar a equação,

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (3.10)$$

para calcular o valor da constante rotacional B_e e dos parâmetros vibrorotacionais α_e e γ_e .

3.2.3 Momento Dipolar Médio, Probabilidade de Transição e Tempo de Vida Radiativo

Como mencionado, a partir dos autovalores da equação 3.6 se obtém as constantes espectroscópicas. Com os respectivos autovetores $S_{v,J}(R)$, é possível partir para a obtenção de probabilidades de transição e tempos de vida radiativa.

Uma transição eletrônica envolve inúmeras bandas vibracionais, que por sua vez engloba muitas transições rotacionais. Uma transição eletrônica é frequentemente chamada de sistema de bandas e sua intensidade depende da força intrínseca da transição, bem como das populações dos níveis envolvidos. A intensidade das transições eletrônicas pode

ser estimada de forma aproximada pelos chamados fatores de Franck–Condon. A origem desse princípio é mostrada a seguir. Seja a integral do momento dipolo de transição (ignorando rotação),

$$M_{\text{ev}} = \int \Psi_{e'l'v'}^* \hat{\mu} \Psi_{e'l''v''} d\tau \quad (3.11)$$

em que, $\Psi_{e'l'v'}$ e $\Psi_{e'l''v''}$ se referem, respectivamente, as funções de onda dos estados com níveis de energia eletrônica e vibracional superior e inferior e $\hat{\mu}$ é o operador momento de dipolo elétrico. Dentro da aproximação Born–Oppenheimer, as partes vibracional e eletrônica do momento de transição se tornam,

$$M_{\text{ev}} = \int S_{v'}^*(R) \left(\int \Psi_{e'l'}^*(r; R) \hat{\mu}(r; R) \Psi_{e'l''}(r; R) d\tau_e \right) S_{v''}(R) dR \quad (3.12)$$

em que, a integral central é chamada de função momento de dipolo de transição $D(r; R)$ e é uma função paramétrica da distância internuclear R . Esta função pode ser expandida em torno da distância de equilíbrio, R_e , como:

$$D(r; R) = D_e + \left. \frac{\partial D}{\partial R} \right|_{R_e} (R - R_e) + \dots \quad (3.13)$$

Substituído 3.13 em 3.12:

$$M_{\text{ev}} = D_e \int S_{v'}^*(R) S_{v''}(R) dR + \left. \frac{\partial D}{\partial R} \right|_{R_e} \int S_{v'}^*(R - R_e) S_{v''}(R) dR + \dots \quad (3.14)$$

A análise do primeiro termo do lado direito da equação 3.14 leva ao princípio de Franck–Condon para a Intensidade I relacionada à banda $v'-v''$:

$$I_{v'v''} \propto |D_e|^2 \times \left| \int S_{v'}^*(R) S_{v''}(R) dR \right|^2 = |D_e|^2 q_{v'v''} \quad (3.15)$$

em que, $q_{v'v''}$ é o fator de Franck–Condon. Há uma dependência implícita em J que pode ser incluída através de um $S_v(R)$ apropriado resolvido para um J particular usando a equação 3.4. O princípio de Franck–Condon afirma que uma transição eletrônica ocorre tão rapidamente, quando comparada ao movimento vibracional, que o momento e a posição associados aos núcleos permanecem praticamente o mesmo, antes e depois da transição acontecer. Os fatores de Franck–Condon são indicadores aproximados das intensidades relativas das bandas. Uma análise mais precisa pode ser feita com base nos coeficientes

de emissão radiativa espontânea de Einstein, $A_{v'v''}$. Para o caso em que o movimento rotacional é desconsiderado, como feito neste trabalho, os $A_{v'v''}$ podem ser obtidos a partir de:

$$A_{v'v''} = 7,2356 \cdot 10^{-6} \nu^3 \frac{(2 - \delta_{0,\Lambda' + \Lambda''})}{(2 - \delta_{0,\Lambda'})} |\langle S_{v'} | D(R) | S_{v''} \rangle|^2 \quad (3.16)$$

Nesta equação, em que Λ simboliza a projeção do momento orbital eletrônico no eixo internuclear, o termo $\frac{(2 - \delta_{0,\Lambda' + \Lambda''})}{(2 - \delta_{0,\Lambda'})}$ é o fator de degenerescência e tem valor 2 para emissões do tipo $\Sigma \rightarrow \Pi$ e valor 1 para as demais transições, ν é a energia de transição. Os coeficientes $A_{v'v''}$ são obtidos em s^{-1} para quando ν é fornecido em cm^{-1} e o momento de transição em unidades $e\text{\AA}$ [60].

O coeficiente $A_{v'}$ de Einstein total de um nível vibracional v' é dado como a soma de todas as possíveis probabilidades de transição para os outros estados inferiores,

$$A_{v'} = \sum_{v''=0}^N A_{v'v''} \quad (3.17)$$

e o tempo de vida radiativa associado a este nível vibracional v' é dado como o inverso do coeficiente total, $A_{v'}$:

$$\tau_{v'} = \frac{1}{A_{v'}} \quad (3.18)$$

3.2.4 As Regras de Wigner–Witmer

O tratamento de estados eletrônicos de sistemas diatômicos pode ser melhor planejado se os estados eletrônicos que podem ser formados são conhecidos previamente. Um dos procedimentos empregados para se obter os possíveis estados eletrônicos associados a uma diatômica constitui as regras de Wigner–Witmer [61]. Estas regras permitem prever quais estados moleculares serão formados a partir dos momentos angulares orbitais L_1 e L_2 e de spin S_1 e S_2 de dois átomos (1 e 2) separados. A dedução dos possíveis estados eletrônicos é feita a partir da soma vetorial das projeções dos momentos angulares atômicos, M_{L_1} e M_{L_2} , sobre o eixo internuclear,

$$\Lambda = |M_{L_1} + M_{L_2}| \quad (3.19)$$

em que, Λ é a projeção do momento orbital eletrônico no eixo internuclear e seu valor absoluto é dado pela soma $M_{L_1} + M_{L_2}$.

As multiplicidades dos estados resultantes são calculadas pela soma vetorial dos mo-

mentos angulares de spin para os átomos individuais,

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$$

$$S = (S_1 + S_2), (S_1 + S_2 - 1), (S_1 + S_2 - 2), \dots, |S_1 - S_2| \quad (3.20)$$

e a notação empregada passa a ser $^{2S+1}\Lambda$.

Pode-se ilustrar a regra de Wigner–Witmer tomando a diatômica em questão, CAs. Os estados espectroscópicos de cada um dos átomos foram obtidos no site do *National Institute of Standards and Technologies* (NIST) [62]. O estado fundamental do C é 3P_g e do átomo de As 4S_u , o que fornece os respectivos momentos angulares, $L_1 = 1$ e $L_2 = 0$. Os índices subscritos, g (“*gerade*”, par) e u (“*ungerade*”, ímpar) são usados para designar a paridade da função de onda eletrônica com relação à operação de inversão. Uma maneira prática é obter $\sum l_i$; se par, a função de onda eletrônica também é par e será ímpar, em caso contrário. As correspondentes projeções são, $M_{L_1} = +1, 0, -1$ e $M_{L_2} = 0$. Os valores de Λ são facilmente obtidos com o auxílio de um quadro como o montado abaixo, em que os valores de M_{L_1} são colocados na linha no topo do quadro e o único valor de M_{L_2} na primeira coluna.

$$\begin{array}{c|ccc} M_{L_2}/M_{L_1} & -1 & 0 & +1 \\ \hline 0 & -1 & 0 & +1 \end{array}$$

Este é um caso simples, mas para valores maiores de L , um quadro como este se torna muito útil. A partir do quadro acima, pode-se extrair as seguintes informações:

$\Lambda = M_{L_1} + M_{L_2} $	Entradas	Símbolo
1	+1,-1	Π
0	0	Σ

O carbono, por ser tripleto ($2S_1 + 1 = 3$) apresenta $S_1 = 1$ e o arsênio que é quarteto ($2S_2 + 1 = 4$) tem $S_2 = 3/2$. A partir de S_1 e S_2 , tem-se $S = 5/2, 3/2$ e $1/2$, respectivamente, estados sextetos, quartetos e dubletos e os termos moleculares completos dos estados eletrônicos que se correlacionam com o primeiro canal de dissociação são: $^{2,4,6}\Sigma^+$ e $^{2,4,6}\Pi$. Seguindo o mesmo raciocínio, obtém-se os estados eletrônicos moleculares listados na Tabela 3.1. O presente trabalho se limitou à caracterização de estados ligados quartetos e dubletos de mais baixa energia. Os estados sextetos, embora mostrados na Tabela 3.1, não são caracterizados por serem estados não-ligados e muito energéticos,

como mostraram os testes iniciais realizados.

Tabela 3.1: Estados eletrônicos associados aos primeiros canais de dissociação e a separação energética (cm^{-1}) entre os canais.

Estados dos Átomos Separados	Estados Moleculares	ΔE	
		Experimental ^a	Teórico
$C(^3P_g)+As(^4S_u)$	$^{2,4,6}\Sigma^+$ e $^{2,4,6}\Pi$	0	0
$C(^1D_g)+As(^4S_u)$	$^4\Sigma^-$, $^4\Pi$ e $^4\Delta$	10193	9878
$C(^3P_g)+As(^2D_u)$	$^{2,4}\Sigma^+(2)$, $^{2,4}\Sigma^-$, $^{2,4}\Pi(3)$, $^{2,4}\Delta(2)$ e $^{2,4}\Phi$	10754	11085

^a Valores experimentais [62]. Média sobre os multipletos.

3.2.5 Efeitos Relativísticos

Efeitos relativísticos passam a ser considerados no Hamiltoniano eletrônico para sistemas contendo elementos com número atômico elevado. Nos cálculos *ab initio*, uma das opções geralmente empregadas para computar os efeitos spin-órbita (SO) consiste na adição do operador spin-órbita de Breit–Pauli, $\hat{H}_{BP}$, equação 3.21, à $\hat{H}_{el}$.

$$\hat{H}_{BP} = \frac{\alpha^2}{2} \left[\sum_{iA} \frac{Z_A}{r_{iA}^3} (\hat{r}_{iA} \times \hat{p}_i) \cdot \hat{s}_i - \sum_{i \neq j} \frac{(r_{ij} \times p_i) \cdot (\hat{s}_i + 2\hat{s}_j)}{r_{ij}^3} \right] \quad (3.21)$$

O primeiro somatório corresponde ao termo de 1-elétron e o segundo à interação “spin-outra-órbita” em que há dois momentos angulares de spin associados a dois elétrons diferentes. Z_A é a carga do núcleo A e a soma se estende sobre o átomo B; i é o índice referente aos elétrons.

O passo seguinte é diagonalizar o Hamiltoniano relativístico, $\hat{H}_{rel} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{BP}$, em uma base de autoestados *spin-free* (não-relativísticos). No procedimento adotado neste trabalho, empregou-se o conjunto de autoestados *spin-free* obtidos com o método MRCl, $\{|\Psi_{el}\rangle\}$. É importante destacar que, nesta base, o operador $\hat{H}_{el}$ é uma matriz diagonal. Tem-se então, que obter a representação matricial de $\hat{H}_{BP}$ e, neste caso, empregou-se a base de autoestados CASSCF, $\{|\tilde{\Psi}_{el}\rangle\}$, por ser computacionalmente mais barata. Esquematicamente:

$$\hat{H}_{el}|\Psi_{el}^i\rangle = E_{el}^i|\Psi_{el}^i\rangle \quad (3.22)$$

$$H_{rel}^{ij} = \langle \Psi_{el}^i | \hat{H}_{rel} | \Psi_{el}^j \rangle = \langle \Psi_{el}^i | \hat{H}_{el} + \hat{H}_{BP} | \Psi_{el}^j \rangle = E_{el}^i \delta_{ij} + \langle \Psi_{el}^i | \hat{H}_{BP} | \Psi_{el}^j \rangle$$

$$\simeq E_{\text{el}}^i \delta_{ij} + \langle \tilde{\Psi}_{\text{el}}^i | \hat{H}_{\text{BP}} | \tilde{\Psi}_{\text{el}}^j \rangle \quad (3.23)$$

A matriz $\hat{H}_{\text{rel}}$ calculada é então diagonalizada, fornecendo os autovalores e autovetores SO. A notação empregada para os estados eletrônicos passa a ser $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$, em que $\Omega = |\Lambda + S|$ (projeção do momento angular total) e S é o momento angular de spin total.

Um algoritmo geral pode ser empregado para se obter os estados relativísticos que surgem a partir de um dado estado eletrônico *spin-free* e consiste de dois passos: encontrar a representação irredutível relacionada ao spin total da diatômica usando a Tabela 3.2 e multiplicá-la pela simetria espacial do estado *spin-free*. Com a ajuda da Tabela 3.3, as representações irredutíveis resultantes podem ser facilmente associadas aos estados Ω correspondentes [63].

Tabela 3.2: Correlação dos estados de spin para diatômicas.*

D^S	Representação Irredutível
D^0	Σ^+
$D^{1/2}$	$E_{1/2}$
D^1	$\Sigma^- + \Pi$
$D^{3/2}$	$E_{1/2} + E_{3/2}$

* S é o spin total do sistema. Tabela adaptada da referência [63].

Tabela 3.3: Correlações do produto direto com as representações irredutíveis e suas notações SO correspondentes para diatômicas.*

Produto Direto	Representação Irredutível Resultante	Notação SO
$E_{1/2} \otimes \Sigma^+$	$E_{1/2}$	$1/2$
$E_{1/2} \otimes \Pi$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$	$1/2, 3/2$
$E_{3/2} \otimes \Sigma^+$	$E_{3/2}$	$3/2$
$E_{3/2} \otimes \Pi$	$E_{5/2} \oplus E_{1/2}$	$5/2, 1/2$

*Tabela adaptada da referência [63]. Os dados listados foram usados na determinação dos estados SO discutidos para a diatômica CAs. Consultar a referência citada para maiores detalhes.

Considere o estado fundamental, X $^2\Sigma^+$, e o primeiro estado excitado, A $^2\Pi$, da diatômica CAs. Ambos estados são dubletos e o spin total de cada um é $S = 1/2$, o que corresponde a $D^{1/2}$ pela Tabela 3.2. Pela mesma tabela vê-se que a representação irredutível de multipletto $E_{1/2}$ está associada a este estado de spin. Multiplica-se esta

representação por cada uma das representações irredutíveis ligadas à parte espacial de cada estado *spin-free* (Σ^+ e Π) da diatômica. A Tabela 3.3 fornece alguns dos principais produtos diretos, bem como as representações irredutíveis resultantes e a notação SO correspondente.

$$E_{1/2}(\text{spin}) \otimes \Sigma^+(\text{espacial}) = E_{1/2} \text{ (estado SO resultante)}$$

$$E_{1/2}(\text{spin}) \otimes \Pi(\text{espacial}) = E_{1/2} \oplus E_{3/2} \text{ (estados SO resultantes)}$$

Como resultado, observa-se que o estado *spin-free* fundamental não se desdobra (há somente o estado SO $E_{1/2}$), enquanto o primeiro excitado se desdobra em outros dois, um estado SO $E_{1/2}$ e outro $E_{3/2}$. A notação SO correspondente é $1/2$ e $3/2$, respectivamente para os estados spin-órbita, $E_{1/2}$ e $E_{3/2}$, de acordo com a Tabela 3.3. Empregando a notação do termo completo, $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$, temos X $^2\Sigma_{1/2}^+$, A $^2\Pi_{1/2}$ e A $^2\Pi_{3/2}$.

Nos casos mais simples dos estados SO que se desdobram, pode-se descobrir o ordenamento energético olhando apenas para a configuração eletrônica do correspondente estado eletrônico não-relativístico. Se este possui menos da metade da configuração eletrônica preenchida, o multipletto resultante será regular, caso contrário será um invertido. Os multipletos regulares seguem uma ordem de energia crescente em Ω , ou seja, quanto maior este valor, mais energético o estado. Os invertidos, seguem ordem inversa. Quando estados spin-órbita 0^+ e 0^- se fazem presentes, 0^+ é o de menor energia. Em casos mais complicados, o ordenamento exato dos multipletos depende também de outros fatores e maiores detalhes podem ser encontrados na referência [63].

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Curvas de Energia Potencial, Energia Vibracional e Constantes Espectroscópicas dos Estados Eletrônicos Não-Relativísticos

Antes de discutirmos os resultados em si, apresentamos a seguir uma descrição breve de alguns aspectos técnicos dos cálculos. O conjunto de bases aug-cc-pV5Z (aV5Z) foi empregado na descrição do átomo de C [64], enquanto o aug-cc-pV5Z-PP (aV5Z-PP) foi adotado para o átomo de As [65]. Neste último conjunto de base, os elétrons mais internos são

substituídos pelo pseudo-potencial (PP) denominado ECP10MDF que, essencialmente, troca as cinco funções orbitais de menor energia ($1s-2p$) por uma função que permite reproduzir as energias otimizadas em um cálculo multiconfiguracional Dirac–Hartree–Fock. Para levar em conta efeitos de correlação estática e dinâmica, as curvas de energia potencial não-relativísticas foram construídas no nível de teoria CASSCF/MRCISD+Q, ou seja um cálculo CASSCF seguido por um cálculo MRCI [66,67] com correção de Davidson (+Q) [68]. Os cálculos CASSCF envolveram a distribuição de nove elétrons em oito orbitais ativos (4,2,2,0). Devido a restrições nos códigos computacionais dos programas, não é possível trabalhar no grupo de pontos da molécula ($C_{\infty v}$) e, em geral, para diatômicas heteronucleares usa-se o grupo de pontos C_{2v} . Neste grupo de pontos, dos oito orbitais moleculares do espaço ativo, quatro deles têm simetria A_1 , dois são de simetria B_1 e outros dois de simetria B_2 . Essa escolha gerou espaços de referência com dimensões de 616 para os estados A_1 (Σ^+ , Δ), 588 (336) para os estados B_1 e B_2 ($\Pi_{x,y}$) e 560 (352) para A_2 (Σ^- , Δ) nas multiplicidades dubletos (quartetos). As funções de onda CASSCF obtidas foram então empregadas como referências para os cálculos MRCISD+Q feitos em seguida. As funções de onda MRCI resultantes apresentaram dimensões que variam de 1,7 milhões de configurações para os quartetos, a 2,7 milhões para os estados dubletos. Os cálculos foram realizados com o pacote de programas Molpro [69].

Na Tabela 3.4 é apresentado o conjunto de constantes espectroscópicas obtidas para os dez estados eletrônicos não-relativísticos tratados. Os perfis das curvas de energia potencial associadas aos estados eletrônicos identificados são vistos na Figura 3.1. Foram caracterizados os estados dubletos e quartetos ligados de menor energia e associados aos três primeiros canais de dissociação, Tabela 3.1. Nesta investigação, após alguns cálculos testes, decidiu-se incluir todos os estados com T_e menores que 35000 cm^{-1} , o que exclui os estados sextetos que também estão correlacionados com o primeiro canal de dissociação. Fazendo esta escolha, pôde-se caracterizar sistemas de bandas similares aos descritos para as isovalentes CN e CP.

No caso do radical CAs, o estado fundamental é $^2\Sigma^+$, seguido pelo estado $^2\Pi$, mais alto em energia (T_e) por 5371 cm^{-1} . Estes dois estados dubletos, bem como os dois estados quartetos seguintes, a $^4\Sigma^+$ e b $^4\Pi$, estão correlacionados com o primeiro canal de dissociação. Nas diatômicas isovalentes CN e CP, a separação energética entre os dois primeiros estados eletrônicos dubletos vale 9243 [70] e 6974 cm^{-1} (média de $6\,895$ e $7\,953$

Tabela 3.4: Energias de excitação, T_e (cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (a_0), constantes vibracionais e rotacionais (cm^{-1}) e energias de dissociação, D_e (kcal mol^{-1}).

Estado	R_e	T_e	B_e^a	ω_e^a	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	D_e
X $^2\Sigma^+$	3,192	0	0,5521(09)	1009,8(18)	6,561	0,0691	104,87
	3,197 ^b						
	3,176 ^{b,c}			1022,0 ^c	6,21 ^c		
	3,204 ^d			1004,0 ^d	5,36 ^d		
A $^2\Pi$	3,373	5371	0,5115(08)	866,1(08)	4,788	0,0087	89,52
	3,379 ^b						
	3,555 ^{b,c}						
	3,386 ^d	5388 ^d		862,8 ^d	4,66 ^d		
a $^4\Sigma^+$	3,519	17803	0,4698(08)	722,3(08)	4,912	-0,0013	53,98
b $^4\Pi$	3,824	23528	0,4021(08)	557,1(10)	3,606	-0,0278	37,60
c $^4\Delta$	3,515	24089	0,4753(10)	720,9(12)	4,849	0,0019	64,25
B $^2\Sigma^+$	3,509	25740	0,4728(09)	684,1(12)	5,517	-0,0267	80,59
	3,516 ^b						
	3,634 ^{b,c}						
C $^2\Pi$	3,828	27072	0,3970(08)	565,4(08)	4,793	0,0500	59,08
d $^4\Sigma^-$	3,517	29027	0,4704(09)	706,9(12)	5,303	-0,0089	50,13
D $^2\Pi$	3,858	31425	0,3910(10)	540,6(09)	8,262	0,2483	46,71
E $^2\Delta$	3,552	32917	0,4655(08)	682,2(08)	5,544	0,0017	42,45

^a Valores entre parenteses correspondem ao número de pontos ajustados.

^b Valores para R_0 .

^c Valor experimental, referência [45].

^d Referência [53].

cm^{-1} para os estados $\Omega = 1/2$ e $3/2$ [71]), nesta mesma ordem. Para estes dois estados da molécula CAs, as distâncias de equilíbrio previstas são 3,192 a_0 (1,698 Å) e 3,373 a_0 (1,785 Å), respectivamente. Na distância de equilíbrio, o estado fundamental pode ser representado pela configuração eletrônica $\dots 9\sigma^2 4\pi^4 10\sigma^1$ ($c_0^2 = 0,77$), enquanto para o estado A $^2\Pi$ tem-se $\dots 9\sigma^2 4\pi^3 10\sigma^2$ ($c_0^2 = 0,82$). Aqui, o orbital 10σ é uma combinação de um orbital híbrido sp do C com o orbital p_z do As e 4π pode ser basicamente representado por $0,21(2p_{x,y}^C) + 0,77(4p_{x,y}^{\text{As}})$. O orbital 4π é mais ligante que o orbital 10σ e este caráter é compreendido quando se analisa o peso relativo do orbital $p_{x,y}$ de N, P, e As; conforme o número atômico aumenta, a contribuição por parte do átomo pesado é muito maior, refletindo em um aumento na diferença de energia entre os orbitais p dos dois átomos da ligação. Sem a inclusão de efeitos spin-órbita, a energia de dissociação (D_e) do CAs é

Figura 3.1: Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos dubletos e quartetos de menor energia da diatômica CAs.

estimada em $104,9 \text{ kcal mol}^{-1}$, indicando uma ligação mais fraca do que aquela em CN com $D_e=168,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, e em CP com $D_e=123,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ [61, 71]. No caso do T_e para o primeiro estado dubleto excitado, o valor aqui descrito é praticamente igual ao obtido por Kalcher [53], 5388 cm^{-1} , embora a distância de equilíbrio seja ligeiramente inferior à desse estudo, $3,373 \text{ Å}$ e $3,386 \text{ Å}$, respectivamente. É interessante notar que, no estudo aqui descrito, os valores de R_e e R_0 para o estado fundamental estão em melhor concordância com o relatado experimentalmente por Yang e Clouthier [45] do que o descrito por Kalcher [53], Tabela 3.4.

Vale ainda mencionar o que acontece quando substituímos o C na diatômica CAs por Si e Ge. Para o orbital σ ocupado mais alto, o caráter ligante aumenta mais que do que no orbital π e, como consequência, a configuração $\pi^3 \sigma^2$ mostra maior estabilidade que $\pi^4 \sigma^1$ nas moléculas SiAs e GeAs do que em CAs e isso leva a uma inversão na simetria do estado fundamental. Enquanto o estado fundamental do CAs é $^2\Sigma^+$, nos radicais SiAs e

GeAs, o estado de menor energia é $^2\Pi$. Estudos de Kalcher [53] mostram que os valores de T_e para o estado $^2\Sigma^+$ nas espécies SiAs e GeAs valem respectivamente, 750 cm^{-1} e 1113 cm^{-1} . No estudo recente sobre os estados eletrônicos da diatômica SiAs, o valor de T_e para o estado $^2\Sigma^+$ é de 847 cm^{-1} [9], quase 100 cm^{-1} a mais que o valor relatado por Kalcher [53]. Sobre as frequências harmônicas para ambos os estados dos sistemas SiAs e GeAs, uma redução significativa, relativamente aos valores para o CAs, foi também vista por Kalcher [53]: SiAs, 479 cm^{-1} (X $^2\Pi$), 527 cm^{-1} (A $^2\Sigma^+$); GeAs, 334 cm^{-1} (X $^2\Pi$), 367 cm^{-1} (A $^2\Sigma^+$). Na investigação mais recente sobre o radical SiAs [9], os valores encontrados foram de 491 cm^{-1} e 528 cm^{-1} , respectivamente, para os estados X $^2\Pi$ e A $^2\Sigma^+$, em grande concordância com os propostos por Kalcher [53].

O próximo conjunto de estados excitados corresponde aos de multiplicidade quarteto com T_e e R_e iguais a $17\,803\text{ cm}^{-1}$ e $3,519\text{ a}_0$ ($1,862\text{ \AA}$) para o estado a $^4\Sigma^+$ ($\dots 4\pi^3 10\sigma^1 5\pi^1$, $c_0^2 = 0,79$); $23\,528\text{ cm}^{-1}$ e $3,824\text{ a}_0$ ($2,024\text{ \AA}$) para b $^4\Pi$ ($\dots 4\pi^2 10\sigma^2 5\pi^1$, $c_0^2 = 0,92$); e $24\,089\text{ cm}^{-1}$ e $3,515\text{ a}_0$ ($1,860\text{ \AA}$) para c $^4\Delta$ ($\dots 4\pi^3 10\sigma^1 5\pi^1$, $c_0^2 = 0,79$). É interessante notar que a excitação de um elétron 4π para o orbital antiligante 5π (localizado principalmente sobre o átomo de As) acarreta um aumento da distância de equilíbrio destes estados quartetos. A região entre 24000 cm^{-1} e 35000 cm^{-1} é relativamente densa em número de estados e, portanto, perturbações no espectro eletrônico são esperadas.

Os próximos estados dubletos investigados, B $^2\Sigma^+$, C $^2\Pi$, D $^2\Pi$ e E $^2\Delta$, se correlacionam com o terceiro canal de dissociação, 561 cm^{-1} acima do segundo ($10\,193\text{ cm}^{-1}$), em que apenas estados quartetos se fazem presentes, Tabela 3.1. Essencialmente, os estados C e D são uma mistura das configurações $\dots 4\pi^2 10\sigma^2 5\pi^1$ e $\dots 4\pi^1 10\sigma^2 5\pi^2$ com $c_0^2 = 0,60$, enquanto o estado E $^2\Delta$ é basicamente constituído pela configuração $\dots 4\pi^3 10\sigma^1 5\pi^1$, $c_0^2 = 0,79$. O estado B $^2\Sigma^+$ ($\dots 4\pi^3 10\sigma^1 5\pi^1$, $c_0^2 = 0,69$), com $R_e=3,509\text{ a}_0$ ($1,857\text{ \AA}$) e $T_e=25\,740\text{ cm}^{-1}$ está envolvido em uma transição B-X que deve ocorrer na região azul do espectro visível, diferente daquela em CN que origina um sistema de bandas na região violeta ($T_e=32\,858\text{ cm}^{-1}$). A transição A-X no radical CN ($T_e=9243\text{ cm}^{-1}$), associada com um sistema de bandas na região vermelha, no CAs deve aparecer na região infravermelha, enquanto B-A deve ser esperada na região verde ($\Delta T_e=20\,369\text{ cm}^{-1}$). Aqui, é importante mencionar que, ao contrário do visto no sistema CN, em que o estado B $^2\Sigma^+$ é perturbado pelo estado a $^4\Sigma^+$, na diatômica CAs isto não deve ocorrer em virtude da grande diferença de energia que existe entre eles. O estado B deve ser perturbado pelo

estado b $^4\Pi$ próximo ao estado vibracional $v'=0$ e pelo estado C $^2\Pi$ perto de $v'=2-3$.

Em meio aos estados dubletos mais energéticos, vê-se um estado quarteto d $^4\Sigma^- \dots 4\pi^3 10\sigma^1 5\pi^1$ com $c_0^2 = 0,81$. Há ainda, outro mais afastado e não ligado, o e $^4\Pi$, mas ambos estão correlacionados com o segundo canal de dissociação, assim como o estado c $^4\Delta$, o de menor energia entre eles e o mais ligado dentre os quartetos, $D_e = 64,24 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Na Tabela 3.5 são mostrados as energias do ponto zero e as diferenças de energias vibracional ($\Delta G_{v+1/2}$) para estados eletrônicos e vibracionais selecionados. As constantes vibracionais estão listadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.5: Energias vibracionais, $\Delta G_{v+1/2}$, e energias do ponto zero, E_0 (cm^{-1}), para estados selecionados da molécula CAs.

v	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	B $^2\Sigma^+$	C $^2\Pi$	D $^2\Pi$	E $^2\Delta$	a $^4\Sigma^+$	b $^4\Pi$	c $^4\Delta$	d $^4\Sigma^-$
0	997	857	673	557	525	671	712	550	711	696
1	984	847	662	549	511	660	703	542	702	686
2	972	838	650	541	498	649	693	535	692	675
3	961	828	639	533	486	638	683	527	682	664
4	949	819	627	526	477	627	673	519	673	653
5	939	810	615	519	468	616	663	511	663	642
6	928	800	603	513	461	605	653	503	653	631
7	918	791	591	506	456	594	643	494	644	620
E_0	502	432	342	282	271	340	360	278	358	352

Embora, não seja uma prática usual na literatura, é válido mencionar que a determinação experimental e teórica destas constantes é dependente do número de espaçamentos vibracionais usados e do número de parâmetros do ajuste [72] e, então, comparações mais significativas poderiam ser feitas explicitando o número de bandas e de parâmetros utilizados no ajuste dos dados teóricos ou experimentais. Yang e Clouthier [45] relataram valores de $\Delta G_{v+1/2}$ entre os primeiros níveis vibracionais associados ao estado fundamental da molécula CAs, 1006, 996, 984, 973, 962, 947, 933, 954, 907, 900 e 892 cm^{-1} , resultados em grande concordância com os descritos na Tabela 3.5. Na Tabela 3.6 são apresentados os valores de B_v , estimados com base na equação 3.9.

Tabela 3.6: Constantes rotacionais, B_v (cm^{-1}), para estados selecionados da molécula CAs.

v	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	B $^2\Sigma^+$	C $^2\Pi$	D $^2\Pi$	E $^2\Delta$	a $^4\Sigma^+$	b $^4\Pi$	c $^4\Delta$	d $^4\Sigma^-$
0	0,5693	0,5096	0,4706	0,3954	0,3908	0,4592	0,4678	0,3964	0,4693	0,4682
1	0,5662	0,5058	0,4663	0,3919	0,3895	0,4546	0,4636	0,3927	0,4652	0,4636
2	0,5611	0,5021	0,4619	0,3887	0,3880	0,4501	0,4594	0,3889	0,4608	0,4591
3	0,5570	0,4983	0,4574	0,3857	0,3865	0,4454	0,4552	0,3851	0,4566	0,4545
4	0,5529	0,4945	0,4528	0,3828	0,3850	0,4408	0,4510	0,3814	0,4524	0,4499
5	0,5488	0,4908	0,4482	0,3801	0,3882	0,4361	0,4468	0,3775	0,4481	0,4453
6	0,5447	0,4870	0,4435	0,3773	0,3812	0,4314	0,4425	0,3736	0,4439	0,4406
7	0,5406	0,4831	0,4387	0,3747	0,3789	0,4265	0,4382	0,3697	0,4396	0,4360

3.3.2 Funções Momento de Dipolo

Na Figura 3.2 é apresentado o momento de dipolo como função da distância internuclear para alguns estados dubletos e quartetos.

Figura 3.2: Funções momento de dipolo para estados selecionados da molécula CAs.

Para estes estados, o momento de dipolo é sempre positivo e tende a zero em grandes distâncias, uma vez que a molécula se dissocia em fragmentos neutros. Neste contexto, um valor positivo implica que a diatômica alvo possui uma polaridade $\text{As}^{\delta+}\text{C}^{\delta-}$. Esta notação é consistente com a recomendação da IUPAC em que, o elemento menos eletronegativo deve ser escrito primeiro, e de acordo com a escala de eletronegatividade de Pauling, C(2,55) e As(2,18), este radical seria apropriadamente chamado de carbeto de monoarsênio; no entanto resolvemos por adotar a notação introduzida por Kalcher [53]. Outra característica marcante das funções mostradas é seu comportamento suave, consequência da ausência de cruzamentos evitados entre estes estados de menor energia. A maioria deles é linear nas proximidades de R_e , com o estado fundamental mostrando a menor variação de carga do dipolo com a distância. Na Figura 3.2 é ainda interessante notar que próximo à distância de equilíbrio, o sinal na polaridade da molécula no estado eletrônico $\text{A } ^2\Pi$ se mantém, mas se mostra duas vezes maior que a do estado fundamental, comportamento similar é visto para os estados X e A da isovalente CP [57,58]. No entanto, estes resultados não podem ser contrastados com os publicados por Knowles *et al.* [49] sobre a molécula CN, em que os momentos de dipolo do estado A são cerca de uma ordem de magnitude menor que aqueles do estado fundamental e apresentam polaridade oposta. Embora, o gráfico do momento de dipolo em relação à distância internuclear permita ilustrar as mudanças na polaridade da molécula, é de relevância direta para o trabalho experimental o momento de dipolo vibracional médio que são coletados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Valores do momento de dipolo médio (eÅ) para estados eletrônicos e vibracionais selecionados da diatômica CAs.

v	X $^2\Sigma^+$	A $^2\Pi$	B $^2\Sigma^+$	a $^4\Sigma^+$	b $^4\Pi$	c $^4\Delta$
0	0,26989	0,46425	0,31499	0,19559	0,33799	0,17929
1	0,27062	0,46028	0,31897	0,20025	0,33207	0,18130
2	0,27136	0,45634	0,32282	0,20481	0,32593	0,18334
3	0,27211	0,45233	0,32655	0,20939	0,31974	0,18525
4	0,27285	0,44830	0,33013	0,21394	0,31347	0,18705
5	0,27359	0,44423	0,33352	0,21841	0,30708	0,18879
6	0,27434	0,44009	0,33669	0,22281	0,30054	0,19044

3.3.3 Momentos de Transição, Probabilidades de Transição e Tempos de Vida Radiativa

Momentos de dipolo de transição para as três principais transições dubletos, bem como para a transição quarteto $b\ ^4\Pi - a\ ^4\Sigma^+$ foram calculadas em função da distância internuclear e são mostrados na Figura 3.3. Os coeficientes de Einstein $A_{v'v''}$, fatores de Franck-Condon $q_{v'v''}$ e energias de transição $T_{v'v''}$ referentes às transições dubletos estão descritos nas Tabelas 3.8, 3.9 e 3.10. Nota-se que, embora somente transições mais relevantes sejam mostradas, a soma foi suficientemente estendida para ter a regra satisfeita.

Figura 3.3: Momento dipolo de transição para transições eletrônicas selecionadas e constante de acoplamento spin-órbita (SO) do estado $A\ ^2\Pi$ em função da distância internuclear da molécula CAs.

À partir dos dados mostrados nas referidas Tabelas, é possível ver como as predições das intensidades baseadas nos fatores de Franck-Condon são corroboradas por aqueles baseados nos coeficientes de emissão. Para o estado A, por exemplo, a Tabela 3.8 revela que emissões partindo de $v'=0$ têm suas intensidades concentradas sobre $v''=0-2$ com uma máxima em $v''=1$, de acordo com os fatores de Franck-Condon; de acordo com os

coeficientes de Einstein, a mais intensa deve ser esperada para a transição (0,0), com $T_{00}=5\,301\text{ cm}^{-1}$. Para $v'=1,2$, ambas predições concordam que (1,0) e (2,0) são as mais intensas. Para o sistema A-X, os coeficientes de emissão são cerca de uma ordem de magnitude menor que os obtidos para o radical CN, e os tempos de vida radiativa são previstos como tendo uma magnitude maior, $101\text{ }\mu\text{s}$ (τ_0) para CAs e $11,2\text{ }\mu\text{s}$ (τ_0) para CN [49]; para o estado A $^2\Pi$ ($v'=0$) de CP, $\tau_0=138\text{ }\mu\text{s}$ conforme descrito na referência [58].

Tabela 3.8: Coeficientes de Einstein, $A_{v'v''}$ (s^{-1}), fatores de Franck–Condon (em itálico) e energias de transição, $T_{v'v''}$ (cm^{-1} , em parenteses), referentes à transição $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ da molécula CAs.

v''	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$	$v' = 5$
0	5 101	10 128	10 797	8 262	5 119	2 737
	<i>0,267</i>	<i>0,319</i>	<i>0,219</i>	<i>0,114</i>	<i>0,050</i>	<i>0,020</i>
	(5 301)	(6 158)	(7 005)	(7 843)	(8 671)	(9 490)
1	3 698	4 83	1 563	7 271	10 827	10 217
	<i>0,387</i>	<i>0,027</i>	<i>0,054</i>	<i>0,160</i>	<i>0,162</i>	<i>0,108</i>
	(4 304)	(5 161)	(6 008)	(6 846)	(7 674)	(8 493)
2	974	998	2504	178	1772	7287
	<i>0,241</i>	<i>0,117</i>	<i>0,155</i>	<i>0,006</i>	<i>0,043</i>	<i>0,118</i>
	(3 320)	(4 177)	(5 024)	(5 862)	(6 690)	(7 509)
3	109	1 005	6	2 042	1 803	0
	<i>0,084</i>	<i>0,281</i>	<i>0,001</i>	<i>0,140</i>	<i>0,072</i>	<i>0,000</i>
	(2 348)	(3 205)	(4 052)	(4 890)	(5 718)	(6 537)
4	4	206	571	285	734	2 528
	<i>0,018</i>	<i>0,185</i>	<i>0,182</i>	<i>0,039</i>	<i>0,056</i>	<i>0,111</i>
	(1 387)	(2 244)	(3 091)	(3 929)	(4 757)	(5 576)
5	0	11	229	186	671	47
	<i>0,003</i>	<i>0,059</i>	<i>0,241</i>	<i>0,068</i>	<i>0,105</i>	<i>0,004</i>
	(438)	(1 295)	(2 142)	(2 980)	(3 808)	(4 627)
$Q_{v'}^a$	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

$$^a Q_{v'} = \sum_{v''=0}^{15} q_{v'v''}$$

Para o sistema B-A, Tabela 3.9, as transições (0,0), (1,0) e (2,1) são tidas como as mais fortes de acordo com os valores de $A_{v'v''}$; partindo de $v'=1$, os fatores de Franck–Condon mostram (1,0) e (1,2) como tendo as mesmas intensidades. Para este sistema T_{00} , T_{10} , T_{20} são estimados em 20 279, 20 952 e 21 614 cm^{-1} , o que corresponde à região verde do espectro visível. As probabilidades de transição para o sistema B-A do radical CAs são

cerca de 10 vezes menores que as observadas no CN, no entanto no CAs, o estado B é tido como perturbado pelo estado b $^4\Pi$ próximo à $v'=0$, e por C $^2\Pi$ próximo à $v'=2$.

Tabela 3.9: Coeficientes de Einstein, $A_{v'v''}$ (s^{-1}), fatores de Franck–Condon (em itálico) e energias de transição, $T_{v'v''}$ (cm^{-1} , em parênteses), referentes à transição B $^2\Sigma^+ - A$ $^2\Pi$ da molécula CAs.

v''	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$	$v' = 5$
0	97 069	72 198	28 621	7 866	1 635	261
	<i>0,537</i>	<i>0,328</i>	<i>0,107</i>	<i>0,024</i>	<i>0,004</i>	<i>0,000</i>
	(20 279)	(20 952)	(21 614)	(22 264)	(22 903)	(23 530)
1	46 368	12 909	63 588	51 175	22 077	6 524
	<i>0,333</i>	<i>0,073</i>	<i>0,302</i>	<i>0,201</i>	<i>0,071</i>	<i>0,017</i>
	(19 422)	(20 095)	(20 757)	(21 407)	(22 046)	(22 673)
2	11 508	41 609	453	33 553	56 568	37 115
	<i>0,105</i>	<i>0,312</i>	<i>0,004</i>	<i>0,165</i>	<i>0,234</i>	<i>0,127</i>
	(18 575)	(19 248)	(19 910)	(20 560)	(21 199)	(21 826)
3	1 849	21 426	22 409	10 527	9 746	46 531
	<i>0,021</i>	<i>0,205</i>	<i>0,176</i>	<i>0,072</i>	<i>0,048</i>	<i>0,202</i>
	(17 737)	(18 410)	(19 072)	(19 722)	(20 361)	(20 988)
4	212	5 409	24 646	6 745	19 454	326
	<i>0,003</i>	<i>0,066</i>	<i>0,248</i>	<i>0,056</i>	<i>0,137</i>	<i>0,001</i>
	(16 909)	(17 582)	(18 244)	(18 894)	(19 533)	(20 160)
5	18	859	9 463	21 379	264	19 986
	<i>0,000</i>	<i>0,014</i>	<i>0,122</i>	<i>0,227</i>	<i>0,002</i>	<i>0,148</i>
	(16 090)	(16 763)	(17 425)	(18 075)	(18 714)	(19 341)
6	1	94	2 036	12 657	14 379	1 520
	<i>0,000</i>	<i>0,002</i>	<i>0,034</i>	<i>0,172</i>	<i>0,161</i>	<i>0,014</i>
	(15 280)	(15 953)	(16 615)	(17 265)	(17 904)	(18 531)
$Q_{v'}^a$	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

$$^a Q_{v'} = \sum_{v''=0}^{15} q_{v'v''}$$

No caso do sistema B-X, Tabela 3.10, as transições (0,2) e (0,3) apresentam praticamente a mesma força, de acordo com os coeficientes $A_{v'v''}$, sendo (0,2) ligeiramente mais forte, com T_{02} e T_{03} iguais a 23 559 e 22 627 cm^{-1} , respectivamente, e esperadas na região azul-violeta do espectro visível; esta ordem é, no entanto, reversa de acordo com os coeficientes $q_{v'v''}$. Saindo de $v'=1$, a banda (1,1) é vista como a de maior intensidade e partindo de $v'=2$, tem-se a (2,0). Este sistema de bandas foi também estudado experimentalmente por Yang e Clouthier [45], cujos resultados obtidos são mostrados entre colchetes

na Tabela 3.10. Como se pode ver, eles apresentam boa concordância com os resultados descritos neste trabalho. As maiores diferenças estão nas transições envolvendo os níveis vibracionais $v' = 0$ e $v' = 4 - 5$ do estado B que, como já mencionado, são perturbados pelos estados b e C, respectivamente.

Tabela 3.10: Coeficientes de Einstein, $A_{v'v''}$ (s^{-1}), fatores de Franck–Condon (em itálico) e energias de transição, $T_{v'v''}$ (cm^{-1} , em parênteses), referentes à transição B $^2\Sigma^+ - X$ $^2\Sigma^+$ da molécula CAs.

v''	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$	$v' = 5$
0	56 533 <i>0,027</i> (25 580) [26068]	214 490 <i>0,087</i> (26 253) [26651]	430 780 <i>0,148</i> (26 915) [26852]	609 370 <i>0,178</i> (27 565) [27365]	683 300 <i>0,170</i> (28 204) [27509]	648 460 <i>0,139</i> (28 831) [28073]
1	168 140 <i>0,107</i> (24 583) [25062]	337 690 <i>0,179</i> (25 256) [25645]	283 500 <i>0,127</i> (25 918) [25845]	93 054 <i>0,036</i> (26 568) [...]	49 <i>0,000</i> (27 207) [26503]	97 906 <i>0,026</i> (27 834) [27067]
2	237 100 <i>0,200</i> (23 599) [...]	173 540 <i>0,121</i> (24 272) [...]	5 713 <i>0,003</i> (24 934) [...]	79 194 <i>0,038</i> (25 584) [...]	223 300 <i>0,092</i> (26 223) [...]	200 280 <i>0,071</i> (26 850) [26071]
3	209 950 <i>0,238</i> (22 627)	13 680 <i>0,013</i> (23 300)	78 649 <i>0,060</i> (23 962)	147 980 <i>0,094</i> (24 612)	35 061 <i>0,019</i> (25 251)	16 712 <i>0,007</i> (25 878)
4	130 050 <i>0,201</i> (21 666)	20 066 <i>0,025</i> (22 339)	109 780 <i>0,111</i> (23 001)	9 028 <i>0,008</i> (23 641)	53 192 <i>0,037</i> (24 290)	126 260 <i>0,074</i> (24 917)
5	59 538 <i>0,127</i> (20 717)	71 997 <i>0,122</i> (21 390)	24 674 <i>0,034</i> (22 052)	37 801 <i>0,042</i> (22 702)	80 463 <i>0,074</i> (23 341)	4 331 <i>0,003</i> (23 968)
6	20 837 <i>0,063</i> (19 778)	73 490 <i>0,173</i> (20 451)	3 087 <i>0,006</i> (21 113)	64 073 <i>0,096</i> (21 763)	1 917 <i>0,002</i> (22 402)	50 292 <i>0,050</i> (23 029)
7	5 700 <i>0,025</i> (18 850)	42 810 <i>0,144</i> (19 523)	32 998 <i>0,086</i> (20 185)	14 874 <i>0,031</i> (20 835)	29 224 <i>0,048</i> (21 474)	38 996 <i>0,052</i> (22 101)
$Q_{v'}^a$	1,000	1,000	1,000	0,999	0,992	0,937

$$^a Q_{v'} = \sum_{v''=0}^{15} q_{v'v''}$$

Valores entre colchetes são resultados experimentais [45].

A Tabela 3.11 apresenta os coeficientes totais de Einstein, $A_{v'}$, e o tempo de vida radiativa, $\tau_{v'}$, de vários níveis vibracionais dos estados B $^2\Sigma^+$ e A $^2\Pi$. Os tempos de vida radiativa para o estado B são cerca de 14 vezes maiores que os correspondentes relatados para o CN, por exemplo, $\tau_0=831$ ns para o CAs e 61 ns para o CN. Para ambos os estados A e B, os tempos de vida radiativo diminuem conforme v' aumenta, assim como previsto para o CN [49] e para o estado A $^2\Pi$ no radical CP.

Com relação às transições envolvendo os estados quartetos, como é visto na Figura 3.1 e na função momento de transição mostrada na Figura 3.3, o sistema b $^4\Pi$ –a $^4\Sigma^+$ oferece a possibilidade da caracterização experimental destes estados na região infravermelha; esse desafio é lançado aos experimentalistas.

Tabela 3.11: Coeficientes total de Einstein, $A_{v'}$ (s^{-1}) e tempos de vida radiativo para alguns estados vibracionais associados às transições eletrônicas, A–X, B–X e B–A da molécula CAs.

v'	A-X	B-X	B-A	total (B)	$\tau_{v'}$ (μs)	$\tau_{v'}$ (ns)
					A	B
0	9 886	889 322	314 050	1 203 372	101	831
1	12 830	970 739	309 024	1 279 763	78	781
2	15 688	1 047 984	303 060	1 351 044	64	740
3	18 437	1 119 828	296 586	1 416 414	54	706
4	21 089	1 186 812	289 882	1 476 694	48	677
5	23 641	1 250 064	283 274	1 533 338	42	652

3.3.4 Curvas de Energia Potencial e Constantes Espectroscópicas dos Estados Eletrônicos Relativísticos Seleccionados

Para completar a discussão anterior, a Figura 3.4 apresenta uma visão geral sobre alguns estados relativísticos de menor energia da molécula CAs. A Tabela 3.12 traz as constantes espectroscópicas associadas a estes estados. Os cálculos foram feitos conforme descrito na seção 3.2.5, sendo os elementos da matriz spin-órbita obtidos no nível de teoria CASSCF/aV5Z.

Como já esperado, as mudanças no perfil das curvas são mínimas, com exceção do estado A $^2\Pi$ que apresenta um desdobramento de 761 cm^{-1} na distância de equilíbrio dos estados $1/2$ e $3/2$, valor 15% maior que o calculado por Kalcher empregando a teoria CAS-ACPF (do inglês, *complete active space averaged coupled pair functional*), 659 cm^{-1} [53]. O negativo deste valor é a constante de acoplamento spin-órbita e o valor ex-

Figura 3.4: Curvas de energia potencial para estados spin-órbita (SO) selecionados da molécula CAs.

perimental descrito por Yang e Clouthier [45] é de $-826,7 \text{ cm}^{-1}$ em boa concordância com o descrito aqui. Só para checar como a inclusão de correlação dinâmica afeta a constante SO estimada, efetuou-se um cálculo *single point* na distância de equilíbrio de $A \ ^2\Pi$ com o nível de cálculo CASSCF/MRCI/aV5Z, incluindo todos os estados abordados, como feito no cálculo CASSCF e obteve-se 731 cm^{-1} . A variação da constante SO com a distância internuclear para o estado $A \ ^2\Pi$ é mostrada na Figura 3.3. Nota-se que próximo à R_e , a variação não é tão acentuada. Mudanças nas distâncias de equilíbrio também foram mínimas, apenas alguns mÅ.

Para os estados SO, as energias de excitação T_{00} entre $A \ ^2\Pi_{1/2} - X \ ^2\Sigma_{3/2}^+$ e $A \ ^2\Pi_{1/2} - X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ apresentam razoável concordância com os valores experimentais, com uma diferença entre elas de 222 cm^{-1} e 287 cm^{-1} , respectivamente. O valor de T_{00} para a transição $A \ ^2\Pi_{1/2} - X \ ^2\Sigma_{1/2}^+$ aumenta em 8% , 5714 cm^{-1} , comparado à 5301 cm^{-1} para a correspondente transição em que os efeitos SO não foram considerados. Então, os resultados

Tabela 3.12: Energias de excitação, T_e (cm^{-1}), distâncias de equilíbrio (a_0), constantes vibracional e energia do ponto zero (cm^{-1}) e energias de dissociação, D_e (kcal mol^{-1}).

Estado	R_e	T_e	T_{00}	E_0	ω_e^a	$\omega_e x_e$	D_e^b
X $^2\Sigma_{1/2}^+$	3,193	0		501	1004,7(8)	5,767	104,69
A $^2\Pi_{3/2}$	3,373	5 022	4 953	432	865,9(6)	4,512	90,38
			5 175 ^c				
A $^2\Pi_{1/2}$	3,374	5 782	5 714	433	870,0(6)	5,453	88,25
			6 001 ^c				
a $^4\Sigma_{1/2}^+$	3,520	17 823		359	721,2(5)	4,666	53,94
a $^4\Sigma_{3/2}^+$	3,520	17 830		359	721,4(5)	4,618	53,95

^a Valores entre parênteses correspondem ao número de pontos ajustados.

^b Valor de D_e aproximado pela diferença $E(15) - E(R_e)$.

^c Valor experimental, referência [45].

anteriores referentes aos tempos de vida radiativas do estado A $^2\Pi$ podem ser tomados como confiáveis. No caso dos estados relativísticos B $^2\Sigma_{1/2}^+$ e C $^2\Pi_{1/2}$, há um cruzamento evitado perto de $3,8 a_0$ e, então, para $v' > 1$ a transição ainda a ser detectada deveria refletir o efeito desta perturbação. Mas, para as transições B $^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Sigma^+(v'')$ não é esperada nenhuma mudança significativa nas energias de transição $T_{0v''}$ e na probabilidade total de transição, A_0 . Por outro lado, para as transições B $^2\Sigma^+(v' = 0) - A^2\Pi(v'')$, as energias de excitação devem ser ligeiramente menores e o tempo de vida radiativa previsto cerca de 5%-10% maior.

3.4 Conclusão

Os resultados aqui apresentados fornecem uma caracterização teórica bastante confiável sobre os estados eletrônicos de mais baixa energia associados à espécie CAs. Os resultados experimentais, publicados ligeiramente depois deste estudo, mostraram grande concordância com os dados teóricos descritos. Como a caracterização experimental deste radical ainda é incipiente, espera-se que as curvas de energia potencial e as constantes espectroscópicas derivadas possam servir como um guia no planejamento e análise de seus dados experimentais, especialmente para aqueles estados em que os efeitos de perturbação não são desprezíveis e podem se refletir no espectro.

Capítulo 4

A Superfície C(100)-2x1 e sua interação com As e AsH₃

4.1 Introdução

Algumas das propriedades extremas que o diamante possui, tais como elevada condutividade térmica e dureza, alta temperatura de operação, baixa constante dielétrica, bom isolamento elétrico em temperatura ambiente e transparência óptica na região espectral do ultravioleta ao infravermelho, fazem dele um material com grande potencial de aplicação em inúmeras áreas, em especial, para a tecnologia de semicondutores [73–75]. Tais propriedades passaram a ser melhor exploradas e trabalhadas com o advento e aprimoramento do processo de deposição química a partir da fase vapor (do inglês, *Chemical Vapor Deposition*, CVD), principal forma de obtenção do diamante industrial e que permitiu a obtenção de filmes finos, em uma variedade de tamanhos e formas adequados a uma aplicação específica [74]. O crescimento de diamante CVD está baseado na ativação de uma mistura de gás H₂/CH₄ contendo alta concentração de hidrogênio (> 90%) [74, 76]. A ativação da fase gasosa é tipicamente realizada usando um plasma de microondas ou um filamento quente. A velocidade elevada dos elétrons presentes no plasma, ou a alta temperatura do filamento (aproximadamente 2200 °C), induz a quebra homolítica das moléculas gasosas, o que leva à formação de diversas espécies reativas, tais como, H, CH₂, CH₃, etc. Estas, por sua vez, reagem com a superfície em crescimento num mecanismo constituído por uma série de etapas, dentre elas as de abstração de H, adsorção de CH₃, inserção de CH₂, etc.

Durante o processo de produção de filmes de diamante CVD, inúmeras superfícies podem ser formadas, mas a face cristalográfica C(100) é considerada a de maior importância para a tecnologia de semicondutores, em virtude de sua prevalência durante a síntese e sua menor densidade de defeitos [77]. Como qualquer outra superfície, esta é instável e sofre estabilização, em um processo denominado reconstrução. Neste processo, há uma redução no número de *dangling bonds* (ligações pendentes), através da formação de novas ligações químicas entre os carbonos dímeros presentes na superfície. Como consequência,

a camada inicial apresenta uma periodicidade distinta daquela verificada no interior do *bulk* do material. Para a face C(100), a reconstrução 2x1 é bem estabelecida. Nesta configuração, a superfície se apresenta como uma estrutura dominada por dímeros compostos por dois átomos de carbonos e dispostos como linhas sobre a camada inicial [78, 79].

Desde o surgimento da técnica CVD em meados da década de 1950, muitos estudos envolvendo a obtenção de diamante CVD dopado tipo-n e tipo-p passaram a ser descritos [80–82]. Na obtenção de tais materiais, outras espécies químicas adicionais passam a ser introduzidas durante o processo de síntese. Para se obter filmes com caráter semicondutor tipo-p, por exemplo, uma prática comum consiste em acrescentar diborano ou trimetilborano aos reagentes usuais (H_2 e CH_4); no final, átomos de boro são incorporados à estrutura do cristal [83]. A obtenção de um material tipo-p é atualmente bem estabelecida. No entanto, a produção do diamante CVD tipo-n pelo processo de dopagem durante o crescimento do material permanece um desafio, ainda que potenciais candidatos do grupo dos pnictogênios, dentre outros na tabela periódica, tenham sido relatados nos últimos anos [75, 84].

Neste contexto, o arsênio tem sido apontado como um novo candidato potencial dentro da família do nitrogênio [75, 84, 85]. A primeira tentativa, ainda que não bem sucedida, de sua incorporação na obtenção de diamante CVD tipo-n foi realizada por May e colaboradores [86] empregando arsina como fonte de arsênio. A dopagem com arsênio só veio a ser de fato conseguida mais tarde e para a face C(111) por Frangieh *et al.* [87], que empregaram como gás fonte do dopante, trimetil-arsina e, posteriormente, por Kasu e Kubovic [88], que utilizaram t-butil-arsina como gás precursor. A incorporação de arsênio na superfície C(100) é ainda mais recente, e foi descrita em 2011 por Pinault-Thaury e colaboradores [81]. No referido trabalho, trimetil-arsina foi usada como espécie precursora do átomo de arsênio e a incorporação em C(100) se mostrou menos eficiente que aquela feita em C(111), embora com melhor grau de cristalinidade.

Dado que o processo de síntese do diamante CVD engloba uma série de reações complexas e dentre elas, processos de adsorção envolvendo inúmeras espécies gasosas nas camadas superficiais do filme em formação, um entendimento maior sobre as interações químicas aí envolvidas faz-se necessário. Este estudo é fundamental, antes mesmo da tentativa de compreensão do mecanismo de inserção do arsênio no interior do *bulk* em formação. Neste sentido, o presente trabalho examina os aspectos estruturais e energéticos

das possíveis estruturas formadas a partir da interação de As e AsH₃ com C(100)-(2x1) (referida a partir daqui apenas como C(100)) a fim de fornecer um entendimento inicial sobre a adsorção química destas espécies na superfície alvo.

4.2 Abordagem Teórica

4.2.1 Modelos Químicos

A modelagem teórica de superfícies é um problema bastante desafiador dentro da química computacional. A química de superfície engloba tanto os átomos das camadas mais externas, quanto os das mais internas e, portanto, ao se propor um modelo para este tipo de problema, é fundamental ter em mente o movimento acoplado entre as camadas; isso geralmente implica no uso de grandes sistemas. O crescimento dos modelos leva a outro ponto importante, o custo computacional, ou seja, até que ponto é viável empregar determinado método computacional e/ou modelo?

Neste contexto, a modelagem através de aglomerados é bastante atraente. Estes representam minimamente a superfície e, para cristais, encontram-se baseados na célula unitária, que no caso do diamante é a cúbica de face centrada (CFC). A Figura 4.1 ilustra o modelo de aglomerado empregado para representar a superfície limpa C(100) reconstruída, o C₁₅H₁₆. Como é mostrado na Figura 4.1, há dois dímeros (>C=C<) na primeira camada, esta é a região reativa da superfície (sofre reconstrução) e as possíveis maneiras com as quais ela interage com as espécies As e AsH₃ serão descritas nas próximas seções. Este modelo de aglomerado tem sido comumente empregado para representar a forma reconstruída 2x1 das superfícies (100) do diamante, Si e Ge [36, 89, 90].

O uso de aglomerados, no entanto, exige um certo cuidado com os efeitos de borda, os responsáveis pelas distorções na geometria do *bulk* após o processo de otimização. Estes efeitos tendem a desaparecer conforme o modelo empregado é aumentado no intuito de se ter uma representação mais realística do sistema, mas ao mesmo tempo tende a tornar os cálculos quânticos de alto nível inviáveis. Neste contexto, a fim de empregar um modelo bem maior e a custo computacional razoável, adotou-se adicionalmente o método híbrido QM/MM SIMOMM. A parte QM corresponde à mesma descrita no parágrafo anterior e mostrada na Figura 4.1. Esta porém, passa a ser mecanicamente inserida na parte central

de um aglomerado MM muito maior (12 dímeros e 15 camadas), o *bulk* $C_{292}H_{120}$, ilustrado na Figura 4.2. O aglomerado $C_{292}H_{120}$ é uma extensão do $C_{15}H_{16}$ em que as primeiras camadas são construídas similarmente às dos aglomerados usados nos trabalhos mais recentes sobre a superfície Si(100), nos quais o método SIMOMM foi adotado [33,34,91].

Figura 4.1: Menor modelo adotado, $C_{15}H_{16}$, para descrever os dímeros da superfície C(100).

Figura 4.2: *Bulk* (MM), $C_{292}H_{120}$. A região em destaque refere-se à parte QM representada pelo modelo $C_{15}H_{16}$.

No estudo sobre a interação da superfície com o átomo de arsênio e a molécula AsH_3 , estes são adicionado à região QM considerada.

4.2.2 Cálculos QM

Empregou-se para todos os sistemas estudados ($\text{C}(100)$, $\text{C}(100)+\text{As}$ e $\text{C}(100)+\text{AsH}_3$), a teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* - DFT), com a utilização do funcional híbrido B3LYP [92–94]. A correção de dispersão para este funcional foi feita com base no método semiclássico de Grimme [18–20] e o funcional passa a ser reconhecido pelo acrônimo B3LYP-D3. As versões modificadas de DFT propostas por Grimme são uma das várias aproximações que vêm sendo utilizadas para melhor descrever as interações de dispersão em sistemas químicos tratados pela teoria do funcional da densidade.

Para os sistemas $\text{C}(100)+\text{As}$, os pontos de mínimos encontrados foram também otimizados com o método do Campo Auto-Consistente de Espaço Ativo Completo (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) [95, 96], com um espaço ativo constituído pelos orbitais π , π^* de cada dímero, mais os orbitais $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ do átomo de arsênio, na notação usual, CAS(9,8). O conjunto de bases 6-31G(d,p) [97, 98] foi empregado para todos os átomos presentes na região QM. Partindo das geometrias CASSCF otimizadas, realizou-se um cálculo de energia MRMP2 [99–102], a fim de incluir correlação dinâmica.

No estudo da interação da molécula AsH_3 com a superfície $\text{C}(100)$, adicionalmente ao cálculo DFT/B3LYP-D3, empregou-se também o método MP2 [103]. Durante o processo de otimização geométrica, o único vínculo adotado foi com relação ao spin adotado pelo sistema. A natureza dos pontos estacionários foi confirmada pela diagonalização da Hessiana, a matriz das segundas derivadas da energia.

4.2.3 Cálculos QM/MM SIMOMM

No método SIMOMM [25], a descrição da região MM foi realizada com o campo de força MM3 [22–24]. Para o tratamento da parte QM, os procedimentos adotados são os mesmos descritos na seção 4.2.2. Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com o pacote de programas GAMESS [26, 27] que trabalha em interface com o programa Tinker [28, 29] na execução do método SIMOMM. A construção e visualização dos sistemas moleculares foram feitas com o MacMolPlt [104].

4.3 O sistema C(100) e sua interação com o átomo de As

O primeiro passo dado na compreensão dos sistemas propostos consistiu em examinar o comportamento da superfície limpa. Para este caso, o cálculo CASSCF incluiu apenas os orbitais π , π^* de cada dímero - CAS(4,4) - uma vez que o átomo de arsênio não está presente. Foram executados cálculos para as multiplicidades de spin singleto e tripleto para os dois modelos de aglomerados adotados. Este procedimento permitiu verificar o desempenho dos mesmos, uma vez que a literatura fornece dados experimentais e teóricos para a superfície limpa C(100) que podem ser comparados aos resultados obtidos aqui. Após a avaliação inicial e tendo alcançado uma descrição confiável, foi possível seguir com o estudo da interação da superfície com as espécies As e AsH₃, cujas informações detalhadas são incipientes ou mesmo inexistentes na área.

Os resultados sobre os parâmetros estruturais relevantes para a configuração de menor energia da superfície C(100), representada pelos modelos QM e QM/MM, bem como as energias relativas dadas com respeito à superfície no estado tripleto são mostradas na Tabela 4.1. A definição dos parâmetros geométricos listados na Tabela 4.1 se encontra esquematizada na Figura 4.3 (b), juntamente com as nove regiões de interação com o átomo de arsênio a serem exploradas, indicadas na Figura 4.3 (a). Os sítios de interação 1, 2 e 3, associados às posições situadas ao longo de uma mesma ligação dímica, são equivalentes aos identificados como 7, 8 e 9. Os sítios identificados como 4, 5 e 6 são posições localizadas entre as duas ligações dímicas existentes nos modelos de aglomerados.

Diante de um tratamento puramente QM, a estrutura singleto é a de menor energia, sendo mais estável que a tripleto em 27,4 kcal mol⁻¹, 28,9 kcal mol⁻¹ e 39,3 kcal mol⁻¹, respectivamente, para os métodos B3LYP-D3, CAS(4,4) e MRMP2. Empregando a abordagem QM/MM, um mesmo ordenamento energético é observado.

O *bulk* do material apresenta-se simétrico e sem distorções nos dímeros (ambas abordagens). As distâncias obtidas para a ligação $r_{C_1C_2}$, a ligação entre os dímeros da superfície, foram de 1,36 Å (B3LYP-D3) e 1,38 Å (CASSCF) para a abordagem QM, enquanto no cálculo SIMOMM os correspondentes valores foram, respectivamente, 1,38 Å e 1,40 Å. Estes resultados estão em grande concordância com trabalhos teóricos encontrados na literatura [36], especialmente com outros resultados DFT relatados, com os quais a diferença não se mostra superior à 0,01 Å. Com respeito aos resultados *ab initio*, este valor

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais relevantes (Å) para a superfície C(100) singleto, representada pelos modelos $C_{15}H_{16}$ e $C_{292}H_{120}$, e energias relativas (kcal mol^{-1}), com relação ao estado tripleto.*

		QM	QM/MM
$r_{C_1C_2}$	B3LYP-D3	1,36	1,38
	CASSCF	1,38	1,40
$r_{C_1C_5}$ e $r_{C_2C_6}$	B3LYP-D3	1,52	1,54
	CASSCF	1,52	1,53
$r_{C_5C_6}$	B3LYP-D3	2,36	2,30
	CASSCF	2,35	2,29
$r_{C_7C_8}$	B3LYP-D3	1,57	1,54
	CASSCF	1,57	1,54
E_{Relativa}	B3LYP-D3	-27,4	-23,3
	CASSCF	-28,9	-25,4
	MRMP2	-39,3	-37,7

* r_{CC} no interior do cristal de diamante é 1,545 Å [77].

pode ser diferente em até 0,02 Å dependendo do método empregado. Percebe-se que os valores dos resultados B3LYP-D3 e CASSCF se tornam cada vez mais semelhantes à medida que analisamos os parâmetros geométricos associados às camadas mais internas, como é o caso da distância $r_{C_7C_8}$, 1,57 Å (QM) e 1,54 Å (QM/MM), respectivamente. No entanto, é interessante destacar que a abordagem QM/MM adotada sobre o modelo

Figura 4.3: Modelo QM (região QM para a abordagem QM/MM), $C_{15}H_{16}$, com as nove regiões de interação do átomo de arsênio analisadas (a). Visão esquemática dos parâmetros estruturais definidos para o sistema modelo (b).

$C_{292}H_{120}$ reproduz melhor as distâncias C-C existentes no interior do cristal de diamante, 1,545 Å [77]. Para a ligação dímera, o valor obtido com o CASSCF, por ambos os procedimentos, superestima o B3LYP-D3 em 0,02 Å, resultado decorrente da contribuição antiligante do orbital π^* no cálculo multireferência. A Figura 4.4 mostra os orbitais naturais π e π^* , cujos valores dos números de ocupação dos orbitais naturais (NOONs) são, respectivamente, 1,82 e 0,20, ou seja, apreciável caráter multireferencial, embora ligeiramente menor do que os correspondentes orbitais na ligação Si-Si da superfície Si(100), 1,66 e 0,33 [33].

Figura 4.4: Orbitais naturais π (a) e π^* (b) do sistema QM cujos valores NOONs são 1,82 e 0,20, respectivamente.

Há uma boa concordância entre as duas abordagens e isto era esperado, porque em se tratando de uma superfície limpa (sem as espécies adicionais interagindo com a ligação dímera $>C=C<$), grandes distorções na geometria da parte ativa não deveriam ser observadas. Para a análise envolvendo as espécies As e AsH_3 , os efeitos de borda devem ser mais evidentes no modelo tratado exclusivamente pela abordagem QM. No modelo $C_{15}H_{16}$ não existe a presença de um *bulk* vizinho e maior ao seu redor, portanto a inserção de novas espécies na ligação dímera leva a uma relaxação muito maior deste sistema, situação contrária à do modelo $C_{292}H_{120}$. Neste contexto, é muito provável que o uso de uma descrição QM/MM reproduza mais adequadamente o processo real. Nas subseções 4.3.1 e 4.3.2, os resultados QM e QM/MM para a interação da face C(100) com o átomo de arsênio são analisados e discutidos. Em seguida, na subseção 4.4.1, são apresentados aqueles na qual a arsina é a espécie interagente.

4.3.1 Resultados QM

Para o estudo da interação da superfície C(100) com o átomo de arsênio, considerou-se as superfícies de energia potencial (SEPs) quarteto e dubleto. A SEP quarteto, por exemplo, é formada a partir da interação entre os sistemas As e C(100), ambos nos seus respectivos estados eletrônicos fundamentais, ou seja, 4S_u para o átomo e singleto para a superfície. A SEP dubleto, por sua vez, pode ser esperada na interação do átomo de arsênio em seu primeiro estado excitado, 2D_u , com o dímero de C(100) no estado eletrônico fundamental ou o contrário, o átomo no estado fundamental com o dímero na forma tripleto. Como a energia de excitação eletrônica do átomo é maior que aquela exigida pelos dímeros da superfície C(100), respectivamente, $30,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ [62] e $28,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (CASSCF/QM), espera-se que o canal $^4S + ^3A$ seja um pouco mais favorecido. Para cada uma das SEPs, nove regiões de potencial interação entre o átomo de arsênio e os dímeros da superfície C(100) foram analisadas e são mostradas na Figura 4.3 (a).

Partindo das nove regiões, obteve-se três estruturas caracterizadas como mínimos na SEP quarteto, *pseudo-off-center* (*poc*), *bridge* e *top*. Outras três estruturas foram obtidas na SEP dubleto, duas semelhantes às presentes na quarteto, as estruturas *poc* e *bridge*, e uma terceira identificada como estrutura *3-fold* (3F). As quatro formas distintas de interação são mostradas na Figura 4.5. A Tabela 4.2 apresenta as energias relativas, bem como parâmetros estruturais relevantes para os pontos de mínimos As+C(100) (quartetos e dubletos), representados pelo modelo $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{As}$ na abordagem QM.

Figura 4.5: Tipos de estruturas observadas como mínimos nas SEPs quarteto: *poc* (a), *bridge* (b) e *top* (c); e dubleto: *poc* (a), *bridge* (b) e 3F (d).

Tabela 4.2: Parâmetros estruturais relevantes (Å) e energias relativas (kcal mol^{-1}) para as estruturas de mínimo do sistema $\text{As}+\text{C}(100)$, representadas pelo modelo $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{As}$ na abordagem QM; resultados para as SEPs dubleto e quarteto.

	Dubleto			Quarteto		
	<i>poc</i> ^a	3F ^a	<i>bridge</i> ^a	<i>poc</i> ^a	<i>top</i> ^a	<i>bridge</i> ^a
$r\text{CAs}$	B3LYP-D3 CASSCF	2,07/2,07 2,10/2,10	2,00 ^c 2,02 ^c	2,01/2,01 2,04/2,04	2,00 2,04	2,01/2,01 2,04/2,04
$\angle\text{CAsC}^b$	B3LYP-D3 CASSCF	69,6 68,2	43,0 41,1	44,5 43,1	69,7 68,1	44,7 43,2
$r\text{C}_1\text{C}_2$	B3LYP-D3 CASSCF	1,52/1,52 1,53/1,53	1,52/1,52 1,50/1,52	1,52 1,50	1,54/1,54 1,55/1,55	1,53 1,51
$r\text{C}_1\text{C}_5/r\text{C}_2\text{C}_6$	B3LYP-D3 CASSCF	1,54 ^d /1,51 1,53 ^d /1,51	1,52 ^d /1,53 1,52 ^d /1,53	1,54/1,54 1,53/1,53	1,56 ^d /1,51 1,55 ^d /1,52	1,54/1,54 1,53/1,53
$r\text{C}_7\text{C}_8$	B3LYP-D3 CASSCF	1,58/1,58 1,57/1,57	1,59/1,57 1,58/1,58	1,56 1,55	1,57/1,57 1,57/1,57	1,55 1,55
E_{Relativa}^e	B3LYP-D3 CASSCF MRMP2	19,5(18,8) 22,7(22,1) 27,2	12,8(12,9) 20,0(20,0) 17,2	0,0(0,0) 0,0(0,0) 0,0	21,8(21,4) 23,9(23,7) 34,2	29,0(28,7) 29,3(28,9) 30,9 41,0

^a Referente ao lado do dímero no qual o átomo de As diretamente se liga. Na estrutura *poc*, As se liga a ambos os dímeros (interage com ambos os lados), assim como na 3F.

^b Definido por $\angle\text{C}_1\text{AsC}_2$ para a estrutura 3F.

^c Para a estrutura 3F, apenas a menor distância é listada.

^d Ligação C-C ligeiramente abaixo do átomo de C onde o átomo de As está ligado.

^e Valores entre parenteses contêm a contribuição da energia do ponto zero para E_{Relativa} .

Todas as estruturas da SEP dubleto mostraram menor energia do que aquelas da SEP quarteto, a única exceção surge no cálculo CASSCF sobre a estrutura *top*. Esta se situa a $18,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ da forma *bridge* dubleto, sendo seguida pela estrutura 3F ($20,0 \text{ kcal mol}^{-1}$) e pela dubleto *poc* ($22,7 \text{ kcal mol}^{-1}$) que se apresenta apenas $1,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ abaixo da estrutura quarteto *poc*. A análise dos NOONs para os mínimos quartetos revela que a forma *top* é a que possui o maior caráter multireferência, apresentando os valores de 1,81 e 0,19, respectivamente, para os orbitais π e π^* dos carbonos dímeros presentes nesta estrutura, caráter ligeiramente maior do que aquele associado ao da superfície limpa. Uma descrição confiável da estrutura *top* quarteto é alcançada com o método MRMP2, ou seja, quando a correlação dinâmica é também considerada. Os resultados MRMP2 confirmam que todas as estruturas quarteto têm uma energia maior do que as estruturas dubleto. Segundo este método, a diferença energética entre as estruturas dubletos e quartetos é ainda maior. É interessante notar que o perfil da SEP dubleto se mantém diante de todos os métodos, em ordem decrescente de energia: *poc* $\rightarrow$ 3F $\rightarrow$ *bridge*, enquanto o perfil da quarteto muda conforme o nível de teoria empregado: o funcional B3LYP-D3 estabelece a seguinte ordem (sentindo decrescente), *bridge* $\rightarrow$ *top* $\rightarrow$ *poc* e os demais métodos, *bridge* $\rightarrow$ *poc* $\rightarrow$ *top*. A inclusão da energia do ponto zero (ZPE) no cálculo das energias relativas B3LYP-D3 e CASSCF, embora introduza ligeiras mudanças sobre estes valores, não é suficiente para afetar o perfil das SEPs discutidas.

É interessante notar como a ligação C-C do dímero reativo, ou seja, aquele que imediatamente se liga com o átomo de arsênio ($r_{C_1C_2}$ na Tabela 4.2) varia após a interação. Obviamente, um aumento na distância desta ligação é notado em todas as estruturas e em ambas as superfícies de energia potencial abordadas. As formas *poc* e *top* quarteto apresentaram a maior variação: nestas estruturas a distância $r_{C_1C_2}$ chega a ter um valor de $1,55 \text{ \AA}$, de acordo com o cálculo CASSCF, e $1,54 \text{ \AA}$, segundo a abordagem B3LYP-D3. Estes valores são muito maiores que as distâncias do dímero na superfície limpa C(100) singlete, respectivamente, $1,38 \text{ \AA}$ e $1,36 \text{ \AA}$ para estes métodos. Nas estruturas *poc* e *bridge*, estruturas existentes nas SEPs dubleto e quarteto, a distância da ligação r_{CAs} se mantém inalterada com a mudança de multiplicidade e esta observação se estende ao ângulo $\angle CAsC$ que sofre uma variação mínima. Este comportamento é previsto pelos métodos DFT e CASSCF. Pode-se tentar compreender estes resultados em termos dos orbitais moleculares localizados (OMLs) obtidos sobre estas estruturas.

Tradicionalmente, as ligações moleculares são identificadas por um aumento na probabilidade de se encontrar os elétrons na região entre dois núcleos, em comparação com a soma das probabilidades atômicas puras. Os orbitais moleculares canônicos (OMCs), autofunções do operador de Fock em um cálculo SCF convergido, são deslocalizados sobre toda a molécula e não refletem bem a localização de uma ligação química que está associada a uma determinada região espacial. Os orbitais moleculares localizados (OMLs), no entanto, são capazes de mostrar de maneira clara quais átomos estão ligados ou onde há pares de elétrons isolados em um átomo específico. Um conjunto de OMLs é obtido por uma transformação unitária sobre um conjunto de OMCs. Empregou-se aqui o procedimento proposto por Edmiston–Ruedenberg, implementado no programa GAMESS, para a obtenção dos OMLs [105, 106], cujo esquema de transformação envolve a maximização do valor esperado do operador de Localização, $\hat{L}$, dado por:

$$\langle \hat{L} \rangle = \sum_{i=1}^{N_{\text{orbitais}}} \left\langle \phi_i \phi_i \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \phi_i \phi_i \right\rangle \quad (4.1)$$

em que ϕ_i é a parte espacial do orbital molecular. Embora os OMLs sejam mais comumente empregados com funções de onda HF, o uso do critério de localização pode ser considerado mais geral e, conseqüentemente, ser aplicado a qualquer conjunto de orbitais, em particular aqueles que definem a função de onda MCSCF [107]. Neste último caso, o tipo de localização adotado produz orbitais que exibem um caráter quase-atômico, orbitais que refletem o particionamento intrínseco da população de elétrons de acordo com os átomos. Os elementos da diagonal na matriz densidade (matriz ordem de ligação) refletem a ocupação eletrônica dos OMLs e permitem uma análise populacional dos elétrons ativos. Os elementos fora da diagonal, que são denominados ordens de ligação, são indicativos das interações ligantes e não ligantes (valores positivos ou negativos) existentes entre os OMLs [107].

Voltando às estruturas *poc* e *bridge*, efetuou-se sobre elas uma análise em termos dos OMLs MCSCF do tipo Edmiston–Ruedenberg que, como mencionado, exibem caráter quase-atômico. Esta análise pode ajudar a entender o porquê da distância da ligação *r*CAs não se alterar quando estes sistemas experimentam multiplicidades diferentes. Na forma *bridge* dubleto, a matriz densidade gerada mostra uma forte interação ligante, de 0,92, entre cada um dos orbitais moleculares quase-atômicos (OMQAs) dos carbonos C_1

e C₂ e aqueles associados ao átomo de arsênio - orbitais que combinados fornecem as duas ligações σ vistas entre o arsênio e os carbonos dímeros reativos. Na correspondente estrutura quarteto, esta ordem de ligação se mantém (0,92), o que reflete nos resultados sobre o parâmetro r_{CAs} vistos na Tabela 4.2: as formas dubleto e quarteto *bridge* possuem a mesma distância, cujo valor é de 2,04 Å, e elas são simétricas. A principal diferença estrutural entre as formas *bridge* dubleto e quarteto está na ligação r_{CC} do dímero não interagente, respectivamente, 1,38 Å (1,36 Å) e 1,56 Å (1,58 Å) segundo o CASSCF (B3LYP-D3). Na estrutura no estado dubleto, estes carbonos se encontram ligados por uma ligação dupla, enquanto na estrutura quarteto eles se apresentam como um birradical. Os orbitais localizados traduzem claramente esta diferença: no estado quarteto, a cada um dos carbonos dímeros em r_{CC} , existe um OMQA associado e cuja ocupação eletrônica é igual a 1,00. Nestes orbitais, nenhum tipo de interação ligante ou antiligante com o de seu vizinho é evidenciada; na dupleto, no entanto, embora a ocupação seja a mesma, há uma interação ligante de 0,81 entre os OMQA que formam a ligação π . A Figura 4.6 apresenta os OMQA para a estrutura *bridge* nos estados dubleto e quarteto. Nela, o número de ocupação aparece junto ao orbital e a ordem de ligação é vista entre eles. Na ligação σ entre C e As, há uma transferência de carga de apenas 0,09 e⁻, mostrando a pequena diferença de eletronegatividade existente entre eles e o baixo caráter iônico da ligação. Para a forma *poc*, que também existe em ambas as SEPs, pode-se fazer uma análise similar a fim de inferir o porquê, no estado quarteto, da distância $r_{\text{C}_1\text{C}_2}$ mostrada na Tabela 4.2 ser ligeiramente maior que a do estado dubleto, cerca de 0,02 Å (de acordo com os métodos adotados), e a ligação r_{CAs} ser indiferente à multiplicidade do sistema. Considerando a ligação $r_{\text{C}_1\text{C}_2}$, a matriz densidade obtida indica que na estrutura quarteto há uma interação antiligante entre os OMQA dos carbonos dímeros de 0,12. Esta, embora seja pouco maior do que aquela na estrutura dubleto, 0,10, pode explicar o aumento detectado. Com respeito ao parâmetro r_{CAs} , o que se vê é uma mesma e forte interação ligante entre os OMQA que constituem a ligação σ C-As, 0,94, das estruturas dubleto e quarteto mencionadas. Observa-se que a estrutura *poc* não apresenta uma mudança significativamente visível sobre os valores de suas ligações dímeras conforme se passa do estado eletrônico dubleto para o quarteto, lembrando que para esta estrutura um carbono de cada uma destas duas ligações estão interagindo com o átomo de arsênio. Nesta espécie, não é possível identificar o emparelhamento dos elétrons para originar uma ligação π , como

foi feito para uma das ligações dimeras da forma *bridge*, por exemplo. Pode-se porém, concluir que embora esta ligação não se forme, os spins dos elétrons devem emparelhar-se sobre carbonos distintos desta estrutura no estado eletrônico dubleto.

Figura 4.6: Orbitais quase-atômicos para a estrutura *bridge* no estado dubleto (a) e quarteto (b). O número de ocupação aparece junto ao orbital e as ordens de ligação entre eles.

Na SEP dubleto, existe também a estrutura 3F, que apresenta uma geometria bastante distorcida, como é mostrado na Figura 4.5 (d). Esta distorção é ainda mais evidente nos resultados DFT e se estende até as camadas mais internas, conforme é observado pelos valores de 1,59 Å e 1,57 Å assumidos pelo parâmetro rC_7C_8 . A adoção do método CASSCF restaura a simetria da camada mais interna, mas a distorção ainda persiste entre os carbonos dímeros. Na SEP quarteto encontra-se uma estrutura *top* que é o mínimo global desta superfície de energia potencial de acordo com os métodos CASSCF e MRMP2. Esta é caracterizada por uma ligação $rCAs$ de 2,00 Å e 2,04 Å, segundo os resultados B3LYP-D3 e CASSCF, respectivamente. Uma estrutura similar não foi identificada na SEP dubleto.

É possível verificar, pela análise da Tabela 4.2, que a interação do átomo de arsênio com os carbonos dímeros localizados na superfície tem efeito até mesmo sobre as camadas mais internas, ou seja, todos os átomos presentes acabam sofrendo uma relaxação a fim de melhor acomodar o átomo que está sendo inserido. Este relaxamento se mostra também dependente da multiplicidade assumida pelo sistema. Como será visto na próxima seção, a ação de um *bulk* vizinho minimiza drasticamente este efeito e produz resultados distintos

dos obtidos e discutidos nesta seção.

4.3.2 Resultados QM/MM SIMOMM

O uso de um modelo QM/MM para a representação da interação As+C(100) traz grandes diferenças sobre o perfil das SEPs estudadas. A Tabela 4.3 mostra um quadro comparativo sobre o perfil das SEPs obtidas com as descrições QM e QM/MM realizadas. As setas indicam o sentido crescente de energia. Na Tabela 4.4 são apresentadas as energias relativas, bem como os parâmetros estruturais relevantes para os pontos de mínimos As+C(100) (quartetos e dubletos) encontrados a partir do modelo C₂₉₂H₁₂₀As adotado na abordagem QM/MM.

Tabela 4.3: Quadro comparativo sobre o perfil das SEPs dubleto e quarteto obtidas com as descrições QM e QM/MM. As setas indicam o sentido crescente da energia.

	Dubleto		Quarteto	
	B3LYP-D3	CASSCF e MRMP2	B3LYP-D3	CASSCF e MRMP2
QM	<i>bridge</i> → 3F → <i>poc</i>	<i>bridge</i> → 3F → <i>poc</i>	<i>poc</i> → <i>top</i> → <i>bridge</i>	<i>top</i> → <i>poc</i> → <i>bridge</i>
QM/MM	<i>bridge</i> → <i>poc</i> → 3F	<i>bridge</i> → <i>poc</i> = 3F	<i>poc</i> → <i>bridge</i> → <i>top</i>	<i>top</i> → <i>poc</i> → <i>bridge</i>

Na SEP dubleto QM/MM, em ordem crescente de energia, o B3LYP-D3 fornece: *bridge* → *poc* → 3F, sendo a diferença de energia entre as estruturas 3F e *poc* muito pequena, apenas 0,2 kcal mol⁻¹. Para os métodos CASSCF e MRMP2 não se observa diferença alguma nas energias relativas das estruturas *poc* e 3F, 23,2 kcal mol⁻¹ e 32,0 kcal mol⁻¹, respectivamente. Neste caso, o que aconteceu foi que a estrutura 3F convergiu para uma estrutura *poc* após otimização com o método CASSCF. Em outras palavras, a exploração da SEP dubleto através de um modelo QM/MM e um cálculo multideterminantes não fornece três, mas sim dois mínimos: as estruturas *poc* e *bridge*. Embora o B3LYP-D3 apresente os três mínimos, como será melhor detalhado, o modelo QM/MM da estrutura 3F mostra distorções geométricas bem menores do que aquelas obtidas com o modelo QM. Na SEP quarteto QM/MM, novamente os métodos B3LYP-D3 e CASSCF discordam entre si com relação à estrutura de menor energia, respectivamente, *poc* e *top*, mas os dois apresentam a forma *bridge* como sendo a mais energética, 24,8 kcal mol⁻¹ e 25,6 kcal mol⁻¹, respectivamente. Nota-se que a inclusão de correlação dinâmica leva a uma diferença de energia igual a 40,9 kcal mol⁻¹ entre as formas *bridge* dubleto e quarteto. Este valor é praticamente igual ao obtido na abordagem totalmente QM, 41,0 kcal mol⁻¹. É

interessante notar que o único perfil energético que é mantido diante das descrições QM e QM/MM é aquele obtido com os métodos multideterminantes (CASSCF e MRMP2) e para a superfície quarteto. Os modelos QM e QM/MM concordam entre si ao descrever a estrutura *bridge* dubleto como a menos energética entre todas, resultado que se estende a todos os métodos. Na SEP quarteto, as duas abordagens levam à mesma conclusão quando uma análise comparativa é processada dentro do grupo de métodos: *poc* é a de menor energia, segundo B3LYP-D3, enquanto para os cálculos CASSCF e MRMP2, é a *top* quem assume esta posição. Conforme mostrado na Tabela 4.4, a inclusão da energia do ponto zero na obtenção das energias relativas descritas não afeta a ordem energética entre as estruturas QM/MM abordadas, tendência também demonstrada pelo estudo QM anterior.

Neste ponto, tendo evidenciado as diferenças discutidas entre o perfil das SEPs obtidas com as descrições QM e o QM/MM, faz-se válido apontar que tal resultado não é algo atípico. Roskop e coautores realizaram um estudo QM e QM/MM (SIMOMM) sobre a adsorção e difusão do átomo de gálio e seu dímero, o Ga_2 , sobre a superfície reconstruída do silício Si(100) e encontraram diferenças marcantes sobre o aspecto geral de uma mesma SEP [33]. O uso de um *bulk* maior, no qual uma região menor e quimicamente reativa se encontra inserida, permite uma introdução natural de restrições geométricas às camadas vizinhas pertencentes à parte QM. Como consequência, a região ativa não sofre o mesmo grau de relaxação visto no modelo de aglomerado menor, a abordagem puramente QM. Portanto, o procedimento SIMOMM aqui utilizado, indicado para os estudos de superfícies sólidas, tende a fornecer uma descrição mais próxima do problema real.

A inexistência da forma 3F na SEP QM/MM, segundo o método CASSCF, é uma das principais mudanças sobre os resultados obtidos com os dois modelos de aglomerados empregados. Esta estrutura, embora esteja presente na descrição QM/MM B3LYP-D3, apresenta pequena distorção quando comparada à 3F dubleto QM B3LYP-D3: os tamanhos das ligações r_{CAs} são bastante próximos, 2,00 Å (QM) e 1,99 Å (QM/MM), mas as distâncias observadas entre os carbonos da camada mais interna, $r_{\text{C}_7\text{C}_8}$, são relativamente maiores no modelo QM, 1,59 Å/1,57 Å, valores distintos por causa da assimetria exibida pela estrutura. No modelo 3F QM/MM B3LYP-D3, há simetria entre as ligações, com uma distância de 1,54 Å, mais próxima daquela encontrada nas ligações C-C no interior do cristal de diamante, cujo valor é 1,545 Å [77].

Tabela 4.4: Parâmetros estruturais relevantes ($\text{\AA}$) e energias relativas (kcal mol^{-1}) para as estruturas de mínimo do sistema $\text{As}+\text{C}(100)$, representadas pelo modelo $\text{C}_{292}\text{H}_{120}\text{As}$ na abordagem QM/MM; resultados para as SEPs dupletto e quarteto.

		Dupletto			Quarteto		
		<i>poc</i> ^a	3F ^a	<i>bridge</i> ^a	<i>poc</i> ^a	<i>top</i> ^a	<i>bridge</i> ^a
$r\text{CAs}$	B3LYP-D3	2,09/2,09	1,99 ^c	2,00/2,00	2,09/2,09	2,00	2,00/2,00
	CASSCF	2,12/2,12	2,12 ^c	2,04/2,04	2,12/2,12	2,04	2,04/2,04
$\angle\text{CAsC}^b$	B3LYP-D3	70,5	42,4	46,0	70,7	27,9	46,1
	CASSCF	68,9	39,9	44,2	68,9	27,6	44,3
$r\text{C}_1\text{C}_2$	B3LYP-D3	1,56/1,56	1,54/1,54	1,56	1,59/1,59	1,60	1,57
	CASSCF	1,57/1,57	1,57/1,57	1,53	1,58/1,58	1,58	1,54
$r\text{C}_1\text{C}_5/r\text{C}_2\text{C}_6$	B3LYP-D3	1,57 ^d /1,52	1,53 ^d /1,57	1,54/1,54	1,57 ^d /1,52	1,56 ^d /1,52	1,54/1,54
	CASSCF	1,56 ^d /1,52	1,56 ^d /1,52	1,54/1,54	1,56 ^d /1,52	1,55 ^d /1,52	1,54/1,54
$r\text{C}_7\text{C}_8$	B3LYP-D3	1,54/1,54	1,54/1,54	1,53	1,53/1,53	1,53	1,53
	CASSCF	1,53/1,53	1,53/1,53	1,53	1,53/1,53	1,53	1,53
E_{Relativa}^e	B3LYP-D3	20,1(18,9)	20,3(19,4)	0,0(0,0)	21,7(20,9)	27,7(26,6)	24,8(23,8)
	CASSCF	23,2(22,8)	23,2(22,8)	0,0(0,0)	24,2(23,9)	18,0(17,6)	25,6(25,3)
	MRMP2	32,0	32,0	0,0	36,1	31,2	40,9

^a Referente ao lado do dímero no qual o átomo de As diretamente se liga. Na estrutura *poc*, As se liga a ambos os dímeros (interage com ambos os lados), assim como na 3F.

^b Definido por $\angle\text{C}_1\text{AsC}_2$ para a estrutura 3F.

^c Para a estrutura 3F, apenas a menor distância é listada.

^d Ligação C-C ligeiramente abaixo do átomo de C onde o átomo de As está ligado.

^e Valores entre parênteses contêm a contribuição da energia do ponto zero para E_{Relativa} .

Ainda na Tabela 4.4, vê-se que para o cálculo CASSCF, a distância r_{CAs} nas estruturas *bridge* dubleto e *top* quarteto, as de menor energia dentro de cada SEP segundo este método, assume o mesmo valor e é também igual àquela nas respectivas estruturas descritas pelo modelo QM (2,04 Å). Na SEP dubleto, r_{CAs} na estrutura *poc* é de 2,09 Å (B3LYP-D3) e 2,12 Å (CASSCF), bem maior do que a correspondente na abordagem QM, 2,07 Å (B3LYP-D3) e 2,10 Å (CASSCF). Tendência similar é apresentada pela estrutura *poc* quarteto no modelo QM/MM com relação à *poc* quarteto QM. É interessante destacar que, para as estruturas existentes em ambas as SEPs, ou seja, *poc* e *bridge*, a distância r_{CAs} permanece inalterada com a mudança de multiplicidade no sistema. Nota-se que todas as estruturas C(100)+As, de ambas as SEPs e em ambos os modelos, possuem distâncias r_{CAs} bem superiores à descrita para a espécie diatômica CAs no estado fundamental, 1,689 Å [5], assumindo valores mais próximos às distâncias de estados excitados desta diatômica, como é o caso do estado D $^2\Pi$, 2,042 Å [5]. Estudos DFT envolvendo a interação de arsênio com a superfície Si(100) [108,109] apresentaram tamanhos de ligação r_{SiAs} que variaram entre 2,40 Å e 2,45 Å para os sítios associados às interações mais superficiais. Como esperado, os valores das distâncias r_{CAs} relatadas neste estudo são menores. Tal resultado pode ser entendido com base no valor do raio atômico do silício que é de 111 pm, contra 76 pm do átomo de carbono. Por fim, é importante mencionar como as distâncias $r_{\text{C}_7\text{C}_8}$ no modelo QM/MM, ligações C-C das camadas mais internas, independem do estado de spin dos sistemas ou da posição do átomo de arsênio nas estruturas em análise. Somente no cálculo B3LYP-D3 ela oscila entre 1,53 Å e 1,54 Å. Esta tendência sobre as distâncias mais internas é bem distinta daquela mostrada pelas estruturas obtidas na descrição QM e é capaz de explicar a diferença exibida entre os perfis das SEPs, conforme já mencionado.

Com base nos resultados apresentados por ambas as abordagens, adicionalmente obteve-se a energia de ligação para o sistema *bridge* dubleto, o de menor energia dentre todas as estudadas, e o sistema *top* quarteto que de acordo com os métodos multideterminantes é o menos energético desta superfície e segundo os dois modelos de aglomerados empregados. A energia de ligação, E_L , foi obtida como:

$$E_L = E_{\text{sistema ligado}} - E_{\text{sistema separado}} \quad (4.2)$$

em que a energia $E_{\text{sistema ligado}}$ corresponde àquela do ponto de mínimo identificado, *bridge*

duplete ou *top* quarteto, e $E_{\text{sistema separado}}$ é a energia obtida para uma supermolécula otimizada, sistema no qual o átomo de arsênio encontra-se à 20 Å de um dos modelos de aglomerados empregados para descrever a superfície C(100), o modelo C₁₅H₁₆, abordado pelo procedimento QM, e o C₂₉₂H₁₂₀, tratado com o método híbrido QM/MM. A energia foi obtida pelos métodos CASSCF e MRMP2, lembrando que o resultado MRMP2 corresponde a um cálculo de energia realizado nas geometrias otimizadas CASSCF. O espaço ativo empregado no método CASSCF corresponde ao mesmo do descrito na seção 4.2.2., ou seja, os orbitais π , π^* de cada dímero e ainda os orbitais $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ do átomo de arsênio - CAS(9,8). Estes resultados, bem como o valor da energia de ligação incluindo a energia do ponto zero e o valor da distância de ligação entre os átomos de carbono dos dímeros reativos são mostrados na Tabela 4.5. Os resultados foram obtidos a partir dos modelos QM e QM/MM empregados e a análise nesta distância visa a inferência do estado eletrônico do átomo e da superfície limpa C(100) que, posteriormente, se combinam para originar as estruturas ligadas mencionadas.

Tabela 4.5: Energias de ligação (em módulo), E_L , CASSCF e MRMP2 em kcal mol⁻¹ e distâncias $r_{C_1C_2}$ (Å) após a dessorção do As, para os sistemas *bridge* dublete e *top* quarteto descritos pelos modelos QM e QM/MM.

	QM		QM/MM	
	<i>bridge</i>	<i>top</i>	<i>bridge</i>	<i>top</i>
E_L	60,6 (82,6) ^b	13,4 (23,0) ^b	59,9 (92,4) ^b	9,1 (24,2) ^b
$E_L + \text{ZPE}^a$	59,1	12,6	58,5	8,5
$r_{C_1C_2}$	1,56	1,38	1,59	1,40

^a Valores para a correção feita sobre as energias CASSCF.

^b Calculada com o método MRMP2 na geometria otimizada CASSCF.

A análise da ligação $r_{C_1C_2}$ do dímero reativo após a dessorção do átomo de arsênio na supermolécula quarteto, mostrada na Tabela 4.5, é menos complicada de ser feita. O modelo QM da supermolécula forneceu uma distância de 1,38 Å, a mesma distância encontrada no aglomerado C₁₅H₁₆ usado na descrição QM da superfície limpa C(100) singlete (Tabela 4.1). De maneira análoga, o modelo QM/MM da supermolécula reproduziu o valor da distância encontrada no dímero do aglomerado C₂₉₂H₁₂₀ singlete (abordagem QM/MM da superfície limpa), cujo valor é 1,40 Å. Estes resultados mostram que a estrutura quarteto *top* é resultante de uma interação em que o átomo de arsênio se encontra no estado eletrônico quarteto. Este é o único estado eletrônico a ser assumido pelo átomo,

dado que após a dessorção, o dímero se reconstruiu (se ligou) originando a sua forma singlete. Na estrutura dubleto *bridge*, no entanto, a mesma análise é um pouco mais delicada. A ligação do dímero na supermolécula é de 1,56 Å e 1,59 Å, respectivamente, para os modelos QM e QM/MM. Estas distâncias correspondem às mesmas de um dímero no estado tripleto do sistema C(100), na qual os respectivos modelos também foram usados. Para caracterizar devidamente o canal de dissociação é necessário identificar o estado eletrônico do átomo de arsênio. Devem ser consideradas as possibilidades do átomo estar tanto no estado dubleto quanto no quarteto, porque combinados com o dímero no estado eletrônico tripleto ambos podem dar origem a uma estrutura *bridge* dubleto. A caracterização do estado eletrônico da espécie atômica que resulta na forma *bridge* dubleto foi explorada de duas maneiras empregando o modelo QM. As conclusões obtidas, no entanto, podem ser estendidas ao modelo QM/MM, dado que as duas abordagens concordam entre si no tratamento CASSCF realizado sobre os sistemas *top* quarteto e *bridge* dubleto.

O primeiro procedimento consistiu em analisar os orbitais naturais associados ao átomo de arsênio da supermolécula na SEP dubleto e na geometria correspondente ao limite de dissociação. A existência de três orbitais cujos valores de NOONs são iguais a 1,00 caracterizaria o estado eletrônico quarteto do átomo. Para o cálculo CASSCF do átomo de arsênio, o espaço ativo de valência é formado pelos cinco elétrons associados aos orbitais $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ do átomo, ou seja, cinco elétrons em quatro orbitais ativos, CAS(5,4) na notação usual. Os NOONs associados aos orbitais naturais do átomo de arsênio na supermolécula dubleto revelaram três valores iguais a 1,00, o mesmo resultado que se obtém para um cálculo CAS(5,4) do átomo de arsênio isolado no estado 4S_u . Para o átomo no estado eletrônico 2D_u , há apenas um orbital natural cujo NOON é igual a 1,00. A Figura 4.7 apresenta os orbitais naturais p 's, cujos NOONs são iguais a 1,00, para o átomo de arsênio da supermolécula dubleto. Na figura, o modelo QM empregado para retratar a superfície C(100) não é mostrado.

Figura 4.7: Orbitais naturais p 's, cujos NOONs são iguais a 1,00 para o átomo de arsênio da supermolécula dubleto.

Tendo concluído que o átomo de arsênio na supermolécula dubleto se encontra no estado quarteto, partiu-se para o segundo procedimento. Este consistiu em um cálculo de energia CASSCF para os fragmentos separados, ou seja, um cálculo de energia CASSCF para o sistema C(100) com o dímero no estado tripleto, representado pelo sistema C₁₅H₁₆, modelo empregado na abordagem QM, e outro para o átomo no estado 4S_u . Como o método CASSCF é consistente no tamanho, a energia da supermolécula deve ser igual à soma das energias dos fragmentos que a formam. O resultado CAS(4,4) para o sistema C(100) tripleto já havia sido obtido no estudo preliminar sobre a superfície limpa. A Tabela 4.6 apresenta as energias CASSCF (em hartree) obtidas para os fragmentos e para a supermolécula na SEP dubleto, além da soma feita para se realizar a verificação. Como se pode ver, a soma das energias entre o sistema C(100) tripleto e o arsênio quarteto resulta na energia da supermolécula dubleto e a pequena diferença presente na última casa decimal pode ser atribuída ao critério de convergência adotado no cálculo. Os dois procedimentos empregados para deduzir o estado eletrônico do arsênio na supermolécula dubleto levam, portanto, à mesma conclusão: é o estado fundamental do átomo de arsênio (4S) que dá origem à estrutura *bridge* dubleto; é também este o estado eletrônico assumido pelo arsênio quando a estrutura *top* quarteto é formada.

Tabela 4.6: Energias CASSCF (em hartree) dos fragmentos e da supermolécula no estado dubleto.

	As quarteto	C(100) (C ₁₅ H ₁₆) tripleto	Soma das Energias	Supermolécula dubleto
Energias	-2233,903999	-577,191219	-2811,095218	-2811,095217

Com base na energia de ligação apresentada na Tabela 4.5, conclui-se ainda que a interação entre o arsênio e a superfície C(100) na forma *bridge* dubleto é cerca de 4,5 vezes maior do que aquela existente na *top* quarteto, de acordo com o modelo QM. Quando o modelo QM/MM é adotado, embora as energias de ligação sofram uma redução, respectivamente, 59,9 kcal mol⁻¹ e 9,1 kcal mol⁻¹, a diferença nesta interação passa a ser aproximadamente 6,5 vezes maior. No cálculo MRMP2 há um aumento considerável nos valores das energias de ligação descritas, porém ambos os modelos de aglomerados mostram que a diferença na interação existente entre o arsênio e a superfície C(100) nas formas *bridge* dubleto e *top* quarteto se reduz, passando a ser cerca de 3,5 vezes maior na forma dubleto. Incluir a energia do ponto zero no cálculo de E_L reduz os valores dos resultados

obtidos com o CASSCF, mas não muda em essência a conclusão de que o átomo na forma *bridge* aparece mais fortemente ligado do que na *top* e de que o modelo QM/MM traduz esta interação como sendo ainda maior.

O passo seguinte consistiu no estudo da interação, através das abordagens QM e QM/MM, entre a espécie AsH_3 e os dímeros da face C(100). Os principais aspectos sobre os resultados obtidos são mostrados na próxima seção.

4.4 O sistema C(100) e sua interação com a molécula AsH_3

4.4.1 Resultados QM e QM/MM SIMOMM

O estudo da interação da molécula AsH_3 com a superfície C(100) na SEP singlete foi feito empregando os dois modelos de aglomerados: o $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{As}$, tratado por uma abordagem QM, e o aglomerado $\text{C}_{292}\text{H}_{123}\text{As}$ no qual foi aplicado o formalismo QM/MM SIMOMM. A Figura 4.8 apresenta uma visão esquemática das estruturas singletos propostas e investigadas. Nesta figura, a enumeração define os parâmetros estruturais a serem discutidos e apenas a espécie AsH_3 , em sua forma dissociada, sobre a superfície C(100) e os carbonos das camadas iniciais são ilustrados. As estruturas são agrupadas de acordo com as espécies originadas após a dissociação da arsina e como estas se ligam aos dímeros. As estruturas de um mesmo grupo diferem apenas quanto à conformação dos átomos de hidrogênio. A Tabela 4.7 apresenta as energias relativas e os parâmetros geométricos relevantes dos sistemas C(100)+ AsH_3 , resultados obtidos com os métodos B3LYP-D3 e MP2 nas descrições QM e QM/MM mencionadas.

Os resultados sobre os sistemas C(100)+ AsH_3 , tratados exclusivamente pela mecânica quântica, mostram uma pequena diferença de energia dentre as estruturas de cada grupo considerado (I, II, III, IV). Tanto os cálculos B3LYP-D3 quanto os cálculos MP2 apresentam como resultado as estruturas dos grupos II e III como as de menor energia. Estes sistemas são muito próximos energeticamente entre si e pode-se dizer que as estruturas na qual a espécie AsH interage simultaneamente com dois carbonos dímeros são as de menor energia. Northrup realizou cálculos LDA/pseudopotencial [110] sobre diversas estruturas propostas para adsorção de AsH_3 na superfície de Si(100) e observou que seus sistemas de menor energia eram justamente aqueles em que uma espécie AsH aparecia ligada a dois

átomos dímeros de Si, uma situação similar à descrita aqui. Outro trabalho, posterior e um pouco mais extenso, apresentou o estudo sobre a dissociação das espécies NH_3 , PH_3 e AsH_3 em $\text{Si}(100)$ e uma conclusão semelhante com relação à interação envolvendo a arsina foi obtida a partir dos cálculos teóricos GGA realizados [111]. As estruturas do grupo IV também apresentam uma interação na qual a espécie AsH se liga simultaneamente a dois carbonos dímeros. No entanto, estas se mostram como as mais energéticas dentre todas, sugerindo que uma dissociação de AsH_3 que leve a formação de gás H_2 seja a menos provável sobre a superfície $\text{C}(100)$.

Figura 4.8: Visão esquemática das estruturas analisadas no estudo do sistema $\text{C}(100)+\text{AsH}_3$ e dos parâmetros estruturais mostrados na Tabela 4.7. Os círculos claros indicam os átomos de carbono da camada mais externa, o círculo escuro representa o átomo de arsênio, enquanto os cinzas traduzem os átomos de hidrogênio.

Tabela 4.7: Parâmetros estruturais relevantes ($\text{\AA}$) e energias relativas (kcal mol^{-1}) para os sistemas $\text{C}(100)+\text{AsH}_3$ representados pelos modelos $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$ e $\text{C}_{292}\text{H}_{120}$

		QM			E_{Relativa}^a	QM/MM			E_{Relativa}^a
		$r\text{C}_1\text{C}_2$	$r\text{C}_3\text{C}_4$	$r\text{CAs}$		$r\text{C}_1\text{C}_2$	$r\text{C}_3\text{C}_4$	$r\text{CAs}$	
I – a	B3LYP-D3 MP2	1,59 1,57	1,36 1,38	2,00 1,99	40,1(36,1) 43,0(40,0)	1,64 1,62	1,38 1,40	2,02 2,00	37,6(34,5) 40,3(37,2)
I – b	B3LYP-D3 MP2	1,59 1,57	1,36 1,38	2,01 1,99	40,1(36,6) 42,9(39,7)	1,63 1,62	1,38 1,40	2,00 1,99	35,8(32,8) 38,3(35,1)
II – a	B3LYP-D3 MP2	1,52 1,52	1,59 1,58	2,02/2,02 2,01/2,01	0,6(0,4) 0,0(0,0)	1,56 1,56	1,63 1,62	2,02/2,02 2,02/2,02	1,1(1,2) 0,6(0,6)
II – b	B3LYP-D3 MP2	1,52 1,52	1,59 1,58	2,02/2,02 2,01/2,01	1,4(0,9) 1,2(1,3)	1,57 1,56	1,63 1,62	2,02/2,02 2,01/2,01	0,0(0,0) 0,0(0,0)
III – a	B3LYP-D3 MP2	1,59 1,58	1,59 1,58	2,06/2,06 2,05/2,05	0,0(0,0) 0,4(0,6)	1,63 1,62	1,63 1,62	2,09/2,09 2,07/2,07	4,3(4,8) 5,5(5,7)
III – b	B3LYP-D3 MP2	1,59 1,58	1,59 1,58	2,06/2,06 2,04/2,04	1,0(0,8) 1,4(1,6)	1,63 1,62	1,63 1,62	2,08/2,08 2,06/2,06	1,2(1,9) 2,5(2,6)
IV – a	B3LYP-D3 MP2	1,52 1,52	1,36 1,38	2,02/2,02 2,01/2,01	83,4(74,7) 81,8(73,4)	1,56 1,57	1,38 1,40	2,02/2,02 2,01/2,01	82,8(74,6) 80,1(71,6)
IV – b	B3LYP-D3 MP2	1,52 1,52	1,36 1,38	2,01/2,01 2,00/2,00	84,0(75,4) 82,3(73,7)	1,57 1,56	1,38 1,40	2,01/2,01 2,00/2,00	81,4(73,5) 78,7(70,3)
V	B3LYP-D3 MP2	1,59 1,58	1,59 1,58	2,15/2,15 2,13/2,13	49,7(49,7) 48,3(48,6)	- -	- -	- -	- -

^a Valores entre parênteses contém a contribuição da energia do ponto zero para E_{Relativa} .

Ambos os métodos estabelecem uma diferença de aproximadamente 80 kcal mol^{-1} entre os mínimos do grupo IV e aqueles dos grupos de menor energia. Adicionalmente é identificada a estrutura V, Figura 4.9, cuja energia relativa é comparável às **a** e **b** do grupo I. De acordo com o funcional B3LYP-D3, V é mais energética em 9,6 (9,6) kcal mol^{-1} que I-a (I-b); com base num cálculo MP2, nota-se que esta mesma diferença se reduz para 5,3 (5,4) kcal mol^{-1} .

Figura 4.9: Distorção observada na geometria da estrutura V.

Na abordagem QM/MM, uma tendência similar à da QM é vista: os sistemas dos grupos II e III são os menos energéticos e os do grupo IV são os de maior energia, permitindo concluir que as estruturas com as quais a espécie AsH interage simultaneamente com dois carbonos dímeros são as de menor energia, com exceção daquelas em que também há a formação de H_2 . Um outro comportamento geral, traduzido pelos modelos QM e QM/MM é com relação à inclusão da energia do ponto zero nos cálculos: a ordem energética entre os grupos de estruturas não é alterada e um efeito mais evidente é notado sobre os grupos I e IV. Neste último grupo, por exemplo, o modelo QM/MM aliado ao método B3LYP-D3 (MP2) registra para, IV-b, a menor redução no valor de E_{Relativa} no caso em que a energia do ponto zero é levada em conta, $7,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($8,4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Diferentemente do observado na modelagem QM empregada, os métodos MP2 e B3LYP-D3 concordam entre si ao revelar a estrutura II-b como a menos energética dentre todas. Na descrição QM/MM é possível, ainda, traçar um perfil energético para a SEP singleto, porque embora as diferenças entre as estruturas de um mesmo grupo (ou até mesmo entre os grupos) sejam pequenas, os métodos concordam entre si no ordenamento energético entre elas. Em sentido crescente de energia pode-se escrever: II-b $\rightarrow$ II-a $\rightarrow$ III-b $\rightarrow$ III-a $\rightarrow$ I-b $\rightarrow$ I-a $\rightarrow$ IV-b $\rightarrow$ IV-a e constatar que os sistemas nos quais os hidrogênios, vindos da dissociação da espécie AsH_3 , aparecem mais próximos são os de menor energia. Em

outras palavras, a proximidade entre os hidrogênios permite uma maior interação entre eles e parece contribuir para um ligeiro abaixamento na energia das estruturas de um mesmo grupo. Na abordagem QM, esta mesma tendência geral não pode ser traçada, uma vez que, além das pequenas diferenças de energia entre os sistemas, os cálculos MP2 e B3LYP-D3 nem sempre concordam entre si.

Na SEP singleto QM, obteve-se a estrutura V, que inexiste na descrição QM/MM, estrutura mostrada na Figura 4.9. Como se pode notar, este sistema é marcado por grandes distorções em sua geometria. Devido à ausência de mais camadas ao redor da parte reativa, a estrutura sofre uma relaxação muito grande. Tal relaxação faz com que V exiba uma energia inferior às das estruturas do grupo IV e comparável às dos grupo I. Para o tratamento QM/MM da superfície, a restrição colocada pelo restante do *bulk* presente, leva a uma menor relaxação da parte QM e impossibilita a formação de uma estrutura similar à V.

Focando nos parâmetros geométricos que caracterizam os sistemas QM, nota-se que com a exceção de V, forma altamente distorcida, as distâncias r_{CAs} descritas não sofrem muita variação ao longo dos grupos, sendo os resultados MP2 e DFT bastante concordantes entre si. Na estrutura V, esta distância chega a ser 2,15 Å, segundo o cálculo B3LYP e 2,13 Å, de acordo como o resultado MP2. Grandes variações são vistas entre os grupos quando a análise passa a ser feita sobre os parâmetros $r_{\text{C}_1\text{C}_2}$ e os parâmetros $r_{\text{C}_3\text{C}_4}$, referentes às ligações entre os dímeros na superfície C(100) (ver Figura 4.8). Nota-se que nos grupos I e IV temos uma distância $r_{\text{C}_3\text{C}_4}$ que descreve uma ligação dupla, igual a 1,36 Å e 1,38 Å, respectivamente para os métodos B3LYP-D3 e MP2. Vale a pena mencionar que o método MP2 prevê o mesmo valor que aquele obtido com o CASSCF na descrição QM dos dímeros da forma limpa C(100). Nos grupos II e III, os tamanhos destas ligações são maiores, por caracterizarem a ligação C-C simples neles existentes.

Nos sistemas QM/MM, o método DFT-D3 (MP2) aponta o grupo III como aquele em que as maiores distâncias r_{CAs} são vistas, 2,09 (2,07) Å e 2,08 (2,06) Å, respectivamente, para as estruturas **a** e **b**. Estes valores são superiores aos observados nas respectivas estruturas QM do grupo III e esta tendência se estende aos demais parâmetros listados, todos relacionados às camadas mais externas. Quando a molécula AsH₃ se aproxima, os átomos de carbono das camadas mais externas se reestruturam no sentido de acomodar melhor a espécie que está sendo inserida. Considerando os grupos presentes nas abordagens QM

e QM/MM, I, II, III e IV, os sistemas do grupo III apresentam a maior reestruturação. O maior relaxamento neste grupo acontece porque as espécies III-a e III-b possuem uma estrutura na qual a espécie AsH está ligada a dois carbonos que pertencem a ligações dimeras distintas (e não dois carbonos de uma mesma ligação dímica). Situação similar é vista na estrutura *poc* abordada na seção anterior. O relaxamento, como já mencionado, também afeta os átomos de carbono de regiões mais internas. O efeito “dominó” sobre a parte reativa no modelo QM/MM é menos pronunciado do que no modelo QM devido à presença do *bulk* vizinho. Como os átomos das camadas mais internas se movem muito pouco no sistema descrito pela abordagem QM/MM, por consequência, os das superiores também o fazem, o que acarreta em uma menor aproximação entre os átomos envolvidos na formação das novas ligações, refletindo em maiores distâncias sobre estas ligações químicas.

Por último, a Tabela 4.8 traz as energias de ligação, E_L , para as estruturas dos grupos que se mostraram como sendo os de menor energia, estruturas dos grupos II e III. A energia E_L foi obtida de maneira análoga à descrita na seção anterior: uma supermolécula, agora no estado eletrônico singleto, é definida por um sistema no qual a espécie AsH₃ se situa à 30 Å do modelo QM ou QM/MM empregado para representar a superfície C(100).

Tabela 4.8: Energias de ligação (em módulo), E_L (em kcal mol⁻¹), B3LYP-D3 e MP2, para as estruturas dos grupos de menor energia identificados e descritos pelos modelos QM e QM/MM.

	QM		QM/MM	
	B3LYP-D3	MP2	B3LYP-D3	MP2
II – a	113,1(104,5)	119,7(111,3)	106,3 (98,1)	111,3(103,2)
II – b	112,3(103,9)	118,5(110,0)	107,4(99,3)	112,0(103,8)
III – a	113,7(104,9)	119,3(110,7)	103,1(94,5)	106,5(98,1)
III – b	112,7(104,1)	118,3(109,7)	106,2(97,4)	109,4(101,1)

^a Entre parenteses aparecem as E_L corrigidas com a energia do ponto zero.

A otimização da supermolécula deu origem a um sistema QM (QM/MM) cuja ligação dímica é caracterizada por uma distância de 1,36 (1,38) Å, de acordo com o método B3LYP-D3 e 1,38 (1,40) Å segundo o método MP2. Estes valores estão associados ao tamanho de uma ligação em um dímero no estado singleto e permite concluir que a molécula AsH₃ também aparece neste mesmo estado eletrônico.

Diferentemente do que acontece com respeito à obtenção das energias relativas entre as

estruturas $\text{AsH}_3 + \text{C}(100)$ propostas, considerável influência é vista na adição da energia do ponto zero (ZPE) no cálculo da energia de ligação. Aplicando o modelo QM (QM/MM) para obter E_L , constatou-se que a interação entre a arsina e $\text{C}(100)$, chega a se reduzir em média 8,6 (8,5) kcal mol^{-1} para um cálculo B3LYP-D3 e 8,5 (8,2) kcal mol^{-1} com o método MP2. Por envolver quebra e formação de ligações contendo átomos de H, o cálculo do valor de E_L tende a ser mais sensível à correção ZPE. Isto se torna bem mais claro quando se compara os resultados da Tabela 4.8 com aqueles da Tabela 4.5, os obtidos na interação $\text{C}(100) + \text{As}$, em que a influência de ZPE foi mínima.

De uma maneira geral, os modelos QM e QM/MM concordam entre si quando tendências gerais são traçadas entre os grupos de estruturas. Mas, a análise dentro de um mesmo grupo revela grandes diferenças entre os resultados. Na SEP singleto obtida com a descrição QM, é difícil de se traçar um perfil completo, porque além das pequenas diferenças de energia vistas, os cálculos DFT e MP2 nem sempre concordam entre si. Já com o emprego da metodologia QM/MM, uma tendência geral é observada, além de ser possível mostrar que os efeitos de borda, sentidos em maior grau na modelagem QM, exercem grande influência sobre os resultados obtidos. O tratamento SIMOMM mostrou-se muito importante nos estudos realizados, visto que ao reduzir os efeitos de borda, permitiu descrever mais realisticamente o problema.

4.5 Conclusão

O estudo da interação do átomo de arsênio e da molécula de arsina com a superfície $\text{C}(100)$, simultaneamente desenvolvido em duas abordagens distintas, a pura QM e a híbrida QM/MM (SIMOMM), permitiu evidenciar várias diferenças entre mesmas SEPs. Foi possível constatar a importância de se empregar um *bulk* maior na descrição dos fenômenos associados à face $\text{C}(100)$. Os efeitos de borda experimentados pelos sistemas QM $\text{C}(100) + \text{As}/\text{AsH}_3$ provocaram grandes distorções nas geometrias das estruturas analisadas levando, por exemplo, à obtenção de estruturas que não puderam ser identificadas nos correspondentes sistemas QM/MM (SIMOMM), como é o caso do mínimo 3F na SEP dubleto CASSCF do problema $\text{C}(100) + \text{As}$ e a estrutura V, na SEP singleto do sistema $\text{C}(100) + \text{AsH}_3$. As diferenças mostradas são reflexos da restrição geométrica que o uso de um modelo QM/MM impõe à região quimicamente importante, especifica-

mente, aquela que engloba os dímeros reativos das camadas superficiais de C(100) com as espécies interagentes. Como consequência, a região ativa não sofre o mesmo grau de relaxação que é visto no aglomerado menor, o modelo puramente QM. Portanto, o procedimento SIMOMM aqui utilizado, indicado para os estudos de superfícies sólidas, permite a construção de modelos nos quais se pode considerar os efeitos de borda a um custo computacional razoável, mesmo quando métodos mais acurados são empregados (no caso, CASSCF e MRMP2). É interessante ressaltar a flexibilidade que existe na abordagem híbrida SIMOMM, bem como em outras abordagens QM/MM, quanto a escolha do método de estrutura eletrônica a ser utilizado. Esta escolha pode ser feita de modo adequado ao tipo de problema em análise. A mesma flexibilidade, no entanto, ainda não se faz possível nos estudos envolvendo condições periódicas de contorno, outra abordagem largamente empregada no estudo de superfícies sólidas, em que os cálculos geralmente estão limitados à teoria do funcional de densidade, uma aproximação que nem sempre é a escolha mais apropriada.

Capítulo 5

Considerações Finais

O trabalho desenvolvido durante o doutorado permitiu explorar uma série de sistemas, métodos de estrutura eletrônica e outras abordagens consideradas adequadas aos tipos de problemas investigados. Nesta tese, nos limitamos a apresentar somente os estudos sobre a interação entre arsênio e carbono em duas situações distintas, na diatômica CAs e nos sistemas As+C(100) e AsH₃+C(100), embora outros tipos de sistemas também tenham sido explorados, como é o caso das diatômicas (SiAs, MgAs, LiAs, SnF²⁺, SnCl²⁺, SnO²⁺, CSe e NaAs) e da superfície β -SiC(100).

A primeira etapa da tese apresenta uma descrição detalhada e acurada da diatômica CAs. Este tipo de estudo se encaixa em uma das tradicionais linhas de pesquisa que é desenvolvida dentro do grupo há anos. Curvas de energia potencial foram construídas para os estados eletrônicos de mais baixa energia do radical CAs. A partir destas curvas, calculadas com o método altamente correlacionado MRCI/aV5Z, informações adicionais, tais como, constantes espectroscópicas e energias de transição, puderam ser obtidas. Resultados experimentais, posteriormente publicados, mostraram grande concordância com os dados teóricos aqui descritos.

Na segunda parte da tese é apresentado o tratamento da interação das espécies químicas As e AsH₃ com os dímeros da superfície C(100) do diamante. Duas abordagens distintas foram empregadas: a QM e a QM/MM (SIMOMM). Esta última é capaz de gerar resultados bem distintos dos produzidos pela modelagem QM. Tais resultados revelam a enorme influência que os efeitos de borda podem ter sobre os modelos que são pequenos demais para representar satisfatoriamente o problema químico associado à superfície de sólidos. A técnica QM/MM aprendida e indicada no tratamento da química em superfícies sólidas, introduz ao grupo uma nova linha de pesquisa e oferece a possibilidade de lidar com inúmeros problemas na área da matéria condensada.

Bibliografia

- [1] K. Ramachandran, G. Deepa e K. Namboori, *Computational Chemistry and Molecular Modeling. Principles and Applications*, Springer, 2008.
- [2] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 2^a edição, 2007.
- [3] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Wiley, 2^a edição, 2004.
- [4] A. G. S. de Oliveira Filho, T. V. Alves, V. W. Ribas, L. F. A. Ferrão, O. Roberto-Neto, F. B. C. Machado e F. R. Ornellas, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 1694 (2011).
- [5] A. P. L. Batista, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, *J. Phys. Chem. A* **115**, 8399 (2011).
- [6] J. C. B. de Lima e F. R. Ornellas, *J. Mol. Spectrosc.* **238**, 22 (2013).
- [7] J. C. B. de Lima e F. R. Ornellas, *J. Mol. Spectrosc.* **295**, 1 (2014).
- [8] A. G. S. de Oliveira Filho e F. R. Ornellas, *Chem. Phys. Lett.* **510**, 31 (2011).
- [9] A. P. L. Batista e F. R. Ornellas, *Mol. Phys.* **110**, 3085 (2012).
- [10] A. P. L. Batista e F. R. Ornellas, *Chem. Phys. Lett.* **523**, 43 (2012).
- [11] A. P. L. Batista e F. R. Ornellas, *Comp. Theor. Chem.* **1009**, 17 (2013).
- [12] L. T. Ueno, F. B. Machado e F. R. Ornellas, *Chem. Phys.* **321**, 249 (2006).
- [13] L. T. Ueno e F. R. Ornellas, *Surf. Sci.* **490**, L637 (2001).
- [14] A. P. L. Batista, Adsorção Química de Átomos na Superfície C(100) 2x1 do Diamante: Um Estudo Teórico. Dissertação de mestrado, 2010.
- [15] Editado por N. H. Morgon e K. Coutinho, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, 2007.
- [16] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [17] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [18] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **25**, 1463 (2004).
- [19] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [20] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich e H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [21] S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **1**, 211 (2011).
- [22] J. H. Lii e N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8566 (1989).
- [23] J. H. Lii e N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8576 (1989).
- [24] N. L. Allinger, Y. H. Yuh e J. H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8551 (1989).
- [25] J. Shoemaker, R. L. W. Burggraf e M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **103**, 3245 (1999).

- [26] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, K. Shiro, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis e J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [27] M. Gordon e M. Schmidt, Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later, in *Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years*, Editado por C. Dykstra, G. Frenking, K. Kim e G. Scuseria, pp. 1167–1189, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [28] J. W. Ponder e F. M. Richards, *J. Comp. Chem.* **8**, 1016 (1987).
- [29] C. E. Kundrot, J. W. Ponder e F. M. Richards, *J. Comp. Chem.* **12**, 402 (1991).
- [30] M. S. Gordon e M. Schmidt, Recent Advances in QM and QM/MM Methods, in *Computational Science — ICCS 2003*, Editado por P. Sloot, D. Abramson, A. Bogdanov, Y. Gorbachev, J. Dongarra e A. Zomaya, volume 2660 of *Lecture Notes in Computer Science*, pp. 719–719, Springer Berlin / Heidelberg, 2003.
- [31] J. M. Rintelman e M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. B* **108**, 7820 (2004).
- [32] Y. Jung e M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3131 (2005).
- [33] L. Roskop, J. W. Evans e M. S. Gordon, *J. Chem. Phys. C* **115**, 23488 (2011).
- [34] D. D. Zorn, M. A. Albao, J. W. Evans e M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. C* **113**, 7277 (2009).
- [35] H. Tamura e M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **119**, 10318 (2003).
- [36] P. Zapol, L. Curtiss, H. Tamura e M. S. Gordon, Theoretical Studies of Growth Reactions on Diamond Surfaces, in *Computational Materials Chemistry*, Editado por L. A. Curtiss e M. S. Gordon, pp. 266–307, Springer Netherlands, 2005.
- [37] D. L. Lambert, Y. Sheffer e P. Crane, *Astrophys. J.* **359**, L19 (1990).
- [38] J. H. Black e E. F. Van Dishoeck, *Astrophys. J.* **331**, 986 (1988).
- [39] D. L. Lambert, J. A. Brown, K. H. Hinkle e H. R. Johnson, *Astrophys. J.* **284**, 223 (1984).
- [40] J. Johnson, U. Fink e H. Larson, *Astrophys. J.* **270**, 769 (1983).
- [41] G. Herzberg, *Nature* **126**, 131 (1930).
- [42] M. Guelin, J. Cernicharog, G. Paubert e B. E. Turner, *Astron. Astrophys.* **230**, L9 (1990).
- [43] R. Ram, S. Tam e P. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **152**, 89 (1992).
- [44] R. Ram e P. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **122**, 282 (1987).
- [45] J. Yang e D. J. Clouthier, *J. Chem. Phys.* **135**, 054309 (2011).
- [46] H. F. Schaefer III e T. G. Heil, *J. Chem. Phys.* **54**, 2573 (1971).

- [47] H. Ito, Y. Ozaki, T. Nagata, T. Kondow e K. Kuchitsu, *Chem. Phys.* **98**, 81 (1985).
- [48] C. W. B. Jr., S. R. Langhoff e P. R. Taylor, *Astrophys. J.* **332**, 531 (1988).
- [49] P. J. Knowles, H.-J. Werner, P. J. Hay e D. C. Cartwright, *J. Chem. Phys.* **89**, 7334 (1988).
- [50] L. Thøgersen e J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 36 (2004).
- [51] W. Jian-Kun e W. Zhen-Sen, *Chin. Phys. B* **17**, 2919 (2008).
- [52] H. J. Kulik, A. H. Steeves e R. W. Field, *J. Mol. Spectrosc.* **258**, 6 (2009).
- [53] J. Kalcher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3311 (2002).
- [54] A. D. McLean, B. Liu e G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **97**, 8459 (1992).
- [55] R. R. Reddy, T. V. R. Rao e R. Viswanath, *Astrophys. Space Sci.* **189**, 29 (1992).
- [56] J. Gu, R. J. Buenker e G. Hirsch, *Chem. Phys.* **185**, 39 (1994).
- [57] G. de Brouckère e D. Feller, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 5283 (1996).
- [58] G. de Brouckère e D. Feller, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 5053 (1998).
- [59] W. T. Zemke e W. C. Stwalley, *QCPE Bull.* **4**, 79 (1981).
- [60] M. Larsson, *Astron. Astrophys.* **128**, 291 (1983).
- [61] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure I: Spectra of diatomic molecules*, Krieger, 2^a edição, 1950.
- [62] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader e and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.1), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2013, November 13]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., 2013.
- [63] K. Balasubramanian, *Relativistic Effects in Chemistry Part A: Theory and Techniques*, Wiley, 1^a edição, 1997.
- [64] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. e R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [65] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **119**, 11099 (2003).
- [66] H.-J. Werner e P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
- [67] P. J. Knowles e H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988).
- [68] S. R. Langhoff e E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **8**, 61 (1974).
- [69] H.-J. Werner, P. J. Knowles, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, G. Knizia, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E.

Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang e A. Wolf, MOL-PRO, versão 2010.1, um pacote de programas ab initio, 2010.

- [70] R. S. Ram, L. Wallace e P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **263**, 82 (2010).
- [71] A. A. Radzig e B. M. Smirnov, *Reference data on atoms, molecules, and ions*, Springer, Berlin, 1985.
- [72] W. G. Richards, J. Raftery e R. K. Hinkley, The calculation of spectroscopic constants, in *Theoretical Chemistry: V. 1*, Editado por R. N. Dixon, pp. 1–33, The Royal Society of Chemistry, 1974.
- [73] M. Schwander e K. Partes, *Diamond Relat. Mater.* **20**, 1287 (2011).
- [74] J. J. Gracio, Q. H. Fan e J. C. Madaleno, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 374017 (2010).
- [75] J. P. Goss, R. J. Eyre e P. R. Briddon, *Phys. Status Solidi B* **245**, 1679 (2008).
- [76] R. S. Balmer, J. R. Brandon, S. L. Clewes, H. K. Dhillon, J. M. Dodson, I. Friel, P. N. Inglis, T. D. Madgwick, M. L. Markham, T. P. Mollart, N. Perkins, G. A. Scarsbrook, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, J. J. Wilman e S. M. Woollard, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 364221 (2009).
- [77] J. Ristein, *Appl. Phys. A* **82**, 377 (2006).
- [78] A. Scholze, W. Schmidt e F. Bechstedt, *Thin Solid Films* **281-282**, 256 (1996).
- [79] R. Graupner, M. Hollering, A. Ziegler, J. Ristein, L. Ley e A. Stampfl, *Phys. Rev. B* **55**, 10841 (1997).
- [80] M. Nesladek, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, R19 (2005).
- [81] M.-A. Pinault-Thaury, T. Tillocher, N. Habka, D. Kobor, F. Jomard, J. Chevallier e J. Barjon, *Mat. Sci. Eng.: B* **176**, 1401 (2011).
- [82] V. V. S. S. Srikanth, *Proc. Inst. Mech. Engr., Part C*, **226**, 303 (2011).
- [83] V. V. S. S. Srikanth, P. S. Kumar e V. B. Kumar, *Int. J. Electrochem.* **2012**, 7 páginas (2012).
- [84] S. J. Sque, R. Jones, J. P. Goss e P. R. Briddon, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 017402 (2004).
- [85] J. P. Goss, P. R. Briddon e R. J. Eyre, *Phys. Rev. B* **74**, 245217 (2006).
- [86] P. W. May, M. Davey, K. N. Rosser e P. J. Heard, *MRS Proceedings* **1039**, P15 (2007).
- [87] G. Frangieh, M.-A. Pinault, J. Barjon, F. Jomard e J. Chevallier, *Phys. Status Solidi A* **205**, 2207 (2008).
- [88] M. Kasu e M. Kubovic, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 110209 (2010).
- [89] C. Yang e H. C. Kang, *J. Chem. Phys.* **110**, 11029 (1999).

- [90] Y.-J. Xu, Y.-F. Zhang e J.-Q. Li, *J. Org. Chem.* **70**, 6089 (2005).
- [91] P. Arora, W. Li, P. Piecuch, J. W. Evans, M. Albao e M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. C* **114**, 12649 (2010).
- [92] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [93] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [94] S. H. Vosko, L. Wilk. e M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [95] H.-J. Werner e P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985).
- [96] P. J. Knowles e H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985).
- [97] W. J. Hehre, R. Ditchfield e J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [98] P. C. Hariharan e J. A. Pople, *Theor. Chem. Acta* **28**, 213 (1973).
- [99] K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 374 (1992).
- [100] K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **201**, 59 (1993).
- [101] K. Hirao, *Int. J. Quantum Chem.* **44**, 517 (1992).
- [102] K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 397 (1992).
- [103] C. Møller e M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [104] B. Bode e M. S. Gordon, *J. Mol. Graphics Mod.* **16**, 133 (1998).
- [105] C. Edmiston e K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 457 (1963).
- [106] C. Edmiston e K. Ruedenberg, *J. Phys. Chem.* **43**, S97 (1965).
- [107] M. W. Schmidt e M. S. Gordon, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **49**, 233 (1998).
- [108] S. Gay, S. Jenkins e G. Srivastava, *J. Phys: Condens. Matter* **10**, 7751 (1998).
- [109] M. W. Radny, P. V. Smith, T. C. G. Reusch, O. Warschkow, N. A. Marks, H. Q. Shi, D. R. McKenzie, S. R. Schofield, N. Curson e M. Simmons, *J. Chem. Phys.* **127**, 184706 (2007).
- [110] J. E. Northrup, *Phys. Rev. B* **51**, 2218 (1995).
- [111] T. L. McDonell, N. A. Marks, O. Warschkow, H. F. Wilson, P. V. Smith e M. W. Radny, *Phys. Rev. B* **72**, 193307 (2005).

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, Ensino Fundamental, Cubatão, Pedralva – MG, 1992.

Escola Estadual Coronel Gaspar, Ensino Fundamental, Pedralva – MG, 1993.

Escola Estadual Comendador Mário Goulart Santiago, Ensino Fundamental, Pedralva - MG, 1999.

Escola Estadual Comendador Mário Goulart Santiago, Ensino Médio, Pedralva - MG, 2002.

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

Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2010. Mestrado em Química

Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2014. Doutorado em Química

- **Formação Complementar**

- Período Sanduíche na Iowa State University, Ames - IA - EUA, 2012/2013.

Projeto: Interação química de As e AsH₃ com as superfícies C(100) do diamante e β -SiC(100): Uma abordagem SIMOMM.

Responsável: Prof. Dr. Fernando R. Ornellas.

Supervisor no Exterior: Prof. Dr. Mark S. Gordon.

Beneficiário: Ana Paula de Lima Batista.

Bolsa do programa CsF. Processo N° 236761/2012-9. Vigência: 01/11/2012 a 31/08/2013.

- 6th MOLCAS Workshop. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2010.

- Escola de Inverno Computational Chemistry and Physics on the Nanoscale (CCPN). Ouro Preto - MG, 2009.

- Curso de Nanomateriais e Nanotecnologia. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2008.
- Escola de Inverno de EXAFS e XANES. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2008.
- Workshop Catálise em energia. 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, 2007.
- Mini-Curso: Introdução à química teórica computacional. XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química Minas Gerais. Universidade Federal de Uberlândia, 2007.
- Mini-Curso: Formação inicial e continuada de professores de Ciências, V Evento de Educação em Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2007.
- Oficina RPG como ferramenta ao Ensino de Química, V Evento de Educação em Química, Araraquara, 2007.
- Mini-Curso: Materiais Luminescentes Transformando Energia. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, 2006.
- Mini-Curso: Curso Básico de AutoCad, XV Congresso de Pós - Graduandos da Universidade Federal de Lavras, 2006.
- Mini-Curso: Síntese de complexos organometálicos. Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 2006.
- Mini-Curso: Recursos de separação e identificação de resíduos. XV Congresso de Pós - Graduandos da Universidade Federal de Lavras, 2006.
- Estágio no Laboratório de Física. Departamento de Ciências Exatas, Universidade Federal de Lavras, 2005-2006.
- Estágio no Centro de Análise e Prospecção Química (CAPQ). Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 2005.
- Mini-Curso: Eletroforese capilar - princípios e aplicações. XIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química Minas Gerais. Universidade Federal de Ouro Preto, 2005.

o Mini-Curso: Interdisciplinaridade na pesquisa. III Evento de Educação em Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2005.

- **Congressos e Simpósios**

- o XVII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2013
- o 14th International Congress of Quantum Chemistry, 2012.
- o XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2011.
- o 36^o Congrès de Chimie Théorique d’expression latine, 2010.
- o 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.
- o 1^o Encontro da Pós-Graduação do Instituto de Química - USP, 2009.
- o 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.
- o XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2009.
- o 19^a Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2009.
- o XX Congresso de Iniciação Científica da UFLA, 2007.
- o 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.
- o XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2007.
- o 1^o Fórum de Química Ambiental, 2007.
- o V Evento de Educação em Química, 2007.
- o XX Congresso de Iniciação Científica da UFLA (CIUFLA), XV Seminário de Avaliação do PIBIC/CNPq e X Seminário de Avaliação do PIBIC/FAPEMIG, 2007, Lavras - MG
- o VII Sudeste PET, 2007.
- o VI Sudeste PET, 2006.
- o II Interpet, 2006.
- o XV Congresso de Pós-Graduandos da UFLA, 2006
- o 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.
- o XIX Congresso de Iniciação Científica da UFLA (CIUFLA), XIV Seminário de Avaliação do PIBIC/CNPq e IX Seminário de Avaliação do PIBIC/FAPEMIG, 2006, Lavras - MG

- V Sudeste PET, 2005.
- II Encontro Paulista de Pesquisa em Ensino de Química, 2005.
- III Evento de Educação em Química, 2005.
- XIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira e Química, 2005.
- XVIII Congresso de Iniciação Científica da UFLA (CICESAL), I Congresso de Extensão, XIII Seminário de Avaliação do PIBIC/CNPq e VIII Seminário de Avaliação do PIBIC/FAPEMIG, 2005, Lavras - MG
- XVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2004.

• Ocupação

- Bolsista do Programa PET/SESu/MEC - 02/2005 - 01/2008
- Bolsista de Mestrado, CNPq, 03/2008 - 02/2010.
- Bolsista de Doutorado Sanduíche, CNPq (CsF), 11/2012 - 08/2013
- Bolsista de Doutorado, FAPESP, 04/2010 - 03/2014.

• Publicações

- A. P. L. Batista e F. R. Ornellas, *Ab initio* study of the lowest-lying electronic states of the LiAs molecule, Comp. Theor. Chem. **1009**, 17 (2013).
- A. P. L. Batista and F. R. Ornellas, The search for a potentially new molecular species, SiAs: a theoretical contribution, Mol. Phys. **110**, 3085 (2012).
- A. P. L. Batista, J. C. B. Lima, K. Franzreb e F. R. Ornellas, A theoretical study of SnF^{2+} , SnCl^{2+} , and SnO^{2+} and their experimental search, J. Chem. Phys. **137**, 154302 (2012).
- A. P. L. Batista e F. R. Ornellas, A theoretical contribution characterizing a potentially new molecular species: MgAs, Chem. Phys. Lett. **523**, 43 (2012).
- A. P. L. Batista, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, Excited electronic states, transition probabilities, and radiative lifetimes of CAs: a theoretical contribution and challenge to experimentalists, J. Phys. Chem. A **115**, 8399 (2011).
- A. P. L. Batista, H. W. P. Carvalho, G. H. P. Luz, P. F. Q. Martins, M. Gonçalves e L. C. A. Oliveira, Preparation of CuO/SiO₂ and photocatalytic activity by degradation of methylene blue, Environ. Chem. Lett. **8**, 63 (2010).

- H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, Peter Hammer e T. C. Ramalho. Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂-Cu thin films: theoretical and experimental study. *J. Hazard. Mater.* **184**, 273 (2010).
- H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, R. Bertholdo, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli e T. C. Ramalho, Photocatalyst TiO₂-Co: the effect of doping depth profile on methylene blue degradation. *J. Mater. Sci.* **45**, 5698 (2010).
- H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, P. Hammer, G. H. P. Luz e T. C. Ramalho, Removal of metal ions from aqueous solution by chelating polymeric hydrogel, *Environ. Chem. Lett.* **8**, 343 (2010).
- T. C. Ramalho, H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, C. A. Pérez e A. L. Gobbi, Photocatalytic decomposition of methylene blue via Fenton mechanisms by silicon wafer doped with Au and Cu: a theoretical and experimental study. *J. Mater. Sci.* **44**, 1029 (2009).
- H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, T. C. Ramalho, C. A. Pérez e A. L. Gobbi, 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. *Spectrochim. Acta Part A* **74**, 292 (2009).
- H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, Claudia Maria Ribeiro, Ensino e aprendizagem de química na perspectiva dinâmico-interativa. *Experiências em Ensino de Ciências*, **2**, 34 (2007).
- A. P. L. Batista, H. W. P. Carvalho, Claudia Maria Ribeiro, Análise da construção do conhecimento na perspectiva das teorias de Vygotsky. *Revista do Centro de Educação*, **32**, 411 (2007).

• Patentes

- Dispositivo indutor de adsorção, processo de fabricação e uso.

Número da Patente: PI0705597-8

Inventores: J. P. Silva, L. C. A. Oliveira, H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista e D. T. Maciel.

- Composição e hidrogel para absorção de água e remoção de metais em soluções aquosas.

Número da Patente: PI0705575-7A2

Inventores: T. C. Ramalho, H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, G. H. P. da Luz.

- Produção de novas resinas adsorventes a partir de resíduos de poliestireno.

Número da Patente: PI0601762-2

Inventores: L. C. A. Oliveira, H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, M. Gonçalves e D. Q. L. Oliveira.

• Participação em Bancas

- J. P. Silva, A. C. Oliveira, P. C. M. Todelo e A. P. L. Batista. Modelagem matemática da adsorção utilizando o Dispositivo Indutor de Adsorção (DIA). Trabalho de Conclusão de Curso de Thiago Marciano. Graduação em Matemática - Universidade Federal de Lavras, 2011, Lavras - MG.

• Resumos em Congressos

- A. P. L. Batista e F. R. Ornellas. Estudo QM/MM da interação de As com a superfície C(100) reconstruída. XVII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2013, Angra dos Reis - RJ
- A. P. L. Batista e F. R. Ornellas. MRCI study of the low-lying states of the SiAs radical. 14th International Congress of Quantum Chemistry, 2012, Boulder - CO
- A. P. L. Batista, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, Electronic structure and spectroscopic properties of the low-lying states of CAs. XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2011, Ouro Preto - MG.
- A. P. L. Batista, W. Hermoso e F. R. Ornellas. The MRCI study of the Low-lying singlet states of CSe. 36^o Congrès de Chimie Théorique d'expression latine, 2010, Anglet, França.
- A. P. L. Batista e F. R. Ornellas. Características energéticas e estruturais da superfície (100) 2x1 do diamante: uma abordagem *ab initio*. 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza - CE
- A. P. L. Batista e F. R. Ornellas. Modelagem inicial da superfície (100) oxigenada do diamante. XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2009, Poços de Caldas - MG

- A. P. L. Batista, H. W. P. Carvalho, T. C. Ramalho, C. A. Pérez e A. L. Gobbi. Interaction between metal atoms of Au and Cu with Si(111) surface: a study of synchrotron radiation grazing incidence X-ray fluorescence and DFT theory. 19^a Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2009, Campinas - SP
- H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, T. C. Ramalho, A. L. Gobbi e C. A. Pérez . Photocatalytic decomposition of H₂O₂ by silicon wafer doped with Au and Cu: theoretical and experimental study. 19^a Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2009, Campinas - SP
- A. P. L. Batista, H. W. P. Carvalho, C. A. Pérez e T. C. Ramalho. Síntese de nanopartículas de ouro e seu emprego na caracterização da técnica de fluorescência de raios - X em incidência rasante. XX Congresso de Iniciação Científica da UFLA, 2007, Lavras - MG
- A. P. L. Batista, G. H. P. Luz, H. W. P. Carvalho, M. Gonçalves e L. C. A. Oliveira. Obtenção de óxido de zinco suportado em sílica a partir de sais distintos e seu potencial fotocatalítico. 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia- SP
- A. P. L. Batista, H. W. P. Carvalho, D. T. Maciel e J. P. Silva. Estudo da influência do campo magnético na adsorção de fenol pelo carvão ativado. XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Uberlândia - MG.
- A. P. L. Batista, H. W. P. Carvalho, D. T. Maciel e J. P. Silva. Influência do campo magnético na adsorção de azul de metileno. XX Congresso de Iniciação Científica da UFLA (CIUFLA), XV Seminário de Avaliação do PIBIC/CNPq e X Seminário de Avaliação do PIBIC/FAPEMIG, 2007, Lavras - MG
- A. P. L. Batista, H. W. P. Carvalho, D. T. Maciel, J. P. Silva e L. C. A. Oliveira. Eletrofloculação de corante vermelho reativo empregando-se célula eletroquímica em escala laboratorial. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia- SP
- A. P. L. Batista, H. W. P. Carvalho, G. H. P. Luz, V. P. Rabelo e L. C. A. Oliveira. Síntese de resina a partir de copos descartáveis e seu Emprego como extrator de cátions metálicos em solução aquosa. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia- SP

◦ P. F. Q. Martins, A. P. L. Batista, G. H. P. Luz, H. W. P. Carvalho, M. Gonçalves e L. C. A. Oliveira. Síntese e avaliação do óxido de ferro (III) suportado em sílica na fotodegradação de azul de metileno. XX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2006, São João del Rei - MG

◦ A. P. L. Batista, H. W. P. Carvalho, G. H. P. Luz, D. Q. L. Oliveira e L. C. A. Oliveira. Síntese de resina adsorvente de óleo a partir de rejeitos de poliestireno. XV Congresso de Pós - Graduação da Universidade Federal de Lavras, 2006, Lavras - MG

◦ A. P. L. Batista, H. W. P. Carvalho, G. H. P. Luz, M. Gonçalves e L. C. A. Oliveira. Óxido de cobre suportado em sílica na fotodegradação de azul de metileno. XV Congresso de Pós - Graduação da Universidade Federal de Lavras, 2006, Lavras - MG

◦ A. P. L. Batista, H. W. P. Carvalho, D. T. Maciel, J. P. Silva e L. C. A. Oliveira. Influência do campo magnético na adsorção de vermelho reativo pelo grafite. XIX Congresso de Iniciação Científica da UFLA (CIUFLA), XIV Seminário de Avaliação do PIBIC/CNPq e IX Seminário de Avaliação do PIBIC/FAPEMIG, 2006, Lavras - MG

◦ H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, L. V. Barcelos e C. M. Ribeiro. Geleca: uma alternativa para o ensino de polímeros no ensino médio. II EPPEQ - Encontro Paulista de Pesquisa em Ensino de Química, 2005, Araraquara - SP

◦ H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, L. V. Barcelos e C. M. Ribeiro. Jogos pedagógicos: uma alternativa para o ensino de química. II Encontro Paulista de Pesquisa em Ensino de Química e III Fórum de Professores de Química do Ensino Médio, 2005, Araraquara - SP

◦ A. P. L. Batista, H. W. P. Carvalho, D. T. Maciel, J. P. Silva e L. C. A. Oliveira. Estudo da influência de campo magnético na adsorção de azul de metileno pelo carvão ativado. XIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Ouro Preto - MG

◦ H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, J. Castro, R. G. Prado, M. Bittencourt, L. Zacarroni, J. Pinheiro, T. C. Souza, M. Rebouças, R. S. Leal, M. Gonçalves e L. C. A. Oliveira. Compósito de óxido de Fe/SiO₂ na remoção de corante em meio

aquoso. XIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Ouro Preto - MG

◦ H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, D. Josa e C. M. Ribeiro, Uma contribuição aos estudos culturais: um ensaio sobre concepções de cultura. XIII Congresso de Pós - Graduandos da Universidade Federal de Lavras, 2004, Lavras - MG

◦ H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, D. Josa e C. M. Ribeiro, Aprendizado de Química na Dinâmica Interativa. XIII Congresso de Pós - Graduandos da Universidade Federal de Lavras, 2004, Lavras - MG

◦ A. P. L. Batista, H. W. P. Carvalho, D. Josa e C. M. Ribeiro, Aprendizado de química na dinâmica interativa: análises da segunda intervenção. XVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Lavras - MG

◦ A. P. L. Batista, H. W. P. Carvalho, M. I. Trevisam e C. M. Ribeiro, Aprendizado de química na dinâmica interativa: análises da primeira intervenção. XVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Lavras - MG

• Organização de Eventos

- I Fórum de Química Ambiental. UFLA, 2007, Lavras - MG
- 1ª Semana Acadêmica da UFLA. UFLA, 2007, Lavras - MG
- IV Semana Acadêmica de Química. UFLA, 2006, Lavras - MG
- II Congresso de Extensão da UFLA. UFLA, 2006, Lavras - MG
- Mini-Curso: Síntese de organometálicos e suas aplicações em fármacos, agricultura e ciências do alimentos. UFLA, 2006, Lavras - MG
- Mesa Redonda: À quantas anda a Reforma Universitária. UFLA, 2006, Lavras - MG
- Ciclo de Palestras sobre Impacto Ambiental. UFLA, 2005, Lavras - MG
- III Semana de Cursos da Química UFLA. UFLA, 2005, Lavras - MG
- XIV Congresso de Pós Graduandos da UFLA. UFLA, 2005, Lavras - MG

• Prêmios

Distinguida em primeiro lugar, no prêmio Mérito Acadêmico no curso de Licenciatura em Química, Universidade Federal de Lavras, 2008.

- **Outros**

- Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino – PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário/bolsista na disciplina QFL0606– Princípios de Química para Física sob a supervisão do prof. Dr. Paulo Sérgio Santos, no 2º semestre de 2011.

- Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino – PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário/bolsista na disciplina QFL2143– Química dos Elementos sob a supervisão da profa. Dra. Vera R. Leopoldo Constantino, no 2º semestre de 2009.

- Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino – PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário/bolsista na disciplina QFL137– Química Geral e Inorgânica sob a supervisão da profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria, no 1º semestre de 2009.

- Prelecionista no curso Aprendizagem de Química a partir da Análise dos conteúdos dos livros didáticos, com o tema: Memória: O que é e, para quê? Universidade Federal de Lavras, 2005.

- Monitoria voluntária na disciplina de física no Cursinho Pré-UFLA. Universidade Federal de Lavras, 2004.