Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Estudo Computacional de *clusters* de alumínio, $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$ ”.

Diógenes Mendes Araújo

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2015

USP

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

“Estudo Computacional de *clusters* de alumínio, $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$ ”.

-Versão Corrigida-

Diógenes Mendes Araújo

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Sérgio Emanuel Galembeck

Orientador

Auxílio Financeiro: CAPES

RIBEIRÃO PRETO - SP

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Araújo, Diógenes Mendes

“Estudo Computacional de *clusters* de alumínio, $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$ ”.

Ribeirão Preto, 2015.

108 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Galembeck, Sérgio Emanuel.

1. *Clusters* de Alumínio. 2. Teoria do funcional da densidade. 3. Química teórica.

Agradecimentos

À DEUS, que me deu forças e saúde para que pudesse realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. *Sérgio E. Galembeck* pela oportunidade e a orientação acadêmica.

Ao Prof. Dr. *Juarez L. F. da Silva* pela coorientação e participação neste trabalho.

Aos companheiros de laboratórios *Renato Orenha* e o Prof. Dr. *Ricardo Vessecchi* pelas discussões científicas e momentos de descontração.

Aos colaboradores Dr. *Anderson da Silva Chaves*, Ms. *Gustavo G. Rondina* e o Prof. Dr. *Juarez L. F. da Silva* pelas estruturas cedidas dos *cluster* $Al_n^{(+,0,-)}$, 2 – 30, obtidos por meio do algoritmo RBHMC.

Aos meus pais Margarida Zuleide Mendes de Araújo e Cícero Batista de Araújo, pelo apoio e carinho. E a todos os meus familiares pela força e carinho.

À minha esposa Társia Cristina Gomes Borges Mendes pelo companheirismo e afeto.

À Marilda Luca Alves, Nair Luca Alves e toda sua família pelo carinho e afeto.

Resumo

ARAÚJO, D. M. Estudo Computacional de *clusters* de alumínio, $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$. 2015. 108 p. Tese (Doutorado em Ciências) Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015

Nesta tese investigamos computacionalmente *clusters* de $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$, com especial interesse em entender aspectos fundamentais de suas propriedades em função do número de átomos e da carga total.

Clusters de $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$ podem variar suas propriedades completamente com a adição de um átomo ou elétron. Essas características permitem que atuem em nanocatálise, como ácidos ou bases de Lewis ou como substrato para adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos. Apesar das propriedades dos *clusters* os tornarem ótimos materiais para inúmeras aplicações, a síntese desses materiais é desafiadora, podendo ser realizada por métodos químicos ou físicos. Os métodos físicos se baseiam na vaporização a laser, e em geral é utilizado um espectrômetro de massa para segregar as partículas, enquanto os métodos químicos compreendem a síntese por meio de nucleação e banhos químicos usando agentes redutores gerando *clusters* passivados ou suportados por substratos. Apesar de haver muitos estudos experimentais e computacionais investigando propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas de *clusters* de Alumínio como distorção Janh-Teller, energia de ionização e afinidade eletrônica, poucos foram realizados priorizando a análise da estrutura eletrônica visando investigar a relação entre suas propriedades e as ligações químicas. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi investigar as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de *clusters* $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$, reunindo evidências que explicam a natureza de suas ligações químicas em função do número de átomos e da carga total. As propriedades estruturais compreendem distância média, número de coordenação efetivo e distorções Janh-Teller. As propriedades energéticas envolvem energia de estabilização por átomos, energia de dissociação e função de estabilidade. As propriedades eletrônicas englobam a energia de ionização, a afinidade eletrônica, os orbitais de fronteira, a densidade de estados, além da análise da densidade eletrônica por meio da teoria de átomos em moléculas (AIM), a análise decomposição energética por interação quântica entre átomos (IQA), a análise da função de localização eletrônica (ELF), a investigação da ordem de ligação pelo índice de Mayer, a análise da ligação química

pelo método de particionamento da densidade natural adaptada (AdNDP) e análise dos orbitais naturais de ligações (NBO).

As estruturas iniciais dos *clusters* de $Al_n^{(+,0,-)}$ foram obtidas pelo algoritmo de busca configuracional *Revised Basin-Hopping Monte Carlo* (RBHMC), e posteriormente otimizados pelo modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP, esta estratégia gerou resultados de energia de ionização e afinidade eletrônica mais próximos de valores experimentais que os modelos MP2/def2-TZVPP, PBE0/def2-TZVPP, BP/def2-TZVPP e B3LYP/def2-TZVPP. Nós observamos considerável influência da carga total e do número de átomos sobre a geometria dos *clusters* investigados. A distância de ligação média e o número de coordenação efetivo permitiram caracterizar *clusters* com estrutura planar, estrutura tridimensional, e também regiões de transição entre essas geometrias por meio da simples análise do gráfico dessas propriedades em função do número de átomos.

A energia de ligação por átomos revelou que a estabilização desses *clusters* cresce rapidamente até $Al_{12}^{(+,0,-)}$, e a partir de então, se aproxima lentamente do valor da fase *bulk* conforme cresce o número de átomos. A função de estabilidade revelou que a estabilização de *clusters* está relacionada com a sua estrutura eletrônica, revelando que alguns *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$, são mais estáveis que os vizinhos mais próximos, em acordo com a sugestão dos números mágicos inicialmente aplicados para *clusters* de sódio e potássio. A energia de ionização e a afinidade eletrônica calculadas por TPSSh/def2-TZVPP para os *clusters* investigados forneceram resultados muito próximo dos valores experimentais, o comportamento oscilante dessas propriedades foram associados a padrões de crescimento baseado em icosaedros, decaedros e tetraedros por alguns autores e concordam com os nossos resultados. Os orbitais de fronteira e a densidade de estados dos *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$ indicam que o HOMO apresenta contribuição preponderante dos orbitais π . A teoria quântica de átomos em moléculas revelou que a força das interações químicas está associada à deslocalização eletrônica nos *clusters* investigados que cresce na seguinte ordem $Al_n^+ < Al_n^0 < Al_n^-$. E o caráter covalente nesses *clusters* é maior para os cátions que para os neutros e ânions. Esses resultados conferem maior caráter metálico aos *clusters* Al_n^- que aos demais *clusters* carregados e neutros, confirmados pelo método ELF. O método de partição energética IQA mostrou que a contribuição energética preponderante para a estabilização das interações químicas nos *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 7$, é a energia de troca responsável pelo caráter covalente, enquanto a contribuição iônica é oriunda da energia cinética

eletrônica que apresenta caráter desestabilizante ou repulsivo para os *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, ($n = 2 - 4$ e $6 - 7$), por outro lado, essa contribuição é estabilizante, mesmo que muito pouco para os *clusters* $Al_5^{(+,0,-)}$ e consideravelmente estabilizante para as interações nos *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$, sendo importante para o aumento da deslocalização eletrônica confirmada pela presença de aromaticidade tridimensional investigada pelos métodos ELF, AdNDP e NICS.

Palavras-Chave: *Clusters* de Alumínio. Teoria do funcional da densidade. Química teórica.

ABSTRACT

ARAÚJO, D. M. Computational Study of aluminium *clusters*, $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$. 2015. 108 p. Tese (Doutorado em Ciências) Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

In this thesis we investigate computationally $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$ *clusters* with special interest in understand the fundamental aspects of theirs properties in function of number of atoms and of total charge.

$\text{Al}_n^{(+,0,-)}$ *clusters* can vary its properties completely through the addition of an atom or an electron. These features allow them to act at nanocatalysis such as acids or basis of Lewis or such as substrate for adsorption of organic and inorganic compounds. Despite the properties of *clusters* become them optimal materials for numerous applications, the synthesis of these materials is challenging, it can be performed by chemical or physical methods. Physical methods are based on laser vaporization and generally used a mass spectrometer to segregate the particles, while chemical methods include comprise through nucleation and chemical baths using reducing agents generating passivated *clusters* or supported by substrates. Although there are many experimental and computational studies investigating structural, electronic and energetic properties of Aluminum *clusters* such as Jahn-Teller distortion, ionization energy and electron affinity, few were performed prioritizing the analysis of the electronic structure and to assess the relationship between its properties and the chemical bonds.

This form the objective this work was investigate the structural, energetic and electronic properties of $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$ *clusters* gathering evidence to explain the nature of their chemical bonds in function of the number of atoms and of total charge. The structural properties include average distance, effective coordination number and Jahn-Teller distortions. The energetic properties involve stabilization energy of atoms, dissociation energy and stability function. The electronic properties include the ionization energy and electron affinity, frontier orbitals, density of states, as well as analysis of the electron density through the atoms in molecules (AIM) theory, the analysis by interacting quantum atoms (IQA), the analysis of electron localization function (ELF), the investigation of binding order by Mayer index, the analysis of chemical bonding by adaptive natural density partitioning method (AdNDP) and analysis of natural bond orbital (NBO).

The initial structures of *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$ were obtained by algorithm of configurational search Revised Basin-Hopping Monte Carlo (RBHMC), and subsequently optimized by computational model TPSSh/def2-TZVPP, this strategy performed electron affinity most close of experimental values than MP2/def2-TZVPP, PBE0/def2-TZVPP, BP/def2-TZVPP e B3LYP/def2-TZVPP. We observed considerable influence of the total charge and the number of atoms on geometry of the investigated *clusters*. The average bond distance and effective coordination number allowed the characterization of *clusters* such as planar structure, three-dimensional structure, as well as transition regions between these geometries through simple graphic analysis of these properties according to the number of atoms.

The bind energy by atoms revealed that the stabilization of these *clusters* grows rapidly until $Al_{12}^{(+,0,-)}$, and from them it grows slowly approaching from bulk phase, it grows in function of number of atoms. Stability function revealed that stabilization of *clusters* is related to its electronic structure indicating that some *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$ are more stable than the nearest neighbors, in accordance with the suggestion of the magic numbers initially applied to sodium and potassium *clusters*. The ionization energy and the electron affinity calculated within TPSSh/def2-TZVPP for the investigated *clusters* provided very close results from experimental values, the oscillating behavior of these properties have been associated with growth patterns based on icosahedrons, decahedrons and tetrahedrons by some authors and agree with our results. The frontier orbitals and the density of states of the $Al_{13}^{(+,0,-)}$ *clusters* indicate that the HOMO has dominant contribution from π orbitals. Quantum theory of atoms in molecules revealed that strength of chemical interactions is associated with the electron delocalization in the investigated *clusters* growing in the following order $Al_n^+ < Al_n^0 < Al_n^-$. The covalent character of these *clusters* is higher for cations than for neutral and anions. These results provide greater metallic character to Al_n^- *clusters* than others charged and neutral *clusters*, such as confirmed by ELF method. IQA energy partition method revealed that dominant energetic contribution to the stabilization of chemical interactions in *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 7$ is the exchange energy responsible by covalent character, while the ionic contribution comes from the electronic kinetic energy that has destabilizing or repulsive character to the $Al_n^{(+,0,-)}$, ($n = 2 - 4$ and $6 - 7$) *clusters*. On the other hand, this contribution is stabilized to $Al_5^{(+,0,-)}$ *clusters*, even though very little, and considerable stabilizing to the interactions at $Al_{13}^{(+,0,-)}$ *clusters*.

Thus, it is important to increase of the electron delocalization confirmed by presence of the three-dimensional aromaticity investigated by ELF, AdNDP and NICS methods.

Keywords: Aluminium *Clusters*. Density functional theory. Theoretical chemistry.

Índice

	Página
Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract	V
Índice	VIII
Índice de Tabelas	X
Índice de Figuras	XII
Lista de Abreviaturas	XVI
Capítulo 1	
Introdução	1
Objetivos	4
Capítulo 2	
Estrutura e Propriedades de <i>clusters</i> Al_n, ($n = 2 - 30$): Uma combinação do algoritmo <i>Revised Basin Hopping Monte Carlo</i> com a Teoria do funcional da densidade.	6
2.1 Introdução	6
2.2 Métodos Computacionais e Otimizações das estruturas atômicas	7
2.2.1 Otimizações globais (GO-RBPMC-PBE)	8
2.2.2 Reotimizações Locais (LO-DFT-TPSSH e LON-DFT-TPSSH)	9
2.3 Propriedades Estruturais	11
2.3.1 Configurações de menor energia	11
2.3.2 Comprimento de ligação médio e Numero de Coordenação Efetivo	17
2.4. Propriedades Energéticas	20
2.4.1 Função de estabilidade e diferença de energia HOMO-LUMO.	20
2.4.2 Energia de coesão por átomos	22
2.5. Propriedades Eletrônicas	24
2.5.1. Energia de ionização	24
2.5.2 Afinidade Eletrônica	27
2.6 Conclusões	28
Capítulo 3	
A Ligação química em <i>clusters</i> $Al_n^{(+,0,-)}$ $n = 2 - 7$	30
3.1 Introdução	30
3.2 Métodos computacionais	32
3.3 Estruturas atômicas dos <i>clusters</i> Al_n , $n = 2 - 7$	35
3.4 Energias, afinidade eletrônica e energia de ionização	40
3.5 Análise IQA (<i>Interacting Quantum Atoms</i>)	42
3.6 Densidade de Spin	44
3.7 Análise da densidade de carga	46
3.8 Função de Localização eletrônica (ELF)	51
3.9 Interações entre NBOs (<i>Natural Bond Orbitals</i>)	57
3.10 Conclusões	65
Capítulo 4	
Investigação das ligações química, propriedades	68
	VIII

	geométricas e eletrônicas de <i>clusters</i> $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$: Uma abordagem com DFT/TPSSh, AIM, ELF e AdNDP	
	4.1 Introdução	67
	4.2 Métodos Computacionais	68
	4.3 Geometrias	69
	4.4 Propriedades energéticas, Energia de Ionização e Afinidade eletrônica	71
	4.5 Densidade de Estados, Orbitais moleculares de fronteira e transferência de carga	72
	4.6 Análise AIM (<i>Atoms in molecules</i>)	76
	4.7 Análise ELF (<i>Electron localization function</i>)	81
	4.8 Aromaticidade	86
	4.9 Efeito Jahn-Teller	90
	4.10 Conclusões	93
Capítulo 5		
	Considerações finais	96
	Referências Bibliográficas	99
	Material Suplementar	106

Índice de Tabelas

	Página
Tabela 2.1 Grupo de ponto (GP), desvio quadrático médio das posições atômicas (RMSD), e índice de similaridade (simil.) das configurações de menor energia (valores em negrito) e as abordagens GO-PBE-RBPMC , LO-DFT-TPSSH e LON-DFT-TPSSH para os <i>clusters</i> Al_n^+ ($n = 2 - 30$).	13
Tabela 2.2 Grupo de ponto (GP), desvio quadrático médio das posições atômicas (RMSD), e índice de similaridade (simil.) em relação aos <i>clusters</i> Al_n^0 ($n = 2 - 30$) da abordagem LO-DFT-TPSSH . As estruturas do potencial GLUE estão descritas na Referência 19.	14
Tabela 2.3 Grupo de ponto (GP), desvio quadrático médio das posições atômicas (RMSD), e índice de similaridade (simil.) das configurações de menor energia (valores em negrito) e as abordagens GO-PBE-RBPMC , LO-DFT-TPSSH e LON-DFT-TPSSH para os <i>clusters</i> Al_n^- ($n = 2 - 30$).	15
Tabela 3.1 Energias dos <i>clusters</i> no estado fundamental obtidos dentro do modelo computacional TPSSH/def2-TZVPP, Energia eletrônica do estado fundamental do <i>cluster</i> (E_{elec}), Correção do ponto zero (ZPE), Energia eletrônica corrigida por ZPE (E_{elec} do <i>cluster</i> + ZPE), Multiplicidade de Spin (MS). Valores em a.u.	38
Tabela 3.2 Ordem de ligação de Mayer (b_M) e comprimentos de ligação para os <i>clusters</i> $Al_n^{(+,0,-)}$, ($n = 2 - 7$) nos estados catiônico, neutro e aniônico. Os átomos de Al nos <i>clusters</i> estão numerados conforme são apresentadas as figuras nos respectivos estados de carga.	39
Tabela 3.3 Extrapolação da energia eletrônica para completa configuração de interações (CCI) para os <i>clusters</i> $Al_n^{(+,0,-)}$ ($n = 2 - 7$).	41
Tabela 3.4 Propriedades da função de localização eletrônica, ELF, para os <i>clusters</i> de $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 7$ em função do número de átomos do <i>clusters</i> . D representa a degenerescência, que refere-se a existência de outras <i>basins</i> com mesmo isovalor, em parênteses é representado o número de <i>basins</i> que contém mesma sinápsidade e isovalor. $V(\Omega)$ é o volume da <i>basin</i> , $N(\Omega)$ é o número de elétrons da <i>basin</i> . $P^{\alpha\beta}(\Omega_i, \Omega_j)$, $P^{\alpha\alpha}(\Omega_i, \Omega_j)$ e $P^{\beta\beta}(\Omega_i, \Omega_j)$ representam a população de pares de elétrons $\alpha\beta$, $\alpha\alpha$ e $\beta\beta$, respectivamente. $\sigma^2(\Omega_i)$ é a variância e $\lambda(\Omega_i)$ é a flutuação relativa.	56
Tabela 3.5 Principais interações entre NBOs para os <i>clusters</i> $Al_n^{(+)}$, $n = 3 - 7$.	62
Tabela 3.6 Principais interações entre NBOs para os <i>clusters</i> $Al_n^{(0)}$, $n = 2 - 7$.	63
Tabela 3.7 Principais interações entre NBOs para os <i>clusters</i> $Al_n^{(-)}$, $n = 3 - 7$.	64

Tabela 4.1 Energia de Ligação (E_b), Energia de dissociação (D_e) em comparação com resultados entre os funcionais TPSSh, PBE0, BPW91 para os <i>clusters</i> de menor energia investigados. A função de base utilizada em nossos cálculos foi def2-TZVPP.	72
Tabela 4.2 Propriedades Topologicas nos BCPs (a.u) dos <i>clusters</i> $Al_{13}^{(+,0,-)}$.	80
Tabela 4.3 Propriedades do campo gradiente ELF para o <i>cluster</i> Al_{13}^{+} dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. $V(\Omega)$ é o volume da <i>basin</i> , $N(\Omega)$ é o número de elétrons da <i>basin</i> , $\sigma^2(\Omega_i)$ é a variância e $\lambda(\Omega_i)$ é a flutuação relativa.	84
Tabela 4.4 Propriedades do campo gradiente ELF para os <i>clusters</i> $Al_{13}^{(-,0)}$ dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. $V(\Omega)$ é o volume da <i>basin</i> , $N(\Omega)$ é o número de elétrons da <i>basin</i> , $\sigma^2(\Omega_i)$ é a variância e $\lambda(\Omega_i)$ é a flutuação relativa.	85

Índice de Figuras

	Página
Figura 2.1 Prováveis mínimos globais (GM) dos <i>clusters</i> $Al_n^{(+,0,-)}$ ($n = 2 - 19$) obtidos pela abordagem GO-PBE-RBHMC e reotimizados dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP para os <i>clusters</i> catiônico, neutro e aniônico. Conforme descrito nas abordagens LO-DFT-TPSSh e LON-DFT-TPSSh .	10
Figura 2.2 Prováveis mínimos globais (GM) dos <i>clusters</i> $Al_n^{(+,0,-)}$ ($n = 20 - 30$) obtidos pela abordagem GO-PBE-RBHMC e reotimizados dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP para os <i>clusters</i> catiônico, neutro e aniônico. Conforme descrito nas abordagens LO-DFT-TPSSh e LON-DFT-TPSSh .	11
Figura 2.3 Comprimento de ligação médio, (d_{av}) e o número de coordenação efetivo (ECN) para as configurações de menor energia dos <i>clusters</i> de Al_n ($n = 2 - 30$) em função do número de átomos para os modelos GO-PBE-RBHMC (vermelho), LO-DFT-TPSSh (azul) e LON-DFT-TPSSh (branco).	18
Figura 2.4 Diferença de energia HOMO-LUMO (ΔE_{HL}) para os <i>clusters</i> de $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$, em função do número de átomos.	21
Figura 2.5 Função de estabilidade (Δ_2E) para as configurações de menor energia e prováveis mínimos globais dos <i>clusters</i> $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 29$ em função do número de átomos.	21
Figura 2.6 Energia de coesão (E_b) para as configurações de menor energia e prováveis mínimos globais dos <i>clusters</i> de Al_n ($n = 2 - 30$), para os <i>clusters</i> catiônicos, neutros e aniônicos em função do número de átomos. (a) Para a abordagem LO-DFT-TPSSh , Para a abordagem LON-DFT-TPSSh . Para comparar E_b entre os <i>clusters</i> derivados de LO-DFT-TPSSh e LON-DFT-TPSSh foram plotados (c) <i>clusters</i> catiônicos, (d) neutros e (e) aniônicos.	24
Figura 2.7 Energia de ionização (I.E), em (a) comparamos vIE (LO-DFT-TPSSh), aIE (GO-RBHMC-PBE) e aIE (LO-DFT-TPSSh). Em (b) comparamos os resultados experimentais ⁷⁵⁻⁷⁶ (branco) com o nosso aIE (LO-DFT-TPSSh) (círculos em azul). Em (c) comparamos os resultados experimentais, ⁷⁵⁻⁷⁶ (branco) com o nosso aIE (LON-DFT-TPSSh) (quadrados em azul).	25
Figura 2.8 Afinidade eletrônica (E.A.), em (a) comparamos vEA (LO-DFT-TPSSh), aEA (GO-RBHMC-PBE) e aEA (LO-DFT-TPSSh). Em (b) comparamos os resultados experimentais ⁷⁹⁻⁸⁰ (branco) com o nosso aEA (LO-DFT-TPSSh) (círculos em azul). Em (c) comparamos os resultados experimentais ⁷⁹⁻⁸⁰ (branco) com o nosso aEA (LON-DFT-TPSSh) (quadrados	28

em azul).

Figura 3.1. Afinidade eletrônica (E.A) e energia de ionização (I.E) adiabática em função do número de átomos dos *clusters*. Em azul são apresentados os dados da completa interação de configurações (CCI), em vermelho são apresentado os cálculos DFT para o modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP e em preto são apresentados os dados experimentais, dado o exp. 1, (cha *et al.*)⁷⁷ e exp. 2, (Schrive *et al.*).⁷⁵ 40

Figura 3.2 Partição de energia IQA. Na primeira linha são graficados os componentes da energia interatômica (E_{int}) para os *clusters* catiônicos, neutros e aniônicos em função do número de átomos. Na segunda linha comparados por meio de gráfico de barras os principais componentes da energia interatômica, o termo de troca (V_{eeX}) e o termo clássico ou coulômbico (V_{cl}). Na terceira linha comparamos por meio do gráfico de barras as contribuições de V_{eeX} e V_{cl} para E_{int} , conforme apresentamos em porcentagem para os *clusters* carregados e neutro. E_{corr} representa a energia de correlação eletrônica obtida pela extrapolação CBS. 43

Figura 3.3 Densidade de spin dos *clusters* Al_n^+ , Al_n^0 e Al_n^- , $n = 2 - 7$, código de cor; α spin em dourado, β spin em preto. Os *clusters* $Al_5^{(-)}$, $Al_7^{(+)}$ e $Al_7^{(-)}$ são singletos e não é perceptível acúmulo de densidade de spin. 45

Figura 3.4 Orbitais moleculares dos *clusters* Al_n^+ , Al_n^0 e Al_n^- , $n = 2 - 7$. Para os *clusters* no estado singlete Al_5^- , Al_7^+ e Al_7^- , os orbitais ocupados de mais alta energia são descritos como SOMO, SOMO-1 e SOMO-2. 46

Figura 3.5 Propriedades topológicas nos pontos críticos de ligação (BCP) para os *clusters* de $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 7$. ρ_b é a densidade eletrônica, $\nabla^2\rho_b$ é o laplaciano da densidade eletrônica, DI é o índice de deslocalização, H_b é a densidade de energia total no ponto crítico, $(-G_b/V_b)$ e G_b/ρ_b são índices que fornecem o caráter da ligação química, onde G_b é a densidade de energia cinética total e V_b é a densidade de energia potencial total. Esses gráficos representam as propriedades topológicas em função das ligações químicas nos *clusters*. 48

Figura 3.6 Função de localização eletrônica (ELF) para os *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$ ($n = 2 - 7$), dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. As *basins* investigadas foram coloridas seguindo o código de cor: branco: *basin* nuclear; azul: *basin* monossináptica; verde: *basin* dissináptica e cor de roza: *basin* polissináptica. Enfatizamos nos gráficos (a) $\eta = 0,83$, a comparação da localização eletrônica em isovalores maiores. Em (b) comparamos a localização eletrônica para o η da bifurcação dos *clusters* neutros, permitindo correlacionar a separação das *basins* com a carga total dos *clusters*, e também investigar o ELF em função do número de átomos. 55

Figura 3.7 Principais interações de segunda ordem entre NBOs, e suas respectivas energias de estabilizações ($\Delta E^{(2)}$) para os *clusters* (a) $Al_n^{(+)}$, (b) $Al_n^{(0)}$ e (c) $Al_n^{(-)}$, $n = 2 - 7$. Para os *cluster* $Al_2^{(+,-)}$ não foram observadas 61

interações entre NBOs. Mais detalhes e outros parâmetros dessas interações podem ser observados nas Tabelas 3.5, 3.6 e 3.7.

- Figura 4.1** Configurações do estado fundamental dos *clusters* do $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$. Obtidos pelo modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. Todos os comprimentos de ligações, ângulos e diedros estão disponíveis no material suplementar, Tabela S1. **70**
- Figura 4.2** TDOS e LDOS de átomos Al atoms de *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$. Os níveis eletrônicos são indicados segundo os caracteres de grupos. A linha vertical indica o nível de Fermi. **74**
- Figura 4.3** Diagrama de orbitais canônicos de fronteira, HOMOs dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$. **75**
- Figura 4.4** Cargas MK para os *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$. Dentro do nível de teoria TPSSh/def2-TZVPP. **76**
- Figura 4.5** Gráfico molecular dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$. Pontos críticos de ligação em vermelho. Pontos críticos de anel em amarelo. Pontos críticos de gaiola em verde. **77**
- Figura 4.6** ELF dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$ dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. O ELF foi plotado em uma isosuperfície $\eta = 0,73$. O código de cor indica *basins* nucleares: branco, *basins* dissinápticas: verde e *basins* polissinápticas: cor de rosa. **82**
- Figura 4.7** NICS *scan* para as faces não-equivalentes calculados para os *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$ (cation, neutro e ânion) dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. Também calculamos NICS(0) nas faces. **88**
- Figura 4.8** Vinte e uma σ e π interações químicas para o *cluster* cationico de menor energia Al_{13}^+ reveladas por AdNDP no nível de teoria TPSSh/def2-TZVPP.(ON é a população das interações) **89**
- Figura 4.9** Vinte σ e π interações químicas para o *cluster* neutro de menor energia Al_{13}^0 reveladas por AdNDP no nível de teoria TPSSh/def2-TZVPP. (ON é a população das interações) **89**
- Figura 4.10** Vinte σ e π interações químicas para o *cluster* aniônico de menor energia Al_{13}^- reveladas por AdNDP no nível de teoria TPSSh/def2-TZVPP. (ON é a população das interações) **90**
- Figura 4.11** Energia de estabilização relativa devido as distorções JT, para os três mecanismos investigados, $\text{Al}_{13}^0 (I_h \rightarrow D_{3d})$, $\text{Al}_{13}^+ (I_h \rightarrow D_{3d} \rightarrow C_1)$ e $\text{Al}_{13}^+ (I_h \rightarrow D_5 \rightarrow C_i \rightarrow C_1)$. Calculado para o nível de teoria TPSSh/def2-TZVPP. **91**

Figura 4.12 Diagrama de orbitais moleculares e distorções Jahn-Teller (JT) **92**
para os *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$. Modelo explicativo para as três distorções JT, Al_{13}^0
($I_h \rightarrow D_{3d}$), Al_{13}^+ ($I_h \rightarrow D_{3d} \rightarrow C_1$) e Al_{13}^+ ($I_h \rightarrow D_5 \rightarrow C_i \rightarrow C_1$). Todos os
cálculos foram realizados em ROHF/TZVPP (a.u.).

Lista de abreviaturas

AdNDP	<i>Adaptive natural density partitioning method</i>
AIM	Teoria quântica de átomos em moléculas
aug-cc-pVXZ	<i>Augmented correlation consistent-polarized valence double zeta basis set</i>
BCP	Ponto crítico de ligação
BHMC	<i>Basin Hopping Monte Carlo</i>
B3LYP	<i>Becke's three-parameter hybrid functional for exchange combined with Lee-Yang-Parr correlation functional.</i>
CBS	Conjunto de funções de base completo
CCI	Completa interação de configurações
CCSD(T)	<i>Coupled-Cluster with Single, Double, and Perturbative Triple excitation</i>
def2-TZVPP	<i>Valence triple-zeta basis set with double polarizations</i>
DFT	Teoria do funcional da densidade
DS	Densidade de spin
EA	Afinidade eletrônica
ECN	Número de coordenação efetivo médio
IE	Energia de ionização
EJM	Modelo elipsoidal Jellium
ELF	Função de localização eletrônica
GA	Algoritmo genético
GM	Mínimos globais
GO	Otimização global
GO-RBHMC-PBE	Otimização global por meio de RBHMC/PBE
GP	Grupo de ponto
LO-DFT-TPSSh	Otimização local por meio de TPSSh
LON-DFT-TPSSh	Otimização local partindo dos <i>cluster</i> neutros por meio de TPSSh
HF	Hartree-Fock
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
J-T	Jahn-Teller
KS	Kohn-Sham

LO	Otimização local
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MGGA	Aproximação do gradiente meta-generalizado
MK	<i>Merz-Singh-Kollman scheme</i>
MO	<i>Molecular Orbital</i>
MP2	<i>Second-order Møller-Plesset perturbation theory</i>
NICS	<i>Nucleus independent chemical shift</i>
PBE	Funcional de troca e correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof
RBHMC	<i>Revised Basin Hopping Monte Carlo</i>
RCP	Ponto crítico de anel
RMSD	Raiz quadrada do desvio quadrático médio da distância de ligação.
SEP	Superfície de energia potencial
SOMO	<i>Single Occupied Molecular Orbital</i>
TPSSH	Funcional de troca e correlação de Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria
TSDS	<i>Tabu Search in Descriptor Space</i>
ZPE	<i>Zero-point energy</i>

1. Introdução

Alumínio: propriedades e aplicação

O alumínio (Al) é o metal mais abundante da crosta terrestre, é o segundo metal mais utilizado, além de reunir uma série de propriedades que o torna extremamente competitivo em relação a outros metais, como baixa temperatura de ebulição e fusão (1800 e 660 °C, respectivamente), baixa densidade ($2,7\text{g/cm}^{-3}$), alta maleabilidade, ductilidade, condutividade elétrica e resistência mecânica.¹ Todas essas características lhe confere uma larga aplicabilidade, como por exemplo, no revestimento de materiais, na fabricação de moldes e peças de veículos, nas indústrias metalúrgica, aeronáutica, farmacêutica e alimentar.²⁻⁹ Em termos de suas propriedades químicas, o alumínio apresenta uma considerável interação com oxigênio, conduzindo a formação de uma camada superficial de alumina, Al_2O_3 , que passiva sua superfície.⁹ Em adição, o seu caráter anfótero favorece a interação com ácidos e bases fortes. O Al também pode interagir com diversos compostos orgânicos, como piridina e derivados,⁶ quitosana e poli (ácido acrílico),⁸ e participar de muitos outros processos.¹⁰

O Al tem sido aplicado também, em vários materiais direcionados à processos industriais, compondo os aluminossilicatos cristalinos altamente ordenados denominados zeólitas, caracterizados por uma estrutura microporosa, com alta estabilidade térmica e elevada área superficial utilizado no craqueamento de petróleo e na catálise em processos de degradação de polímeros sintéticos (plásticos).¹¹ Em adição, o alumínio também tem sido utilizado em catalizadores sólidos, básicos ($\text{Na}/\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$), obtendo-se rendimentos equiparáveis à catalizadores aquosos para o processo de transesterificação de triglicerídeos na produção de biodiesel.⁴

Além de vários outros exemplos, que podemos citar sobre a atividade biológica do Al. Investigações têm reportado a interação do Al em meio celular e para ativação enzimática,¹² e sua presença em células bacterianas.^{1,2} Porém, estudos mais detalhados de sua bioatividade são necessários.

Com base nos prévios exemplos citados e no contexto tecnológico e científico, torna-se importante o entendimento aprofundado de processos químicos envolvendo o alumínio, tendo em vista, que existe um ilimitado campo a ser investigado, e que

cotidianamente diversos materiais com novas aplicações surgem no contexto global. Nessa tese buscamos interligar as propriedades fundamentais de *clusters* de alumínio como a natureza da ligação química e sua dependência com o tamanho e a carga total do *cluster*. Utilizando para esse fim, a teoria do funcional de densidade (DFT).

Clusters de alumínio

Cluster para a presente investigação significa um conjunto de átomos ou moléculas que apresentam dimensões que podem variar de alguns átomos até alguns nanômetros.¹³ Suas propriedades eletrônicas e químicas variam descontinuamente com a adição de um átomo ou elétron, provocando o interesse pela busca de novos materiais que apresentem propriedades altamente específicas.

O crescente número de investigações sobre *clusters* se deu a partir da década de 1950, com a utilização de técnicas de análises físicas, como a ionização por espectrometria de massa e vaporização a laser.^{13,14} A síntese de *clusters* também pode ser realizada por meio de métodos químicos, nos quais esses materiais são sintetizados por nucleação ou em soluções contendo agentes redutores formando estruturas suportadas por substratos ou passivadas como óxidos.¹⁵ Em termos gerais, a utilização dessas técnicas revelou várias características fundamentais desses agregados, por exemplo, a ocorrência de picos intensos em experimentos de espectrometria de massas para *clusters* de metais alcalinos revelou alta estabilidade para uma série de números mágicos, que correspondem a estados eletrônicos de camada fechada, sugerindo uma regra importante para a ciência de *clusters*.¹⁶

Em adição, a geometria de *clusters* também é consideravelmente importante, pois suas propriedades geométricas influenciam suas propriedades eletrônicas.¹⁷ Assim, a determinação da geometria de *clusters* tornou-se foco de muitas pesquisas e do desenvolvimento de novas abordagens para a busca de mínimos globais na superfície de energia potencial, (SEP).^{18,19} Por sua vez, esta é uma árdua tarefa, devido a natureza das forças que mantêm os componentes do *cluster* unidos e o elevado número de mínimos na SEP.

A importância de *clusters* tem sido enfatizado por Castleman and Khanna em alguns de seus trabalhos, e deriva do fato deles poderem variar suas propriedades

químicas e físicas, permitindo um entendimento da atividade catalítica.²⁰⁻²⁴ Desse modo, os *clusters* vem provocando enorme repercussão sobre a ciência de materiais.

Inúmeras são as reações propostas na literatura envolvendo a nanocatálise com o uso de *clusters*,²⁴ funcionalização de *clusters*²⁵ ou ainda a aplicação de *clusters* como matriz para armazenamento de hidrogênio,^{26,27} entre outras.²⁸ Por exemplo, podemos citar a elevada reatividade do Al_4H_n , que interage seletivamente com o oxigênio em experimento de vaporização a laser. Nessa investigação foi observado considerável reatividade para os *clusters* com número ímpar de hidrogênios, enquanto os *clusters* contendo número par de hidrogênio não reagiram com o oxigênio.²⁹⁻³⁰ Vários outros trabalhos relatam a ótima interação de *clusters* de alumínio com oxigênio.^{9,31} Em uma avaliação desses sistemas, Tanaka *et al.*⁹ propuseram a recuperação da reatividade da superfície oxidada de Al(111) por meio da adsorção de Au, Cu, Ti, V e Al. Entre estes metais, o Ti forneceu o melhor resultado para restauração da reatividade da superfície de óxido de alumínio. Em outra análise, Leuchtner *et al.*,³¹ investigaram profundamente a reatividade de *clusters* aniônicos de alumínio em função do número de átomos, reportando que os números mágicos 13, 23 e 37 não apresentaram reatividade frente ao oxigênio, este fato foi atribuído a camada fechada destes *clusters* que possuem 40, 70 e 112 elétrons. O autor ligou a dramática variação da reatividade dos *clusters* em função do número de átomos, à influência direta de sua estrutura eletrônica, que também explica a considerável abundância observada em espectros de massas de *clusters* mágicos. Essas observações fomentaram o interesse na investigação de estruturas chamadas “superátomos”, *clusters* que mimetizam as propriedades químicas de outros elementos. Entre vários exemplos, citamos a considerável similaridade das propriedades eletrônicas do Al_{13}^0 com os halogênios, sendo chamado de superalogênio, pois esse *cluster* apresenta 39 elétrons de valência, necessitando apenas de um elétron para completar a sua camada fechada, similar aos halogênios. Em virtude dessas características a afinidade eletrônica do Al_{13}^0 é relativamente alta, 3,34 eV.³²

Por outro lado, a baixa reatividade dos *clusters* mágicos de Al_n^- ao interagir com oxigênio,³³ somado a alta estabilidade observada experimentalmente,²⁴ é um forte indício da possibilidade de utilização desses *clusters* em reações químicas muito específicas,²⁵ além da maior parte, constituírem estruturas com alta simetria.^{19,34} Reunindo todas essas características, estes *clusters* tornam-se ótimos candidatos para a interação seletiva com moléculas reativas,²⁴ ou ainda, podem funcionar como base

molecular para modificação e formação de outros compostos, intensificando ou tornando suas propriedades mais específicas.

Para o contexto científico atual, ainda se encontram abertas muitas questões a respeito das propriedades de *clusters* de metais. Nesta tese também buscamos aprofundar o entendimento da ligação química em *clusters* de alumínio em função do número de átomos e também do efeito da carga total do *cluster*, fornecendo meios para interpretação de sistemas mais complexos e outros sistemas metálicos, com base no interesse e necessidade de novas aplicações.

1.1 Objetivos

Os objetivos desta tese de doutorado englobam a investigação das propriedades físico-químicas de *clusters* de alumínio, correlacionando com a natureza da ligação química desses sistemas, por meio de métodos químico-quântico computacionais baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Dessa forma, os principais objetivos são:

1. Investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas de *clusters* de $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$ em função do número de átomos ($n = 2 - 30$), e da carga total, para os *clusters* de menor energia encontrados na SEP. Entre essas propriedades se encontram a distância de ligação média (d_{av}), o número de coordenação efetivo médio (ECN), energia de ligação, a função de estabilidade (Δ_2E), diferença de energia HOMO-LUMO (ΔE_{HL}), energia de ionização (I.E) e afinidade eletrônica (EA).
2. Investigar a natureza da ligação química de *clusters* de $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$ em função do número de átomos ($n = 2 - 7$), e da carga total (catiônico, neutro e aniônico), por meio de técnicas de análise da estrutura eletrônica, como a teoria quântica de átomos em moléculas (AIM), a função de localização eletrônica (ELF), a análise de partição energética pelo método *Interacting Quantum Atoms* (IQA), orbitais moleculares (MO), densidade de spin (DS), orbitais naturais de ligações (NBO). Calcular a energia eletrônica total pelo método CCSD(T), e em seguida extrapolar essa energia para completa interação de configurações (CCI),

forneendo as propriedades físico-químicas a nível dessa abordagem, em comparação a DFT.

3. Investigar as a natureza da ligação química do *cluster* mágico Al_{13}^- , e os estados Al_{13}^0 e Al_{13}^+ . Avaliar a distância de ligação média (d_{av}), o número de coordenação efetivo médio (ECN), o efeito Jahn-Teller, a energia de ligação, a diferença de energia HOMO-LUMO (ΔE_{HL}), energias de ionização (EI) e afinidades eletrônica (EA). Analisar a estrutura eletrônica por AIM, ELF, MOs, as interações de n centros e dois elétrons por AdNDP, e finalmente a aromaticidade por NICS e AdNDP.

A presente tese está organizada em cinco capítulos. Em cada capítulo apresentaremos a metodologia empregada, que fundamenta a teoria e as aproximações utilizadas para geração das estruturas, os métodos empregados para a investigação da ligação química e as equações que definem as propriedades estruturais, energéticas, eletrônicas e físico-químicas avaliadas. Nos capítulos 2, 3 e 4, apresentamos os resultados pontuados nos itens 1, 2 e 3. Por fim, no capítulo 5, apresentamos a conclusão geral da tese, e as perspectivas futuras.

2. Estrutura e Propriedades de *clusters* Al_n , ($n = 2 - 30$): Uma combinação do algoritmo *Revised Basin Hopping* *Monte Carlo* com a Teoria do funcional da densidade.

2.1 Introdução

A aplicação de *clusters* têm crescido em diversas áreas, tanto na ciência básica como no desenvolvimento de novos materiais.¹³ O controle de suas propriedades com a composição e com o tamanho tem sido tema de vários trabalhos, possibilitando controlar reatividade,³⁵ estabilidade,³⁶ dureza e maciez,³⁷ caráter catalítico e sítios de adsorção.^{27,38,39} O modelo quântico jellium^{16,40,41} foi um dos primeiros modelos aplicados com sucesso à *clusters* de metais alcalinos para explicar suas propriedades eletrônicas e a existência de *clusters* mágicos. Esse modelo concorda com a pronunciada estabilização verificada para *clusters* que contém 2, 8, 18, 20, 34, 40,..., elétrons de valência. Experimentalmente, a estabilidade dos *clusters* mágicos foi evidenciada por espectrometria de massas,¹⁶ revelada pela significativa abundância em relação aos *clusters* vizinhos.^{32,36}

Com o intuito de nos aprofundar nessa investigação e entender como as propriedades dos *clusters* variam em função do tamanho (número de átomos), alguns pontos são fundamentais. Dessa forma, torna-se importante entender, (i) qual é a fronteira entre os *clusters* e a fase *bulk* e como as propriedades dos *clusters* se comportam nessa transição? (ii) Qual é a natureza das ligações químicas em *clusters*? (iii) Como controlar as propriedades de *clusters* com sua composição e carga?

Para nos aprofundarmos na primeira questão é necessário investigar como a transição de fase *cluster-bulk* depende da composição e tamanho, e a relação com a convergência de suas propriedades. Para entender a segunda questão vários trabalhos têm investigado a natureza da ligação química em *clusters* pequenos, observando aspectos de sistemas finitos semelhante a pequenas moléculas.⁴²⁻⁴⁴ Na presente tese, nos aprofundaremos nesse ponto somente no capítulo 3. A terceira questão levantada acima é um dos objetivos do presente capítulo, e será discutida em todo o texto.

Muitas propriedades dos *clusters* os tornam materiais expressivamente importantes. No entanto, *clusters* maiores apresentam menor variação de propriedades com a adição de novos átomos ou elétrons, este comportamento está relacionado com o crescimento do caráter metálico. Neste sentido entender a ligação química em pequenos e grandes *clusters* consiste em um passo importante para a compreensão de suas propriedades. Outro ponto importante, consiste na possibilidade de combinação de propriedades atômicas individuais, possibilitando a formação de novos *clusters*, com propriedades melhoradas ou geradas com a formação do novo composto, dando origem a uma nova tabela periódica, modulada pelas propriedades eletrônicas, energéticas e magnéticas.²⁴

2.2. Métodos Computacionais e Otimizações das estruturas atômicas

Análises estruturais

As propriedades estruturais dos *clusters* de $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$ foram investigadas por meio do número de coordenação efetivo (ECN) e o comprimento de ligação médio (d_{av}), fazendo uso do conceito de coordenação efetivo.^{45,46} Nesse método, os diferentes comprimentos de ligação são ponderados de acordo com a distância de ligação envolvida, assim ligações com comprimento menores contribuem com peso maior e interações de longo alcance apresentam menor contribuição. Para o cálculo de d_{av} , é necessário calcular o comprimento de ligação ponderado para cada átomo do *cluster*, d_{av}^i , como segue.

$$d_{av}^i = \frac{\sum_{j=1}^N d_{ij} \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_{j=1}^N \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}. \quad (2.1)$$

Nesse método d_{av}^i é obtido de forma autoconsistente, como critério de convergência utilizamos a seguinte condição: $|d_{av}^i(\text{novo}) - d_{av}^i(\text{antigo})| < 0,001$ e com base em seu resultado, também é calculado o número de coordenação efetivo (ECN) para cada átomo i ,

$$ECN_i = \sum_{j=1}^N \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]. \quad (2.2)$$

Por meio das contribuições individuais de d_{av}^i e ECN_i para todos os átomos do *cluster*, as propriedades médias foram calculadas, como segue,

$$ECN = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ECN_i, \quad (2.3)$$

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i. \quad (2.4)$$

RMSD

A raiz do desvio quadrático médio das posições atômicas (RMSD) é um ótimo parâmetro para avaliar modificações estruturais em proteínas, moléculas ou *clusters*. Sua formula matemática é mostrada abaixo.

$$RMSD(v, w) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n ((v_{ix} - w_{ix})^2 + (v_{iy} - w_{iy})^2 + (v_{iz} - w_{iz})^2)} \quad (2.5)$$

Onde v e w são matrizes contendo as coordenadas dos n átomos das estruturas investigadas.

2.2.1. Otimizações globais (GO-RBPMC-PBE)

O estudo das propriedades eletrônicas dos *clusters* Al_n requer o conhecimento das estruturas atômicas, que por sua vez é um problema relativamente complexo, devido o elevado grau de liberdade de *clusters*, o número de mínimos locais cresce exponencialmente com o número de átomos.^{19,34} Na tentativa de representar realisticamente a geometria de *clusters*, são reportados vários métodos e algoritmos de busca configuracional na literatura, implementados por diferentes estratégias de encontrar mínimos globais (**GM**) na SEP. Por exemplo, o algoritmo genético (GA)⁴⁷⁻⁴⁹, *Tabu Search in Descriptor Space* (TSDS),⁵⁰ Busca configuracional dinâmica,⁵¹ e *Basin Hopping Monte Carlo* (BHMC).⁵²⁻⁵⁴ Entre outros algoritmos de otimização local, que também tem sido empregados.⁵⁵⁻⁵⁷ Entretanto, o procedimento de otimização global

(GO) de *clusters* carregados é consideravelmente custoso.^{19,34} Uma estratégia bem sucedida, consiste na otimização global do *cluster* neutro, como ponto inicial, seguido por uma otimização local (LO) para cada estado de carga específico. Em prévios trabalhos, foi implementado uma abordagem denominada *Revised BHMC* (RBHMC),¹⁸ com ótima performance para a busca de mínimos globais de *clusters* por meio dos potenciais Suto-Chem e Van der Waals, bem como combinado com DFT. As estruturas dos *clusters* iniciais utilizados nessa investigação, $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$, foram obtidos da referência 18. E nessa perspectiva, reotimizamos os *clusters* gerados por meio da teoria do funcional de densidade (DFT), utilizando para o funcional de troca e correlação a aproximação do gradiente meta-generalizado (MGGA) formulado por Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSSh).⁵⁸⁻⁵⁹

2.2.2 Reotimizações Locais (LO-DFT-TPSSh e LON-DFT-TPSSh)

Para fins didáticos, iremos nos referir as estruturas **GM** precursoras dos *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$, retirados da referência 43, como **GO-RBHMC-PBE**. Adicionalmente realizamos uma reotimização local desses *clusters* usando o modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP.⁵⁸⁻⁶⁰ A essa abordagem foi atribuída à abreviação **LO-DFT-TPSSh**. Em outro caso, utilizamos também uma abordagem em que os estados carregados (catiônico e aniônico) $Al_n^{(+,-)}$, $n = 2 - 30$, foram reotimizados a partir das estruturas dos *clusters* neutros, Al_n^0 , $n = 2 - 30$. A essa abordagem foi atribuída à abreviação **LON-DFT-TPSSh**. Para estes cálculos, o funcional TPSSh, foi selecionado baseado em sua excelente performance para o estudo das propriedades eletrônicas de *clusters* Al_n e de outros metais comparado com diferentes tipos de funcionais, como B3LYP, PBE, B1B95 e M06-L.⁶¹⁻⁶² Todos esses cálculos foram realizados usando o pacote computacional TURBOMOLE.⁶³ Para confirmar que os *clusters* não apresentavam frequências imaginárias nós realizamos a análise vibracional harmônica.

Figura 2.1 Prováveis mínimos globais (GM) dos *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$ ($n = 2 - 19$) obtidos pela abordagem GO-PBE-RBHM e reotimizados dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP para os *clusters* catiônico, neutro e aniônico. Conforme descrito nas abordagens LO-DFT-TPSSh e LON-DFT-TPSSh.

Figura 2.2 Prováveis mínimos globais (GM) dos *clusters* $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$ ($n = 20 - 30$) obtidos pela abordagem GO-PBE-RBPMC e reotimizados dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP para os *clusters* catiônico, neutro e aniônico. Conforme descrito nas abordagens LO-DFT-TPSSh e LON-DFT-TPSSh.

2.3 Propriedades Estruturais

2.3.1 Configurações de menor energia

Várias investigações reportam diferentes abordagens para encontrar mínimos globais (GM) de *clusters* metálicos.^{18,64} Muitas dessas foram aplicadas a *clusters* de alumínio, reunindo valiosas informações a respeito de suas características e propriedades.^{19,50,55,64-67} Vários trabalhos mostram que o modelo do Jellium é incapaz de descrever eficientemente as propriedades de pequenos *clusters* de Al,^{17,64} como faz com ótima performance para *clusters* de metais alcalinos.¹⁶ E nesse caso, o maior

interesse consiste principalmente em obter propriedades estruturais e energias que reproduzam os resultados experimentais com acurácia, representando o sistema realisticamente.⁴⁹ Nessa tarefa, a DFT, utilizada em uma grande quantidade de investigações, e em algumas aplicações como empregamos aqui, apresenta boa performance quando acoplado com eficientes algoritmos de buscas de mínimos globais, fornecendo propriedades físico-químicas de *clusters* metálicos com elevada acurácia.^{17,64}

A simetria dos *clusters* é um parâmetro fundamental para suas propriedades, Fournier⁵⁰ justifica que em geral *clusters* com maior simetria são candidatos mais fortes a ocupar **GM**. Também evidenciamos que os *clusters* mágicos, altamente estáveis e com estrutura eletrônica de camada fechada apresentam estruturas esféricas ou quase-esféricas, apresentando alta simetria, contribuindo para o sucesso do modelo elipsoidal Jellium (EJM)¹⁶ em descrever suas propriedades. A simetria de *clusters* é diretamente influenciada pela configuração eletrônica e o modelo de camadas eletrônicas tem sido utilizado no estudo de *clusters* para prever estados eletrônicos estáveis (camada de valência preenchida) e explicar fenômenos como distorções Jahn-Teller nesses materiais.

Devido à intensificação do caráter finito, os *clusters* pequenos ($n < 10$) têm sua estrutura eletrônica fortemente dependente do potencial nuclear e interações eletrônicas.⁵³ Como resultado dessas observações, numerosas investigações reportam que os *clusters* Al_n com $n < 8$, apresentam prováveis mínimos globais com estados de alta multiplicidade, enquanto *clusters* maiores apresentam mínimos globais em estados de menor multiplicidade possível.^{55,67} Para esclarecimento desses fenômenos são necessárias investigações adicionais desses efeitos eletrônicos, que serão aprofundados nos próximos capítulos.

A fim de avaliar nossa estratégia de otimização local (**LO**) dos *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$ ($n = 2 - 30$), selecionamos as estruturas de mais baixa energia das abordagens **LO-DFT-TPSSh** e **LON-DFT-TPSSh**, conforme apresentadas nas Figura 1 e 2. Calculamos o desvio quadrático médio das distancias atômicas (RMSD) entre as estruturas correspondentes para avaliar distorções e diferenças de geometrias, utilizando como critério a similaridade e a sobreposição das estruturas, tomando como referência as estruturas de menor energia (indicadas em negrito nas Tabelas 2.1, 2.2 e 2.3).

Tabela 2.1 Grupo de ponto (GP), desvio quadrático médio das posições atômicas (RMSD), e índice de similaridade (simil.) das configurações de menor energia (valores em negrito) e as abordagens **GO-PBE-RBHMC**, **LO-DFT-TPSSh** e **LON-DFT-TPSSh** para os *clusters* Al_n^+ ($n = 2 - 30$).

Al_n^+	GO-PBE-RBHMC			LO-DFT-TPSSh			LON-DFT-TPSSh		
	GP	RMSD	Simil.	GP	RMSD	Simil.	GP	RMSD	Simil.
2	C_∞	0,256	0,974	C_∞	0,000	1,000	C_∞	0,153	0,990
3	D_{3h}	0,100	0,995	D_{3h}	0,000	1,000	D_{3h}	0,015	1,000
4	D_{2h}	0,205	0,987	D_{2h}	0,000	1,000	D_{2h}	0,001	1,000
5	C_S	0,263	0,984	C_{2v}	0,006	1,000	C_{2v}	0,000	1,000
6	C_{2v}	0,024	1,000	C_{2v}	0,000	1,000	C_{2h}	1,136	0,901
7	C_{3v}	0,017	1,000	C_{3v}	0,000	1,000	C_{3v}	0,001	1,000
8	C_S	0,099	0,998	C_S	0,000	1,000	C_{2h}	0,671	0,931
9	C_S	0,028	1,000	C_S	0,000	1,000	C_{2v}	1,438	0,947
10	C_I	0,131	0,997	C_I	0,000	1,000	C_S	2,181	0,973
11	C_{2v}	0,053	0,999	C_{2v}	0,000	1,000	C_{2v}	1,817	0,875
12	C_S	0,037	1,000	C_S	0,000	1,000	C_S	2,423	1,000
13	C_S	0,023	1,000	C_S	0,000	1,000	D_{3d}	2,613	0,947
14	C_{2v}	2,894	1,000	C_{2v}	0,000	1,000	C_{3v}	2,735	0,975
15	D_3	3,047	0,882	D_4	3,142	0,883	D_{2h}	0,000	1,000
16	C_S	0,022	1,000	C_S	0,000	1,000	C_S	2,991	1,000
17	D_{2h}	3,907	1,000	D_{2h}	0,000	1,000	D_{2h}	0,000	1,000
18	C_S	3,459	0,899	C_S	3,909	0,905	C_I	0,000	1,000
19	C_2	0,042	1,000	C_2	0,000	1,000	C_I	1,613	0,928
20	C_S	2,965	0,903	C_S	2,961	0,904	C_S	0,000	1,000
21	C_S	0,022	1,000	C_S	0,007	1,000	C_S	0,000	1,000
22	C_S	0,026	1,000	C_S	0,000	1,000	C_I	3,093	0,969
23	C_I	0,027	1,000	C_I	0,000	1,000	C_S	3,872	0,966
24	C_I	0,028	1,000	C_I	0,000	1,000	C_I	4,312	0,929
25	C_I	4,258	0,920	C_I	4,241	0,920	C_2	0,000	1,000
26	C_S	0,923	0,971	C_S	0,920	0,971	C_I	0,000	1,000
27	C_I	4,237	0,890	C_I	4,228	0,892	C_2	0,000	1,000
28	C_I	5,209	0,899	C_I	5,192	0,901	C_I	0,000	1,000
29	C_I	5,132	0,917	C_I	5,129	0,913	C_I	0,000	1,000
30	C_I	4,866	0,918	C_I	4,850	0,920	C_2	0,000	1,000

Os *clusters* Al_n^0 de menor energia, são muito semelhantes aos precursores **GO-BHMC-PBE**, como mostram os cálculos RMSD e a análise da sobreposição entre essas estruturas, (Tabela 2.2). Nesta comparação os maiores valores de RMSD encontrados foram 0,164 e 0,173 Å, para os *clusters* Al_6 (D_{3h}) e Al_{10} (C_s), respectivamente. As maiores diferenças estruturais foram observadas entre os *clusters* carregados. Tanto pela influência das metodologias **LO-DFT-TPSSh** e **LON-DFT-TPSSh** empregadas para otimizações locais das estruturas, quanto pelas modificações estruturais dadas por

adição de um átomo ou elétron, particularmente, essas diferenças são intensificadas para os *clusters* catiônicos, conforme pode ser observado nas Tabelas 2.1, 2.2 e 2.3 e observamos nas Figura 2.1 e 2.2.

Tabela 2.2 Grupo de ponto (GP), desvio quadrático médio das posições atômicas (RMSD), e índice de similaridade (simil.) em relação aos *clusters* Al_n^0 ($n = 2 - 30$) da abordagem **LO-DFT-TPSSh**. As estruturas do potencial GLUE estão descritas na Referência 19.

Al_n^0	GO-PBE-RBPMC			LO-DFT-TPSSh		GLUE		
	GP	RMSD	Simil.	GP		GP	RMSD	Simil.
2	C_∞	0,003	1,000	C_∞		-	-	-
3	D_{3h}	0,000	1,000	D_{3h}		D_{3h}	0,163	0,988
4	D_{2h}	0,000	1,000	D_{2h}		T_d	1,676	0,819
5	C_{2v}	0,000	1,000	C_{2v}		D_{3h}	1,684	0,842
6	D_{3h}	0,164	0,991	D_{2h}		O_h	0,101	0,996
7	C_{3v}	0,012	1,000	C_{3v}		D_{5h}	0,761	0,917
8	C_{2h}	0,015	1,000	C_{2h}		C_{2v}	1,370	0,921
9	C_s	0,173	0,995	C_{2v}		C_{2v}	0,728	0,935
10	C_s	0,021	0,998	C_s		C_{3v}	2,325	0,908
11	C_{2v}	0,017	1,000	C_{2v}		C_{2v}	2,598	0,901
12	C_s	0,070	0,999	C_s		C_{5v}	2,281	0,942
13	D_{3d}	0,012	1,000	D_{3d}		I_h	2,607	0,998
14	C_{3v}	0,013	1,000	C_{3v}		C_{3v}	2,082	0,999
15	C_{2h}	0,016	1,000	C_{2h}		C_{2v}	2,489	0,957
16	C_s	0,018	1,000	C_s		C_s	2,864	0,961
17	D_{2h}	0,018	1,000	D_{2h}		C_2	2,768	0,884
18	C_1	0,026	1,000	C_1		C_s	3,910	0,893
19	C_s	0,030	1,000	C_s		D_{5h}	3,467	0,898
20	C_s	0,017	1,000	C_s		C_{2v}	4,146	0,966
21	C_s	0,020	1,000	C_s		C_1	3,616	0,967
22	C_1	0,032	1,000	C_1		C_s	4,169	0,932
23	C_s	0,021	1,000	C_s		D_{3h}	3,623	0,912
24	C_1	0,030	1,000	C_1		C_{2v}	4,706	0,884
25	C_2	0,030	1,000	C_2		C_s	4,137	0,898
26	C_1	0,026	1,000	C_1		T_d	4,673	0,888
27	C_2	0,028	1,000	C_2		C_{2v}	4,810	0,885
28	C_1	0,029	1,000	C_1		C_s	4,464	0,895
29	C_1	0,036	1,000	C_1		D_{3h}	5,091	0,897
30	C_2	0,046	1,000	C_2		C_{2v}	0,046	0,930

Comparamos as estruturas de mais baixa energia **LO-DFT-TPSSh**, Al_n^0 ($n = 2 - 30$), com as estruturas obtidas pelo potencial GLUE.¹⁹ Evidenciamos enormes diferenças estruturais, baseado nos parâmetros estruturais, RMSD e índice de similaridade, como verificado na Tabela 2.2, os *clusters* que apresentaram maior similaridade foram $\text{Al}_3^0(C_{3h})$, $\text{Al}_6^0(C_{2h})$, $\text{Al}_9^0(C_{2v})$, $\text{Al}_{11}^0(C_{2v})$, $\text{Al}_{14}^0(C_{3v})$ e $\text{Al}_{16}^0(C_s)$, com RMSD igual a 0,163, 0,101, 0,728, 2,598, 2,082 e 2,864 Å, respectivamente.

Tabela 2.3 Grupo de ponto (GP), desvio quadrático médio das posições atômicas (RMSD), e índice de similaridade (simil.) das configurações de menor energia (valores em negrito) e as abordagens **GO-PBE-RBHM**C, **LO-DFT-TPSSh** e **LON-DFT-TPSSh** para os *clusters* Al_n^- ($n = 2 - 30$).

Al_n^-	GO-PBE-RBHM			LO-DFT-TPSSh			LON-DFT-TPSSh		
	GP	RMSD	Simil.	GP	RMSD	Simil.	GP	RMSD	Simil.
2	C_∞	0,073	0,998	C_∞	0,000	1,000	C_∞	0,000	1,000
3	C_{2v}	0,008	1,000	C_{2v}	0,000	1,000	C_{2v}	0,002	1,000
4	D_{2h}	0,017	1,000	D_{2h}	0,000	1,000	D_{2h}	0,000	1,000
5	C_s	0,016	1,000	C_s	0,000	1,000	C_s	0,007	1,000
6	D_{3h}	0,007	1,000	D_{3d}	0,000	1,000	O_h	0,060	0,999
7	C_{3v}	0,009	1,000	C_s	0,239	0,990	C_{3v}	0,000	1,000
8	C_s	0,014	1,000	C_s	0,000	1,000	C_{3h}	0,339	0,978
9	C_{2v}	0,012	1,000	C_{2v}	0,000	1,000	C_{2v}	0,010	1,000
10	C_s	2,093	1,000	C_s	2,089	1,000	C_s	0,000	1,000
11	C_s	0,027	1,000	C_s	0,000	1,000	C_{2v}	0,000	1,000
12	C_s	0,019	1,000	C_s	1,000	0,007	C_s	0,000	1,000
13	I_h	0,010	1,000	I_h	0,000	1,000	I_h	0,000	1,000
14	C_s	2,383	1,000	C_s	2,377	1,000	C_s	0,000	1,000
15	D_{3h}	2,630	1,000	D_{3d}	2,622	1,000	D_{3d}	0,000	1,000
16	C_s	3,029	1,000	C_s	3,021	1,000	C_s	0,000	1,000
17	D_{2h}	0,017	1,000	D_{2h}	0,000	1,000	D_{2h}	0,001	1,000
18	C_l	0,033	1,000	C_3	0,000	1,000	C_l	3,180	0,907
19	C_s	0,024	1,000	C_s	0,000	1,000	C_s	0,004	1,000
20	C_s	3,717	1,000	C_s	3,707	1,000	C_s	0,000	1,000
21	C_l	0,022	1,000	C_l	0,000	1,000	C_s	4,072	0,927
22	C_l	0,033	1,000	C_l	0,005	1,000	C_l	0,000	1,000
23	C_s	3,941	1,000	C_s	3,930	1,000	C_s	0,000	1,000
24	C_l	0,027	1,000	C_l	0,000	1,000	C_l	0,006	1,000
25	C_2	3,785	1,000	C_2	3,776	1,000	C_2	0,000	1,000
26	C_l	0,952	0,962	C_l	0,952	0,962	C_l	0,000	1,000
27	C_l	5,106	0,892	C_l	5,095	0,894	C_2	0,000	1,000
28	C_l	2,785	0,914	C_l	2,781	0,915	C_l	0,000	1,000
29	C_l	5,217	0,904	C_l	5,199	0,905	C_l	0,000	1,000
30	C_l	4,885	0,918	C_l	4,870	0,919	C_l	0,000	1,000

Jones,⁶⁷ utilizou um funcional de densidade de spin local (LSD) e função de ondas planas com simulação *annealing*. Investigou sistematicamente vários isômeros de Al_n e Ga_n ($n = 2 - 10$), para diferentes configurações eletrônicas. Essa abordagem forneceu uma correlação consistente com os resultados experimentais. Os *clusters* Al_n^0 , $n = 2 - 7$, obtidos por essa abordagem são muito semelhantes às estruturas **LO-DFT-TPSSh**, Figura 2.1. Os estados de spin dos *cluster* menores obtidos nesse estudo concordam com os nossos resultados. Porém, os *clusters* $n = 8 - 10$ não apresentam correlação estrutural com nossas estruturas de menor energia.

Fournier⁵⁰ obteve prováveis mínimos globais para os *clusters* $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, ($n = 4 - 15$), utilizando o algoritmo “Tabu Search” e realizou a otimização local utilizando o funcional BPW91 com função de base contendo pontencial efetivo de caroço denominado LanL2DZ, usando os mesmos argumentos que Rao e Jena.⁶⁴ As estruturas encontradas por Fournier, são levemente parecidas às estruturas **LO-DFT-TPSSh** e **LON-DFT-TPSSh** de mais baixa energia. Principalmente para os *clusters*, Al_4^0 , Al_4^+ , Al_4^- , Al_5^0 , Al_5^+ , Al_5^- , Al_9^0 e Al_{10}^0 . Entre os *clusters* catiônicos, somente Al_6^+ , Al_7^+ e Al_8^+ apresentam forte semelhanças com nossas estruturas. Para os *clusters* Al_{13}^+ , Al_{13}^0 e Al_{13}^- somente o cátion é semelhante aos nossos resultados e outros trabalhos da literatura.⁶⁸ Enquanto para os estados neutro e aniônico, encontramos estruturas com simetria I_h e D_{3d} , respectivamente, em concordância com resultados obtidos por Smith e Gordon usando MP2/6-311+G(2d).⁶⁹ Fournier reporta prováveis mínimos globais com menor energia para Al_4^+ , Al_5^- , Al_6 , Al_6^+ , Al_8 ,..., que os *clusters* reportados por Rao e Jena,⁶⁴ porém observamos algumas diferenças dessas estruturas em relação a resultados provenientes cálculos reportados por Drebov e Ahlrichs,⁶⁶ usando CCSD(T)/def2-QZVP, fornecendo indícios de que provavelmente algumas das estruturas reportadas por Fournier ainda devem ser mínimos locais bem próximos de mínimos globais.

Rao e Jena⁶⁴ utilizaram BPW91/LanLD2Z obtendo estruturas **GM** $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 15$, por meio de otimizações locais de outros resultados da literatura. As estruturas $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 8$, Al_{11}^- , $\text{Al}_{12}^{(+,0,-)}$ e o Al_{13}^- reportadas são semelhantes as estruturas **LO-DFT-TPSSh** e **LON-DFT-TPSSh** de mais baixa energia e outros trabalhos.⁶⁹ Entretanto, encontramos estruturas diferentes para os *clusters* $\text{Al}_9^{(+,0,-)}$, $\text{Al}_{10}^{(+,0,-)}$, $\text{Al}_6^{(+,0,-)}$, $\text{Al}_{14}^{(+,0,-)}$, $\text{Al}_{15}^{(+,0,-)}$. Verificamos também que os resultados reportados por Rao e Jena, e também de Fournier que utilizaram estratégias de otimizações locais contemplando o

mesmo modelo computacional, apresentam algumas semelhanças com outros resultados calculados pelo método CCSD(T) por Drebov e Ahlrichs,⁶⁶ e DFT por Jones.⁶⁷

Paranthaman e cols⁶¹ realizaram uma avaliação da acurácia de vários funcionais DFT em reproduzir propriedades geométricas, eletrônicas e termodinâmicas de *clusters* $Al_n^{(0,-)}$, $n = 2 - 10$. Foram investigados diferentes tipos de funcionais: híbrido, meta-híbrido, com correlação de longo-alcance, aproximação do gradiente generalizado (GGA) e meta-GGA (MGGA) para descrever o potencial de troca e correlação. Entre eles, B3LYP, B1B95, PBE0, mPW1PW91, M06, M06-2X, ω B97X, ω B97XD, TPSSh, BLYP, PBE, mPWPW91, M06-L e TPSS. Os resultados foram avaliados em comparação com cálculos CCSD(T), e resultados experimentais. As estruturas $Al_n^{(0,-)}$, $n = 2 - 10$, fornecidas nesta investigação são semelhante aos prováveis **GM** utilizados nesta tese, com exceção do $Al_8^{(0,-)}$ que apresentam uma pequena diferença da disposição de um átomo periférico. Nessa investigação Paranthaman e cols reportam a ótima performance do funcional TPSSh em reproduzir as propriedades físico-químicas dos *clusters* Al_n .

2.3.2 Comprimento de ligação médio e Número de Coordenação Efetivo

Na Figura 2.3 (a) - (f) mostramos os comprimentos de ligações médio (d_{av}) e o número de coordenação efetivo (ECN) em função do tamanho dos *clusters* para cada estado de carga $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$, para as abordagens investigadas **GO-RBPMC-PBE**, **LO-DFT-TPSSh** e **LON-DFT-TPSSh**.

A relaxação geométrica dos *clusters* precursores pode ser observada nos gráficos de d_{av} e ECN refletindo a diferença de comprimento de ligações médio entre as estruturas **GO-RBPMC-PBE** (vermelho) e **LO-DFT-TPSSh** (azul) e **LON-DFT-TPSSh** (branco). Verificamos maiores diferenças de d_{av} entre os *clusters* menores, principalmente devido ao efeito da carga total sobre essas estruturas ser mais drástico.⁷⁰ Especificamente, os *clusters* catiônicos, são mais afetados que os *clusters* aniônicos e neutros. Esses gráficos também apontam que os valores de d_{av} das estruturas reotimizadas são inferiores aos precursores, sugerindo que os *clusters* **LO-DFT-TPSSh** e **LON-DFT-TPSSh** são mais compactos que os *clusters* **GO-RBPMC-PBE**.

Figura 2.3 Comprimento de ligação médio, (d_{av}) e o número de coordenação efetivo (ECN) para as configurações de menor energia dos *clusters* de Al_n ($n = 2 - 30$) em função do número de átomos para os modelos **GO-PBE-RBPMC** (vermelho), **LO-DFT-TPSSH** (azul) e **LON-DFT-TPSSH** (branco).

Para os *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, ($n = 2 - 30$), d_{av} é caracterizado por oscilações em termos do número de átomos do *cluster* (par-ímpar). Conforme o crescimento dos *clusters* ($n = 13-30$) essa propriedades converge para valores próximo de 2,8 Å se aproximando do valor encontrado para a fase bulk (2,86 Å).⁷¹

O valor máximo de d_{av} para os *clusters* catiônicos é obtido para Al_2^+ (3,29 Å) dentro de **GO-PBE-RBHMC**, esse valor contrai para 2,78 Å, para **LO-DFT-TPSSh** e **LON-DFT-TPSSh**. Para os *clusters* $Al_2^{(0,-)}$ d_{av} se encontra entre 2,42 a 2,57 Å. Sugerindo que o efeito da carga positiva eleva o comprimento de ligação médio de *clusters* catiônicos menores, como pode ser observado até $n = 5$. A partir de $n = 6$, pode ser observado que a maior parte dos *clusters* aniônicos apresentam comprimento de ligação médio superior aos *clusters* catiônicos e neutros. Também, a transição de geometria planar para tridimensional ocorre entre $n = 5 - 6$, favorecendo o crescimento do número de coordenação efetivo, como apresentamos no gráficos de ECN, Figuras 2.3 (d) - (f), *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$ identificados como máximos locais nos gráficos ECN, como ocorre com $Al_{13}^{(0,-)}$, $Al_{17}^{(+,0,-)}$ e $Al_{23}^{(0,-)}$ apresentam estruturas mais simétricas que os *clusters* vizinhos, como é sugerido nas Tabelas (2.1) - (2.3).

Várias investigações teóricas e experimentais apontam que as variações estruturais estão relacionadas as variações da estrutura eletrônica dos *clusters*,^{50,54} refletindo também sobre outras propriedades. Nesse sentido, oscilações em d_{av} e ECN acompanham mudanças estruturais com o crescimento do *cluster*, um dos principais fatores responsáveis por este comportamento é a insaturação da hibridização entre os níveis eletrônicos s e p , conforme observado por Xi Li *et al.* utilizando espectroscopia fotoeletrônica (PES), a hibridização entre esses níveis eletrônicos é insaturada ainda em Al_n^- , $n = 9$.³²

O comportamento de ECN sugere que a valência dos átomos torna-se saturada conforme o crescimento do *cluster*. Observamos de forma semelhante à Rao e Jena⁶⁴ que entre $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 5$, os valores de ECN se encontram entre 1,0 e 3,15, correspondente a estrutura planar, enquanto a transição estrutural planar para tridimensional faz o ECN atingir valores entre 3,0 e 4,0. Os mesmos autores também citam que as transições geométricas ocorrem entre $n = 6 - 9$ favorecendo o aumento da hibridização entre os níveis eletrônicos s e p , corroborando com os resultados experimentais de Xi Li *et al.* De fato, o $Al_9^{(+,0,-)}$ apresenta uma estrutura compacta que favorece a interação entre os átomos vizinhos, sugerindo a formação de múltiplas interações. Os *clusters* maiores que $n = 10$, também apresentam essa tendência. Akola *et al.*¹⁷ sugerem que as oscilações das propriedades eletrônicas para os *clusters* Al_{12} - Al_{23} têm origem na coexistência de diferentes tipos de crescimento estruturais, que podem

ser baseados em icosaédros, dodecaédros e em fcc. Nossos resultados concordam em parte. As estruturas $Al_n^{(+,0,-)}$, com $n > 10$, apresentam em grande parte a tendência de crescimento do tipo icosaédro, e fcc, enquanto observamos crescimento do tipo dodecaédro somente para o $Al_{19}^{(0,-)}$. Observamos que alguns *clusters* que apresentam crescimento do tipo icosaédro fornecem picos abruptos nos gráficos de ECN, como os *clusters*, $Al_{13}^{(0,-)}$, $Al_{17}^{(+,0,-)}$, Al_{20}^{+} , Al_{23}^0 , sugerindo que essas estruturas apresentam maior grau de saturação da valência, ou em outros termos, maior hibridização entre os níveis eletrônicos *s* e *p*.

Diante dessa análise, mostramos que o ECN é um parâmetro importante para investigar a geometria e o crescimento de *clusters* e está diretamente relacionado à interação entre átomos e seus vizinhos e a saturação da valência dos átomos. Dessa forma, pode contribuir na investigação de processos químicos como catálise e adsorção, que dependem da estereoquímica e da descrição local do ambiente químico.

2.4. Propriedades Energéticas

2.4.1 Função de estabilidade e Diferença de energia HOMO-LUMO.

Os primeiros indícios da estabilidade de *clusters* foram verificados em investigações de espectrometria de massas em *clusters* Na_n ,¹⁶ onde foram observados consideráveis picos de abundância relativa nesses espectros para uma sequência de números de átomos, $n = 8, 20, 40, 58, 92 \dots$, que se repete para os *clusters* monovalentes. Esses *clusters* apresentam pronunciada estabilidade, que foi correlacionada à camada de valência preenchida, chegando ao sugestivo nome: *clusters mágicos*.

A elevada abundância relativa desses *clusters*, observada nos espectros de massas foi também explicada pela função de estabilidade (Δ_2E), que avalia a estabilização dos *clusters* em relação aos vizinhos, equação 2.6,

$$\Delta_2E_{b,n}^q = - E_{n+1}^q + E_{n-1}^q - 2 E_n^q \quad (2.6)$$

Onde $q = +1, 0, -1$ se refere a carga do *cluster*, E_n^q é a energia total do *cluster* Al_n^q , e E_{n-1}^q e E_{n+1}^q são as energias dos vizinhos próximos. Na Figura 2.5 mostramos $\Delta_2E_n^q$ em função do número de átomos, para os *clusters* Al_n ($n = 2 - 30$), cátions, neutros e ânions. Lembrando, que valores positivos e negativos indicam a estabilização

e desestabilização relativa aos vizinhos, respectivamente. Uma série de trabalhos experimentais na literatura fornecem indícios da estabilidade de *clusters* de alumínio, nesse sentido tentaremos entender estes sistemas baseado nessas informações.

Figura 2.4 Diferença de energia HOMO-LUMO (ΔE_{HL}) para os *clusters* de $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$, em função do número de átomos.

Figura 2.5 Função de estabilidade ($\Delta_2 E$) para os configurações de menor energia e prováveis mínimos globais dos *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 29$ em função do número de átomos.

Jarrold *et al.*⁷² investigaram os *clusters* Al_n^{+} ($n = 2 - 26$), por dissociação induzida por colisão identificando pronunciada estabilidade para os *clusters* $Al_7^{+}(20)$, $Al_7^0(21)$, $Al_{13}^0(39)$, $Al_{13}^{+}(38)$, $Al_{14}^{+}(41)$, e $Al_{23}^{+}(68)$, entre parênteses estão indicados o número de elétrons da valência da espécie. A estabilidade desses *clusters* foi relacionada ao nível eletrônico de valência preenchido ou semipreenchido. Em outra avaliação experimental, Xi Li, *et al.*³² utilizaram espectroscopia fotoeletrônica para investigar a hibridização de *clusters* Al_n^{-} ($n = 1-162$), verificaram que os *clusters* $Al_{11}^{-}(34)$, $Al_{13}^{-}(40)$, $Al_{19}^{-}(58)$, $Al_{23}^{-}(70)$, também apresentam camada de valência preenchida, e pronunciada estabilização. Esses resultados servem de base para entendermos a estabilização eletrônica no gráfico de $\Delta_2 E$, para $Al_n^{(+,0,-)}$ ($n = 2 - 29$).

Verificamos no gráfico da função de estabilidade, que os *clusters* mais estáveis identificados no intervalo de $n = 2 - 30$ foram $Al_7^{(+,0)}$, $Al_{13}^{(0,-)}$, Al_{14}^{+} , $Al_{20}^{(0,-)}$, $Al_{23}^{(+,-)}$, Al_{25}^{-} e Al_{27}^{+} . Alguns desses *clusters* apresentam o nível de valência preenchido, e previas investigações os classificam como *clusters* mágicos, outros apresentam valência semipreenchida conferindo-lhes caráter de halogênios ou calcogênios. A maior parte dos *clusters* que apresentaram valores positivos de $\Delta_2 E$, também apresentam valores

elevados de ΔE_{HL} , porém os *clusters* Al_{11}^+ e Al_{19}^+ não tiveram destaque no gráfico de $\Delta_2 E_n^+$, mas apresentaram pronunciado ΔE_{HL} e também são bastante estáveis.

Outro parâmetro corriqueiramente muito utilizado para prever a estabilidade de *clusters* é a diferença de energia ou diferença de energia HOMO-LUMO, ΔE_{HL} . Para os *clusters* mais estáveis encontramos ΔE_{HL} , dado entre parênteses, $Al_6^0(1,03)$, $Al_7^+(2,57)$, $Al_7^0(1,47)$, $Al_{11}^-(1,33)$, $Al_{13}^+(1,79)$, $Al_{13}^-(2,42)$, $Al_{14}^+(1,08)$, $Al_{19}^-(1,15)$, $Al_{20}^0(1,22)$, $Al_{20}^-(1,76)$, $Al_{23}^+(1,42)$, $Al_{23}^-(1,40)$, $Al_{25}^-(1,04)$, $Al_{27}^+(0,87)$ eV. Estes resultados concordam com $\Delta_2 E_n^q$. Também avaliamos três *clusters* que apresentam relativa desestabilização no gráfico de $\Delta_2 E$, o $Al_6^+(17)$, $Al_{12}^-(37)$, e $Al_{15}^0(45)$. Entre parênteses indicamos o número de elétrons de valência. Estes *clusters* apresentam os subníveis eletrônicos $1d^9$, $2p^3$, e $1g^5$ semipreenchidos, respectivamente. O ΔE_{HL} dessas estruturas são 1,06, 0,86 e 0,89 eV, respectivamente. Diante dessas análises, apontamos que o *cluster* Al_6^+ precisa somente de um elétron para adquirir o subnível d preenchido. Contudo, este *cluster* apresenta $\Delta_2 E$ negativo porque ele é vizinho do Al_7^+ . Porém, no caso das outras duas estruturas que apresentam, ΔE_{HL} menor, e subníveis incompletos, apresentam menor estabilidade, e são fortes candidatos a sofrerem distorções Jahn-Teller.

2.4.2 Energia de coesão por átomos

A energia de coesão por átomo (E_b) é calculada conforme as equações 2.7 e 2.8, para *clusters* neutros e carregados, respectivamente. E_1 e E_n são a energia atômica e a energia total do *cluster*, respectivamente. Para os estados carregados esta grandeza é simbolizada por E_b^q . Onde q representa a carga e E_{n-1}^0 é a energia do *cluster* neutro vizinho à esquerda,

$$E_{b,n} = -\frac{E_n - nE_1}{n} \quad (2.7)$$

$$E_{b,n}^q = -\frac{E_n^q - E_1^q - E_{n-1}^0}{n} \quad (2.8)$$

E_b para o $Al_n^{(+,0,-)}$ foi calculado dentro das abordagens **LO-DFT-TPSSh** e **LON-DFT-TPSSh**, Figura 2.6 (a) e (b), respectivamente. Comparamos também, E_b

para as metodologias empregadas para os *clusters* catiônico, neutro, e aniônico, plotados na Figura 2.6 (c), (d) e (e), respectivamente. Em adição, nossos resultados mostram que a coesão dos *clusters* neutros é igualmente comparável aos *clusters* catiônicos. Nesse caso, sugerimos que os *clusters* catiônicos, sofrem naturalmente maiores distorções geométricas, favorecidas pelo efeito da carga, influenciando também a grandeza E_b . Em adição, a avaliação de E_b mostrou que os *clusters* Al_7^+ e Al_{13}^- apresentaram picos ligeiramente mais estáveis que os vizinhos, sugerindo maior energia de coesão.

E_b reflete indiretamente a estabilização eletrônica devido às interações atômicas promovidas na formação do *cluster*. Nossos resultados mostram as mesmas tendências em função do tamanho do *cluster* para ambas as metodologias investigadas. Os *clusters* aniônicos apresentam maior estabilização que os *clusters* neutros e catiônicos investigados, convergindo para algo em torno de 2,82 eV. Em adição, os *clusters* catiônicos revelam estabilização semelhante a *clusters* neutros, ambos convergindo para $E_b = 2,7$ eV. Comparando esses valores com resultados experimentais,⁷³ 3,36 eV, calculamos um erro médio de 16,1% para os ânions e 18,4% para cátions e neutros.

Figura 2.6 Energia de coesão (E_b) para as configurações de menor energia e prováveis mínimos globais dos *clusters* de Al_n ($n = 2 - 30$), para os *clusters* catiônicos, neutros e aniônicos, em função do número de átomos. (a) Para a abordagem **LO-DFT-TPSSh**, (b) Para a abordagem **LON-DFT-TPSSh**. Abaixo comparamos E_b entre os *clusters* derivados de **LO-DFT-TPSSh** e **LON-DFT-TPSSh** plotados em (c) *clusters* catiônicos, (d) neutros e (e) aniônicos.

2.5. Propriedades Eletrônicas

2.5.1. Energia de ionização

Energia de ionização (IE) é o limiar de energia necessária para ejetar o elétron da estrutura eletrônica de um átomo, molécula ou *cluster* no estado fundamental.⁷⁴ Essa quantidade é mensurada da diferença de energia entre os estados neutro e ionizados, de acordo com a equação 2.9. A energia de ionização adiabática (aIE) considera a geometria relaxada dos *clusters*, enquanto o processo vertical (vIE) considera que a ionização ocorre na geometria do *cluster* neutro.⁷⁴ Na equação 2.9, M^0 representa o *cluster* neutro no estado fundamental, e M^+ , o estado catiônico.

$$M^0 \rightarrow M^+ + e^- ; IE = E_{M^+} - E_{M^0} \quad (2.9)$$

Nos gráficos de IE em função do tamanho do *cluster* Al_n , $n = 2 - 30$, Figura 2.7, mostra que os nossos resultados são muito próximos dos resultados fornecidos por espectroscopia de fotoionização, e entre as metodologias empregadas a abordagem **LON-DFT-TPSSh** se destacou por gerar *clusters* que fornecem IEs mais próximos dos valores experimentais com coeficiente de Pearson igual à 0,921.

Figura 2.7 Energia de ionização (I.E), em (a) comparamos vIE (LO-DFT-TPSSh), aIE (GO-RBMC-PBE) e aIE (LO-DFT-TPSSh). Em (b) comparamos os resultados experimentais⁷⁵⁻⁷⁶ (branco) com o nosso aIE (LO-DFT-TPSSh) (círculos em azul). Em (c) comparamos os resultados experimentais,⁷⁵⁻⁷⁶ (branco) com o nosso aIE (LON-DFT-TPSSh) (quadrados em azul).

Em nossa análise observamos que as vIEs são sempre mais energéticas que as aIEs, como bem explicado nas referências, ⁶⁷, as transições eletrônicas verticais são sempre maiores que as transições adiabáticas e a diferença de energia observada entre estes processos corresponde a relaxação geométrica sofrida pelo *cluster* catiônico no processo adiabático. Outro aspecto perceptível é o comportamento oscilante de IE em função do tamanho do *cluster*. Conforme explicaram Jones,⁶⁷ e Cha *et al.*⁷⁷ este caráter está relacionado à estrutura eletrônica do alumínio, que é trivalente. Com o crescimento do *cluster* o estado de spin oscila entre singleto e dubleto, e grande parte dos *clusters* apresentam HOMOs não-degenerados, devido à baixa simetria. Assim, o estado singleto fornece uma estrutura eletrônica de camada fechada, resultando em picos intensos de máximos nos nossos gráficos, enquanto os *clusters* de camada aberta apresentam orbitais SOMOs resultando em decréscimos em IE.

Nossos resultados apontam que *clusters* menores apresentam maiores valores de IE, como verificamos para $n = 4$, IE = 6,6 eV, e conforme o crescimento do *cluster* IE diminui até 5,4 eV para $n = 30$. Sugerindo que esta propriedade tende a convergir, passando a sofrer pequenas variações em função do número de átomos, como observado nos resultados experimentais, Figura 2.7 (b) - (c).

Adicionalmente, verificamos que para a transição $n = 6 - 7$ ocorre um declive brusco, atribuído a diminuição de energia necessária para retirar um elétron do *cluster* Al_7^0 , em parte atribuído a alta estabilidade do Al_7^+ , que é um *cluster* mágico contendo 20 elétrons de valência,⁷⁸ e em segundo lugar o *cluster* neutro precursor tem estado de spin dubleto, necessitando de pequena quantidade de energia para abstrair o elétron do SOMO. Já o *cluster* Al_{13}^0 aparece um pico abrupto de máximo, sugerindo elevada energia de ionização. A grande diferença de energia entre os estados catiônico e neutro é explicada pela camada semipreenchida do Al_{13}^0 , que necessita de um elétron para se tornar um *cluster* mágico. Argumentos semelhantes podem ser utilizados para os *clusters* Al_{17}^+ , Al_{19}^+ , Al_{23}^+ e Al_{27}^+ , que apresentam pronunciada estabilidade em virtude da estrutura eletrônica de camada fechada com 50, 56, 68 e 80 elétrons, em concordância aos decréscimos abruptos de IE, sugerindo baixa quantidade de energia para ionizar as espécies neutras.

2.5.2 Afinidade Eletrônica

A afinidade eletrônica (EA) pode ser entendida como o limiar de energia necessária no desprendimento de um elétron do *cluster* negativamente carregado.⁷⁴ Um modelo elementar é mostrado na equação 2.10. A EA adiabática (aEA) é obtido considerando as geometrias relaxadas dos estados neutro e aniônico, enquanto o processo vertical (vEA) ocorre com a geometria congelada do *cluster* neutro.

$$M^- \rightarrow M^0 + e^- ; EA = E_{M^0} - E_{M^-} \quad (2.10)$$

Nos gráficos de EA em função do tamanho do *cluster* Al_n , $n = 2 - 30$, Figura 2.8 (a) – (c), evidenciamos que os nossos resultados são próximos dos resultados experimentais, e entre as metodologias empregadas a abordagem LON-DFT-TPSSh se destacou por gerar *clusters* que fornecem EAs mais próximos dos valores experimentais, com coeficiente de correlação de Pearson igual à 0,923.

As EAs fornecem muitas informações sobre as propriedades eletrônicas de *clusters* investigados. Verificamos que os resultados de vEAs (LO-DFT-TPSSh) são sempre menores que os respectivos aEAs. A diferença de energia entre esses processos é atribuída à relaxação estrutural dos *clusters* pelo efeito da carga total. Em adição, observamos que há um crescimento de EA em função do tamanho do *cluster*. Cha e colaboradores⁷⁷ explicam que para *clusters* menores ($n < 5$), uma energia de 3,6 eV que separa os níveis eletrônicos σ e π tornando-os bem localizados, dificultando a hibridização desses orbitais.³² Observamos também, evidências da transição geométrica 2D-3D em EA, com um incremento entre $n = 5$ para 6,⁷⁷ favorecido pela aproximação dos níveis $s - p$, que se sobrepõem a partir de $n = 9$.³² EA cresce com o tamanho do *cluster*, devido seus átomos formarem uma banda de valência extremamente densa, aumentando também a energia de coesão, como observamos na Figura 2.8.

Uma outra característica importante é o caráter oscilantes da propriedade EA para *clusters* pares-ímpares, aqui correlacionamos os valores de máximo de EA a estabilização dos *clusters* Al_9^- , Al_{13}^- , Al_{19}^- , Al_{23}^- , Al_{25}^- e Al_{27}^- , que apresentam camada fechada com 28, 40, 58, 70, 76, 82 elétrons em sua estrutura eletrônica, respectivamente. Esses *clusters* apresentam valores elevados de ΔE_{HL} e apresentam picos de máximo também para $\Delta_2 E$, conferindo-lhes pronunciada estabilização.

Também, correlacionamos o aumento de EA em função do tamanho do *cluster*, com o aumento da hibridização dos níveis eletrônicos $s - p$. A medida que o *cluster* cresce é formado no nível de valência uma banda densa e populosa que favorece a estabilização das interações entre os átomos.³² Baseado nos resultados experimentais verificamos que a convergência de EA ocorre conforme o crescimento dos *clusters*, conforme se aproximam da fase *bulk*, sendo observado a redução do caráter oscilantes.

Figura 2.8 Afinidade eletrônica (E.A.), em (a) comparamos vEA (LO-DFT-TPSSh), aEA (GO-RBPMC-PBE) e aEA (LO-DFT-TPSSh). Em (b) comparamos os resultados experimentais⁷⁹⁻⁸⁰ (branco) com o nosso aEA (LO-DFT-TPSSh) (círculos em azul). Em (c) comparamos os resultados experimentais⁷⁹⁻⁸⁰ (branco) com o nosso aEA (LON-DFT-TPSSh) (quadrados em azul).

2.6 Conclusões

Neste capítulo analisamos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dos *clusters* Al_n dentro da abordagem DFT. Nossas estruturas $Al_n^{(+,0,-)}$ ($n = 2 - 30$) são coerentes com os melhores resultados da literatura. Mostramos que as propriedades

energéticas calculadas também estão em concordância com os valores experimentais. Nós comparamos as propriedades energéticas e estruturais dos três modelos de otimizações locais utilizados aqui, **LO-DFT-TPSSh**, **LON-DFT-TPSSh** e **GO-PBE-RBHMC**. Observamos que as geometrias de *clusters* são fortemente dependentes da carga total. Também observamos que os *clusters* mágicos, que apresentam estrutura eletrônica de camada fechada em geral apresentam alta simetria, como é o caso dos *clusters* Al_3^+ , Al_6^0 , Al_7^+ , Al_{13}^- , Al_{19}^+ , Al_{19}^- , Al_{23}^+ , Al_{23}^- . Por outro lado, *clusters* de camada aberta são fortes candidatos a sofrerem distorções Jahn-Teller, como é o caso dos *clusters* Al_5^0 , Al_6^0 , Al_{13}^0 .^{43,64-65,69,81-83}

Os principais resultados seguem resumidos (i) a otimização global (**GO**) dos *clusters* $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$ foi obtida pelo algoritmo RBHMC,¹⁸ seguido de otimizações locais com o modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP, como detalhamos para as abordagens **LO-DFT-TPSSh** e **LON-DFT-TPSSh** na seção metodologia. (ii) d_{av} calculado para $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$ ($n = 4 - 30$) dentro das abordagens **GO-PBE-RBHMC**, **LO-DFT-TPSSh** e **LON-DFT-TPSSh**, se encontraram dentro da faixa de valores experimentais $2,618 - 2,958 \text{ \AA}$.⁸⁴ (iii) A análise de ECN confirmou a transição de geometria de planar para tridimensional (2D - 3D) entre $\text{Al}_5 - \text{Al}_6$, em concordância com evidências experimentais.⁷⁷ (iv) As abordagens **GO-RBHMC-PBE** e **LO-DFT-TPSSh** resultaram em valores de aIE e aEA muito próximos dos valores experimentais. Porém, o melhor resultado foi encontrado para a abordagem **LON-DFT-TPSSh**, confirmado pelo coeficiente de correlação de Pearson, ρ , em relação aos dados experimentais. (v) A função de estabilidade, Δ_2E , sugeriu elevada estabilização relativa aos vizinhos para os *clusters* Al_{13}^- , Al_7^+ , Al_7^0 , Al_{14}^+ e Al_{20}^0 , enquanto foi observado desestabilização relativa para os *clusters* Al_{12}^- , Al_6^+ e Al_{15}^+ . (vi) E_b também sugere pronunciada estabilização para os *clusters* Al_{13}^- e Al_7^+ , essa estabilidade também é correlacionada ao nível de valência preenchido. (vii) os valores relativamente baixos de IE sugerem estabilização dos para os *clusters* Al_7^+ , Al_{17}^+ , Al_{19}^+ , Al_{23}^+ . (viii) EA revelou estabilização dos *clusters* Al_4^- , Al_6^- , Al_9^- , Al_{13}^- , Al_{19}^- , Al_{23}^- , Al_{25}^- e Al_{27}^- associado à considerável energia necessária para retirar um elétron de sua estrutura eletrônica.

3. A Ligação química em *clusters* $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$ $n = 2 - 7$

3.1 Introdução

A ligação metálica apresenta ligeiras particularidades, em geral derivadas da natureza dos seus constituintes. Desde 1900, inúmeros modelos foram utilizados buscando explicar as propriedades dos metais, neste mesmo ano Drude aplicou a teoria cinética dos gases à sistemas metálicos, onde os elétrons no metal se comportava como um gás uniforme,⁸⁵⁻⁸⁶ que estaria livre de forças interagentes justificando a elevada condutividade. Pela desconsideração de vários princípios físicos importantes, como as forças interagentes, esse modelo caiu em desuso. A ligação metálica também foi descrita qualitativamente pelo triângulo da ligação química de van Arkel and Ketelaar,⁸⁷ este método buscou descrever as ligações químicas em termos do caráter iônico, covalente e metálico indicados pelas três arestas do triângulo, os compostos eram localizados qualitativamente sobre a superfície do triângulo conforme o caráter de suas interações. Uma outra abordagem também viabilizou a utilização do esquema de Arkel e Ketelaar, dessa vez utilizando o conceito de eletronegatividade para posicionar os compostos sobre a superfície do triângulo.⁸⁸⁻⁸⁹

No livro *The Nature of the Chemical Bond*,⁹⁰ Pauling tratou a ligação metálica como parcialmente covalente. Posteriormente em uma descrição mais detalhada, Burdett *et al.*⁹¹⁻⁹³ utilizaram a teoria de orbitais moleculares (MOs) para justificar o desuso do termo ligação metálica, defendendo que a ligação metálica poderia ser entendida como uma generalização da ligação covalente e a deslocalização observada poderia ser explicada por uma combinação linear de MOs de átomos adjacentes.

Em contraste a essa discussão, em 1999 Gilman publicou um artigo intitulado “*In defense of the metallic bond*” em defesa das propriedades fundamentais dos metais e da ligação metálica,⁹⁴ onde o autor combate a simplificação do tratamento da ligação metálica feita em algumas publicações de Burdett.⁹¹⁻⁹³ Gilmar defende que a principal característica dos metais provém de sua ductilidade invés de sua condutividade elétrica, propriedade que contribuiu para sua ampla popularização após a descoberta dos transistores à 50 anos atrás. O autor também chama a atenção para outra propriedade fundamental dos metais, o brilho metálico, oriundo da reflexão da luz espectral abaixo da frequência de plasma, como ocorre no espectro visível, enquanto que a luz acima da

frequência de plasma é transmitida. Para Gilman a ligação metálica é extremamente deslocalizada entre todos os átomos constituintes do metal, gerando uma série de efeitos coletivos e geralmente é caracterizada por um longo comprimento de onda.

A ligação química de *clusters* metálicos também tem sido alvo de muitas investigações por diversos métodos de análises, como por exemplo, pela teoria quântica de átomos e moléculas de Bader e cols (AIM), a função de localização eletrônica (ELF), o método de particionamento da densidade natural adaptada (AdNDP), os orbitais naturais de ligações (NBO), entre outros.

Várias são as conclusões oriundas desses estudos, como o trabalho de Cao e cols⁹⁵ na investigação de *clusters* de sódio e lítio, onde foram encontrados atratores não-nucleares, indicando uma região de máximo de densidade eletrônica (semelhante a um pseudo-núcleo). Os autores sugeriram na ocasião que a presença de atratores não-nucleares poderiam significar uma regra fundamental para os compostos metálicos, intrinsicamente relacionado à condutividade elétrica característica. Em um estudo posteriori, Gatti e Silvi⁹⁶ investigaram as propriedades topológicas de células unitárias de Li, Na, K, V, em configuração bcc, e Al, Ca, Sc, Cu em configuração fcc, por meio da análise da densidade de carga e da função de localização eletrônica. Vários resultados provenientes desse estudo contribuíram para um entendimento da ligação química em compostos metálicos. Os autores observaram que os atratores não-nucleares reportados por Cao *et al.* para os *clusters* de sódio e potássio não constituíam uma característica geral de sistemas metálicos. Por outro lado, o ELF indicou a presença de *basins* de valência di- e polisinápticas evidenciando interações multicêntricas, caracterizadas por η próximo a 0,6, em concordância com a considerável deslocalização eletrônica reportada por prévios modelos teóricos para a ligação metálica.^{85,90} Os domínios de valência se interligam em valores de η próximo dos valores de atratores de ligação, formando uma rede tridimensional coerente com a deslocalização eletrônica característica de metais, e mencionado por vários autores.

3.2 Métodos computacionais

Buscamos extrapolar a energia de Hartree-Fock e a energia de correlação eletrônica para o conjunto de funções de base completo (CBS) por meio das energias de dois pontos, para isso foram utilizadas as bases aug-cc-pVXZ, com X = T (3) e Q (4). Esses cálculos foram realizados pelas equações 3.1 e 3.2,⁹⁷

$$E_{\text{corr}}^{(X)} = E_{\text{corr}}^{\alpha} + A X^3, \quad (3.1)$$

$$E_{\text{SCF}}^{(X)} = E_{\text{SCF}}^{\alpha} + A \exp(-\alpha\sqrt{X}). \quad (3.2)$$

Onde $E_{\text{corr}}^{(X)}$ e $E_{\text{SCF}}^{(X)}$ são as energias de correlação e Hartree-Fock (HF) para X = 3 e 4, enquanto, $E_{\text{corr}}^{(\alpha)}$ e $E_{\text{SCF}}^{(\alpha)}$ representam as extrapolações dessas energias para a função de base completa, respectivamente. Em seguida, para a extrapolação da energia eletrônica total do sistema para a completa configuração de interações (CCI) utilizamos o método de frações contínuas (cf) dada para convergência de uma série de termos como a1, a2 e a3, ..., de uma mesma quantidade, resultando em uma expressão como mostrado abaixo,⁹⁸⁻⁹⁹

$$\text{cf} = a_1 / (1 + a_2 / (1 + a_3 / 1 + \dots)). \quad (3.3)$$

Utilizando este método extrapolamos a energia eletrônica total do CCSD(T) por frações contínuas, com a inclusão dos termos de correlação eletrônica considerando excitações simples, duplas e com contribuições de triplas. Desse modo, E_{cc} , expressa a energia eletrônica do sistema dado por,

$$E_{\text{CC}} = \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 \quad (3.4)$$

Onde $\delta_1 = E_{\text{HF}}$, a energia Hartree-Fock, $\delta_2 = E_{\text{CCSD}} - E_{\text{HF}}$, representando a energia de correlação de CCSD, e por fim, $\delta_3 = E_{\text{CCSD(T)}} - E_{\text{CCSD}}$, representando a energia de correlação oriunda da contribuição de excitações triplas (T). Devido a considerável diferença envolvida entre o termo δ_1 e a soma $\delta_2 + \delta_3$, torna-se possível fazer a seguinte consideração $\delta_1 \gg (\delta_2 + \delta_3)$, assim,

$$\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 \approx \delta_1 (1 - (\delta_2 + \delta_3))^{-1}. \quad (3.5)$$

De acordo com o método CCSD(T), o fato de $\delta_2 \gg \delta_3$, torna possível o rearranjo desses termos,

$$\delta_2 + \delta_3 \approx \delta_2(1 - (\delta_3 / \delta_2))^{-1} . \quad (3.6)$$

Implementando as aproximações apresentadas em (3.5) e (3.6), temos a aproximação por frações contínuas (*cf*),

$$E_{CCcf} = \frac{\delta_1}{1 - \frac{\delta_2/\delta_1}{1 - \delta_3/\delta_2}} . \quad (3.7)$$

A extrapolação da energia eletrônica total por meio da equação acima utilizando a extrapolações das energias de correlação e HF para a função de base completa $E_{corr}^{(\infty)}$ e $E_{SCF}^{(\infty)}$, respectivamente, fornecem a energia da completa configuração de interações CCI.

Partição energética IQA

O método de decomposição de energia IQA (*Interacting Quantum Atoms*) inspirado no método AIM foi implementado por Blanco, Penda's e Francisco.¹⁰⁰ Consiste em uma poderosa ferramenta capaz esclarecer a natureza das interações químicas em moléculas ou *clusters*.

O IQA decompõe a energia total em termos da energia das interações interatômicas (E_{int}) entre pares de átomos do *cluster*, e entre um átomo e o restante do *cluster* A, A' , respectivamente. E_{int} é decomposto nas seguintes contribuições, como segue,

$$E_{int}^{A,A'} = V_{XC}^{A,A'} + V_{Cl}^{A,A'} , \quad (3.8)$$

$$V_{XC}^{A,A'} = V_{Corr}^{A,A'} + V_X^{A,A'} , \quad (3.9)$$

$$V_{cl}^{A,A'} = V_{eeC}^{A,A'} + V_{nn}^{A,A'} + \frac{V_{ne}^{A,A'}}{2} + \frac{V_{en}^{A,A'}}{2}. \quad (3.10)$$

Onde, a contribuição $V_{xc}^{A,A'}$ e $V_{cl}^{A,A'}$ são as energias de troca e correlação e o termo clássico, respectivamente. O termo V_{cl} engloba os termos $V_{eeC}^{A,A'}$, $V_{nn}^{A,A'}$, $\frac{V_{ne}^{A,A'}}{2}$ e $\frac{V_{en}^{A,A'}}{2}$, que são energias coulômbicas, oriundas de interações elétron-elétron, núcleo-núcleo, núcleo-elétron, e elétron-núcleo, respectivamente.

Função de localização eletrônica (ELF)

A função de localização eletrônica (ELF), dada por $\eta(r)$, é uma medida da repulsão de Pauli local,¹⁰¹ e pode ser descrita em termos da densidade de energia cinética.¹⁰²

Considerando o determinante de um elétron de uma função de onda de camada fechada contendo N elétrons, dada por orbitais Hartree-Fock (HF) ou orbitais Kohn-Sham (KS), ϕ_i , com número de ocupação η_i , densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, e gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho(\vec{r})$, podemos representar a função de localização eletrônica como segue,

$$\eta(\vec{r}) = \frac{1}{1 + \left[\frac{D(\vec{r})}{D_h(\vec{r})} \right]^2}, \quad (3.11)$$

$$D(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \eta_i |\nabla\phi_i(\vec{r})|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})}, \quad (3.12)$$

$$D_h(\vec{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}}, \quad (3.13)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.14)$$

$D(\vec{r})$ fornece o excesso de densidade de energia cinética causada pela repulsão de Pauli, enquanto, $D_h(\vec{r})$ é a densidade de energia cinética de Thomas-Fermi. O ELF varia de 0-1, valores em torno de 1,0 indicam que os elétrons envolvidos são muito localizados, como ligações covalentes, pares isolados ou elétrons de caroço. Em contraste, valores

de ELF próximo à zero indicam a presença de regiões pobre em elétrons. Enquanto, ELF em torno de 0,5 sugere a presença de elétrons desemparelhados.

Ordem de ligação de Mayer

A ordem de ligação de Mayer é definida como segue,¹⁰³

$$I_{AB} = I_{AB}^{\alpha} + I_{AB}^{\beta} = 2 \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} [(P^{\alpha} S)_{ba} (P^{\alpha} S)_{ab} + (P^{\beta} S)_{ba} (P^{\beta} S)_{ab}] . \quad (3.15)$$

Considerando a interação entre os átomos A e B , os termos P^{α} e P^{β} representam as matrizes de densidade α e β , respectivamente. Enquanto, S representa a matriz de sobreposição entre os átomos envolvidos. A equação (3.15), também pode ser descrita em termos da matriz de densidade total, $P = P^{\alpha} + P^{\beta}$ e da matriz densidade de spin, $P^S = P^{\alpha} - P^{\beta}$,

$$I_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} [(P S)_{ba} (P S)_{ab} + (P^S S)_{ba} (P^S S)_{ab}] . \quad (3.16)$$

Para sistemas de camada fechada, a matriz de densidade de spin assume o valor zero, e a formula (3.16) é simplificada para,

$$I_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} [(P S)_{ab} (P S)_{ba}] . \quad (3.17)$$

3.3 Estruturas atômicas dos *clusters* Al_n , $n = 2 - 7$

Encontrar *clusters* mínimos globais na superfície de energia potencial é uma tarefa difícil devido a quantidade de mínimos locais ser escalada exponencialmente com o número de átomos do *cluster*, tornando a busca de mínimos globais complexa.^{18-19,34}

Investigações utilizando CASSCF/SOCI¹⁰⁴ e MRD-CI¹⁰⁵ têm reportado que o *cluster* Al_2^0 no estado $^3\Sigma_g^- (\pi_u^2)$, tem energia 25 meV acima do $^3\Pi_u$, esses resultados foram confirmados por investigações teóricas e experimentais.^{104,106} Por outro lado, o *cluster* Al_2^- apresenta três elétrons desemparelhados, e a configuração quarteto constitui o estado fundamental, $^4\Sigma_g^- (\sigma_g \pi_u^2)$, nós encontramos diferença de energia de 0,670 eV em relação ao estado dubleto. Enquanto o Al_2^+ ocupa estado dubleto, para a

configuração de mais baixa energia, que por sua vez é 1,99 eV mais estável que o estado quarteto.

Também os *clusters* Al_3^+ , Al_3^0 , Al_3^- têm sido objeto de muitos estudos experimentais e teóricos. Experimento de ressonância de spin por matriz isolada sugere que o Al_3^0 tem estado fundamental quarteto.¹⁰⁷ Em outra análise, por meio de deflexão magnética foi observado o estado dubleto.¹⁰⁸ Investigações utilizando MRD-CI^{81,109-110} para o Al_3^0 mostram que a configuração $^2A_1 (C_{2v})$ ocupa o estado fundamental. Jones,⁶⁷ em investigações paralelas utilizando DFT implementado em simulação *annealing*, reportou que o *cluster* Al_3^0 tem estado fundamental dubleto, 2A_1 , com geometria triangular equilátero com distância interatômica de 2,46 Å. Porém, nossos resultados envolvendo o modelo CCI indicam que o estado quarteto é 0,44 eV mais estável.

Várias investigações preveem geometria planar para os *clusters* Al_4^+ , Al_4^0 e Al_4^- . São reportadas na literatura estruturas romboédrica (D_{2h}),¹¹¹ romboédrica tridimensional com simetria (C_{2v}),⁸¹ Pirâmide trigonal (C_{3v}), semelhante a um tetraedro distorcido. Jones⁶⁷ reportou o estado fundamental para o estado tripleto (D_{2h}), com geometria rômbo planar. Este resultado está em acordo com os *clusters* $\text{Al}_4^{(+,0,-)}$ reportados por Rao e cols. Porém, o *cluster* Al_4^0 fornecido pelo potencial GLUE apresenta geometria tetraédrica,¹⁹ que é um indício da insuficiência da correlação eletrônica implementada nesse campo de força. Em contrapartida, nosso provável mínimo global $\text{Al}_4^0 (D_{2h})$ tem geometria rômbo planar, é **0,256 eV** mais estável que o estado singlete. O nosso cátion, $\text{Al}_4^+ (D_{2h})$ tem estado fundamental quarteto, **0,093 eV** mais estável que o estado dubleto. Enquanto o nosso *cluster* de mais baixa energia, $\text{Al}_4^- (D_{2h})$, no estado dubleto, é **0,132 eV** mais baixo que o estado quarteto. Esses resultados concordam com o estudo prévio de Rao e Jena.⁶⁴

Os *cluster* Al_5^+ , Al_5^0 , Al_5^- foram investigados em uma série de trabalhos, entre eles foram reportados como as geometrias do estado de menor energia, pirâmide distorcida pelo efeito Jahn-Teller (C_{2v}),⁸¹ pirâmide em grupo de ponto C_{4v} ,¹¹² planar (C_{2v}) com os comprimentos de ligações constantes,¹¹¹ bipirâmide trigonal (D_{3h}).¹⁹ Para o Al_5^0 , Jones reportou duas estruturas degeneradas, a primeira com simetria C_s , apresenta uma distorção fora do plano do átomo mais próximo do centro do *cluster*, enquanto a segunda estrutura é planar e tem simetria C_{2v} , ambos apresentam spin

dubleto. Drebov e Ahlrichs⁶⁶ reportou estrutura planar C_{2v} , para o Al_5^0 usando CCSDT/QZVP. Nossos resultados concordam com Drebov e Jones. Nosso Al_5^+ (C_{2v}) no estado tripleto é 0,133 eV mais estável que o estado que o estado singlete. Para o Al_5^- (C_s), reportamos que o estado fundamental é singlete, que é 0,134 eV mais estável que o tripleto.

Os *clusters* Al_6^+ , Al_6^0 , Al_6^- têm sido investigados por vários autores e apresentaram estruturas de menor energia na geometria octaédrica distorcida,⁸¹ octaédrica,¹¹¹ octaédrica distorcida por Jahn-Teller gerando antiprisma trigonal (D_{3d}).¹¹² Jones,⁶⁷ reporta para o *cluster* Al_6^0 estado fundamental tripleto, com geometria antiprisma, e simetria D_{2d} . O Al_6^0 é a primeira estrutura em que a configuração mais estável tem geometria tridimensional, em concordância com as investigações teóricas e experimentais mais relevantes do nosso conhecimento.^{32,66} O modelo GLUE forneceu estruturas em o mínimo global para Al_6^0 com simetria O_h , enquanto GO-BHMC-PBE forneceu estruturas C_{2v} , D_{3h} e D_{3h} , para os *clusters*, catiônico, neutro e aniônico, respectivamente. Em considerável proximidade de nossas estruturas de menor energia avaliadas, identificas com simetria C_{2v} , D_{2h} e D_{3d} , respectivamente. Nesse caso, nossos resultados mostram que o Al_6^+ tem geometria prismática, enquanto os estados Al_6^0 e Al_6^- apresentam geometrias antiprismáticas derivadas de distorções Jahn-teller, em concordância com as referências previamente citadas.

Várias investigações reportam resultados estruturais de *clusters* Al_7^+ , Al_7^0 , Al_7^- .^{61,78} Jones encontrou vários estados e multiplicidade para esses *clusters*, chegando ao estado dubleto para a configuração de menor energia do *cluster* Al_7^0 , com geometria octaedro de chapéu em grupo de simetria C_{3v} , em concordância com outros autores.^{66,78} O potencial GLUE forneceu para esse *cluster* simetria D_{5h} , enquanto o modelo GO-BHMC-PBE e nosso Al_7^0 (dubleto) no estado fundamental com a mesma geometria e simetria que Jones.⁶⁷ Para os estados de carga catiônico e aniônico, apresentam estados fundamentais na configuração singlete e simetria C_{3v} , eles são 0,979 e 0,10 eV mais estáveis que os respectivos estados tripletos, sugerindo alta estabilidade geométrica.

A correlação eletrônica é muito importante para descrição da geometria de pequenos *clusters*, de fato essa contribuição determina a transição de estados de alto

spin (triplete e quarteto) para estados de baixo spin (singleto e dubleto), que ocorre em diferentes tamanhos, conforme o crescimento do *cluster* para os três estados de carga avaliados. Para os *clusters* catiônicos Al_n^+ , essa transição ocorre entre $n = 5 - 6$, esses resultados concordam com as prévias investigações de Rao *et al.*⁶⁴ utilizando BPW91/LanL2DZ. Para os *clusters* neutros, nossos resultados apontaram que o Al_6^0 é o maior *cluster* que tem estado fundamental com spin triplete, ocorrendo então, o favorecimento de estados de momento de spin menores, como o Al_7^0 (dubleto) e o Al_8^0 (singleto). Entretanto, os resultados reportados por Rao e Jena⁶⁴ utilizando o modelo computacional BPW91/LanL2DZ, apontam que a transição alto-baixo spin (Triplete-Dubleto) ocorre em torno de $n = 10 - 12$, como observamos para Al_{10}^0 (triplete) e Al_{12}^0 (singleto). Em oposição, Jones⁶⁷ reporta que o Al_6^0 é o primeiro *cluster* que apresenta estado de menor energia preferencialmente singleto invés de triplete, concordando com nossos resultados. Para esclarecimento, nossos resultados sugerem que o *cluster* Al_6^0 , no estado triplete, tem energia 0,03 eV mais baixa que o estado singleto, de forma que são quase degeneradas. Para os *clusters* aniônicos nossos resultados sugerem que a transição de alto para baixo spin ocorre em entre $n = 3 - 4$, com Al_3^- (triplete), Al_4^- (dubleto) e Al_5^- (singleto). Também, os resultados reportados por Rao e cols corroboram com as nossas investigações. Apresentamos os dados de energia e multiplicidade dos *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 7$, na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Energias dos *clusters* no estado fundamental obtidos dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. Energia eletrônica do estado fundamental do *cluster* (E_{elec}), Correção do ponto zero (ZPE), Energia eletrônica corrigida por ZPE (E_{elec} do *cluster* + ZPE), Multiplicidade de Spin (MS). Valores em a.u.

n	Al_n^+ (cation)			Al_n^0 (neutro)			Al_n^- (ânion)		
	E_{elec}	$E_{elec}+ZPE$	M	E_{elec}	E_{elec}	M	E_{elec}	E_{elec}	M
2	-484,5630375	-484,5625432	2	-484,8022904	-484,8014922	3	-484,8547265	-484,8539724	4
3	-727,0265680	-727,0252127	3	-727,2636518	-727,2617172	2	-727,3185773	-727,3166435	3
4	-969,4782133	-969,4756086	4	-969,7173225	-969,7140729	3	-969,7936380	-969,7902470	2
5	-1211,9478320	-1211,9435972	3	-1212,1867337	-1212,1821126	2	-1212,2608707	-1212,2562066	1
6	-1454,4284176	-1454,4233322	2	-1454,6737294	-1454,6737294	3	-1454,7655860	-1454,7591939	2
7	-1696,9625341	-1696,9542077	1	-1697,1786219	-1697,1703140	2	-1697,2531618	-1697,2450746	1

Tabela 3.2 Ordem de ligação de Mayer (b_M) e comprimentos de ligação para os *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, ($n = 2 - 7$), nos estados catiônico, neutro e aniônico. Os átomos de Al nos *clusters* estão numerados conforme são apresentadas as figuras nos respectivos estados de carga.

Cluster	Ligação	Mayer Bond Order			Comprimento de Ligações (Å)		
		+	0	-	+	0	-
Al₂	Al(1)-Al(2)	0,443	1,234	1,305	2,783	2,477	2,427
Al₃	Al(1)-Al(2)	0,628	1,053	1,190	2,659	2,501	2,504
	Al(1)-Al(3)	0,627	1,053	1,190	2,659	2,501	2,504
	Al(2)-Al(3)	0,627	0,865	0,904	2,659	2,501	2,689
Al₄	Al(1)-Al(2)	0,708	0,774	1,052	2,608	2,551	2,534
	Al(1)-Al(3)	0,708	0,774	1,052	2,608	2,551	2,534
	Al(2)-Al(3)	0,876	0,502	0,562	2,593	2,846	3,010
	Al(2)-Al(4)	0,708	0,774	1,052	2,608	2,551	2,534
	Al(3)-Al(4)	0,708	0,774	1,052	2,608	2,551	2,534
Al₅	Al(1)-Al(2)	0,707	0,864	0,966	2,571	2,469	2,544
	Al(1)-Al(3)	0,597	0,594	0,676	2,715	2,773	2,709
	Al(1)-Al(5)	0,654	0,716	0,965	2,583	2,588	2,558
	Al(2)-Al(3)	0,597	0,594	0,676	2,715	2,774	2,709
	Al(2)-Al(4)	0,707	0,716	0,964	2,583	2,587	2,558
	Al(3)-Al(4)	0,597	0,800	0,999	2,590	2,508	2,539
	Al(3)-Al(5)	0,668	0,800	0,999	2,590	2,508	2,539
	Al(1)-Al(2)	0,232	0,442	0,511	3,744	2,549	2,763
	Al(1)-Al(3)	0,441	0,448	0,492	2,750	3,854	3,808
	Al(1)-Al(4)	0,232	0,535	0,636	3,743	2,891	2,620
Al₆	Al(1)-Al(5)	0,594	0,441	0,511	2,599	2,715	2,763
	Al(1)-Al(6)	0,594	0,535	0,636	2,599	2,716	2,620
	Al(2)-Al(3)	0,593	0,535	0,636	2,599	2,891	2,620
	Al(2)-Al(4)	0,441	0,406	0,492	2,767	3,855	3,808
	Al(2)-Al(5)	0,548	0,352	0,511	2,664	2,716	2,763
	Al(2)-Al(6)	0,227	0,517	0,636	3,839	2,717	2,620
	Al(3)-Al(4)	0,594	0,442	0,511	2,599	2,549	2,763
	Al(3)-Al(5)	0,231	0,535	0,636	3,761	2,716	2,620
	Al(3)-Al(6)	0,231	0,441	0,511	2,599	2,715	2,763
	Al(4)-Al(5)	0,226	0,517	0,636	3,839	2,717	2,620
	Al(4)-Al(6)	0,548	0,352	0,511	2,664	2,716	2,763
	Al(1)-Al(2)	0,599	0,290	0,322	2,577	2,896	3,187
	Al(1)-Al(3)	0,236	0,594	0,622	3,392	2,577	2,618
	Al(1)-Al(4)	0,599	0,588	0,686	2,577	2,635	2,613
	Al(1)-Al(5)	0,340	0,381	0,402	3,978	2,895	2,731
Al₇	Al(1)-Al(6)	0,236	0,659	0,708	3,392	2,577	2,556
	Al(1)-Al(7)	0,647	0,373	0,374	2,565	3,801	3,832
	Al(2)-Al(4)	0,457	0,625	0,801	2,709	2,635	2,566
	Al(2)-Al(5)	0,457	0,385	0,416	2,709	2,897	2,769
	Al(2)-Al(6)	0,599	0,612	0,648	2,577	2,577	2,597
	Al(2)-Al(7)	0,235	0,600	0,615	3,839	2,576	2,614
	Al(3)-Al(4)	0,599	0,128	0,259	2,577	4,332	4,517
	Al(3)-Al(5)	0,599	0,570	0,617	2,577	2,577	2,636
	Al(3)-Al(6)	0,236	0,374	0,423	3,392	2,697	2,913
	Al(3)-Al(7)	0,647	0,531	0,717	2,565	2,698	2,751
	Al(4)-Al(5)	0,457	0,544	0,626	2,709	2,635	2,704
	Al(5)-Al(6)	0,599	0,425	0,433	2,577	3,802	3,629
	Al(5)-Al(7)	0,235	0,597	0,637	3,839	2,577	2,592
	Al(6)-Al(7)	0,647	0,467	0,525	2,565	2,698	2,712

3.4 Energias, afinidade eletrônica e energia de ionização.

Com o intuito de obter as propriedades eletrônicas para a completa interações de configurações (CCI). Nós extrapolamos a energia HF e a energia de correlação eletrônica para o conjunto de funções de base completo (CBS) por meio de cálculos de dois pontos dentro dos modelos computacionais CCSD(T)/aug-cc-pVTZ e CCSD(T)/aug-cc-pVQZ conforme reportado por Helgaker *et al.*⁹⁷ Subsequentemente, também implementamos a extrapolação da energia eletrônica total.⁹⁸ Mostramos esses resultados na Figura 3.1, a afinidade eletrônica e a energia de ionização dos *clusters* Al_n ($n = 2 - 7$) calculados dentro de CCI (Tabela 3.3), em contraste com os resultados calculados por TPSSh/def2-TZVPP.

A afinidade eletrônica resultante da abordagem CCI gerou resultados muito próximo dos experimentais, com performance melhor que o modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. Por outro lado, os resultados de energia de ionização obtidos por TPSSh/def2-TZVPP resultaram em valores mais próximos dos resultados experimentais. Esses resultados refletem a dificuldade em descrever efeitos de correlação eletrônica para *clusters* metálicos carregados.

Figura 3.1 Afinidade eletrônica (E.A) e energia de ionização (I.E) adiabáticas em função do número de átomos dos *clusters*. Em azul são apresentados os dados completa configuração de interações (CCI) em vermelho são apresentados os cálculos DFT para o modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP e em preto são apresentados os dados experimentais, dado o exp. 1, (cha *et al.*)⁷⁷ e exp. 2, (Schrifer *et. al.*)⁷⁵

Tabela 3.3 Extrapolação da energia eletrônica para completa configuração de interações (CCI) para os *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$ ($n = 2 - 7$).

<i>Cluster</i>	Método(base)	Al_2	Al_3	Al_4	Al_5	Al_6	Al_7
Al_n^+	HF/(TZ)	-483.56537	-725.49661	-967.37916	-1209.34209	-1451.24051	-1693.20897
	HF/(QZ)	-483,56796	-725,50120	-967,38509	-1209,34989	-1451,26435	-1693,21997
	HF/(CBS)*	-483,56865	-725,50244	-967,38669	-1209,35198	-1451,27077	-1693,22293
	corr(CCSD(T)/TZ)	-0,11035	-0,19212	-0,31326	-0,35645	-0,49344	-0,63305
	corr(CCSD(T)/QZ)	-0,11294	-0,19765	-0,32277	-0,36864	-0,50869	-0,65418
	corr(CBS)**	-0,11484	-0,20168	-0,30632	-0,37754	-0,51982	-0,66960
	$E_{CCSD}/(TZ)$	-483,67047	-725,67363	-967,66180	-1209,66555	-1451,68158	-1693,76896
	$E_{CCSD}/(QZ)$	-483,67525	-725,68275	-967,67548	-1209,68348	-1451,71617	-1693,79750
	$E_{CCSD}(FCI)$	-483,67653	-725,68520	-967,67916	-1209,68830	-1451,72548	-1693,80518
	$E_{CCSD(T)}/(TZ)$	-483,67572	-725,68873	-967,69242	-1209,69854	-1451,73396	-1693,84201
	$E_{CCSD(T)}/(QZ)$	-483,68090	-725,69885	-967,70787	-1209,71853	-1451,77304	-1693,87415
	$E_{CCSD(T)}(FCI)$	-483,68230	-725,70157	-967,71202	-1209,72390	-1451,78356	-1693,88279
	$E_{CCSD(T)}(CCI)$	-483,68265	-725,70324	-967,71629	-1209,72823	-1451,79225	-1693,89500
Al_n^0	HF/(TZ)	-483,77266	-725.7057796	-967,60173	-1209,54761	-1451,47082	-1693,40833
	HF/(QZ)	-483,77549	-725.7100249	-967,60842	-1209,55545	-1451,48032	-1693,41956
	HF/(CBS)*	-483,77625	-725.7111667	-967,61021	-1209,55756	-1451,48288	-1693,42257
	corr(CCSD(T)/TZ)	-0,13828	-0.213273068	-0,28536	-0,40479	-0,51965	-0,63472
	corr(CCSD(T)/QZ)	-0,14194	-0.219759506	-0,29470	-0,41784	-0,53676	-0,65621
	corr(CBS)**	-0,14461	-0.224492853	-0,30152	-0,42736	-0,54924	-0,67189
	$E_{CCSD}/(TZ)$	-483,90123	-725.9027945	-967,86145	-1209,90958	-1451,93123	-1693,96984
	$E_{CCSD}/(QZ)$	-483,90703	-725.9123591	-967,87589	-1209,92815	-1451,95459	-1693,99873
	$E_{CCSD}(FCI)$	-483,90859	-725.9149315	-967,87977	-1209,93315	-1451,96087	-1694,00651
	$E_{CCSD(T)}/(TZ)$	-483,91094	-725.9190527	-967,88709	-1209,95240	-1451,99047	-1694,04305
	$E_{CCSD(T)}/(QZ)$	-483,91743	-725.9297844	-967,90312	-1209,97329	-1452,01708	-1694,07576
	$E_{CCSD(T)}(FCI)$	-483,91918	-725.9326707	-967,90743	-1209,97890	-1452,02424	-1694,08456
	$E_{CCSD(T)}(CCI)$	-483,92014	-725.9342822	-967,91068	-1209,98540	-1452,03413	-1694,09687
Al_n^-	HF/(TZ)	-483,81500	-725,72973	-967,64150	-1209,56672	-1451,52977	-1693,44218
	HF/(QZ)	-483,81776	-725,73417	-967,64777	-1209,57434	-1451,53942	-1693,45328
	HF/(CBS)*	-483,81850	-725,73536	-967,64945	-1209,57639	-1451,54202	-1693,45626
	corr(CCSD(T)/TZ)	-0,15183	-0,25358	-0,32722	-0,47217	-0,55559	-0,69607
	corr(CCSD(T)/QZ)	-0,15605	-0,26135	-0,33803	-0,48652	-0,57391	-0,71874
	corr(CBS)**	-0,15913	-0,26701	-0,34593	-0,49699	-0,58728	-0,67954
	$E_{CCSD}/(TZ)$	-483,95622	-725,96024	-967,93934	-1209,98860	-1452,02036	-1694,05707
	$E_{CCSD}/(QZ)$	-483,96237	-725,97103	-967,95476	-1210,00814	-1452,04496	-1694,08685
	$E_{CCSD}(FCI)$	-483,96403	-725,97393	-967,95891	-1210,01339	-1452,05157	-1694,09485
	$E_{CCSD(T)}/(TZ)$	-483,96683	-725,98332	-967,96871	-1210,03889	-1452,08536	-1694,13825
	$E_{CCSD(T)}/(QZ)$	-483,97381	-725,99552	-967,98580	-1210,06086	-1452,11334	-1694,17202
	$E_{CCSD(T)}(FCI)$	-483,97569	-725,99880	-967,99039	-1210,06677	-1452,12086	-1694,18110
	$E_{CCSD(T)}(CCI)$	-483,97676	-726,00179	-967,99408	-1210,06677	-1452,13200	-1694,19488

TZ = aug-cc-pVTZ, QZ = aug-cc-pVQZ, corr é a energia de correlação, CCI é a extrapolação para completa configuração de interações, CCF é a extrapolação para configuração de interações total, CBS é a extrapolação para a função de base completa. O *cluster* Al_2^0 apresentou energia menor no estado quarteto que no estado dubleto, diferentemente dos resultados em DFT-TPSSH.

3.5 Análise IQA (*Interacting Quantum Atoms*)

Os resultados do método IQA mostrados na Figura 3.2 sugerem crescimento linear da energia interatômica, E_{int} em função do número de átomos para os *clusters* $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$ ($n = 2 - 7$). A contribuição majoritária para E_{int} é proveniente da energia de troca, V_x , sugerindo maior caráter covalente para esses *clusters*. Em contrapartida, as contribuições desestabilizantes oriundas de interações repulsivas se sobressaem para os *clusters* catiônicos, com maior evidência em Al_2^+ , Al_3^+ e Al_4^+ , onde a energia do termo clássico, V_{cl} , corresponde a -73,5, -25,9 e -15,8% de E_{int} . A mesma tendência foi observada para os *clusters* neutros, onde as interações repulsivas caracterizam V_{cl} , atingindo valores máximos para os *clusters* Al_2^0 , Al_3^0 e Al_4^0 com -73,6, -25,9 e -15,8 % de E_{int} , respectivamente. Essa considerável influência repulsiva de V_{cl} é reduzida para os *clusters* aniônicos, pela influência do aumento da densidade eletrônica. Avaliando também os respectivos *clusters*, com carga total negativa, observamos que os valores de V_{cl} equivalem a -17,0, -8,4, 2,4 % de E_{int} , respectivamente. Aqui, observamos que V_{cl} é estabilizante em Al_4^- , isso lhe confere certo caráter iônico, favorecendo o acréscimo da energia cinética dos elétrons compartilhados, este fenômeno também favorece o aumento da deslocalização eletrônica entre os átomos de Al.

Em adição, também observamos que os *clusters* $\text{Al}_5^{(+,0,-)}$ apresentam contribuições estabilizantes de V_{cl} , dada por 0,3, 13,2 e 19,7% de E_{int} , respectivamente. Esses valores não apresentam tendência linear, e são influenciados por diferentes fatores, como a ausência de padrão de crescimento geométrico, tendo em vista que o *cluster* Al_5^+ tem geometria planar favorecendo a máxima distância possível entre os Al periféricos, que possibilitam a diminuição da repulsão eletrônica devido a considerável densidade de spin. Em adição, a geometria planar também favorece a redução da repulsão gerada pela carga positiva. Esse efeito não pode ser evitado nos *clusters* menores, e assim apresentam repulsão coulômbica extraordinariamente maior. Por outro lado, o acréscimo repentino da estabilização coulômbica para os *clusters* $\text{Al}_5^{(0,-)}$ é favorecido pelo crescimento da deslocalização eletrônica, e evidenciada pelo aumento da energia cinética em todo o *cluster*. Investigaremos mais profundamente esse caráter utilizando a função de localização eletrônica (ELF), na seção 3.7.

Figura 3.2 Partição de energia IQA. Na primeira linha são graficados os componentes da energia interatômica (E_{int}) para os *clusters* catiônicos, neutros e aniônicos em função do número de átomos. Na segunda linha comparados por meio de gráfico de barras os principais componentes da energia interatômica, o termo de troca (V_{eeX}) e o termo clássico ou coulômbico (V_{cl}). Na terceira linha comparamos por meio do gráfico de barras as contribuições de V_{eeX} e V_{cl} para E_{int} , conforme apresentamos em porcentagem para os *clusters* carregados e neutro. E_{corr} representa a energia de correlação eletrônica obtida pela extrapolação CBS.

Para os *clusters* $\text{Al}_6^{(+,0,-)}$ e $\text{Al}_7^{(+,0,-)}$ observamos que V_{cl} também tem caráter repulsivo, apesar de relativamente menor que os *clusters* menores anteriormente enfatizados. Essa observação pode ser explicada pela transição geométrica 2D-3D, que eleva o número de coordenação médio, e diminui os efeitos de repulsões de cargas. Com o crescimento dos *clusters*, V_{cl} torna-se estabilizante e fundamental para o aumento da deslocalização eletrônica, principal característica da ligação metálica.

Essa discussão se concretiza para os *clusters* Al_{13}^+ , Al_{13}^0 , Al_{13}^- , que apresentam elevada contribuição estabilizante (interações atrativas) do potencial coulômbico (clássico), V_{cl} , e também, do potencial de troca, V_{eeX} , contribuindo para a estabilização do sistema em termos de E_{int} . Por meio de prévias análises, entendemos que vários

fatores são responsáveis por esses resultados, entre os principais efeitos está o crescimento da deslocalização eletrônica, uma das principais propriedades dos metais,^{94,96} bem como a geometria tridimensional, bem próximo de uma esfera (para os *clusters* $\text{Al}_{13}^{(-,0)}$), que favorece a redução da repulsão entre cargas, e a configuração eletrônica que determina as propriedades físico-químicas de *clusters*.

3.6 Densidade de Spin

A densidade de spin é um parâmetro importante para a investigação dos *clusters* $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 7$, devido vários desses compostos apresentarem configuração eletrônica de camada aberta. Em adição, as ligações químicas em *clusters* não correspondem a interações covalentes clássicas como formuladas por Lewis. Nos metais e também em *clusters* metálicos geralmente as interações são deslocalizadas por todos os átomos, gerando uma série de propriedades oriundas desse comportamento. Gatti e Silvi confirmaram essa tendência utilizando o método ELF.⁹⁶ Os autores evidenciaram que a presença de elétrons desemparelhados é uma das características típicas de interações químicas em metais como V, Cr e Al.

A fim de aprofundar nossa compreensão sobre os efeitos eletrônicos nos *clusters* Al_n^+ , Al_n^0 e Al_n^- , $n = 2 - 7$, investigamos a densidade de spin, plotada na Figura 3.3. Estes *clusters* são pequenos e apresentam propriedades compostos finitos, como maior localização e repulsão eletrônica. Para reduzir as desestabilizações geradas por esses efeitos, os *clusters* menores tendem a apresentar estados de alta multiplicidade. Nesse sentido, as propriedades estruturais e eletrônicas se influenciam para formarem as estruturas mais estáveis possíveis. Baseado nessas informações, justificamos a planaridade dos *clusters* $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 5$, que fornecem estruturas com menor repulsão de carga. Em adição, a elevada simetria possibilita a ocupação de níveis degenerados e favorece a formação de ligações químicas com elevado recobrimento, como verificamos pelas análises NBOs e ELF.

Figura 3.3 Densidade de spin dos *clusters* Al_n^+ , Al_n^0 e Al_n^- , $n = 2 - 7$, código de cor; α spin em dourado, β spin em preto. Os *clusters* $Al_5^{(-)}$, $Al_7^{(+)}$ e $Al_7^{(-)}$ são singletos e não é perceptível acúmulo de densidade de spin.

Figura 3.4 Orbitais moleculares dos *clusters* Al_n^+ , Al_n^0 e Al_n^- , $n = 2 - 7$. Para os *clusters* no estado singlete Al_5^- , Al_7^+ e Al_7^- , os orbitais ocupados de mais alta energia são descritos como SOMO, SOMO-1 e SOMO-2.

3.7 Análise da densidade de carga

A investigação da densidade de carga nos *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 7$, foi realizada pelo método AIM de Bader e cols.¹¹³⁻¹¹⁴ Vários índices derivados do AIM são utilizados corriqueiramente para a caracterização da ligação química, como a elipsidade no BCP (ϵ_b), densidade eletrônica (ρ_b), laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho_b$), índice de deslocalização, densidade de energia total (H_b), entre outras propriedades que mencionaremos adiante.

Bader e cols reportaram que ligações covalentes são caracterizadas pelo acúmulo densidade eletrônica no BCP, ρ_b , e o laplaciano da densidade eletrônica menor que zero, $\nabla^2\rho < 0$. Esses critérios têm sido aplicados com sucesso para compostos da primeira linha da tabela periódica.¹¹⁵⁻¹¹⁶ Em outro caso, esses parâmetros podem contribuir para nossas análises, porém uma investigação aprofundada é necessária para avaliação das

interações químicas nos *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 7$. Outros indicadores também tem sido reportados na literatura, como é proposto pelo teorema de Cremer e Kraka.¹¹⁵ A densidade de energia total no BCP, dado por $H_b = G_b + V_b$ tem sido utilizado como um indicador para interações covalentes ($H_b < 0$), ou iônica ($H_b > 0$).

Considerável enfoque tem sido dado a investigação de descritores apropriados para a caracterização de ligações metálicas e polares.¹¹⁷⁻¹¹⁸ Entre eles, destaca-se o negativo da razão da densidade de energia cinética pela densidade de energia potencial no BCP, $-G_b/V_b$, sugerindo que as interações covalente apresentam $-G_b/V_b < 0,5$, as interações parcialmente covalente apresentam, $0,5 \leq -G_b/V_b \leq 1$ e iônicas, $-G_b/V_b > 1$.¹¹⁷ Em outra análise, o critério G_b/ρ_b é bem indicado para avaliação de interações em metais, considerando para a análise a densidade eletrônica, que tem papel fundamental nestas interações. Este índice sugere caráter covalente para interações com $G_b/\rho_b < 1$ e iônico para $G_b/\rho_b > 1$. Avaliaremos também, a localização e deslocalização da densidade eletrônica que resume as diferenças entre vários tipos de interações químicas. Para avaliar essa propriedade recorreremos ao índice de deslocalização, DI, que em algumas investigações também tem sido utilizado para analisar a força de interações químicas.¹¹⁹

Para os *clusters* Al_n^+ , Al_n^0 e Al_n^- , $n = 2 - 7$, ρ_b varia de 0,0337-0,0451 (a.u.), muito menor que uma ligação (-C-C-), 0,253 (a.u.).¹¹⁵ Enquanto, a maior parte das interações investigadas apresentam $\nabla^2\rho_b < 0$, tipicamente covalente. Da mesma forma, os indicadores $-G_b/V_b$ e G_b/ρ_b confirmam esses resultados. Todas as ligações investigadas para esses *clusters* se encontraram dentro da faixa de ligações covalentes. Na análise de DIs, Figura 3.5, verificamos que os *clusters* aniônicos Al_n^- , $n = 2 - 7$, em geral, apresentam maior força de ligações que os *clusters* catiônicos e neutros, $Al_n^{(+,0)}$, $n = 2 - 7$, enquanto a maior parte dos *clusters* neutros investigados apresentam ligações químicas mais fortes que os *clusters* catiônicos, esses resultados concordam com as ordens de ligações de Mayer, Tabela 3.2.

Baseado nos critérios G_b/ρ_b e $-G_b/V_b$ os *clusters* Al_2^+ , Al_2^0 e Al_2^- apresentam caráter covalente e cresce na seguinte ordem, $Al_2^0 < Al_2^- < Al_2^+$. Os resultados da análise IQA mostram que o fator predominante para esse comportamento é a repulsão eletrostática desempenhada pela carga positiva, induzindo o excesso de densidade

eletrônica entre dois centros e assim favorecendo a localização da ligação química, estes resultados concordam com o crescimento de ρ_b no BCP, e nesse caso cresce em ordem diferente do DI, que apresenta crescimento na mesma ordem da carga eletrônica do *cluster*, $Al_2^+ < Al_2^0 < Al_2^-$, sugerindo que a natureza covalente não está intrinsicamente ligada à força da ligação química, mas a forma como a densidade eletrônica se distribui entre os átomos que participam da ligação química. Nesse caso específico, o Al_2^- apresenta considerável densidade eletrônica participando de interações π (observado pelos MOs e pelo valor de ϵ_b), interações mais difusas, que apresentam maior energia cinética que interações σ , conforme confirmamos com mais detalhes nos métodos ELF e MOs.

Figura 3.5 Propriedades topológicas nos pontos críticos de ligação (BCP) para os *clusters* de $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 7$. ρ_b é a densidade eletrônica, $\nabla^2 \rho_b$ é o laplaciano da densidade eletrônica, DI é o índice de deslocalização, H_b é a densidade de energia total no ponto crítico, $(-G_b/V_b)$ e G_b/ρ_b são índices que fornecem o caráter da ligação química, onde G_b é a densidade de energia cinética total e V_b é a densidade de energia potencial total. Esses gráficos representam as propriedades topológicas em função das ligações químicas nos *clusters*.

A investigação dos *clusters* Al_3^+ , Al_3^0 e Al_3^- , por IQA revelou que V_{cl} contribui com -25,9, -25,9 e -8,4 % de E_{int} , respectivamente, sugerindo elevada desestabilização

coulômbica para os *clusters* catiônico e neutro com redução significativa para o *cluster* aniônico. Isso favorece o acúmulo de densidade eletrônica nas regiões interatômicas aumentando a estabilização proveniente da energia potencial, conforme observado pela contribuição de V_{XC} . Para estes *clusters*, os índices ρ_b , $-G_b/V_b$ e G_b/ρ_b sugerem que o caráter covalente cresce na seguinte ordem, $Al_3^0 < Al_3^+ < Al_3^-$. A deslocalização eletrônica mensurada pelo DI cresce com o número de elétrons, sugerindo que a força da ligação química é maior para o ânion, em concordância com b'' .

Para os *clusters* Al_4^+ , Al_4^0 e Al_4^- , os critérios ρ_b , $\nabla^2\rho_b$ e H_b indicam que o caráter covalente cresce na seguinte ordem, $Al_4^+ < Al_4^0 < Al_4^-$, e a força da ligação química avaliada por DI e b'' também crescem na mesma ordem. Em adição, as nossas análises IQA mostraram que o termo de Coulomb tem contribuições de -15,8, -15,8 e 2,4 % de E_{int} , respectivamente, sugerindo que o *cluster* aniônico apresenta estabilização coulômbica (potencial atrativo), isso confere maior energia cinética aos elétrons de valência, promovendo o aumento da deslocalização eletrônica. Esses efeitos concordam com os gráficos dos MOs, com a densidade de spin e com o ELF.

Os *clusters* Al_5^+ , Al_5^0 e Al_5^- apresentam propriedades eletrônicas consideravelmente diferentes dos *clusters* menores, $n = 2 - 4$. Verificamos pelas análises IQA, que os *clusters* $Al_5^{(+,0,-)}$ são estabilizados também por interações coulômbicas, V_{cl} , conferindo-lhes caráter iônico, mesmo que minoritário, e aumento da energia cinética dos elétrons compartilhados. Observamos também que ρ_b é um pouco maior nas interações de Al_5^0 que em Al_5^- e Al_5^+ . Podemos explicar esse fato pela análise dos MOs que mostram que os HOMOs do Al_5^0 apresentam maior caráter σ que os outros estados. Entretanto, $\nabla^2\rho_b$ sugere que o caráter covalente cresce na seguinte ordem, $Al_5^- < Al_5^0 < Al_5^+$. Em concordância a esses resultados, os critérios $-G_b/V_b$ e G_b/ρ_b que mostram que o Al_5^+ apresenta três tipos de ligações diferentes e são mais covalentes que as interações do *cluster* Al_5^- . Este último apresenta interações relativamente deslocalizadas em concordância com os resultados de DI e b'' que crescem na seguinte ordem $Al_5^+ < Al_5^0 < Al_5^-$, apontando o crescimento da força da ligação química nesses *clusters*.

A análise energética derivada do IQA também contribui para a investigação das propriedades dos *clusters* Al_6^+ , Al_6^0 e Al_6^- . Nestes *clusters*, as interações coulômbicas

desestabilizantes ou repulsivas são extremamente relevantes, e influenciam consideravelmente suas propriedades. Esse caráter é traduzido pelas contribuições de V_{cl} que é igual a -12,8, -7,5 e -3.9% de E_{int} , respectivamente. Essas desestabilizações são influentes nas propriedades topológicas e são observadas em termos da diminuição da energia cinética nas interações químicas, enquanto ocorre maximização da contribuição da energia potencial revelada pelo caráter estabilizante do potencial de troca, V_x . Essas contribuições energéticas são traduzidas fisicamente pela localização eletrônica entre os átomos do *cluster* intensificando o caráter covalente dos *clusters* Al_6^0 e Al_6^+ . Quanto ao *cluster* Al_6^- , a desestabilização coulômbica é relativamente menor, por influência da carga como observaremos adiante na investigação do ELF. Por outro lado, as propriedades topológicas $-G_b/V_b$ e G_b/ρ_b indicam que o caráter covalente desses *clusters* cresce na seguinte ordem $Al_6^- < Al_6^0 < Al_6^+$, em concordância com as contribuições energéticas aqui discutidas. Já o índice de deslocalização mostra que as interações dos *clusters* Al_6^- , Al_6^+ e Al_6^0 apresentam forças de ligações muito semelhantes.

As propriedades topológicas dos *clusters* Al_7^+ , Al_7^0 e Al_7^- mostram forte influência da carga e da estrutura eletrônica. Essas propriedades são traduzidas em termo dos componentes energéticos revelados pelo IQA. Essa análise forneceu $V_{cl} = -9,2$, $-2,2$ e $-0,93\%$ de E_{int} para Al_7^+ , Al_7^0 e Al_7^- , respectivamente, sugerindo maior repulsão coulômbica para o *cluster* Al_7^+ . Em geral, os *clusters* catiônicos sofrem maiores contribuições repulsivas, de forma que a configuração topológica mais estável é desencadeada pela localização da densidade eletrônica entre os centros metálicos desses *clusters*, conferindo-lhe maior caráter covalente. Esses resultados são confirmados pelas propriedades topológicas $\nabla^2\rho_b$, $-G_b/V_b$ e G_b/ρ_b que sugerem que o caráter covalente cresce na seguinte ordem, $Al_7^- < Al_7^0 < Al_7^+$.

3.8 Função de Localização eletrônica (ELF)

O campo gradiente ELF fornece a localização eletrônica em termos da diminuição da energia cinética local.

Os resultados do ELF para os *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 7$ são apresentados na Figura 3.6 e Tabela 3.4. Em branco são descritas as *basins* nucleares, geralmente muito densas, em azul são representadas as *basins* monossinápticas de valência atômica extremamente localizadas, em verde são mostradas as *basins* dissinápticas, que remetem a localização de elétrons entre dois átomos e em cor de rosa são descritas as *basins* polissinápticas, caracterizando a deslocalização em vários centros.¹¹⁹ Na Figura 3.6, calculamos o ELF para $\eta = 0,83$ e $\eta =$ bifurcação dos *clusters* neutros (Al_n^0 , $n = 2 - 7$), que possibilitou a distinção das *basins*.

As ligações químicas nos *clusters* Al_2^+ , Al_2^0 e Al_2^- forneceram *basins* mono- e dissinápticas, e verificamos que o ELF da bifurcação das *basins* dissinápticas cresce na seguinte ordem: $Al_2^0 < Al_2^- < Al_2^+$. Essa tendência é consistente com o crescimento do caráter covalente observada pelos índices G_b/ρ_b e $-G_b/V_b$ derivados do QTAIM, esse efeito é favorecido pela carga positiva (Al_2^+), que induz a localização de parte dos elétrons desemparelhados para a região ligante internuclear. Confirmamos essa justificativa pelos gráficos de densidade de spin. Também verificamos que a ordem de ligação do Al_2^+ é menor que nos *clusters* $Al_2^{(0,-)}$, devido à influência do orbital antiligante HOMO-1, e também pela redução da densidade eletrônica ocasionado pela carga total positiva. Os gráficos ELF para $\eta = 0,64$ mostram claramente que as interações no Al_2^- tem caráter de interações σ e π , em concordância com os orbitais moleculares, justificando o crescimento da ordem de ligação química. Já o Al_2^0 , apesar de apresentar menor caráter covalente que o Al_2^+ apresenta ordem de ligação maior, como mostra o índice de Mayer, podendo ser explicado pela maior densidade eletrônica e maior índice de deslocalização. Os gráficos de ELF ($\eta = 0,65$) mostram uma *basin* dissináptica característica de interação π , em concordância com os orbitais moleculares, que indicam duas interações π , representadas pelos orbitais SOMO e SOMO-1. Os gráficos de densidade de spin sugerem que a maior parte dos elétrons desemparelhados estão localizados na região internuclear (ligante).

Os gráficos ELF para os *clusters* Al_3^+ , Al_3^0 e Al_3^- fornecem fortes evidências de interações químicas. Em particular, o *cluster* Al_3^+ , de forma semelhante ao cátion Al_2^+ , apresenta forte influência da carga positiva, que induz a densidade eletrônica para regiões internucleares, esse fenômeno favorece a ocorrência de *basins* dissinápticas, verificadas na Figura 3.6, conferindo-lhe considerável caráter covalente. Os orbitais moleculares SOMO e SOMO-1 do Al_3^+ sugere interações entre três centros, de caráter σ e π , respectivamente. Enquanto, o SOMO-2 sugere duas interações de dois centros. Por outro lado, o *cluster* Al_3^0 , apresenta interações mono-, di-, e polissinápticas, que mostramos na Tabela 3.4, em concordância com os orbitais SOMO, SOMO-1 e SOMO-2 que reportam interações π , π e σ , respectivamente. De modo semelhante o *cluster* Al_3^- apresenta interações mono-, di- e polissinápticas. Esse resultado concorda com a análise do SOMO, explicando a localização de carga verificada pelo ELF, por outro lado as *basins* di- e polissinápticas são caracterizadas por isovalores inferiores que corroboram com as duas interações π , reportadas pelos orbitais SOMO-1, e SOMO-2. As ordens de ligação de Mayer mostram que no *cluster* Al_3^+ todas as interações formadas por dois centros correspondem $\eta = 0,627$, enquanto nos *clusters* Al_3^0 e Al_3^- apresentam em média maior ordem de ligações, porém as *basins* não são degeneradas, ver Tabela 3.1. Os gráficos de densidade de spin para os *clusters* Al_3^+ e Al_3^0 são semelhantes e revelam que os elétrons desemparelhados se localizam no interior do anel, sobre os átomos em posições axiais e entre dois centros. Estes resultados confirmam a aromaticidade para estes *clusters* reportada por Boldyrev *et al.*¹²⁰ Em contrapartida, o mapa de densidade de spin do Al_3^- é ligeiramente diferente corroborando com a localização eletrônica observada nos gráficos de ELF e MOs.

Para os *clusters* Al_4^+ , Al_4^0 e Al_4^- os gráficos ELF permitem uma avaliação satisfatória da influência da carga total em suas interações químicas. Para o *cluster* Al_4^+ são apresentadas *basins* mono e dissinápticas, sugerindo caráter covalente, que confirmamos pela deslocalização eletrônica total avaliada pela variância, $\sigma^2(\Omega_i)$, igual à 0,51 e 0,75, respectivamente. A maior parte das interações desse *cluster* tem caráter π , como confirmamos pelos orbitais SOMO, SOMO-1 e SOMO-2 que reportam interações σ , π e π , respectivamente. Por outro lado, o campo gradiente ELF para o *cluster* Al_4^0 reporta somente interações entre *basins* monossinápticas. Porém, vários indícios confirmam seu caráter covalente, como pode ser observado pela baixa variância em

suas *basins*,¹¹⁹ $\sigma^2(\Omega_i)$ igual a 0,38, 0,25 e 0,56, ver Tabela 3.4. Também os orbitais moleculares SOMO, SOMO-1 e SOMO-2, reportam interações π , σ e π , respectivamente. Para o *cluster* Al_4^- o ELF também reporta *basins* mono- e dissinápticas com pequena variância (número de elétrons), 0,52 (0,64) e 0,49 (0,61), respectivamente, também confirmando seu caráter covalente. Os orbitais SOMO e SOMO-1, confirmam as interações de dois centros de caráter σ , enquanto o SOMO-2 reporta a interação ligante de quatro centros de caráter π . Os gráficos de densidade de spin reportam comportamento diferente para os *clusters* avaliados. Para o Al_4^+ observamos a localização de elétrons em regiões antiligantes de cada átomo, e regiões entre dois centros. Para o Al_4^0 a densidade de spin reporta localização de elétrons na região antiligante para os átomos de Al opostos sobre o eixo horizontal, e também observamos densidade de spin na região ligante, compreendendo o centro do anel, evidenciando a interação entre os Al dispostos sobre o eixo vertical. A deslocalização eletrônica nos *clusters* $\text{Al}_4^{(+,0,-)}$, também favorece propriedades como aromaticidade, que tem sido foco de várias investigações.¹²⁰⁻¹²¹

Os *clusters* Al_5^+ , Al_5^0 e Al_5^- , sofrem efeitos eletrônicos diferentes em função do estado de carga total. Foram observados nos três casos *basins* mono-, di- e polissinápticas, com η de bifurcação em torno de 0,83 sugerindo considerável localização eletrônica, esse efeito é favorecido pela geometria planar que limita o número de coordenação, e consequentemente reduz a deslocalização eletrônica entre vários centros. Os gráficos de densidade de spin reportam localizações de elétrons desemparelhados em várias regiões dos *clusters* Al_5^+ e Al_5^0 , porém foi evidenciado elétrons desemparelhados em regiões não-ligantes para o Al_5^0 , corroborando com a valência insaturado dos átomos de Al. Esse efeito também explica a considerável estabilização fornecida pela interação coulômbica total, que para os *clusters* menores apresentou caráter desestabilizante. Os gráficos de orbitais moleculares para os *clusters* Al_5^+ , Al_5^0 e Al_5^- , reportam interações principalmente π fora dos eixos de ligações, em concordância com os gráficos ELF.

Para os *clusters* Al_6^+ , Al_6^0 e Al_6^- , a influência da carga total distorce o *cluster* positivo para a geometria prismática, enquanto os outros estados apresentam geometria antiprismática trigonal. Os gráficos de ELF reportam *basins* mono-, di- e polissinápticas. O η de bifurcação das *basins* di- e polissinápticas crescem na seguinte

ordem: $\text{Al}_6^0 < \text{Al}_6^+ < \text{Al}_6^-$. Reportamos que essa ordem, é condizente com o crescimento da deslocalização eletrônica nas *basins*, avaliada por $\sigma^2(\Omega_i)$. A análise dos SOMOs reportam contribuições de interações σ e π , para os *clusters* Al_6^0 e Al_6^+ . Por outro lado, o *cluster* Al_6^- apresenta SOMOs que sugerem somente interações π , justificando a maior deslocalização eletrônica observada para este *cluster*. Os gráficos de densidade de spin reportam a deslocalização dos elétrons desemparelhados por todo volume dos *clusters* Al_6^0 e Al_6^+ , reduzindo repulsões elétron-elétron. Explicando também, as diferenças no empacotamento geométrico em função da carga do *cluster*.

Para os *clusters* Al_7^+ , Al_7^0 e Al_7^- , observamos considerável influência da carga total nas propriedades eletrônicas. Observamos *basins* mono-, di-, e polissinápticas para os *clusters* Al_7^+ e Al_7^0 . Entretanto, o *cluster* Al_7^+ apresenta maior número de *basins* di- e polissinápticas, além de $\sigma^2(\Omega_i)$ apontar maior deslocalização, que para as *basins* do *cluster* Al_7^0 . Os SOMOs avaliados fornecem evidências de interações π para os três *clusters* avaliados. O diagramas de densidade de spin para o Al_7^0 , aponta que o elétron desemparelhado se localiza principalmente em torno do átomo que interagem sob a superfície prismática tornando este átomo mais reativo. Já o *cluster* Al_7^- apresenta principalmente *basins* monossinápticas, porém interações dissinápticas podem ser observadas em análise do ELF da bifurcação, $\eta = 0,8$, essas *basins* colapsam, interligando-se por toda a superfície do *cluster*.

Os resultados discutidos aqui estão em concordância com investigações anteriores de estudos com *clusters* metálicos em particular o trabalho de Gatti e Silvi,⁹⁶ o ELF mostra a formação de uma rede bi- e tridimensional de acordo com a direção da condutividade a partir de um valor característico de η próximo do isovalor das *basins* polissinápticas interligando os vários centros, constituindo um indício fundamental para caracterização da ligação química.

Figura 3.6 Função de localização eletrônica (ELF) para os *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$ ($n = 2 - 7$), dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. As *basins* investigadas foram coloridas seguindo o código de cor, branco: *basin* nuclear; azul: *basin* monossináptica; verde: *basin* dissináptica e cor de rosa: *basin* polissináptica. Enfatizamos nos gráficos (a) $\eta = 0,83$ a comparação da localização eletrônica em isovalores maiores. Em (b) comparamos a localização eletrônica para o η da bifurcação dos *clusters* neutros, permitindo correlacionar a separação das *basins* com a carga total dos *clusters*, e também investigar o ELF em função do número de átomos.

Tabela 3.4 Propriedades da função de localização eletrônica, ELF, para os *clusters* de $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 7$, em função do número de átomos do *clusters*. D representa a degenerescência, que refere-se a existência de outras *basins* com mesmo isovalor, entre parênteses é representado o número de *basins* que contém mesma sinápsidade e isovalor em mesma ordem. $V(\Omega)$ é o volume da *basin*, $N(\Omega)$ é o número de elétrons da *basin*. $P^{\alpha\beta}(\Omega_i, \Omega_i)$, $P^{\alpha\alpha}(\Omega_i, \Omega_i)$ e $P^{\beta\beta}(\Omega_i, \Omega_i)$ representam a população de pares de elétrons $\alpha\beta$, $\alpha\alpha$ e $\beta\beta$, respectivamente. $\sigma^2(\Omega_i)$ é a variância e $\lambda(\Omega_i)$ é a flutuação relativa.

<i>cluster</i>	D	<i>Basins</i>	ELF	$V(\Omega_i)$	$N(\Omega_i)$	$P^{\alpha\beta}(\Omega_i, \Omega_i)$	$P^{\alpha\alpha}(\Omega_i, \Omega_i)$	$P^{\beta\beta}(\Omega_i, \Omega_i)$	$\sigma^2(\Omega_i)$	$\lambda(\Omega_i)$
Al_2^+	2	C(AI1)	1,000	10,8	10,02	50,16	20,34	20,14	0,34	0,58
	2	V(AI1)	0,998	284,7	1,55	1,16	0,21	0,07	0,57	0,76
	2	V(AI1)	0,942	102,69	0,91	0,4	0,06	0,03	0,57	0,75
Al_3^+	3	C(AI1)	1,000	8,53	9,87	48,68	19,71	19,48	0,38	0,61
	4(18)	V(AI3)	0,958	74,4	0,4	0,08	0,02	0,01	0,35	0,59
Al_4^+	4	C(AI1)	1,00	9,81	9,95	49,53	20,03	19,91	0,36	0,6
	4(16)	V(AI3)	0,95	57,6	0,64	0,2	0,05	0,03	0,51	0,71
	2	V(AI2,AI3)	0,91	97,95	1,01	0,51	0,13	0,12	0,75	0,87
	1	V(AI2,AI3,AI4)	0,604	1,39	0,05	0,00	0,00	0,00	0,05	0,22
Al_5^+	5	C(AI1)	1,000	10,95	10,02	50,23	20,45	20,09	0,34	0,58
	4	V(AI1)	0,965	247,92	1,33	0,79	0,3	0,09	0,74	0,86
	2	V(AI1,AI2)	0,895	68,38	1,12	0,62	0,17	0,11	0,78	0,88
	2	V(AI1,AI2,AI3)	0,902	147,92	1,77	1,52	0,58	0,29	1,04	1,02
	6	C(AI3)	1,000	10,75	10,02	50,17	20,34	20,15	0,34	0,58
Al_6^+	4(6)	V(AI5)	0,946	229,71	1,33	0,88	0,21	0,2	0,86	0,93
	4(5)	V(AI1,AI5)	0,847	49,32	0,92	0,42	0,11	0,08	0,69	0,83
	2	V(AI1,AI5,AI6)	0,801	35,35	0,79	0,31	0,07	0,07	0,62	0,79
	7	C(AI3)	1,000	10,92	10,02	50,24	20,28	20,28	0,34	0,58
	3(6)	V(AI3)	0,872	130,08	0,7	0,24	0,05	0,05	0,56	0,75
Al_7^+	3(4)	V(AI6,AI7)	0,919	142,2	1,68	1,41	0,37	0,37	1,01	1,00
	6	V(AI3,AI4,AI5)	0,868	72,01	1,17	0,68	0,17	0,17	0,83	0,91
	2	C(AI1)	1,000	10,73	10,02	50,18	20,43	20,07	0,34	0,58
	2	V(AI1)	0,922	460,07	2,59	2,98	2,04	0,21	1,12	1,06
	2	V(AI1,AI2)	0,643	5,44	0,14	0,01	0,00	0,00	0,14	0,37
Al_3^0	3	C(AI3)	1,00	10,79	10,22	52,25	21,08	21,08	0,13	0,36
	1(5)	V(AI2)	0,966	312,68	2,03	2,05	0,54	0,54	1,06	1,03
	1(2)	V(AI1,AI3)	0,889	108,3	0,89	0,4	0,09	0,09	0,68	0,82
	1(2)	V(AI1,AI2,AI3)	0,798	39,89	0,75	0,28	0,05	0,05	0,57	0,76
	4	C(AI1)	1,000	8,7	9,9	48,98	19,8	19,67	0,38	0,62
Al_4^0	8	V(AI2)	0,908	20,75	0,28	0,04	0,01	0,00	0,25	0,5
	2(14)	V(AI4)	0,987	195,5	0,73	0,27	0,05	0,04	0,56	0,75
	5	C(AI1)	1,000	10,91	10,02	50,22	20,41	20,13	0,34	0,58
	2	V(AI1)	0,968	285,51	1,46	0,98	0,35	0,13	0,78	0,88
	2(5)	V(AI1,AI4)	0,916	176,69	1,93	1,85	0,57	0,5	1,13	1,06
Al_6^0	1	V(AI2,AI4,AI5)	0,709	65,28	0,64	0,2	0,04	0,04	0,52	0,72
	6	C(AI1)	1,000	9,16	9,92	49,18	19,88	19,75	0,38	0,61
	8	V(AI4)	0,495	9,6	0,16	0,01	0,00	0,00	0,15	0,39
	2	V(AI1,AI4)	0,98	40,68	0,91	0,41	0,12	0,09	0,7	0,83
	4	V(AI2,AI5,AI6)	0,684	7,24	0,24	0,03	0,01	0,00	0,23	0,48
Al_7^0	7	C(AI1)	1,000	8,96	9,9	48,98	19,74	19,71	0,37	0,61
	7(11)	V(AI1)	0,978	233,01	1,15	0,66	0,18	0,17	0,83	0,91
	3	V(AI6,AI7)	0,898	140,95	1,13	0,64	0,19	0,18	0,87	0,93
	3	V(AI1,AI3,AI4)	0,797	31,92	0,33	0,06	0,01	0,01	0,3	0,55
	1	V(AI3,AI6,AI7)	0,812	12,63	0,4	0,08	0,02	0,01	0,35	0,59
Al_2^-	2	C(AI1)	1,000	11,08	10,03	50,31	20,55	20,06	0,33	0,58
	2	V(AI1)	0,937	469,03	2,32	2,28	1,67	0,09	0,97	0,99
	1	V(AI1,AI2)	0,756	220,11	2,07	1,73	1,48	0,11	1,09	1,05
Al_3^-	3	C(AI1)	1,000	10,84	10,02	50,24	20,28	20,28	0,34	0,58
	2	V(AI2)	0,982	400,15	2,25	2,53	0,61	0,61	0,93	0,97
	1(2)	V(AI3)	0,888	241,71	1,27	0,8	0,19	0,19	0,83	0,91
	1(2)	V(AI2,AI3)	0,837	84,61	1,17	0,68	0,16	0,16	0,8	0,89
	1	V(AI1,AI2,AI3)	0,744	27,88	0,49	0,12	0,02	0,02	0,41	0,64
Al_4^-	4	C(AI1)	1,000	8,94	9,89	48,94	19,72	19,69	0,37	0,61
	4	V(AI2)	0,763	23,95	0,25	0,03	0,01	0,00	0,23	0,48
	4(9)	V(AI3)	0,906	41,33	0,64	0,19	0,06	0,03	0,52	0,72

Al ₅ ⁻	4	V(Al1,Al2)	0,817	24,47	0,61	0,19	0,04	0,03	0,49	0,7
	5	C(Al1)	1,000	10,94	10,03	50,26	20,29	20,29	0,34	0,58
	2(4)	V(Al4)	0,98	369,43	1,85	1,72	0,39	0,39	0,92	0,96
	2	V(Al1,Al3)	0,857	76,68	1,05	0,55	0,14	0,14	0,77	0,88
Al ₆ ⁻	2(3)	V(Al1,Al3,Al5)	0,903	276,33	2,97	4,4	1,5	1,5	1,57	1,25
	6	C(Al(1))	1,000	9,10	9,91	49,06	19,79	19,74	0,37	0,61
	6	V(Al(3))	0,988	79,36	0,67	0,22	0,06	0,04	0,55	0,74
	12	V(Al(4),Al(5))	0,924	23,57	0,44	0,09	0,02	0,02	0,38	0,61
Al ₇ ⁻	6	V(Al(3),Al(4),Al(6))	0,968	275,89	1,44	1,04	0,34	0,31	1,05	1,02
	7	C(Al(5))	1,000	10,88	10,02	50,25	20,28	20,28	0,34	0,58
	3(4)	V(Al(7))	0,921	296,22	1,63	1,33	0,38	0,38	1,06	1,03
	3(9)	V(Al(3))	0,817	41,81	0,84	0,36	0,08	0,08	0,66	0,81
	3(6)	V(Al(5))	0,735	25,24	0,62	0,19	0,05	0,05	0,52	0,72

3.9 Interações entre NBOs (*Natural Bond Orbitals*)

A energia de perturbação de segunda ordem revela a estabilização oriunda da interação entre NBOs ocupados ou não-ligantes e NBOs antiligantes para os *clusters* de Al_n^(+,0,-) (n = 2 - 7). As principais interações são apresentadas na Figura 3.7 (a, b e c), e Tabelas 3.5, 3.6 e 3.7. Devido os átomos de Al nos *clusters* investigados apresentarem elétrons desemparelhados não-ligantes em orbitais *p*, estes NBOs podem receber ou doar elétrons. De modo que as principais interações observadas são do tipo **n** → **p**, **n** → ***σ** e **σ** → ***σ**.

As interações observadas podem ser relacionadas à conjugação entre NBOs, que também são responsáveis por distorções geométricas em função da carga total principalmente nos *clusters* Al₄^(+,0,-), Al₅^(+,0,-) e Al₆^(+,0,-). Mostrando interações de simetria π altamente estabilizante que favorecem geometrias planares nos *clusters* Al₄^(+,0,-) e Al₅^(+,0), também mostramos uma interações $\sigma \rightarrow p_y$ de 27,1 kcal/mol que distorce o *cluster* Al₅⁻. Para os *clusters* Al₂⁽⁺⁾ e Al₂⁽⁻⁾ não observamos interações estabilizantes de segunda ordem, este fato pode está relacionado com o baixo recobrimento entre orbital doador (i) e receptor (j) calculado pela aplicação do operador de Fock nestes orbitais Kohn-Sham, ou ainda pela considerável diferença de energia entre níveis (i) e (j).

A análise dos NBOs para os *clusters* maiores, especialmente Al₆^(+,0,-) e Al₇^(+,0,-) fornecem evidências de um mecanismo de estabilização que corrobora com as prévias análises discutidas aqui. Observamos que as interações multicêntricas de segunda ordem são predominantes nos *clusters* neutro e aniônico. Em adição essas interações fornecem evidências da considerável deslocalização eletrônica com relevante energia de

estabilização. Em contrapartida, a localização dessas interações nos *clusters* catiônicos está em acordo com o maior caráter covalente já confirmado pelas análises de IQA, AIM e ELF, que podemos relacionar com um efeito secundário que busca minimizar a desestabilização coulômbica devido à carga total positiva.

(a)

(b)

(c)

Figura 3.7 Principais interações de segunda ordem entre NBOs, e suas respectivas energias de estabilizações ($\Delta E^{(2)}$) para os *clusters* (a) $Al_n^{(+)}$, (b) $Al_n^{(0)}$ e (c) $Al_n^{(-)}$, $n = 2 - 7$. Para os *cluster* $Al_2^{(+,-)}$ não foram observadas interações de segunda ordem entre NBOs. Mais detalhes e outros parâmetros dessas interações podem ser observados nas Tabelas 3.5, 3.6 e 3.7.

Tabela 3.5 Principais interações entre NBOs para os *clusters* $\text{Al}_n^{(+)}$, $n = 3 - 7$.

	Orbitais envolvidos na interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do orb. Doador	Ocupação do orb. Receptor	E(NL)-E(L) (a.u.)	F(L,NL) (a.u.)
$\text{Al}_3^{(+)}$	$n_{\text{Al}(1)} \rightarrow py_{\text{Al}(2)}$	5,14	0,919	0,079	0,29	0,049
	$n_{\text{Al}(2)} \rightarrow px_{\text{Al}(1)}$	5,14	0,919	0,079	0,29	0,049
	$n_{\text{Al}(2)} \rightarrow py_{\text{Al}(3)}$	5,12	0,919	0,079	0,29	0,048
	$n_{\text{Al}(3)} \rightarrow px_{\text{Al}(1)}$	5,09	0,919	0,079	0,29	0,048
	$n_{\text{Al}(1)} \rightarrow py_{\text{Al}(3)}$	5,11	0,919	0,079	0,29	0,048
	$n_{\text{Al}(3)} \rightarrow py_{\text{Al}(2)}$	5,11	0,919	0,079	0,29	0,048
$\text{Al}_4^{(+)}$	$\sigma_{\text{Al}(1)-\text{Al}(2)} \rightarrow py_{\text{Al}(3)}$	23,85	0,777	0,107	0,22	0,091
	$\sigma_{\text{Al}(3)-\text{Al}(4)} \rightarrow py_{\text{Al}(2)}$	23,85	0,777	0,107	0,22	0,091
	$\sigma_{\text{Al}(1)-\text{Al}(3)} \rightarrow py_{\text{Al}(2)}$	23,83	0,777	0,107	0,22	0,091
	$\sigma_{\text{Al}(2)-\text{Al}(4)} \rightarrow py_{\text{Al}(3)}$	23,83	0,777	0,107	0,22	0,091
	$n_{\text{Al}(1)} \rightarrow * \sigma_{\text{Al}(1)-\text{Al}(2)}$	9,18	0,795	0,018	0,38	0,074
	$n_{\text{Al}(4)} \rightarrow * \sigma_{\text{Al}(3)-\text{Al}(4)}$	9,18	0,795	0,018	0,38	0,074
$\text{Al}_5^{(+)}$	$n_{\text{Al}(1)} \rightarrow px_{\text{Al}(2)}$	74,05	0,901	0,190	0,08	0,096
	$\sigma_{\text{Al}(2)-\text{Al}(4)} \rightarrow py_{\text{Al}(3)}$	39,31	0,906	0,329	0,17	0,102
	$\sigma_{\text{Al}(1)-\text{Al}(2)} \rightarrow pz_{\text{Al}(1)}$	21,51	0,811	0,088	0,3	0,102
	$n_{\text{Al}(1)} \rightarrow * \sigma_{\text{Al}(1)-\text{Al}(3)}$	14,69	0,901	0,023	0,19	0,067
	$s_{\text{Al}(4)} \rightarrow px_{\text{Al}(3)}$	15,16	0,999	0,329	4,56	0,332
	$\sigma_{\text{Al}(1)-\text{Al}(3)} \rightarrow px_{\text{Al}(4)}$	21,5	0,868	0,190	0,3	0,102
$\text{Al}_6^{(+)}$	$n_{\text{Al}(1)} \rightarrow px_{\text{Al}(5)}$	28,73	0,240	0,114	0,02	0,034
	$n_{\text{Al}(1)} \rightarrow px_{\text{Al}(6)}$	28,77	0,240	0,114	0,02	0,034
	$n_{\text{Al}(1)} \rightarrow * \sigma_{\text{Al}(1)-\text{Al}(5)}$	27,14	0,240	0,139	0,08	0,059
	$n_{\text{Al}(1)} \rightarrow * \sigma_{\text{Al}(1)-\text{Al}(6)}$	27,1	0,240	0,139	0,08	0,059
	$n_{\text{Al}(4)} \rightarrow * \sigma_{\text{Al}(4)-\text{Al}(6)}$	22,13	0,240	0,179	0,18	0,08
	$n_{\text{Al}(2)} \rightarrow * \sigma_{\text{Al}(2)-\text{Al}(5)}$	22,11	0,526	0,179	0,18	0,08
	$n_{\text{Al}(6)} \rightarrow * \sigma_{\text{Al}(4)-\text{Al}(6)}$	22,1	0,524	0,179	0,18	0,08
$\text{Al}_7^{(+)}$	$n_{\text{Al}(3)} \rightarrow px_{\text{Al}(4)}$	200,68	0,741	0,539	0,04	0,081
	$n_{\text{Al}(3)} \rightarrow pz_{\text{Al}(5)}$	199,54	0,741	0,539	0,04	0,081
	$n_{\text{Al}(3)} \rightarrow py_{\text{Al}(4)}$	174,04	0,741	0,380	0,02	0,05
	$n_{\text{Al}(3)} \rightarrow * \sigma_{\text{Al}(3)-\text{Al}(7)}$	165,31	0,741	0,327	0,09	0,107
	$n_{\text{Al}(4)} \rightarrow * \sigma_{\text{Al}(1)-\text{Al}(4)}$	32,38	0,944	0,192	0,2	0,073
	$n_{\text{Al}(5)} \rightarrow * \sigma_{\text{Al}(5)-\text{Al}(6)}$	32,36	0,944	0,192	0,2	0,073

Tabela 3.6 Principais interações entre NBOs para os *clusters* $Al_n^{(0)}$, $n = 2 - 7$.

<i>cluster</i>	Orbitais envolvidos na interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do orb. Doador	Ocupação do orb. Receptor	E(NL)-E(L) (a.u.)	F(L,NL) (a.u.)
$Al_2^{(0)}$	$C_{(Al(1))} \rightarrow pX_{(Al(2))}$	4,37	1,000	0,110	4,68	0,181
	$C_{(Al(2))} \rightarrow pX_{(Al(1))}$	4,37	1,000	0,110	4,68	0,181
	$n_{(Al(1))} \rightarrow pX_{(Al(2))}$	30,36	0,891	0,110	0,3	0,121
	$n_{(Al(2))} \rightarrow pX_{(Al(1))}$	30,36	0,891	0,110	0,3	0,121
$Al_3^{(0)}$	$n_{(Al(1))} \rightarrow pX_{(Al(3))}$	7,47	0,887	0,110	0,27	0,056
	$n_{(Al(2))} \rightarrow pX_{(Al(3))}$	7,54	0,887	0,110	0,27	0,057
	$n_{(Al(3))} \rightarrow pY_{(Al(2))}$	7,57	0,887	0,110	0,27	0,057
	$n_{(Al(3))} \rightarrow pY_{(Al(1))}$	7,51	0,887	0,109	0,27	0,057
	$n_{(Al(2))} \rightarrow pY_{(Al(1))}$	7,47	0,887	0,109	0,27	0,056
	$n_{(Al(1))} \rightarrow pY_{(Al(2))}$	7,45	0,887	0,110	0,27	0,056
$Al_4^{(0)}$	$n_{(Al(4))} \rightarrow pZ_{(Al(1))}$	115,85	0,320	0,180	0,01	0,049
	$\sigma_{(Al(2)-Al(3))} \rightarrow pX$	21,79	0,908	0,220	0,1	0,059
	$\sigma_{(Al(2)-Al(3))} \rightarrow$	4,47	0,908	0,187	0,17	0,035
	$\sigma_{(Al(3)-Al(4))} \rightarrow$	7,5	0,927	0,165	0,31	0,061
	$n_{(Al(2))} \rightarrow pZ_{(Al(4))}$	115,85	0,320	0,180	0,01	0,049
	$n_{(Al(3))} \rightarrow pZ_{(Al(1))}$	115,85	0,320	0,180	0,01	0,049
	$n_{(Al(3))} \rightarrow pZ_{(Al(4))}$	115,85	0,320	0,180	0,01	0,049
$Al_5^{(0)}$	$n_{(Al(4))} \rightarrow pZ_{(Al(1))}$	72,67	0,359	0,107	0,02	0,048
	$n_{(Al(4))} \rightarrow pZ_{(Al(2))}$	66,07	0,359	0,214	0,01	0,038
	$\sigma_{(Al(1)-Al(4))} \rightarrow$	22,26	0,881	0,172	0,27	0,099
	$\sigma_{(Al(2)-Al(5))} \rightarrow$	13,43	0,925	0,281	0,25	0,073
	$\sigma_{(Al(1)-Al(2))} \rightarrow pY$	19,42	0,829	0,281	0,24	0,087
	$\sigma_{(Al(3)-Al(4))} \rightarrow pY$	22,25	0,881	0,172	0,27	0,099
$Al_6^{(0)}$	$n_{(Al(3))} \rightarrow * \sigma_{(Al(1)-$	26,93	0,774	0,159	0,25	0,103
	$\sigma_{(Al(1)-Al(2)-Al(3))} \rightarrow pY$	16,93	0,771	0,304	0,11	0,054
	$n_{(Al(4))} \rightarrow * \sigma_{(Al(1)-$	12,42	0,355	0,046	0,13	0,052
	$\sigma_{(Al(3)-Al(5)-Al(6))} \rightarrow$ $* \sigma_{(Al(1)-Al(2)-Al(6))}$	5,12	0,771	0,168	0,08	0,026
$Al_7^{(0)}$	$n_{(Al(2))} \rightarrow pX_{(Al(6))}$	161,12	0,384	0,281	0,03	0,087
	$n_{(Al(2))} \rightarrow pZ_{(Al(7))}$	156,93	0,384	0,281	0,03	0,086
	$n_{(Al(2))} \rightarrow * \sigma_{(Al(2)-$	74,44	0,384	0,095	0,09	0,101
	$n_{(Al(3))} \rightarrow * \sigma_{(Al(3)-$	34,31	0,311	0,105	0,11	0,076
	$n_{(Al(3))} \rightarrow pX_{(Al(6))}$	60,44	0,311	0,281	0,04	0,058
	$n_{(Al(3))} \rightarrow pZ_{(Al(7))}$	60,62	0,311	0,281	0,04	0,058

Tabela 3.7 Principais interações entre NBOs para os *clusters* $Al_n^{(-)}$, $n = 3 - 7$.

	Orbitais envolvidos na interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do orb. Doador	Ocupação do orb. Receptor	E(NL)-E(L) (a.u.)	F(L,NL) (a.u.)
$Al_3^{(-)}$	$\sigma_{(Al(1)-Al(2))} \rightarrow py_{(Al(3))}$	19,69	0,866	0,198	0,22	0,083
	$\sigma_{(Al(1)-Al(3))} \rightarrow py_{(Al(2))}$	19,68	0,866	0,198	0,22	0,083
	$n_{(Al(2))} \rightarrow py_{(Al(3))}$	7,06	0,989	0,198	0,24	0,052
	$n_{(Al(1))} \rightarrow * \sigma_{(Al(1)-Al(3))}$	6,17	0,841	0,019	0,40	0,063
$Al_4^{(-)}$	$n_{(Al(2))} \rightarrow pz_{(Al(1))}$	131,54	0,302	0,197	0,01	0,047
	$n_{(Al(2))} \rightarrow pz_{(Al(4))}$	131,53	0,303	0,197	0,01	0,047
	$n_{(Al(2))} \rightarrow * \sigma_{(Al(2)-Al(4))}$	31,32	0,362	0,222	0,07	0,059
	$\sigma_{(Al(3)-Al(4))} \rightarrow * \sigma_{(Al(2)-Al(4))}$	7,02	0,961	0,222	0,33	0,06
	$n_{(Al(3))} \rightarrow * \sigma_{(Al(1)-Al(3))}$	31,32	0,362	0,222	0,07	0,059
	$n_{(Al(3))} \rightarrow * \sigma_{(Al(3)-Al(4))}$	31,32	0,362	0,222	0,07	0,059
$Al_5^{(-)}$	$\sigma_{(Al(1)-Al(2))} \rightarrow * \sigma_{(Al(2)-Al(4))}$	11,03	1,778	0,140	0,33	0,053
	$\sigma_{(Al(4)-Al(5))} \rightarrow py_{(Al(2))}$	54,64	1,659	0,519	0,22	0,098
	$\sigma_{(Al(1)-Al(3))} \rightarrow py_{(Al(5))}$	27,09	1,619	0,645	0,23	0,071
	$n_{(Al(4))} \rightarrow * \sigma_{(Al(1)-Al(2))}$	9,21	1,686	0,099	0,38	0,053
	$n_{(Al(5))} \rightarrow py_{(Al(3))}$	65,15	0,696	0,223	0,02	0,031
	$\sigma_{(Al(1)-Al(2))} \rightarrow py_{(Al(2))}$	10,85	1,779	0,519	0,22	0,044
$Al_6^{(-)}$	$n_{(Al(1))} \rightarrow px_{(Al(6))}$	35,92	0,348	0,225	0,03	0,04
	$\sigma_{(Al(2)-Al(4)-Al(6))} \rightarrow px_{(Al(5))}$	31,47	0,779	0,331	0,09	0,069
	$n_{(Al(3))} \rightarrow * \sigma_{(Al(2)-Al(3)-Al(4))}$	28,74	0,762	0,169	0,24	0,104
	$\sigma_{(Al(3)-Al(5)-Al(6))} \rightarrow$ $* \sigma_{(Al(2)-Al(4)-Al(6))}$	5,86	0,779	0,169	0,08	0,028
	$n_{(Al(3))} \rightarrow * \sigma_{(Al(3)-Al(5)-Al(6))}$	29,1	0,762	0,170	0,24	0,104
	$n_{(Al(1))} \rightarrow * \sigma_{(Al(3)-Al(5)-Al(6))}$	14,99	0,348	0,050	0,13	0,055
	$n_{(Al(3))} \rightarrow * \sigma_{(Al(2)-Al(3))}$	166,97	0,741	0,164	0,06	0,092
$Al_7^{(-)}$	$n_{(Al(5))} \rightarrow pz_{(Al(7))}$	159,76	0,639	0,580	0,03	0,064
	$n_{(Al(5))} \rightarrow * \sigma_{(Al(5)-Al(6))}$	67,79	0,639	0,231	0,1	0,072
	$\sigma_{(Al(1)-Al(4))} \rightarrow * \sigma_{(Al(4)-Al(7))}$	23,2	1,579	0,435	0,24	0,067
	$\sigma_{(Al(2)-Al(3))} \rightarrow * \sigma_{(Al(5)-Al(6))}$	4,28	1,588	0,231	0,34	0,034
	$\sigma_{(Al(1)-Al(4))} \rightarrow px_{(Al(5))}$	24,71	1,578	0,483	0,2	0,063

3.10 Conclusões

Neste capítulo comparamos os *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 7$ obtidos por TPSSh/def2-TZVPP com várias outras estruturas reportadas na literatura. A maior parte dos estados de spin de nossos *clusters* estão de acordo com os resultados de deflexão de Stern–Gerlach obtidos por Cox *et al.*¹⁰⁸ e com os resultados de ressonância de spin.

A afinidade eletrônica e a energia de ionização para os *clusters* Al_n , $n = 2 - 7$ foram calculadas para as abordagens TPSSh/def2-TZVPP e CCI. A afinidade eletrônica calculada por CCI se aproximou mais dos resultados experimentais que o modelo TPSSh/def2-TZVPP. Enquanto, a energia de ionização foi melhor descrita pelo modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. Esses resultados refletem a dificuldade de descrever os efeitos eletrônicos de correlação eletrônica em *clusters* metálicos.

O método IQA revelou que a contribuição majoritária para E_{int} é proveniente da energia de troca, V_x , sugerindo maior caráter covalente para os *clusters* investigados. Entretanto, a contribuição da energia cinética favorece as interações iônicas, que por sua vez apresentam caráter repulsivo, essas interações são relativamente mais intensas nos *clusters* $Al_2^{(+,0,-)}$, $Al_3^{(+,0,-)}$ e $Al_4^{(+,0,-)}$ que nos demais.

A análise de densidade de spin revelou que a estrutura planar estabiliza os *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 5$, minimizando o efeito de repulsão de cargas por meio do aumento da localização eletrônica. Desse modo, estados de elevada multiplicidade são mais estáveis, conforme comprovado experimentalmente por Cox *et al.*¹⁰⁸ Para os *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 6 - 7$, suas estruturas tridimensionais favorecem a deslocalização eletrônica e suas estruturas assumem configuração de spin dubleto (*clusters* contendo número de átomos ímpares) ou singleto (*clusters* contendo número de átomos pares).

A análise da densidade de carga por AIM possibilitou investigar a força e o caráter das ligações químicas nos *clusters* estudados, verificamos que o caráter covalente cresce na seguinte ordem: $Al_2^0 > Al_2^- > Al_2^+$; $Al_3^0 < Al_3^+ < Al_3^-$; $Al_4^+ < Al_4^0 < Al_4^-$; $Al_5^- < Al_5^0 < Al_5^+$; $Al_6^- < Al_6^0 < Al_6^+$; $Al_7^- < Al_7^0 < Al_7^+$. Observamos também que na maior parte dos *clusters* investigados a força da ligação química cresce com o aumento do número de elétrons, $Al_n^+ < Al_n^0 < Al_n^-$, $n = 2 - 5$, em concordância como os

índices de ligação de Mayer, b^{μ} . Por outro lado, os DIs das interações químicas dos *clusters* $Al_6^{(+,0,-)}$ e $Al_7^{(+,0,-)}$ sugerem forças muito próximas.

O ELF fornece a localização eletrônica por meio de basins mono e dissinápticas e também a deslocalização eletrônica por meio de basins polissinápticas. Confirmamos por meio de basins mono e dissinápticas que a localização eletrônica é maior nos *clusters* menores $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 5$. Do mesmo modo, a contribuição sobreponderante das *basins* polissinápticas nos *clusters* $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 6 - 7$ revelam intensa deslocalização eletrônica que é característica fundamental da ligação metálica cada vez mais evidente com o crescimento do *cluster*. Também investigamos a influência da carga total em *clusters* contendo o mesmo número de átomos. Esses resultados sugerem que o caráter metálico dos *clusters* investigados cresce na seguinte ordem $Al_n^+ < Al_n^0 < Al_n^-$, $n = 2 - 7$, a mesma da deslocalização eletrônica.

A análise da energia de perturbação de segunda ordem revelou intensa estabilização oriunda de interações entre NBOs ocupados ou não-ligantes e NBOs antiligantes para os *clusters* de $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 7$. Verificamos que as principais interações observadas são do tipo $n \rightarrow p$, $n \rightarrow * \sigma$ e $\sigma \rightarrow * \sigma$. Essas interações refletem a deslocalização eletrônica por meio da conjugação e também estabilizam as distorções geométricas entre os *clusters* $Al_4^{(+,0,-)}$, $Al_5^{(+,0,-)}$ e $Al_6^{(+,0,-)}$. Verificamos também que as interações multicêntricas de segunda ordem são predominantes nos *clusters* neutro e aniônico. Essas interações fornecem evidências da deslocalização eletrônica com relevante energia de estabilização. Em contrapartida, a predominância de interações localizadas nos *clusters* catiônicos está em acordo com o maior caráter covalente já confirmado pelas análises IQA, AIM e ELF.

4. Investigação das ligações químicas, propriedades geométricas e eletrônicas de *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$: Uma abordagem com DFT/TPSSH, AIM, ELF e AdNDP

4.1 Introdução

Grande parte do interesse em *clusters* advém da propriedade que lhes conferem caráter atômico, e por isso, seus níveis eletrônicos são separados por determinada quantidade de energia, no entanto, conforme cresce o número de átomos do *cluster* a energia entre seus níveis eletrônicos diminui, isto é, adquirem caráter de *bulk*. Para explicar este fenômeno, Xi Li *et al.*³² investigou a estrutura eletrônica de *clusters* Al_n^- ($n = 1 - 162$) por meio de espectroscopia fotoeletrônica e do modelo de camadas eletrônicas. A camada de valência do átomo Al é $[\text{Ne}]3s^23p^1$, onde os subníveis $3s^2$ e $3p^1$ são separados por 3,6 eV.³² Essa diferença de energia diminui continuamente em função do tamanho do *cluster*, conforme é observado o crescimento do número de coordenação.^{32,122} Esta investigação também mostra que o aumento do número de coordenação influencia diretamente a hibridização dos níveis *s-p*. De modo que verificamos que a transição geométrica 2D para 3D em *clusters* de Al ocorre em Al_6 , quando é observado o aumento do caráter *p* do HOMO.⁶⁴ Contudo, a geometria de *clusters* não é previsível, mas é fortemente dependente da sua estrutura eletrônica. Como de fato verificamos mudanças bruscas de geometria de *clusters* em função do tamanho ou da carga total.¹²³⁻¹²⁴ Um ótimo exemplo são os *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$, onde o *cluster* Al_{13}^- tem geometria icosaédrica, o *cluster* Al_{13}^0 tem geometria icosaédrica distorcida, atribuído a distorção Jahn-Teller,^{23,64,69} enquanto o *cluster* Al_{13}^+ apresenta considerável diferença da geometria icosaédrica.⁶⁸

Os $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$ e outros *clusters* constituem excelentes matrizes para a síntese de superátomos,²⁵ abrindo uma larga janela para aplicações e modelagem de novos materiais, eles mimetizam propriedades químicas tecnologicamente importantes por meio da similaridade da estrutura eletrônica.^{24,28} Além disso, a afinidade eletrônica do Al_{13}^0 é muito próxima dos halogênios levando alguns autores a dar-lhe o codinome de superhalogênios. De modo que halogênios apresentam alta afinidade eletrônica (2,8 – 3,4 eV) e por isso, eles precisam de um elétron para estabilizar a camada de valência.

Dessa forma, a característica mais evidente do *cluster* Al_{13}^0 é a afinidade eletrônica, que revela importantes aspectos de sua estrutura eletrônica.¹⁷ Como essa e várias outras propriedades são dependentes do tamanho do *cluster*, muitos outros trabalhos têm se dedicado a investigar o efeito do número de átomos e da composição sobre a estrutura eletrônica de *clusters*.^{17,125}

Neste capítulo iremos investigarmos o caráter da ligação química dos *cluster* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$ analisando a influência da carga total sobre suas propriedades físico-químicas. Apesar de vários trabalhos na literatura se dedicarem a estudar esses *clusters*, poucos exploram a interrelação entre sua geometria, estrutura eletrônica e a estabilização energética observada em espectros de massas.⁶⁴ Buscamos aprofundar a discussão reportada na literatura sobre a ligação metálica investigada por meio da função de localização eletrônica (ELF)^{101,126} e a teoria quântica de átomos em moléculas (AIM).^{113-114,127} Baseado nesses métodos, várias publicações classificaram interações em *clusters* metálicos como parcialmente covalente.^{95,96} Nós também utilizamos o método AdNDP¹²⁸ aplicado com sucesso na investigação de interações *nc-2e* em uma série de *clusters* metálicos e compostos orgânicos.¹²⁹ Investigamos também o caráter aromático dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$ buscando um profundo entendimento sobre as ligações metálicas nestes compostos por meio do método NICS¹²¹ muito utilizado na análise da aromaticidade magnética de compostos orgânicos e inorgânicos. Com essa finalidade, investigamos a geometria, estrutura eletrônica e propriedades energéticas de *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$. Organizamos esse capítulo em métodos computacionais, estrutura dos *clusters* e propriedades energéticas e eletrônicas, onde analisamos o caráter das ligações químicas e a aromaticidade.

4.2 Métodos Computacionais

As geometrias dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$ foram otimizados a partir das estruturas icosaédricas partindo de prévias publicações na literatura^{18,19,64,123} utilizando diferentes funcionais DFT, entre eles PBE0,¹³⁰ B2-PLYP,¹³¹ BP,¹³²⁻¹³³ e MP2¹³⁴ e TPSSh,^{58,59} em todos os casos foram utilizados a função de base def2-TZVPP.^{60,135} Os melhores resultados foram obtidos com o modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. O critério utilizado foi a comparação de propriedades como energia de ionização e afinidade

eletrônica experimentais.⁷⁹⁻⁸⁰ O funcional escolhido, também foi bem avaliado por Paranthaman *et al.*⁶¹ em uma revisão de vários funcionais para *clusters* de Al_n (n = 2 - 10).

Energia de ligação por átomo, energia de dissociação e função de estabilidade

As propriedades energéticas foram investigadas por meio do cálculo da energia de ligação por átomo (E_b), considerando a estabilização gerada pela formação do *cluster* em relação aos átomos livres, calculadas para Al₁₃^(+,0,-). Conforme as equações abaixo,

$$E_b^+(n) = \frac{(n-1)E(Al^0) + E(Al^+) - E(Al_n^+)}{n}, \quad (4.1)$$

$$E_b(n) = \frac{nE(Al^0) - E(Al_n^0)}{n}, \quad (4.2)$$

$$E_b^-(n) = \frac{(n-1)E(Al^0) + E(Al^-) - E(Al_n^-)}{n}, \quad (4.3)$$

onde, $E(Al_n^{(+,0,-)})$ e $E(Al^{(+,0,-)})$ são as energias totais dos *clusters* Al_n e dos átomos livres, respectivamente, para os *clusters* carregados e neutro. Para a análise da estabilidade relativa dos *clusters*, calculamos a energia de dissociação (D_e) e a função de estabilidade ($\Delta_2 E$),

$$D_e = E(Al_{n-1}) + E(Al) - E(Al_n), \quad (4.4)$$

$$\Delta_2 E_n = E(Al_{n-1}) + E(Al_{n+1}) - 2 E(Al_n), \quad (4.5)$$

onde $E(Al_y)$, é a energia total dos *clusters* de Al com y átomos. Estas equações podem ser utilizadas para qualquer estado de carga avaliado.

4.3 Geometrias

As estruturas dos *clusters* Al₁₃^(+,0,-) são apresentadas na Figura 4.1, para estes *clusters* avaliamos os comprimentos de ligações entre os átomos periféricos, interação ***surf-surf***, localizadas na superfície dos *clusters* e ligações entre o átomo central e átomos periféricos, interações ***cent-surf***. O *cluster* Al₁₃⁺ (singlete, C₁) apresenta geometria piramidal truncada com a base inferior hexagonal e a base superior

pentagonal, essa estrutura é muito próxima da Ref. 68 e muito diferente das estruturas das Ref. 55 e 64, nosso Al_{13}^+ tem $d_{av} = 2,674 \text{ \AA}$ e $ECN = 5,64$, um pouco menor que a Ref. 64 ($d_{av} = 2,85 \text{ \AA}$). Também, em comparação com prováveis mínimos globais obtidos pelo RBHMC-PBE,¹⁸ encontramos $RMSD = 0,023 \text{ \AA}$. Nossa estrutura apresenta d_{av} para interações **surf-surf** igual à $2,645 \text{ \AA}$. A ordem de ligação de Mayer (b^μ) para as ligações **cent-surf** variam entre 0,255 à 0,336, enquanto b^μ para as ligações **surf-surf** se encontram entre 0,197 e 0,661.

O *cluster* Al_{13}^0 (*doublet*, D_{3d}) apresenta geometria icosaédrica distorcida em concordância com as Ref. 64 e 69, d_{av} é igual à $2,749 \text{ \AA}$ e ECN é igual à $6,51$. Enquanto b^μ se encontra entre 0,380 à 0,412 para as ligações **cent-surf**. Em adição as ligações **surf-surf** apresentam d_{av} igual à $2,781 \text{ \AA}$, enquanto b^μ varia entre 0,264 à 0,412. O $RMSD$ calculado entre nossa estrutura, o mínimo global RBHMC-PBE,¹⁸ e o campo de força GLUE,¹⁹ é 0,012 e $0,998 \text{ \AA}$, respectivamente. Sugerindo uma considerável semelhança entre nosso Al_{13}^0 e o respectivo *cluster* derivado do RBHMC-PBE, e considerável diferença com relação ao GLUE. Comparamos também com a Ref. 64 que apresenta $d_{av} = 2,710$ e $CN = 5,5$, valores um pouco menores que nossos resultados.

Figura 4.1 Configurações do estado fundamental dos *clusters* do $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$. Obtidos pelo modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. Todos os comprimentos de ligações, ângulos e diedros estão disponíveis no material suplementar, Tabela S1.

O *cluster* Al_{13}^- (*singlete*, I_h) apresenta $d_{av} = 2,750 \text{ \AA}$ e $ECN = 6,62$. Este *cluster* tem geometria icosaédrica, e todas as ligações químicas do tipo **cent-surf** apresentam o mesmo comprimento de ligação, ou seja, são equivalente, da mesma forma que as ligações entre átomos **surf-surf**, também são equivalentes. A ordem de ligação de Mayer, b^μ para as interações **cent-surf** e **surf-surf** são 0,419 e 0,407, respectivamente. Enquanto d_{av} para as ligações **surf-surf** é igual a $2,786 \text{ \AA}$. Os comprimentos de ligações das estruturas reportadas aqui são menores que os respectivos *clusters* calculados em MP2/6-311+G(2d).⁶⁹ A comparação geométrica entre nosso Al_{13}^- e o respectivo *cluster*

RBHMC-PBE forneceu $\text{RMSD} = 0,010 \text{ \AA}$, sugerindo que as estruturas são muito próximas. Também encontramos considerável semelhança com a estrutura da Ref. 64, que apresenta $d_{av} = 2,870 \text{ \AA}$, $0,123 \text{ \AA}$ maior que nosso resultado.

No material suplementar apresentamos a Tabela S1 contendo os comprimentos de ligações, ângulos e diedros, e a Tabela S2 contendo as ordem de ligações de Mayer.

4.4 Propriedades energéticas, Energia de Ionização e Afinidade eletrônica

Baseado na filosofia de DFT, a energia de ionização (IE) e a afinidade eletrônica (EA)⁷⁴ são propriedades úteis para avaliar a reatividade de *clusters*.¹³⁶ Nossos resultados utilizando o modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP resultaram em energia de ionização vertical (vIE) e adiabático (aIE) para o *cluster* Al_{13}^0 igual à 6,88 eV e 6,48 eV, respectivamente, em concordância com o valor experimental 6,45 eV.⁷⁵ aEI também foi calculado utilizando o modelo computacional CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, resultando em 6,15 eV. A mesma estratégia foi utilizada para o cálculo da afinidade eletrônica vertical (vEA) e adiabática (aAE), fornecendo 3,10 e 3,35 eV, respectivamente, dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. Nós também calculamos aEA dentro do modelo computacional CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, obtendo o valor de 3,58 eV, em concordância com Smith e colaboradores,⁶⁹ esses resultados estão dentro da faixa de valores experimentais, 2,86 - 3,75 eV.^{32,79-80}

O valor de AE para o Al_{13}^0 é muito próximo dos halogênios, por exemplo, o iodo e o astato apresentam AE igual a 3,37 e 3,07 eV, respectivamente. A semelhança das propriedades eletrônicas desses *clusters* com os halogênios foi reportada por Bergeron e cols²⁵ durante a investigação do Al_{13}I .^{24,25} Nossos resultados sugerem que $\text{Al}_{13}^+(C_1)$ apresenta caráter de superhalogênio, baseado principalmente em seu vAE, 5,46 eV, indicando alto caráter oxidante.

As análises de energia de coesão (E_{coh}) e a energia de dissociação (D_e)^{61,64} foram usadas para avaliar a energia relativa de estabilização por átomos e com a dissociação dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$, respectivamente. Esses parâmetros sugerem maior energia de estabilização relativa para o *cluster* $\text{Al}_{13}^+(C_1)$ que o *cluster* $\text{Al}_{13}^0(D_{3d})$, possivelmente a camada aberta e a necessidade de somente um elétron para atingir a camada fechada, faz

com que o Al_{13}^0 seja um pouco menos estável. Por outro lado, a maior energia de estabilização foi atribuída ao Al_{13}^- , vide Tabela 4.1, que contém os resultados calculados para o modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP em comparação com o PBE0/def2-TZVPP, e com o BPW91 retirado da Ref. 64. Em adição, verificamos que o valor da EA para o *cluster* Al_{13}^- é -1,15 eV, similar aos gases nobres como hélio que apresenta valor de EA = -1,31 eV. Este resultado também sugere grande estabilidade. A alta estabilização do *cluster* Al_{13}^- está relacionada à sua estrutura eletrônica de camada fechada e a sua geometria icosaédrica perfeita, promovendo alta degenerescência entre seus níveis eletrônicos.^{64,137} Essa variação de estabilidade em *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$ é explicada pela forte relação entre os graus de liberdade estruturais e eletrônicos em *clusters*, suas propriedades físico-químicas oscilam com a adição de um elétron ou de um átomo, devido a um efeito eletrônico de camada.¹³⁸

Tabela 4.1 Energia de Ligação (E_b) e Energia de dissociação (D_e) em comparação com resultados entre os funcionais TPSSh, PBE0, BPW91 para os *clusters* de menor energia investigados. A função de base utilizada em nossos cálculos foi def2-TZVPP.

	E(eV)	TPSSh	PBE0	BPW91 ⁶⁴
$\text{Al}_{13}^+(\text{C}_1)$	E_b	2.559	2.550	2.138
	D_e	5.284	-	2.697
$\text{Al}_{13}^0(\text{D}_{3d})$	E_b	2.550	2.530	2.120
	D_e	4.763	-	2.652
$\text{Al}_{13}^-(\text{I}_h)$	E_b	2.789	2.780	2.338
	D_e	5.572	-	3.298

4.5 Densidade de Estados, Orbitais moleculares de fronteira e transferência de carga

A densidade de estados (DOS), Figura 4.2, e os orbitais moleculares de fronteira (Figura 4.3), fornecem características importantes sobre a estrutura eletrônica e contribuem para explicar várias propriedades dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$. O DOS fornece o valor da diferença de energia HOMO-LUMO, ΔE_{HL} , fundamental para condutividade elétrica. Nossos resultados mostram que esta propriedade cresce na seguinte ordem:

Al_{13}^0 (0,95 eV) < (2,22 eV) $\text{Al}_{13}^+ < (2,42 \text{ eV}) \text{Al}_{13}^-$, concordando com E_b e D_e . Adicionalmente, TDOS também fornece as contribuições atômicas dos estados eletrônicos, como podemos observar na Figura 4.2. Para o *cluster* Al_{13}^+ (C_1) observamos que a banda de valência tem elevada influência do Al(1), átomo central, contribuindo para a formação de ligações π , em concordância com a análise dos HOMOs. Por outro lado, para os *clusters* $\text{Al}_{13}^{(0,-)}$ observamos que a banda de valência apresenta contribuições somente dos átomos da superfície do *cluster*. Em adição, os níveis de valência desses *clusters* apresentam simetria π , que por sua vez, contribui para sua ampla deslocalização eletrônica em torno do *cluster*. Nas próximas análises mostraremos que a deslocalização eletrônica está intrinsecamente ligada a aromaticidade tridimensional. Nessa investigação, observamos também que a composição e a simetria do HOMO, é uma característica importante que diferencia as propriedades físico-químicas do *cluster* Al_{13}^+ , dos *clusters* Al_{13}^0 e Al_{13}^- .

Figura 4.3 Diagrama de orbitais canônicos de fronteira, HOMOs, dos *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$.

Figura 4.4 Cargas MK para os *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$. Dentro do nível de teoria TPSSh/def2-TZVPP.

Por meio da análise das cargas Merz-Kollman¹³⁹ (Figura 4.4), podemos reunir algumas evidências que diferenciam os *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$. Observamos inicialmente alguns aspectos importantes, o primeiro deles é que nestes *clusters* a carga do átomo central apresenta sinal oposto à carga total do respectivo *cluster*, enquanto as cargas dos átomos superficiais apresentam o mesmo sinal da carga total do *cluster*. Observamos também que a região de maior concentração eletrônica está relacionada com a região que se localiza o HOMO. Esses resultados sugerem que em decorrência do aumento da carga eletrônica, $Al_{13}^{+} < Al_{13}^{0} < Al_{13}^{-}$, ocorre a transferência de carga do átomo central para os átomos da superfície do *cluster* em concordância com os resultados avaliados em TDOS e as imagens dos MOs.

4.6 Análise AIM (*Atoms in molecules*)

Nessa seção, retomaremos a discussão das interações entre átomos nos *clusters* investigados, também utilizaremos a simetria dos *clusters* para facilitar o entendimento dos fenômenos envolvidos. Devido os *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$ apresentarem geometria contemplando a presença de um átomo central interno e todos e os outros serem átomos superficiais externos. Investigaremos as interações entre átomos localizados na superfície do *cluster* (*surf-surf*) e as interações entre o átomo central e os átomos da

superfície do *cluster* (**cent-surf**), pois essas interações exerceram influência decisiva no processo de transferência de carga nesses *clusters*.

A análise da densidade de carga dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$ foi investigada por AIM de Bader e cols.^{113-114,127} Na Tabela 4.2 são apresentadas as propriedades derivadas da densidade eletrônica e da topologia, determinados nos pontos críticos de ligação, BCPs. Alguns trabalhos têm discutido o tema polêmico que a ocorrência de pontos críticos não é um indício fundamental para ocorrência de uma ligação química.¹¹⁶ Porém, Popelier ressalta que se o sistema investigado se encontra no estado fundamental, a existência de pontos críticos constitui fortes indícios da ocorrência de ligação química.¹¹⁶ Foram observados BCPs oriundos das interações **surf-surf** e **cent-surf** dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0)}$, porém para o ânion Al_{13}^- somente foram evidenciados BCPs para as interações **cent-surf**, no entanto as interações **surf-surf** foram investigadas por ELF.

Figura 4.5 Gráfico molecular dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$. Pontos críticos de ligação em vermelho. Pontos críticos de anel em amarelo. Pontos críticos de gaiola em verde.

Entre as propriedades derivadas do AIM, a densidade eletrônica (ρ) nas interações **cent-surf** indicaram um leve aumento na seguinte ordem $\text{Al}_{13}^+ < \text{Al}_{13}^0 < \text{Al}_{13}^-$, embora trate-se de um pequeno aumento, concorda com a análise da ordem de ligação de Mayer, Tabela S2. Esse resultado é coerente e mostra que a força da ligação química é diretamente influenciada pelo acúmulo de densidade eletrônica entre centros atômicos. Também avaliamos o laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$) destas interações, relacionado à curvatura da função ρ no ponto crítico, que por sua vez foi comumente usado por Bader *et al.*¹¹⁴ para caracterizar interações covalentes ($\nabla^2\rho < 0$, região de concentração de carga), aliado a um valor elevado de ρ , como em interações ($-\text{C}-\text{C}-$),

ou iônicas ($\nabla^2\rho > 0$, região de depleção de carga), somado ao baixo valor de ρ , esse parâmetro somado a outros também tem sido utilizado para avaliar sistemas envolvendo interações metálicas,^{116,115} caracterizado por valores de $\rho \approx 0$ a.u. e $\nabla^2\rho \approx 0$ a.u. Utilizamos essa análise para investigar os *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$, Tabela 4.2, as interações *cent-surf* apresentam ρ e $\nabla^2\rho \approx 0$ a.u., em alguns casos o laplaciano é positivo, e em outros negativo, mas sempre tende a zero, nossos resultados se distanciam de interações iônicas ou covalentes comuns apresentadas na literatura, e se aproximam de casos em que ocorrem ligações metálicas como a interação ($-\text{Li}-\text{Li}-$), onde ρ e $\nabla^2\rho$ são iguais a $0,083 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ e $-0,249 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, respectivamente. Esses resultados corroboram com as principais características oriundas da ligação metálica, como a alta deslocalização, somado a baixa densidade eletrônica compartilhada entre átomos vizinhos.

Para os *cluster* Al_{13}^{+} as interações *cent-surf* apresentam valores de $\nabla^2\rho < 0$ e $\rho > 0$ sugerindo uma branda concentração de densidade eletrônica nos BCPs, por outro lado para os *clusters* Al_{13}^0 e Al_{13}^{-} há BCPs com $\nabla^2\rho > 0$ e $\rho > 0$, sugerindo depleção de carga relativa à vizinhança. Esses resultados indicam que essas interações tem certo caráter covalente para o *cluster* Al_{13}^{+} , enquanto os *clusters* $\text{Al}_{13}^{(0,-)}$ apresentam uma pequena contribuição iônica apesar do caráter covalente ser predominante, o contraste na natureza das interações nesses *clusters* também é evidenciada pelas cargas MK previamente analisadas.

Fazendo a mesma análise para investigar as interações *surf-surf* nos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0)}$, encontramos $\nabla^2\rho < 0$ para grande parte dos casos, sugerindo que essas interações apresentam caráter covalente, esse caráter é maior para o *cluster* Al_{13}^{+} que no *cluster* Al_{13}^0 . Outra observação importante é que $\nabla^2\rho$ e ρ também indicam que as interações *surf-surf* no *cluster* Al_{13}^{+} tem maior caráter covalente que as interações *cent-surf*.

Cremer e Kraka¹¹⁵ mostraram em um valioso trabalho que a densidade de energia total no BCP, $H_b = G_b + V_b$, constitui um ótimo parâmetro para avaliar o caráter da ligação química. Nesse teorema, G_b é a densidade de energia cinética eletrônica, sempre positiva, e V_b é a densidade de energia potencial eletrônica, sempre negativa. Baseado nesse teorema quando $H_b < 0$ significa que a energia potencial estabiliza a interação química por meio do acúmulo de densidade eletrônica entre os dois centros

atômicos, enquanto $H_b > 0$, sugere a prevalência da densidade de energia cinética na interação, em geral, favorecida pela elevada concentração de carga nos núcleos, típica de interações iônicas. O cálculo da densidade de energia total nos BCPs para as interações *cent-surf* nos *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$ resultaram em valores negativos e bem próximos de zero, sugerindo que essas interações têm um caráter parcialmente covalente. Em adição, a aplicação desse teorema para avaliação das interações *surf-surf* em $Al_{13}^{(+,0)}$ confirmam que essas interações são mais covalentes para Al_{13}^+ que para o Al_{13}^0 . H_b também revela que a natureza das interações nos $Al_{13}^{(+,0)}$ é muito semelhante a outros *clusters* metálicos como Pt.¹⁴⁰

Devido a complexidade dos efeitos eletrônicos em ligações metálicas e polares, é necessário uma avaliação contemplando critérios adicionais que possibilitem uma melhor caracterização da ligação química nesses *clusters*.¹⁴¹⁻¹⁴² Um indicador mais sensível ao caráter da ligação química em metais é dado pela razão $-G_b/V_b$.¹¹⁷ Segundo este indicador, valores menores que 0,5 são característicos de interações compartilhadas (covalentes), valores maiores que 1,0 indicam interações iônicas, e valores entre 0,5 – 1,0 são caracterizadas como parcialmente covalentes. Nossos resultados revelam que as interações *cent-surf* para os *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$ estão no limiar entre interações parcialmente covalentes e covalentes. Assim, para o *cluster* Al_{13}^+ essas interações variam entre 0,448 – 0,506, enquanto para o *cluster* Al_{13}^0 apresenta variação entre 0,460 - 0,510, e finalmente para o *cluster* Al_{13}^- apresenta todas essas interações equivalentes e igual a 0,514. Por meio dessas análises indicamos que o caráter covalente das interações *cent-surf* cresce na seguinte ordem, $Al_{13}^- < Al_{13}^0 < Al_{13}^+$. Observamos também que as interações *surf-surf* do *cluster* Al_{13}^+ apresentam valores na faixa de 0,309 - 0,446 e o *cluster* Al_{13}^0 entre 0,460-0,494, estes resultados concordam com as discussões anteriores.

Em adição, também avaliamos o critério G_b/ρ_b aplicado em alguns trabalhos para investigar interações metálicas, nessa análise, $G_b/\rho_b < 1$ caracteriza interações compartilhadas (covalentes), enquanto $G_b/\rho_b > 1$ caracteriza interações de camada fechada (iônicas). Este indicador sugere que as interações *cent-surf*, bem como *surf-surf* nos *clusters* investigados são todas covalentes.

Tabela 4.2 Propriedades Topológicas nos BCPs (a.u) dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$.

<i>cluster</i>	BCPs	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	ϵ_b	DI_b	H_b	$-G_b/V_b$	G_b/ρ_b
Al_{13}^+	Al(1)-Al(2)	0,0359	-0,0048	0,0181	0,5281	-0,0108	0,4706	0,2668
	Al(1)-Al(3)	0,0362	-0,0073	2,9420	0,4124	-0,0116	0,4572	0,2690
	Al(1)-Al(4)	0,0356	-0,0048	4,3816	0,3980	-0,0112	0,4717	0,2811
	Al(1)-Al(5)	0,0367	-0,0088	1,9465	0,4224	-0,0118	0,4485	0,2618
	Al(1)-Al(6)	0,0352	-0,0036	4,2289	0,3414	-0,0110	0,4788	0,2859
	Al(1)-Al(7)	0,0356	-0,0049	4,3510	0,3995	-0,0112	0,4709	0,2806
	Al(1)-Al(8)	0,0362	-0,0074	2,8632	0,4130	-0,0116	0,4566	0,2686
	Al(1)-Al(12)	0,0330	0,0009	1,3005	0,3306	-0,0088	0,5062	0,2728
	Al(1)-Al(11)	0,0330	0,0009	1,1774	0,3321	-0,0088	0,5066	0,2729
	Al(2)-Al(9)	0,0421	-0,0146	1,0625	0,6911	-0,0156	0,4340	0,2846
	Al(2)-Al(10)	0,0431	-0,0175	0,7445	0,7226	-0,0164	0,4227	0,2779
	Al(2)-Al(11)	0,0411	-0,0116	1,7253	0,6580	-0,0149	0,4462	0,2915
	Al(2)-Al(12)	0,0411	-0,0117	1,7027	0,6566	-0,0149	0,4458	0,2913
	Al(2)-Al(13)	0,0422	-0,0148	1,0334	0,6841	-0,0157	0,4332	0,2842
	Al(3)-Al(4)	0,0414	-0,0288	0,2523	0,6018	-0,0155	0,3488	0,2004
	Al(3)-Al(5)	0,0397	-0,0253	0,1753	0,5750	-0,0140	0,3540	0,1930
	Al(3)-Al(12)	0,0374	-0,0127	0,3070	0,5005	-0,0129	0,4298	0,2595
	Al(4)-Al(6)	0,0433	-0,0370	0,3386	0,6280	-0,0167	0,3087	0,1722
	Al(4)-Al(13)	0,0401	-0,0187	0,0822	0,5413	-0,0150	0,4081	0,2584
	Al(5)-Al(8)	0,0397	-0,0252	0,1736	0,5745	-0,0140	0,3541	0,1927
	Al(5)-Al(11)	0,0327	0,0004	4,6572	0,3961	-0,0087	0,5027	0,2673
	Al(5)-Al(12)	0,0325	0,0020	21,5759	0,3881	-0,0083	0,5147	0,2707
	Al(6)-Al(10)	0,0413	-0,0211	0,0897	0,5449	-0,0159	0,4005	0,2573
	Al(6)-Al(7)	0,0432	-0,0364	0,3361	0,6263	-0,0167	0,3122	0,1750
	Al(7)-Al(9)	0,0400	-0,0185	0,0846	0,5396	-0,0150	0,4088	0,2585
	Al(7)-Al(8)	0,0413	-0,0286	0,2481	0,5999	-0,0154	0,3494	0,2004
	Al(8)-Al(11)	0,0372	-0,0123	0,3306	0,4981	-0,0127	0,4313	0,2593
	Al(11)-Al(12)	0,0382	-0,0130	6,9831	0,4632	-0,0123	0,4235	0,2363
Al_{13}^0	Al(1)-Al(2,3,5,6,10,11)	0,0372	0,0021	0,1615	0,4853	-0,0124	0,5104	0,3463
	Al(1)-Al(4,8,9,13)	0,0379	-0,0012	0,1032	0,5359	-0,0130	0,4939	0,3351
	Al(1)-Al(7,12)	0,0379	-0,0013	0,1030	0,4234	-0,0100	0,4600	0,2252
	Al(2)-Al(9)	0,0345	-0,0041	0,9233	0,4234	-0,0100	0,4600	0,2476
	Al(2)-Al(13)	0,0344	-0,0059	0,4050	0,4150	-0,0099	0,4724	0,2571
	Al(2)-Al(12)	0,0344	-0,0060	0,4005	0,4234	-0,0100	0,4600	0,2480
	Al(3)-Al(4)	0,0345	-0,0041	0,9270	0,4235	-0,0100	0,4600	0,2476
	Al(3)-Al(7)	0,0344	-0,0059	0,4043	0,4150	-0,0099	0,4724	0,2570
	Al(3)-Al(8)	0,0344	-0,0060	0,4003	0,4235	-0,0100	0,4600	0,2480
	Al(4)-Al(5)	0,0344	-0,0059	0,4045	0,4234	-0,0100	0,4600	0,2480
	Al(4)-Al(6)	0,0344	-0,0059	0,4025	0,4151	-0,0099	0,4724	0,2570
	Al(5)-Al(8)	0,0345	-0,0041	0,9297	0,4234	-0,0100	0,4600	0,2476
	Al(5)-Al(12)	0,0344	-0,0059	0,4047	0,4234	-0,0100	0,4600	0,2480
	Al(6)-Al(7)	0,0345	-0,0041	0,9149	0,4234	-0,0100	0,4600	0,2475
	Al(6)-Al(13)	0,0344	-0,0059	0,4015	0,4234	-0,0100	0,4600	0,2480
	Al(7)-Al(10)	0,0344	-0,0059	0,4039	0,4234	-0,0100	0,4600	0,2480
	Al(8)-Al(11)	0,0344	-0,0059	0,4005	0,5370	-0,0130	0,4939	0,3690
	Al(9)-Al(10)	0,0344	-0,0059	0,4058	0,4150	-0,0099	0,4724	0,2570
	Al(9)-Al(11)	0,0344	-0,0059	0,4026	0,4151	-0,0099	0,4724	0,2570
	Al(10)-Al(13)	0,0345	-0,0041	0,9181	0,4234	-0,0100	0,4600	0,2476
	Al(9)-Al(11)	0,0345	-0,0041	0,9223	0,5351	-0,0130	0,4939	0,3684
Al_{13}^-	Al(1)-Al(2-13)	0,0379	0,0029	0,0008	0,5316	-0,0129	0,5136	0,3596

^a um a.u de $\rho = 6,748 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, of $\nabla^2 \rho = 24,10 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$, e para energia $e_2/a_0 = 627,51 \text{ kcal/mol} = 27.21 \text{ eV}$.

A elipticidade no BCP também é um indicador importante, dado por $\epsilon_b = \lambda_1/\lambda_3 - 1$, onde λ_1 e λ_3 são autovalores da matriz Hessiana de ρ_b . Dessa forma, ϵ_b permite caracterizar a ligação química, $\epsilon \rightarrow 0$, indica uma ligação cilíndrica característica da ligação tripla, enquanto para a ligação simples, ϵ_b apresenta valores pequenos, por exemplo, (C-C, $\epsilon_b = 0,014$),¹¹⁶ caracterizada por ser elíptica, enquanto a ligação π apresenta valores maiores, por exemplo, (C=C, $\epsilon_b = 0,298$).¹¹⁶ A partir dessas informações, entendemos que ϵ_b constitui um ótimo parâmetro para avaliar a distribuição da densidade eletrônica nos *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$. Analisamos ϵ_b para as interações **cent-surf**, verificando que este parâmetro apresenta considerável diferenças, de forma que ϵ_b é maior para o *cluster* Al_{13}^+ , sugerindo ligações π , em concordância com os HOMOs previamente investigados. Para o *cluster* Al_{13}^0 , essas mesmas interações apresentam valores de ϵ pequenos, sugerindo interações σ , enquanto o *cluster* Al_{13}^- apresentam valores de ϵ_b próximo de zero indicando um elevado caráter cilíndrico, favorecido pela alta simetria, pois essas interações tem caráter σ , como verificamos pelo AdNDP e DOS.

Por outro lado, ϵ_b das interações **surf-surf** para o *cluster* Al_{13}^0 tem valor de ϵ entre 0,42-0,92, sugerindo interações π em concordância com o DOS e com os HOMOs. Enquanto para o *cluster* Al_{13}^+ , algumas dessas interações apresentaram pequenos valores de ϵ , sugerindo interações σ , e também observamos valores elevados de ϵ , sugerindo interações π , conforme podemos observar nas figuras dos HOMOs.

4.7 Análise ELF

A função de localização eletrônica (ELF)^{102,126} tem sido aplicada com sucesso em investigações envolvendo sistemas metálicos. Silvi e Gatti.⁹⁶ utilizaram ELF para investigar interações metálicas em sistemas periódicos observando propriedades gerais dos metais como a deslocalização eletrônica. Os autores observaram que a presença de atratores não-nucleares não é uma regra fundamental para a condutividade dos metais, como inicialmente sugeriu Cao *et al.*⁹⁵ Em investigação de *clusters* de sódio e potássio Edgecombe *et al.*¹⁰¹ já haviam mostrado que a utilização de conjunto de funções de base com polarizações inibia a presença desses atratores em alguns casos. Nesse sentido,

características básicas reveladas por ELF indicam que a ligação metálica é extremamente deslocalizada caracterizada pela presença de bases polissinápticas formando uma rede de densidade eletrônica interligada na direção da condutividade, e isovalor η próximo aos atratores polissinápticos. Por outro lado, a análise ELF também mostra a presença de atratores nucleares apresentando elevada localização eletrônica, com $\eta \approx 1$.

Figura 4.6 ELF dos *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$ dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. O ELF foi plotado em uma isosuperfície $\eta = 0,73$. O código de cor indica *basins* nucleares: branco, *basins* dissinápticas: verde e *basins* polissinápticas: cor de rosa.

Nossas análises foram direcionadas principalmente para a observação de variações da localização eletrônica provenientes do efeito da carga nos *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$, bem como observamos que as características comuns aos metais previamente divulgadas foram confirmadas. A Figura 4.6, apresenta as imagens do campo gradiente ELF, onde as *basins* monossinápticas são descritas em azul com $\eta \approx 1$, também observamos a presença de *basins* di- e polissinápticas, indicadas por verde e cor de rosa, respectivamente, as quais fornecem indícios do grau de deslocalização das interações químicas nos *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$. Na Tabela 4.3 são apresentadas as propriedades topológicas das *basins* ELF. Estes dados revelam que o *cluster* Al_{13}^{+} apresenta forte influência estrutural e eletrônica de sua carga positiva, nesse caso, o gráfico ELF apresenta varias regiões de localização eletrônica entre dois centros. Estas análises concordam com os prévios resultados discutidos na seção AIM, que revelou o maior caráter covalente desse *cluster* em relação aos outros estados de cargas investigados aqui. As *basins* dissinápticas em verde aparecem em $\eta = 0,90$, e na Figura 4.6 estão

colapsadas em $\eta = 0,73$, indicando a direção da condutividade em torno do anel de seis átomos, em concordância com o campo magnético e a aromaticidade como investigaremos na próxima seção pelo método NICS.

Em análise do *cluster* Al_{13}^0 também observamos a presença de *basins* mono-, di-, e polissinápticas, contendo $\eta = 0,92, 0,92$ e $0,91$, respectivamente. Na Figura 4.6 essas *basins* estão colapsadas, indicando que a deslocalização eletrônica envolve toda a superfície do *cluster*, em concordância com as prévias análises, DOS, HOMOs, e posteriormente AdNDP. As *basins* avaliadas apresentam certa degenerescência (*basins* equivalentes com mesmo isovalor), bem como foi observado as mesmas características pelos orbitais moleculares e pela semelhança de certos comprimentos de ligação, respeitando a simetria do grupo de ponto D_{3d} . A degenerescência das *basins* é uma forte característica metálica, mostrando que o sistema apresenta elevada deslocalização eletrônica, concordando com a ideia do elétron itinerante das primeiras tentativas de explicar a ligação metálica.⁸⁵

Constituindo um ótimo exemplo para investigação do comportamento metálico, o *cluster* Al_{13}^- apresenta todas as suas *basins* de valência di- e polissinápticas degeneradas. Todos os argumentos evidenciados no *cluster* neutro são intensificados para o aniônico.

Em avaliação das propriedades oriundas da análise ELF mostrada na Tabela 4.3 e 4.4, a população das *basins* nesses *clusters* decresce na seguinte ordem $\text{Al}_{13}^+ > \text{Al}_{13}^0 > \text{Al}_{13}^-$, entretanto o número de *basins* cresce em ordem oposta $\text{Al}_{13}^+(46) < \text{Al}_{13}^0(56) < \text{Al}_{13}^-(67)$, bem como o volume das *basins* do Al_{13}^- é menor, e apresenta maior número de regiões degeneradas, conferindo-lhe maior caráter metálico.

Tabela 4.3 Propriedades do campo gradiente ELF para o *cluster* Al_{13}^+ dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. $V(\Omega)$ é o volume da *basin*, $N(\Omega)$ é o número de elétrons da *basin*, $\sigma^2(\Omega_i)$ é a variância e $\lambda(\Omega_i)$ é a flutuação relativa.

<i>cluster</i>	interação	Sinapsidade	ELF	$V(\Omega)$	$N(\Omega)$	σ^2	$\lambda(\Omega_i)$
Al_{13}^+	<i>cent-surf</i>	cor- (Aln)	1,000	10,25	9,98	0,34	0,59
		di-(Aln)	0,70	32,39	0,96	0,77	0,88
			0,70	32,18	0,96	0,76	0,87
			0,70	29,37	0,87	0,70	0,84
			0,58	9,57	0,32	0,29	0,54
			0,70	31,35	0,88	0,70	0,83
			0,58	9,25	0,31	0,28	0,53
			0,70	28,99	0,81	0,65	0,81
	poli-(Aln)		0,59	11,33	0,37	0,33	0,57
			0,63	21,03	0,75	0,62	0,79
	<i>surf-surf</i>	di-(Aln)	0,89	63,92	1,04	0,75	0,87
			0,84	105,37	1,48	1,02	1,01
			0,84	136,51	0,99	0,77	0,88
			0,82	81,59	1,16	0,84	0,92
			0,91	145,26	0,81	0,62	0,79
			0,84	129,67	0,91	0,72	0,85
			0,92	102,88	1,39	0,90	0,95
			0,94	263,69	2,28	1,25	1,12
			0,91	148,14	0,84	0,64	0,80
			0,85	62,57	1,12	0,82	0,90
			0,89	63,51	1,05	0,75	0,87
			0,92	176,28	1,04	0,75	0,87
		poli-(Aln)	0,92	99,23	1,36	0,89	0,94
			0,83	103,58	1,53	1,08	1,04
			0,93	227,23	2,19	1,23	1,11
			0,83	103,87	1,54	1,08	1,04
			0,91	213,39	2,10	1,23	1,11
			0,76	34,45	0,62	0,52	0,72
			0,85	68,47	1,18	0,85	0,92
			0,91	214,51	2,11	1,23	1,11
			0,82	80,25	1,13	0,82	0,91
			0,76	32,94	0,60	0,50	0,71
			0,94	261,68	2,29	1,25	1,12
			0,79	3 67,18	1,15	0,85	0,92

Tabela 4.4 Propriedades do campo gradiente ELF para os *clusters* $\text{Al}_{13}^{(-,0)}$ dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. $V(\Omega)$ é o volume da *basin*, $N(\Omega)$ é o número de elétrons da *basin*, $\sigma^2(\Omega_i)$ é a variância e $\lambda(\Omega_i)$ é a flutuação relativa.

<i>cluster</i>	Sinapsidade	ELF	$V(\Omega)$	$N(\Omega)$	σ^2	$\lambda(\Omega_i)$
Al_{13}^0	cor-(Aln)	1,00	10,99	10,03	0,34	0,58
	mono-(Aln)	0,63	18,33	0,68	0,57	0,75
	di-(x13)	0,76	20,27	0,51	0,43	0,66
	(x5)	0,92	236,02	1,89	1,24	1,11
	poli-(x6)	0,911	234,65	1,89	1,26	1,12
	(x5)	0,74	16,67	0,44	0,38	0,62
Al_{13}^-	cor-(Aln)	1,00	10,28	9,98	0,34	0,59
	mono-(Aln)	0,62	15,67	0,59	0,5	0,71
	di-(x15)	0,72	15,01	0,42	0,36	0,6
	poli-(x15)	0,72	14,91	0,41	0,36	0,6

cor- : *caroço*, mono-: *monossináptica*, di-: *dissináptica*, poli-: *polissináptica*. Entre parênteses mostramos o número de *basins* encontradas.

A variância (σ^2) na *basin* fornece a dispersão eletrônica local,¹¹⁹ que por sua vez, o mínimo da variância da função densidade de pares eletrônicos tem sido usado por Ponec *et al.*¹⁴³⁻¹⁴⁴ como parâmetro para identificação de ligação química.¹⁴³⁻¹⁴⁵ A variância média nas *basins* decresce na mesma ordem que a população e volume, $\text{Al}_{13}^+ > \text{Al}_{13}^0 > \text{Al}_{13}^-$, confirmando o aumento da força de ligação previamente verificada pelo índice de Mayer. Nessas análises mostramos que a interação com maior caráter metálico evidenciada no *cluster* Al_{13}^- tem maior força de ligação que as interações que apresenta maior caráter covalente, observadas no *cluster* Al_{13}^+ , porém essa é uma observação peculiar para esse sistema, pois as ligações oriundas do *cluster* Al_{13}^+ não se encontra na mesma ordem energia de estabilização que uma ligação típica (C--C).

4.8 Aromaticidade

A aromaticidade é uma propriedade multidimensional manifestada em sistemas químicos por exaltação da suscetibilidade diamagnética,¹⁴⁶ estabilizando o sistema,¹⁴⁷ por meio da deslocalização eletrônica cíclica, conduzindo o sistema químico a modificações de reatividade comparado a compostos não-aromáticos. A investigação desses fenômenos em *clusters* metálicos tem dado origem ao estudo da metaloaromaticidade, um tema emergente na literatura e ciência de *clusters* nos últimos anos.¹⁴⁸⁻¹⁴⁹

Após várias evidências da deslocalização eletrônica nos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$, investigaremos a relação dessa propriedade com a aromaticidade. Nossa investigação, inicialmente se baseou na análise do caráter diamagnético dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$ por meio do método NICS¹⁵⁰ demasiadamente aplicado em sistemas esféricos, como os *buckminsterfullerenes*,¹⁴⁸ e também em *clusters* metálicos.^{136,151} Em nossas análises observamos considerável aromaticidade revelada por NICS scan, partindo do centro dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$ até 5,0 Å, como mostramos na Figura 4.7. Utilizamos a simetria dos *clusters* investigados para identificar as faces equivalentes, entre eles o *cluster* Al_{13}^- é o mais simétrico, tem grupo de ponto I_h , e apresenta todas as faces equivalentes, o NICS da face é igual a -83,6 ppm. Enquanto o *cluster* Al_{13}^0 , com grupo de ponto D_{3h} apresenta três faces diferentes com valores de NICS igual a 17,2, -48,5 e -62,4 ppm, respectivamente. Já o *cluster* Al_{13}^+ apresenta a maior parte das faces diferentes, nas quais calculamos o NICS para algumas obtendo os seguintes valores -43,9, -54,1, -51,4 e -64,9 ppm, como pode ser observado na Figura 4.7. Esses resultados obtidos pelo NICS sugerem que a aromaticidade desses *clusters* crescem na seguinte ordem $\text{Al}_{13}^+ < \text{Al}_{13}^0 < \text{Al}_{13}^-$. Também podemos associar o elevado campo diamagnético calculado pelo NICS com a intensa deslocalização eletrônica sob toda a superfície dos *clusters*, como evidenciada pelos resultados de ELF e HOMOs anteriores investigados.

Em adição a análise fornecida pelo NICS, recorreremos ao método AdNDP¹²⁵ que fornece uma razoável descrição do compartilhamento de $nc-2e$, bem como da localização e deslocalização eletrônica. Este método tem sido aplicado com sucesso em várias investigações envolvendo interações metálicas,¹⁵² e para nossos objetivos será importante para esclarecer a natureza da aromaticidade envolvida nos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$. A Figura 4.8, apresenta os orbitais AdNDPs do *cluster* Al_{13}^+ , onde foram encontrados

dez interações de 2c-2e após uma busca exaustiva, onde nove constituem ligações σ ($ON = 1,72 - 1,84 |e|$), interações *surf-surf*, e somente uma é caracterizada por 2c-2e π ($ON = 0,87 |e|$), interação do tipo *cent-surf*. Também foram encontradas cinco ligações deslocalizadas 3c-2e σ ($ON = 1,83 - 1,88 |e|$), interações do tipo *surf-surf*. E por fim, também encontramos cinco interações 8c-2e π ($ON = 1,98 - 1,99 |e|$) e uma interação 10c-2e π ($ON = 1.98-1.99 |e|$), ambas constituem interações *cent-surf*.

Os orbitais AdNDP para o *cluster* Al_{13}^0 são mostrados na Figura 4.9, eles representam seis interações 9c-2e ($ON = 1,99 |e|$), nas quais três são interações π e as outras três são interações σ , ambas representam interações do tipo *cent-surf*. Em adição também foram encontradas doze interações 6c - 2e ($ON = 1,99 |e|$), que seguem a mesma tendência, seis são interações π e as outras seis são interações σ , nesse caso foram observadas somente interações *surf-surf*. Finalmente, também é possível observar π interações do tipo *surf-surf* 4c-2e ($ON=1.99 |e|$). Os orbitais AdNDP sugerem elevada deslocalização eletrônica e interações multicêntricas sobre o *cluster* Al_{13}^0 .

Na Figura 4.10 foram plotados vinte orbitais AdNDP sugerindo interações no *cluster* Al_{13}^- . Eles foram representados por onze interações π 8c-2e ($ON = 1,99 |e|$), interações do tipo *cent-surf*. Essa figura também mostra nove interações π 6c-2e ($ON = 1,99 |e|$), interações do tipo *surf-surf*. Essas interações remetem a elevada simetria e a pronunciada deslocalização eletrônica do *cluster* Al_{13}^- (I_h). Correlacionamos nove interações 6c-2e (18 elétrons) de simetria π ($ON = 1,99 |e|$), com a formulação de Hirsch e cols,¹⁵³ $2(N + 1)^2$ para sistemas de simetria I_h , verificando a presença de aromaticidade tridimensional, para $N = 3$, explicando assim a aromaticidade do Al_{13}^- , por meio dessa formulação e pelo método AdNDP. Em adição, a deslocalização eletrônica na superfície desse *cluster* é evidenciada pelas interações do tipo *surf-surf*, que também concordam com os resultados prévios do método ELF.

Figura 4.7 NICS *scan* para as faces não-equivalentes calculados para os *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$ (cation, neutro e ânion) dentro do modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. Também calculamos NICS(0) nas faces.

Figura 4.8 Vinte e uma σ e π interações químicas para o *cluster* Al_{13}^+ reveladas por AdNDP no nível de teoria TPSSh/def2-TZVPP. (ON é a população das interações)

Figura 4.9 Vinte σ e π interações químicas para o *cluster* Al_{13}^0 reveladas por AdNDP no nível de teoria TPSSh/def2-TZVPP. (ON é a população das interações)

Figura 4.10 Vinte σ e π interações químicas para o *cluster* Al_{13}^- reveladas por AdNDP no nível de teoria TPSSh/def2-TZVPP. (ON é a população das interações)

4.9 Efeito Jahn-Teller

O efeito Jahn-Teller (JT) remete a estabilização energética de um sistema que sofre distorções estruturais devido a presença de estados eletrônicos degenerados.⁷⁴ A Figura 4.11 mostra a energia de estabilização relativa para cada mecanismo JT investigado para os *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0)}$. As distorções JT ocorrem com a transição de simetria $\text{Al}_{13}^0 (I_h \rightarrow D_{3d})$, $\text{Al}_{13}^+ (I_h \rightarrow D_{3d} \rightarrow C_1)$ e $\text{Al}_{13}^+ (I_h \rightarrow D_5 \rightarrow C_i \rightarrow C_1)$.

O primeiro mecanismo investigado se refere à transição estrutural do *cluster* $\text{Al}_{13}^0 (I_h \rightarrow D_{3d})$, ocorre separando o HOMO (T_{2u}) $\rightarrow$ SOMO (A_{2u}) + HOMO-1 (E_u), mostrado nas Figura 4.12a $\rightarrow$ Figura 4.12b. Em consequência dessa transição de geometria ocorre um alongamento de 0,037 Å nas ligações sobre os eixos Al(2)-Al(1)-Al(3), Al(5)-Al(1)-Al(10), Al(7)-Al(1)-Al(12), e um brando encurtamento de 0,011 Å das ligações sobre os eixos Al(4)-Al(1)-Al(9), Al(6)-Al(1)-Al(11), Al(8)-Al(1)-Al(13), em relação a geometria icosaédrica. Essas distorções geométricas são indicadas por setas na Figura 4.11g. A energia de estabilização desse processo é -1,687 eV.

O Segundo mecanismo investigado corresponde a transição estrutural do *cluster* Al_{13}^+ ($I_h \rightarrow D_{3d} \rightarrow C_1$), o primeiro processo é semelhante a distorção JT anteriormente investigada para o *cluster* Al_{13}^0 , nesta proposta primeiramente ocorre a separação do HOMO (T_{2u}) $\rightarrow$ HOMO (E_u) + LUMO (A_{2u}), mostrado nas Figura 4.12a $\rightarrow$ Figura 4.12e, aqui ocorre uma transição de spin de tripleto para singlete, e como de fato essa transição é proibida por spin, apesar de mostrar energia de estabilização de -3,205 eV, dificulta a ocorrência desse mecanismo. Em todo caso, essa distorção JT promove um alongamento de 0,037 Å nas ligações sobre os eixos Al(2)-Al(1)-Al(3), Al(5)-Al(1)-Al(10) e Al(7)-Al(1)-Al(12) em relação a geometria icosaédrica. O segundo passo desse mecanismo não corresponde simplesmente a distorção JT, mas é uma relaxação entre níveis eletrônicos somado a uma mudança estrutural motivada pelo seguinte processo HOMO (E_u) + HOMO-1 (A_{2u}) $\rightarrow$ HOMO (A) + HOMO-1 (A), conforme indicado (Figura 4.12d $\rightarrow$ Figura 4.12e). A energia de estabilização oriunda dessa relaxação equivale a -2,160 eV.

Figura 4.11 Energia de estabilização relativa devido as distorções JT, para os três mecanismos investigados, $\text{Al}_{13}^0 (I_h \rightarrow D_{3d})$, $\text{Al}_{13}^+ (I_h \rightarrow D_{3d} \rightarrow C_1)$ e $\text{Al}_{13}^+ (I_h \rightarrow D_5 \rightarrow C_1)$. Calculado para o nível de teoria TPSSh/def2-TZVPP.

Figura 4.12 Diagrama de orbitais moleculares e distorções Jahn-Teller (JT) para os *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$. Modelo explicativo para as três distorções JT, $\text{Al}_{13}^0(I_h \rightarrow D_{3d})$, $\text{Al}_{13}^+(I_h \rightarrow D_{3d} \rightarrow C_1)$ e $\text{Al}_{13}^+(I_h \rightarrow D_5 \rightarrow C_i \rightarrow C_1)$. Todos os cálculos foram realizados em ROHF/TZVPP (a.u.).

O último mecanismo investigado ocorre por meio das transições estruturais do *cluster* $\text{Al}_{13}^+(I_h \rightarrow D_5 \rightarrow C_i \rightarrow C_1)$. Na primeira transição JT, o HOMO é separado em HOMO (T_{2u}) $\rightarrow$ HOMO (E_2) + HOMO-1 (A_2), conforme indicado nas Figura 4.12f $\rightarrow$ Figura 4.12g. A distorção JT promove um alongamento de 0,100 Å sobre o

eixo Al(4)-Al(1)-Al(9), indicado por setas na Figura 4.11b. A energia de estabilização para esse processo é -1,357 eV. O segundo passo consiste na separação do HOMO (E2) $\rightarrow$ SOMO (Au) + SOMO-1 (Au), conforme indicado nas Figura 4.12g $\rightarrow$ Figura 4.12h. Essa distorção JT causa o encurtamento de 0,055, 0,013 e 0,026 Å nas ligações sobre os eixos Al(5)-Al(1)-Al(10), Al(6)-Al(1)-Al(11) e Al(7)-Al(1)-Al(12), respectivamente. Também observamos um alongamento de 0,065, 0,065 e 0,094 Å nas ligações sobre os eixos Al(2)-Al(1)-Al(3), Al(8)-Al(1)-Al(13) e Al(4)-Al(1)-Al(9), respectivamente, indicado por setas nas Figura 4.11c. A energia de estabilização calculada para este processo foi -1,015 eV. O terceiro passo desse mecanismo é caracterizado como uma mudança configuracional devido a drástica relaxação dos níveis eletrônicos. Entretanto, aqui a relaxação entre níveis eletrônicos é dada pela separação do $SOMO(Au) + SOMO-1(Au) \rightarrow HOMO(A)$, como indicado (Figura 4.12h $\rightarrow$ Figura 4.12i), observamos também a mudança da configuração tripleto para singlete. A energia de estabilização desse processo é igual a -2,988 eV.

4.10 Conclusões

Neste capítulo avaliamos a correlação entre geometria e estrutura eletrônica dos *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$, usando o nível de teoria TPSSh/def2-TZVPP, dentro da filosofia DFT, onde encontramos fortes evidências de que as variações em estados de carga promove modificações estruturais em suas propriedades eletrônicas.

Otimizamos as estruturas dos *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$, e investigamos várias propriedades como comprimento de ligação médio (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN), energias de ligação (E_b), energia de coesão (E_{coh}), energia de dissociação (D_e), estabilização JT, energias de ionização (IE) e afinidades eletrônica (EA) verticais e adiabáticas. Nossos resultados foram resumidos como elencamos.

(1) Os *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$ apresentam estruturas diferentes, o *cluster* Al_{13}^+ tem geometrias piramidal truncada com bases hexagonal e pentagonal (C_1 , singlete), o *cluster* Al_{13}^0 tem geometria icosaédrico distorcido (D_{3d} , dubleto) e o *cluster* Al_{13}^- tem geometria icosaedro regular (I_h , singlete). (2) Para os *clusters* investigados d_{av} e ECN revelam crescimento em conformidade com a simetria dos *clusters*, ordenando d_{av} temos $Al_{13}^+ (2,674 \text{ Å}) < Al_{13}^0 (2,749 \text{ Å}) < Al_{13}^- (2,750 \text{ Å})$, e ordenando também ECN temos $Al_{13}^+ (5,64) < Al_{13}^0 (6,51) < Al_{13}^- (6,62)$.

(2) Baseado nos parâmetros D_e e E_b , na Tabela 4.1, o crescimento da estabilidade termodinâmica cresce na seguinte ordem: $Al_{13}^0 > Al_{13}^+ > Al_{13}^-$, em concordância com a diferença de energia HOMO-LUMO (ΔE_{HL}) $0,945 < 1,787 < 2,420$ (eV), respectivamente.

(3) A afinidade eletrônica e a energia de ionização foram calculadas dentro dos modelos computacionais TPSSh/def2-TZVPP e CCSD(T)/aug-cc-pVTZ fornecendo resultados muito próximos dos valores experimentais. Os valores de AE obtidos sugerem que o *cluster* Al_{13}^+ se comporta como superhalogênio por apresentarem uma elevada afinidade eletrônica. Enquanto Al_{13}^0 apresenta AE na mesma ordem e magnitude que os halogênios. O Al_{13}^- apresentou EA negativo, e várias outras propriedades são influenciadas ou contribuem para sua estabilidade eletrônica, como geometria icosaédrica, estrutura eletrônica com camada de valência preenchida, elevada diferença de energia HOMO-LUMO (ΔE_{HL}) e aromaticidade.

(4) Observamos que a composição e a simetria do HOMO é uma importante característica que diferencia o caráter químico do cátion Al_{13}^+ dos *clusters* Al_{13}^0 e Al_{13}^- . A análise DOS e orbitais de fronteiras revelam elevada contribuição do átomo central para o HOMO do Al_{13}^+ , evidenciada também pelas cargas MK podendo ser explicado pela maior concentração de carga sobre este átomo. Entretanto, os HOMOs dos *clusters* $Al_{13}^{(0,-)}$ apresentam maior contribuição efetiva dos átomos localizados na superfície das estruturas, pois a concentração total de carga eletrônica é maior. Esses resultados sugerem que a transferência de carga ocorre do átomo central para os átomos da superfície do *cluster*.

(5) Baseado nas análises AIM a densidade eletrônica ρ nos BCPs dos *clusters* investigados cresce na seguinte ordem $Al_{13}^+ < Al_{13}^0 < Al_{13}^-$. Esses resultados são confirmados segundo a mesma tendência baseado nos DIs e na ordem de ligação de Mayer. Vários indicadores baseados nessa teoria fornecem informações importantes para a análise do caráter da ligação química. Com base nessas análises verificamos que o caráter covalente desses *clusters* cresce na seguinte ordem $Al_{13}^- < Al_{13}^0 < Al_{13}^+$.

(6) O ELF revelou ser uma ferramenta bastante útil para a investigação da ligação química, da localização e deslocalização eletrônica, bem como tem sido aplicado por várias investigações envolvendo aromaticidade e para análises do caráter de interações químicas.^{102,119,154} Nossos resultados revelam a presença de basins, mono-, di- e polissinápticas fornecendo critérios para caracterizar as interações químicas entre

átomos dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0,-)}$. Baseado em nossas prévias análises de ELF, o caráter metálico nos *clusters* investigados cresce na seguinte ordem, $\text{Al}_{13}^{+} < \text{Al}_{13}^0 < \text{Al}_{13}^{-}$, enquanto o caráter covalente segue a ordem oposta.

(7) O NICS nas faces do *cluster* Al_{13}^{+} mostra diferentes valores de aromaticidade, na Figura 4.7 apresentamos regiões diferentes com valores de 64,9, -43,9, -54,1, -51,4 ppm. Por meio do NICS *scan* também observamos como a aromaticidade varia com a distância em relação ao interior do *cluster*. Em outro caso, o *cluster* Al_{13}^0 tem três faces diferentes com NICS igual a -62,4, -48,5 e -17,2 ppm. Já o *cluster* Al_{13}^{-} apresenta todas as faces equivalentes, sendo o mais aromático entre os *clusters* investigados aqui, o NICS sobre suas faces é igual a 83,6 ppm.

(8) Os orbitais AdNDP confirmam a forte contribuição do átomo central na formação de interações π para o *cluster* Al_{13}^{+} em conformidade com a análise dos orbitais de fronteira, bem como a forte localização das interações 2c–2e, enquanto foi observado ausência de interações localizadas nos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(0,-)}$, em concordância com a elevada deslocalização eletrônica avaliada segundo os resultados anteriores, esse método também contribui para a avaliação da aromaticidade 3D que corrobora com a formulação de Hirsch e cols.¹⁵³

(9) Todas as distorções JT foram apresentadas na Figura 4.10. A estabilização energética calculada para o mecanismo 1, Al_{13}^0 ($Ih \rightarrow D3d$) foi de 0,40 eV. A energia de estabilização JT calculada para o cátion segundo o mecanismo 2, Al_{13}^{+} ($Ih \rightarrow D5 \rightarrow Ci \rightarrow C1$) para cada mudança foi 0.32, 0.24 e 0.71 eV, respectivamente. A energia de estabilização JT calculada para o Al_{13}^{+} seguindo o mecanismo 3, para as seguintes mudanças estruturais Al_{13}^{+} ($Ih \rightarrow D3d \rightarrow C1$) foram 0,77 e 0,52 eV, respectivamente.

5. Considerações finais

Nesta tese investigamos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de *clusters* de alumínio $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$. Investigamos também a natureza da ligação química nesses sistemas por meio de métodos químico-quânticos computacionais baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). O modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP foi adotado nessa tese por fornecer os melhores resultados para uma série de propriedades energéticas e eletrônicas em comparação com experimentos, conforme detalhamos no capítulo 2. Resumimos os principais resultados abaixo.

Nossas estruturas $Al_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 30$ são coerentes com os melhores resultados da literatura. Mostramos que as propriedades energéticas e eletrônicas calculadas também estão em concordância com os valores experimentais, como evidenciamos pela análise estatística baseado no cálculo do coeficiente de correlação de Pearson. Observamos que as geometrias de *clusters* são fortemente dependentes da carga total. Verificamos que os *clusters* mágicos identificados apresentam estrutura eletrônica de camada fechada e em geral são compostos com elevada simetria, como é o caso dos *clusters* Al_3^+ , Al_6^0 , Al_7^+ , Al_{13}^- , Al_{19}^+ , Al_{19}^- , Al_{23}^+ , Al_{23}^- . Por outro lado, *clusters* de camada aberta são fortes candidatos a sofrerem distorções Jahn-Teller, como é o caso dos *clusters* Al_5^0 , Al_6^0 , Al_{13}^0 .

A função de estabilidade (Δ_2E) revela elevada estabilização relativa para os *clusters* Al_{13}^- , Al_7^+ , Al_7^0 , Al_{14}^+ e Al_{20}^0 , enquanto foi observado desestabilização relativa para os *clusters* Al_{12}^- , Al_6^+ e Al_{15}^+ . E_b também sugere pronunciada estabilização para os *clusters* Al_{13}^- e Al_7^+ , essa estabilidade também é correlacionada ao nível de valência preenchido. Os valores relativamente baixos de IE sugerem estabilização dos para os *clusters* Al_7^+ , Al_{17}^+ , Al_{19}^+ , Al_{23}^+ . Por outro lado, EA revelou estabilização dos *clusters* Al_4^- , Al_6^- , Al_9^- , Al_{13}^- , Al_{19}^- , Al_{23}^- , Al_{25}^- e Al_{27}^- associado à considerável energia necessária para retirar um elétron de sua estrutura eletrônica.

Comparamos a afinidade eletrônica e a energia de ionização para os *clusters* Al_n , $n = 2 - 7$ entre as abordagens TPSSh/def2-TZVPP e a completa configuração de interações (CCI). A afinidade eletrônica calculada por CCI se aproximou mais dos resultados experimentais que o modelo TPSSh/def2-TZVPP. Enquanto, a energia de ionização foi melhor descrita pelo modelo computacional TPSSh/def2-TZVPP. Esses resultados refletem a dificuldade de descrever os efeitos eletrônicos de correlação

eletrônica em *clusters* metálicos.

O método IQA revelou que a contribuição majoritária para E_{int} é proveniente da energia de troca, V_x , sugerindo caráter covalente sobreponderante nos *clusters* $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 7$. Entretanto, a contribuição da energia cinética favorece as interações iônicas, que por sua vez apresentam caráter repulsivo, essas interações são mais intensas nos *clusters* $\text{Al}_2^{(+,0,-)}$, $\text{Al}_3^{(+,0,-)}$ e $\text{Al}_4^{(+,0,-)}$ que nos demais.

A análise de densidade de spin revelou que a estrutura planar estabiliza os *clusters* $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 5$, por meio da redução do efeito de repulsão de cargas devido ao aumento da localização eletrônica. Desse modo, estados de elevada multiplicidade são mais estáveis, conforme comprovado experimentalmente por Cox *et al.*¹⁰⁸ Para os *clusters* $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 6 - 7$, suas estruturas tridimensionais favorecem a deslocalização eletrônica e suas estruturas assumem configuração de spin dubleto (*clusters* Al_n^0 contendo número de átomos ímpares) ou singlete (*clusters* Al_n^0 contendo número de átomos pares).

A análise da densidade de carga por AIM possibilitou investigar a força e o caráter das ligações químicas nos *clusters* estudados, verificamos que o caráter covalente cresce na seguinte ordem: $\text{Al}_2^- > \text{Al}_2^0 > \text{Al}_2^+$; $\text{Al}_3^+ < \text{Al}_3^0 < \text{Al}_3^-$; $\text{Al}_4^0 < \text{Al}_4^+ < \text{Al}_4^-$; $\text{Al}_5^- < \text{Al}_5^0 < \text{Al}_5^+$; $\text{Al}_6^- < \text{Al}_6^0 < \text{Al}_6^+$; $\text{Al}_7^- < \text{Al}_7^0 < \text{Al}_7^+$ e $\text{Al}_{13}^- < \text{Al}_{13}^0 < \text{Al}_{13}^+$. Observamos também que a força da ligação química cresce com o aumento da carga eletrônica $\text{Al}_n^+ < \text{Al}_n^0 < \text{Al}_n^-$, $n = 2 - 5$, em concordância como os índices de ligação de Mayer, b^μ . Por outro lado, os DIs das interações químicas dos *clusters* $\text{Al}_6^{(+,0,-)}$ e $\text{Al}_7^{(+,0,-)}$ sugerem forças muito próximas.

O ELF forneceu a localização eletrônica por meio de basins mono e dissinápticas e também a deslocalização eletrônica por meio de basins polissinápticas. Confirmamos por meio de basins mono e dissinápticas que a localização eletrônica é maior nos *clusters* menores $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 2 - 5$ e 13. Do mesmo modo, a contribuição sobreponderante das *basins* polissinápticas nos *clusters* $\text{Al}_n^{(+,0,-)}$, $n = 6 - 7$ e 13 revelam intensa deslocalização eletrônica que é característica fundamental da ligação metálica cada vez mais evidente com o crescimento do *cluster*. Também investigamos a influência da carga total em *clusters* contendo o mesmo número de átomos. Esses resultados sugerem que o caráter metálico dos *clusters* investigados cresce na seguinte ordem $\text{Al}_n^+ < \text{Al}_n^0 < \text{Al}_n^-$, $n = 2 - 7$ e 13, a mesma da deslocalização eletrônica.

A análise DOS e orbitais de fronteiras revelaram elevada contribuição do átomo

central para o HOMO do Al_{13}^+ , evidenciada também pelas cargas MK podendo ser explicado pela maior concentração de carga sobre este átomo. Entretanto, os HOMOs dos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(0,-)}$ apresentam maior contribuição efetiva dos átomos localizados na superfície das estruturas. Esses resultados sugerem que a transferência de carga ocorre do átomo central para os átomos da superfície nesses *clusters*.

O NICS nas faces do *cluster* Al_{13}^+ revelou diferentes valores de aromaticidade, e por meio do NICS scan também observamos como a aromaticidade varia com a distância em relação ao interior do *cluster*. Para o *cluster* Al_{13}^0 verificamos três faces com deslocamento químico diferentes, todas aromáticas. Já o *cluster* Al_{13}^- apresenta todas as faces equivalentes sendo o mais aromático que os *clusters* $\text{Al}_{13}^{(+,0)}$.

A análise AdNDP revelou intensa contribuição do átomo central para a formação de interações π no *cluster* Al_{13}^+ em conformidade com a análise dos orbitais de fronteira, bem como a forte localização das interações 2c–2e, enquanto confirmamos a elevada deslocalização eletrônica nos *clusters* $\text{Al}_{13}^{(0,-)}$ avaliada segundo os resultados anteriores, esse método também foi fundamental para a confirmação da aromaticidade 3D que corrobora com a formulação de Hirsch e cols.¹⁵³

Esta tese de doutorado abriu alguns caminhos para futuras investigações, entre elas: Os *clusters* mágicos investigados são ótimos candidatos para estudos de catálise, pois reúnem a reatividade típica do alumínio e a estabilidade favorecida pela estrutura eletrônica, tornando-se seletivos ao reagir quimicamente. Há também a possibilidade de funcionalizar com ligantes orgânicos alguns dos *clusters* de alumínio investigados, obtendo compostos com atividade altamente específica. A combinação entre alumínio e outros metais dopantes também tem sido tema de várias investigações em nanocatálise e ainda esse campo apresenta inúmeras possibilidades para novas investigações.

Referências

- 1 The aluminum association. *Aluminium Electrical Conductor Handbook*, 3.ed, Washington, DC, **1989**.
- 2 Exley, C.; Mold, M. J. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. **2015** 30, 90.
- 3 Appanna, V. D.; Hamel, R. *FEMS. Microbiol. Lett.* **1996**, 143, 223.
- 4 Kima, H. -J.; Kanga, B. -S.; Kima, M. -J.; Park, Y. M.; Kimb, D. -K.; Lee, J. -S.; Lee, K.-Y. *Catalysis Today* **2004**, 93-95, 315.
- 5 Merckx, M.; Averill, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6683.
- 6 Jamalizadeh, E.; Jafari, A. H.; Hosseini, S. M. A. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2008**, 870, 23.
- 7 Costa, T. S.; Ornelas, D. L.; Guimarães, P. I. C.; Merçon, F. *QNEsc*, **2006**, 23, 38.
- 8 Ramos, A. P.; Doro, F. G.; Tfouni, E.; Gonçalves, R. R.; Zaniquelli, M. E. D. *Thin Solid Films* **2008**, 516, 3256.
- 9 Tanaka, T.; Nakajima, T.; Yamashita, K. *Thin Solid Films* **2002**, 409, 66.
- 10 Sollins, P.; Homann, P.; Caldwell, B. A. *Geoderma*, **1996**, 74 , 65.
- 11 Silva, J. B. Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalizador ácido em reação modelo. **2010**. 202 p. Tese (Doutorado em Engenharia e tecnologia espaciais/ciências e tecnologia de materiais sensores) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos campos, **2010**.
- 12 Williams, R. J. P. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 149, 1.
- 13 Castleman Junior A. W.; Jena, P. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, 103, 10552.
- 14 Dietz, T. G.; Duncan, M. A.; Powers, D. E.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 6511.
- 15 Wilcoson, J. P.; Abramss, B. L. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 1162.
- 16 Knight, W. D.; Clemenger, K.; de Heer, W. A.; Saunders, W. A.; Chou, M. Y.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 2141.
- 17 Akola, J.; Häkkinen, H.; Manninen, M. *Phys. Rev. B* **1997**, 7, 3601
- 18 Rondina, G. G.; Da Silva, J. L. F. *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, 53, 2282.
- 19 Wales, D. J.; Doye, J. P. K. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12409.
- 20 Bell, R.; Castleman Junior, A. W. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 9893.

- 21 Bell, R. C.; Zemski, K. A.; Justes, D. R. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 798.
- 22 Reilly, N. M.; Reveles, J. U.; Johnson, G. E.; del Campo, J. M.; Khanna, S. N.; Koster, A. M.; Castleman Junior, A. W. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 19086.
- 23 Zemski, K. A.; Justes, D. R.; Castleman Junior, A. W. *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 6136.
- 24 Castleman Junior, A. W.; Khanna, S. N. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2664.
- 25 Bergeron, D. E.; Castleman Junior, A. W.; Morisato, T.; Khanna, S. N. *Science* **2004**, *304*, 84.
- 26 Raub, J.A.; Benignus, V. A. *Neuroscience and Biobehavioral Reviews* **2002**, *26* 925.
- 27 Goldberg A.; Yarovsky, I. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 195403.
- 28 Castleman Junior, A. W. Jr.; Jena, P. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 28.
- 29 Roach, P. J.; Reber, A. C.; Woodward, W. H.; Khanna, S. N.; Castleman Junior, A.W. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 14565.
- 30 Castleman Junior, A. W. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 14565.
- 31 a) Trost, J.; Brune, H.; Wintterlin, J.; Behm, R. J.; Ertl, G. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 1740. b) Leuchtner, R. E.; Harms, A. C.; Castleman Junior, A. W. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2753.
- 32 Li, X.; Wu, H.; Wang, X.-B.; Wang, L.-S. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1909.
- 33 Reveles, J. U.; Khanna, S. N.; Roach, P. J.; Castleman Junior, A. W. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 18405.
- 34 Doye, J. P. K.; Wales, D. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3777.
- 35 Roach, P. J.; Woodward, W. H.; Castleman Junior A. W.; A. C. Reber, and S. N. Khanna, *Science* **323**, 492 (2009).
- 36 Tai, T. B.; Nguyen, M. T. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *492*, 290.
- 37 Duarte, H. A.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 743.
- 38 Zhao, J.-Y.; Zhao, F.-Q.; Ju, X.-H.; Gao, H.-X.; Zhou, S.-Q. *J. Clust. Sci.* **2012** *23*, 395.
- 39 Yarovsky, I.; Goldberg, A. *Mol. Simu.* **2005**, *31*, 475.
- 40 Chou, M. Y.; Cohen, M. L. *Phys. Lett. A*, 1986, *113*, 420.
- 41 de Heer, W. A.; Milani P.; Chtelain, A. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 2834.
- 42 Ferdinand, A.; Fisher, M. E. *Phys. Rev.* **1969**, *185*, 832.

- 43 Fisher, M. E. *Physics* **1967**, 3, 255.
- 44 Fisher, M. E. *Rep. Prog. Phys.* **1967**, 30, 615.
- 45 Hoppe, R. *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1970**, 9, 25.
- 46 Hoppe, R. *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 23.
- 47 Daven, D.; Tit, N.; Morris, J.; Ho, K. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 195.
- 48 Niesse, J. A. Mayne, H. R. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 4700.
- 49 Johnston, R. L. *Dalton Trans.* **2003**, 22, 4193.
- 50 Fournier, R. *J. Chem. Theory. Comput.* **2007**, 3, 921.
- 51 Lai, X.; Huang, W.; Xu, R. *J. Phys. Chem.* **2011**, 115, 5021.
- 52 Gehrke, R. Reuter, K. *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 085412.
- 53 Wales, D. J.; Doye, J. P. K. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5111.
- 54 Wales, D. J.; Bogdan, T. V. *J. Phys. Chem.* **2006**, 110, 20765.
- 55 Cândido, L.; Rabelo, J. N. T.; Da Silva, J. L. F. Hai, G.-Q. *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 245404.
- 56 Piotrowski, M. J.; Piquini, P.; Da Silva, J. L. F. *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 155446.
- 57 Piotrowski, M. J.; Piquini, P.; Odashima, M. M.; Da Silva, J. L. F. *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 134105.
- 58 Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 146401.
- 59 Staroverov, V. N., Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12129.
- 60 Weigend, F.; Ahlrichs, F. *J. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
- 61 Paranthaman, S.; Hong, K.; Kim, J.; Kim, D. E.; Kim, T. K. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 9293.
- 62 Soini, T. M.; Genest, A.; Nikodem, A.; Rösch, N. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, 10, 4408.
- 63 Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
- 64 Rao, B. K.; Jena, P. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 1890.
- 65 Ahlrichs, R.; Elliott, S. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 13.
- 66 Drebov, N.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 164703.
- 67 Jones, R. O. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 1194.
- 68 Sun, Q.; Wang, Q.; Yu, J. Z.; Briere, T. M.; Kawazoe, Y. *Phys. Rev. A* **2001**, 64,

053203.

- 69 Smith, Q. A.; Gordon, M. S. *Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 899.
- 70 Cheng, H. P.; Berry, R. S.; Whetten, R. L. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 10647.
- 71 Bianconi, A.; Bachrach, R. Z. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *42*, 104.
- 72 Jarrold, F.; Bower, J. E.; Kraus, J. S. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3876.
- 73 Jarrold, M. F. *Clusters of Atoms and Molecules*, ed. H. Haberland, Springer, Berlin, Heidelberg, **1992**, p. 293.
- 74 Nic, M.; Jirat, J.; Kosata, B. *Compendium of Chemical Terminology Gold Book* (International Union of Pure and Applied Chemistry, 2014), (<http://goldbook.iupac.org>).
- 75 Schriver, K. E.; Persson, J. L.; Honea, E. C.; Whetten, R. L. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 2539.
- 76 Cox, D. M.; Trevor, D. J.; Whetten, R. L.; Kaldor, A. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 421.
- 77 Cha, C.; Gantefr, G.; Eberhardt, W. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 995.
- 78 Raghavachari, K. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1990**, *35*, 606.
- 79 Kawamata, H.; Negishi, Y.; Nakajima, A.; Kaya, K. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *337*, 255.
- 80 Taylor, K. J.; Pettiette, C. L.; Graycraft, M. J.; Chesnovsky, O.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 347.
- 81 Upton, T. H. *J. Chern. Phys.* **1987**, *86*, 7054.
- 82 Upton, T. H. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 2168.
- 83 Upton, T. H. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 754.
- 84 Noel, H. *intermetallics* **2004**, *12*, 219.
- 85 Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid state physics* Saunders College Publishing, New York, **1976**.
- 86 Duarte, H. A. *QNEsc.* **2001**, *4*, 14.
- 87 Ketelaar, J. A. A. *Chemical Constitution; An Introduction rothe Theory of The Chemical Bond*, 2nd ed. Elsevier: Amsterdam, **1958**.
- 88 Allen, L.C. *J. Am. Chem.Soc.* **1992**, *114*, 1510.
- 89 Allen, L. C. *J. Am. Chem. SOC.* **1989**, *111*, 9003.
- 90 Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press: Ithaca,

1948.

- 91 Burdett, J. K. *Chemical Bonds: A Dialog*; Wiley, New York, **1997**.
- 92 Burdett, J. K. *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press: New York, **1995**.
- 93 Anderson, W. P.; Burdett, J. K.; Czech, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8808.
- 94 Gilman, J. J. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1330.
- 95 Cao, W. L.; Gatti, C.; MacDougall, P. J.; Bader, R. F. W. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 380.
- 96 Silvi, B.; Gatti, C. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 947.
- 97 Halkier, A.; Helgaker, T.; P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A. K. Wilson, *Chemical Physics Letters*, **286**, 1998. 243.
- 98 Goodson, D. Z. *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 6948.
- 99 Henrici, P. *Applied and Computational Complex Analysis*, Wiley, Vol. 2, New York, **1977**.
- 100 Blanco, M. A.; Penda's; A. M.; Francisco, E. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1096.
- 101 Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- 102 Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 187.
- 103 Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270.
- 104 Bauschlicher Junior, W.; Partridge, H.; Langhoff, S. R.; Taylor, P. R. Walch, S. *P. J. Chern. Phys.* **1987**, *86*, 7007.
- 105 Meier, U.; Peyerimhoff, S. D.; Grein, F. *Z. Phys. D* **1990**, *17*, 209.
- 106 Cai, M. F.; Djugan, T. P.; Bondybey, Y. E. *Chern. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 430.
- 107 Howard, J. A.; Sutcliffe, R.; Tse, J. S.; Dahmane, H.; Mile, B. *J. Phys. Chern.* **1985**, *89*, 3595.
- 108 Cox, D. M.; Trevor, D. J.; Whetten, R. L.; Rohlfing, E. A.; Kaldor, A. *J. Chern. Phys.* **1986**, *84*, 4651.
- 109 Basch, H. *Chern. Phys. Lett.* **1987**, *136*, 289.
- 110 Tse, J. S. *J. Mol. Struct. Theochem* **1988**, *165*, 21.
- 111 Petterson, L. G. M.; Bauschlicher Junior, C. W.; Halicioglu, T. *J. Chern. Phys.* **1987**, *87*, 2205.

- 112 Jug, H. K.; Schluff, P.; Kupka, H.; Iffert, R. *J. Comput. Chern.* **1988**, *9*, 803.
- 113 Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- 114 Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- 115 Cremer, D.; Kraka, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 627.
- 116 Popelier, P. L. A. *Atoms in Molecules: An Introduction*. Pearson Education, Edinburgh Gate, Harlow, England, **2000**.
- 117 Ziolkowski, M.; Grabowski, S. J.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6514.
- 118 Breuers, V.; Lehmann C. W.; Frank, W. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4596.
- 119 Poater, J.; Duran, M.; Solá, M.; Silvi, B. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3911.
- 120 Boldyrev, A. I.; Wang, L.-S. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3716.
- 121 Chen, Z. F.; Wannere, C. S.; Puchta, C. C. R.; Schleyer, P. V. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842.
- 122 Wang, L.; Ge, Q. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, 368.
- 123 Da Silva, J. L. F.; Kim, H. G.; Piotrowski, M. J.; Prieto, M. J.; Tremiliosi-Filho, G. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 205424.
- 124 Rao, B. K.; Khanna, S. N.; Jena, P. *J. Clust. Sci.* **1999**, *10*, 477.
- 125 Han, Y.; Jung, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 2.
- 126 Savin, A.; Becke, A. D.; Flad, J.; Nesper, R.; Preuss, H.; Vonschnering, H. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 409.
- 127 Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314.
- 128 Zubarev, D. Y.; Boldyrev, A. I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5207.
- 129 Zubarev, D. Y.; Boldyrev, A. I. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9251.
- 130 Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- 131 Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.
- 132 Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- 133 Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *36*, 3098.
- 134 Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *153*, 503.
- 135 Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- 136 Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049.
- 137 Smedh, M.; Beutler, A.; Ramsvik, T.; Nyholm, R.; Borg, M.; Andersen, J. N.;

- Duschek, R.; Sock, M.; Netzer, F. P.; Ramsey, M. G. *Surf. Sci.* **2001**, *491*, 99.
- 138 Baleto, F.; Fernando, R. *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77*, 371.
- 139 Merz, K. M.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 431.
- 140 Parreira, R. L. T.; Caramori, G. F.; Galembeck, S. E.; Huguenin, F. J. *Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11731.
- 141 Macchi, P.; Sironi, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238 – 239*, 383.
- 142 Gatti, C. Z. *Kristallogr.* **2005**, *220*, 399.
- 143 Ponec, R. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *69*, 193.
- 144 Ponec, R.; Carbo-Dorca, R. *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *72*, 85.
- 145 Julg, A.; Julg, P. *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *13*, 483.
- 146 Zope, R. R.; Baruah, T. *Phys. Rev. A* **2001**, *64*, 053202.
- 147 Benker, D.; Klapotke, T. M.; Kuhn, G.; Li, J.; Miller, C. *Heteroatom Chemistry* **2005**, *16*, 311.
- 148 Chen, Z.; King, R. B. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3613.
- 149 Feixas, F.; Matito, E.; Poater, J.; Solá, M. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2013**, *3*, 105.
- 150 Schleyer, R. P. v.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- 151 Tai, T. B.; Nhata, P. V.; Nguyen, M. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11477.
- 152 Galeev, T. R.; Boldyrev, A. I. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **2011**, *107*, 124.
- 153 Hirsch, A.; Chen, Z.; Jiao, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3915.
- 154 Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683.

Material Suplementar

Tabela S1. Comprimento de Ligações (Å), Ângulos (°) e Diédros (°), para os *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$. 107

Tabela S2. Ordem de Ligação de Mayer $b(\mu)$ para os *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$. 108

Tabela S1. Comprimento de Ligações (Å), Ângulos (°) e Diédros (°), para os *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$.

Distância de Ligação (Å)	Al_{13}^{-}	Al_{13}^0	Al_{13}^{+}
Al(1)-Al(2)	2,650	2,687	2,803
Al(1)-Al(3)	2,650	2,687	2,737
Al(1)-Al(4)	2,650	2,639	2,747
Al(1)-Al(5)	2,650	2,687	2,732
Al(1)-Al(6)	2,650	2,639	2,746
Al(1)-Al(7)	2,650	2,687	2,737
Al(1)-Al(8)	2,650	2,639	2,731
Al(1)-Al(9)	2,650	2,639	2,824
Al(1)-Al(10)	2,650	2,687	2,806
Al(1)-Al(11)	2,650	2,639	2,835
Al(1)-Al(12)	2,650	2,687	2,821
Al(1)-Al(13)	2,650	2,639	2,808
Ângulo (°)			
Al(6)-Al(1)- Al(7)	63,43	61,84	56,37
Al(7)-Al(1)- Al(8)	63,43	61,92	57,18
Al(8)-Al(1)- Al(5)	63,43	61,92	57,50
Al(5)-Al(1)- Al(4)	63,43	61,84	57,07
Al(4)-Al(1)- Al(6)	63,43	67,53	56,07
Al(3)-Al(1)- Al(4)	63,43		56,33
Al(13)-Al(1)- Al(10)	63,43	61,92	59,84
Al(10)-Al(1)- Al(9)	63,43	61,84	57,82
Al(9)-Al(1)- Al(11)	63,43	67,53	55,87
Al(11)-Al(1)- Al(12)	63,43	61,84	55,99
Al(12)-Al(1)- Al(13)	63,43	61,92	58,09
Diédro (°)			
Al(6)-Al(1)- Al(7)- Al(2)	108,00	-109,46	-102,28
Al(4)-Al(1)- Al(8)- Al(2)	144,00	143,02	-179,83
Al(12)-Al(1)- Al(11)- Al(3)	-108,00	-106,07	
Al(13)-Al(1)- Al(9)- Al(3)	144,00	143,05	
Al(11)-Al(9)- Al(10)- Al(13)	0,00	-2,36	0,05
Al(9)- Al(10)- Al(13)- Al(12)	0,00	4,06	0,13
Al(5)-Al(8)- Al(7)- Al(6)	0,00	4,06	0,27
Al(8)- Al(7)- Al(6)- Al(4)	0,00	-2,36	-0,32

Tabela S2. Ordem de Ligação de Mayer $b(\mu)$ para os *clusters* $Al_{13}^{(+,0,-)}$.

Interação	Al_{13}^{+}	Al_{13}^0	Al_{13}^{-}
<i>cent-surf</i>	0,3034	0,3820	0,4192
	0,2815	0,3820	
	0,3255	0,4214	
	0,2830	0,3820	
	0,3240	0,4214	
	0,3364	0,3820	
	0,3283	0,4214	
	0,3254	0,4214	
	0,3282	0,3820	
	0,3258	0,4214	
	0,2553	0,3820	
	0,2547	0,4214	
	0,3489	0,4154	0,4074
	0,3455	0,4058	
	0,5712	0,3419	
<i>surf-surf</i>	0,5525		
	0,5812		
	0,3455		
	0,5255		
	0,5476		
	0,4271		