

Tiago Mendes de Souza

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÁGUA EM
NANOCLUSTERS
DE SILÍCIO E ALUMÍNIO**

Belo Horizonte

30 de agosto de 2020

Tiago Mendes de Souza

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÁGUA EM NANOCLUSTERS DE SILÍCIO E ALUMÍNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG), no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS –
CEFET/MG

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química

Orientador: Breno R. L. Galvão

Belo Horizonte

30 de agosto de 2020

Souza, Tiago Mendes de
ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÁGUA EM NANOCCLUSERS
DE SILÍCIO E ALUMÍNIO/ Tiago Mendes de Souza. – Belo Horizonte, 30 de agosto
de 2020-
48p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Breno R. L. Galvão

Dissertação (Mestrado) – CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS – CEFET/MG

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, 30 de agosto de 2020.

1. Química. 2. Físico-Química. 3. Nanoclusters. I. Galvão, Breno R. L. II. CENTRO
FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS – CEFET/MG. III.
Departamento de Química. IV. Título

Tiago Mendes de Souza

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÁGUA EM NANOCLUSTERS DE SILÍCIO E ALUMÍNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG), no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Dissertação de mestrado. Belo Horizonte, 30 de agosto de 2020:

Breno R. L. Galvão
Orientador

Eudes Lorençon
Convidado 1

Luíz P. Viegas
Convidado 2

Maicon P. Lourenço
Convidado 3

Belo Horizonte
30 de agosto de 2020

Aos meus familiares

Agradecimentos

Direciono agradecimentos à Rede Mineira de Química, à coordenação do programa de Pós-Graduação Multicêntrico de Química do CEFET-MG, a todos estudantes que integram o grupo “Química Teórica: Reatividade e Estrutura Molecular”(QuiTREM) e ao seu coordenador professor Breno R. L. Galvão.

Também agradeço à todos com quem tive a oportunidade de conviver durante esse período, desde alunos à funcionários do CEFET, em especial aos alunos Mateus e Alexandre.

*“A imaginação muitas vezes conduz-nos a mundos a que nunca fomos,
mas sem ela não iremos a nenhum lugar.”*

Carl Sagan

Resumo

Tendo em vista o interesse no desenvolvimento de novos catalisadores para a produção de hidrogênio gasoso a partir da água (uma alternativa aos combustíveis fósseis), neste trabalho foram estudadas as interações entre nanoclusters de alumínio e silício com uma molécula de água com a finalidade de avaliar a adsorção (uma das etapas iniciais em processos de catálise). Esses dois elementos já apresentam aplicações em eletrônica e o Al possui atividade catalítica conhecida. Quando esses elementos são misturados em escala atômica as suas propriedades passam a ser diferentes dos elementos puros. Assim, foi estudada a adsorção da água (uma das principais fontes de hidrogênio existentes) aos clusters e nanoligas Al_8 , Si_8 , Al_4Si_4 , Al_2Si_6 , Al_{13} , Si_{13} , Al_{12}Si e $\text{Al}_2\text{Si}_{11}$. Para a obtenção das energias de adsorção e interação e das frequências vibracionais, foram realizados cálculos a nível MP2 com o pacote computacional GAMESS utilizando as funções de base cc-pVDZ.

Foram observadas energias de adsorção superiores quando a água se liga aos sítios metálicos do que quando se liga aos átomos de silício. Apesar disso, a presença do silício nas nanoligas promove aumento da energia de adsorção se comparado a clusters de alumínio puro. Além disso, verificou-se aumento da distância de ligação OH e notável deformação angular da molécula ao se ligar ao átomo de alumínio. Pelo espectro IV simulado, foi possível verificar que os picos característicos da molécula H_2O apresentaram um *red shift*. Isso indica um enfraquecimento das ligações OH mostrando que a adsorção, nesses casos, pode ajudar a catalisar a quebra da molécula para possível formação de hidrogênio molecular.

Palavras-chave: clusters; nanoligas; alumínio; silício; adsorção; água; hidrogênio.

Abstract

Given the necessity for new catalysts for the production of hydrogen gas from the water splitting reaction (an alternative to fossil fuels), the interactions between aluminum and silicon nanoclusters with water have been studied, in this work, with purpose of evaluate water adsorption (one of first steps in catalysis process). These two elements already have applications in electronics and Al has known catalytic activity. When these two are mixed in the atomic scale, their properties become different from pure elements. For this reason, water adsorption (one of the main existing hydrogen sources) to the Al_8 , Si_8 , Al_4Si_4 , Al_2Si_6 , Al_{13} , Si_{13} , Al_{12}Si and $\text{Al}_2\text{Si}_{11}$ nanoclusters has been investigated. Calculations at the MP2 level were performed with the GAMESS computational package using cc-pVDZ basis set for obtain the interaction and adsorption energies and vibrational frequencies.

Higher adsorption energies have been observed when water binds to metal sites instead of silicon ones. Nevertheless, the presence of silicon in the nanoalloys promotes an increased adsorption energy when compared to pure aluminum clusters. Furthermore, there was an increase in the OH bond distance and a notable angular deformation of the molecule when binding to an aluminum atom. In the simulated IR spectrum, it has been observed that the characteristic peaks of the molecule presented a red shift. This indicates that the OH bonds have been weakened, showing that adsorption in these cases can help catalyse the water splitting for possible production of molecular hydrogen.

Keywords: clusters; nanoalloys; aluminum; silicon; adsorption; water; hydrogen.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Alguns tipos de clusters. Fonte: (JOHNSTON, 2003).	5
Figura 2 – Exemplos de clusters de água. Essas geometrias foram obtidas a nível MP2/cc-pVDZ.	6
Figura 3 – Cluster de fósforo, P_4	6
Figura 4 – Efeitos do tamanho nas propriedades dos clusters. Os pontos são valores obtidos experimentalmente e as linhas vem das leis de escala. É notado que o aumento do tamanho faz com que as propriedades do cluster se aproximem das observas nos materiais em escala <i>bulk</i> (representadas por linhas tracejadas em a e b). Fonte:(JOHNSTON, 2002)	8
Figura 5 – Padrões de mistura: Core-shell (a), subclusters segregados (b), mistura (c) e multishell (tres camadas) (d). Fonte: (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008).	10
Figura 6 – Representação de clusters com geometrias policosaédricas, a prata em cinza e os átomos do núcleo (Ni ou Cu) estão em amarelo. Fonte: (ROSSI et al., 2004)	11
Figura 7 – Estruturas mais estáveis de $Al_nSi_mH_2$ ($n+m=5-7$). O alumínio está em verde, o silício em roxo e o hidrogênio em azul. Observa-se que o H se liga preferencialmente ao Si. Fonte:Arab e Habibzadeh (2015)	13
Figura 8 – Representação da transferência de carga do orbital HOMO do H_2O para o LUMO de Si da superfície de silício. Os átomos de Si são representados como pontos pretos (CHANDER et al., 1993).	13
Figura 9 – Clusters mais estáveis encontrados por Silveira, Gomes e Galvão (2018), acima os clusters de oito átomos e abaixo os de treze átomos. O silício em azul e o alumínio em cinza.	27
Figura 10 – Parâmetros calculados para os diferentes sítios de adsorção de cada cluster estudado, a aproximação do oxigênio de um átomo Si é representada por um quadrado enquanto sua aproximação de átomo Al é representado por um círculo. Em a , b , c e d , respectivamente, a $d_{O-cluster}$; o número de átomos do clusters ligados ao oxigênio da água, d_{OH} e o ângulo (\angle_{HOH}) da água plotados em função de E_{ads} . Em b , foram considerados ligados os átomos do cluster que estivessem a uma distância inferior à 4,00 Å do átomo de oxigênio. Em c , os pontos representam as ligações mais curtas enquanto as barras indicam as ligações longas.	31
Figura 11 – $d_{O-Al_{13}}$ (distância entre o oxigênio e o Al_{13}) pela energia de interação das geometrias dos complexos $Al_{13}.H_2O$	33

Figura 12 – Representação da configuração com E_{ads} mais elevada para cada cluster estudado. O oxigênio é representado em vermelho, o hidrogênio em branco, o silício em azul e o alumínio em cinza. Como pode ser visto o momento de dipolo da água não está diretamente voltado para a ligação nos clusters avaliados, o que implica em formação de complexo Cluster.H ₂ O, com a provável cessão de densidade eletrônica da água aos clusters.	34
Figura 13 – $d_{O-cluster}$ e E_{ads} para os clusters estudados	36
Figura 14 – q (em preto), q' (em vermelho) e Δ_q (em verde) para clusters de oito átomos, à esquerda, e para clusters de treze átomos, à direita.	37
Figura 15 – Mapa eletrostático dos sistemas Cluster.H ₂ O, obtidos com o programa <i>Jmol</i> . O vermelho indica a distribuição de carga negativa, o azul indica região de carga positiva, as regiões verdes e amarelas indicam pouca variação na carga.	38
Figura 16 – Gaps HOMO-LUMO dos cluster e dos sistemas cluster.H ₂ O e a variação do gap, Δ_{gap} , dos clusters de oito átomos (à esquerda) e treze átomos (à direita).	39
Figura 17 – Espectro IV dos clusters antes da adsorção (em preto), do sistema Cluster.H ₂ O (em vermelho) e da água livre (azul) em clusters de oito átomos	41
Figura 18 – Espectro IV dos clusters antes da adsorção (em preto), do sistema Cluster.H ₂ O (em vermelho) e da água livre (azul) em clusters de treze átomos	42

Lista de tabelas

Tabela 1 – Classificação dos clusters quanto o tamanho. N é o número de átomos, F_s é a fração de átomos superficiais e D é o diâmetro do cluster(em nm).	7
Tabela 2 – Energia de interação (E_i), energia de adsorção (E_{ads}), distância entre o oxigênio da água e o cluster ($d_{O-cluster}$) e ângulo da água para as diferentes geometrias obtidas para o $Al_{13}.H_2O$ aqui indicadas por Al_{13-x} .	33
Tabela 3 – Energia de adsorção (E_{ads}^*), distância entre o oxigênio da água e o cluster ($d_{O-cluster}$),cargas do sítio ativo do cluster antes (q) e após (q') a adsorção, ângulos* da água adsorvida em cada cluster e comprimento das ligações O-H*, d_{OH} (Å) para os clusters	35
Tabela 4 – Energia de interação (E_i) (eV) as geometrias Cluster. H_2O com E_{ads} mais elevadas	36
Tabela 5 – Gaps HOMO-LUMO dos clusters, $Gap_{Cluster}$, e dos sistemas formados pela molécula de água adsorvida aos clusters, $Gap_{Cluster.H_2O}$ (valores em eV).	39

Lista de abreviaturas e siglas

IV	espectro de infravermelho
HOMO	do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ; corresponde ao orbital ocupado de energia mais elevada (o mais externo).
LCAO	do inglês <i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i> ; combinação linear de orbitais atômicos.
LUMO	do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ; corresponde ao orbital não ocupado de mais baixa energia (mais interno).
pGMC	do inglês <i>de putative global minimum configurations</i> ; mínimo putativo global, compreende à configuração correspondente à região de mais baixa energia dentre todos os mínimos locais representativos da superfície de energia potencial. Como não é possível varrer toda essa superfície, o pGMC não é necessariamente à menor energia possível, mas é a menor dentre as geometrias selecionadas.
RHF	de <i>Restricted Hartree-Fock</i> ; modelo de orbitais utilizados em cálculos HF para sistemas de camada fechada.
ROHF	de <i>Restricted Open-Shell Hartree-Fock</i> ; modelo de orbitais utilizados para sistemas de camada aberta em cálculos HF.
UHF	de <i>Unrestricted Hartree-Fock</i> ; utilizado tanto para sistemas de camada aberta como para camada fechada.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	Clusters	4
3.1.1	Tipos de clusters	4
3.1.1.1	Clusters metálicos	4
3.1.1.2	Clusters semicondutores	5
3.1.1.3	Clusters iônicos	5
3.1.1.4	Clusters de gases nobres	5
3.1.1.5	Clusters moleculares	6
3.1.1.6	Moléculas-clusters	6
3.1.2	Varição das propriedades dos clusters com o tamanho	7
3.1.2.1	Efeitos de tamanho de Clusters	7
3.2	Nanolígas	9
3.2.1	Tipos de nanolígas	9
3.2.2	Fatores que influenciam na segregação, mistura e ordenamento	11
3.3	Adsorção em nanoclusters	11
3.3.1	Adsorção física e quimissorção	12
3.3.2	Adsorção de H ₂ O e H ₂	12
3.4	A equação de Schrödinger	14
3.5	A aproximação de Born-Oppenheimer	15
3.6	Método variacional	17
3.7	Princípio da exclusão de Pauli e determinantes de Slater	17
3.8	Método Hartree-Fock	18
3.9	Método de Mulliken	19
3.10	Notação bracket	20
3.11	Teoria das perturbações	20
3.11.1	Correção da energia de primeira ordem	22
3.12	Perturbação de Møller–Plesset	22
3.12.1	Perturbação de Møller–Plesset de segunda ordem	23
3.13	Funções de base	24
3.13.1	Bases Double Zeta, Valence Double Zeta e Bases Double Zeta mais polarização	25
3.14	Frequências vibracionais moleculares	25

4	METODOLOGIA	27
4.1	Obtenção das configurações representativas	27
4.2	Execução dos cálculos	28
4.3	Energia de adsorção, energia de interação e gap HOMO-LUMO	28
4.4	Cargas e mapas eletrostáticos	29
4.5	Espectros de infravermelho (IV)	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	Configurações obtidas	31
5.2	Comparação entre as configurações de mais alta E_{ads} de cada cluster	34
5.3	Análise das cargas	37
5.4	Orbitais de fronteira	39
5.5	Espectros IR	40
6	CONCLUSÃO	44
	REFERÊNCIAS	46

1 Introdução

Atualmente, há uma grande preocupação com a poluição gerada pelos combustíveis fósseis, devido à grande quantidade de gases produzidos pela sua queima como CO, CO₂, NO_x dentre outros (MOMIRLAN; VEZIROGLU, 2005); assim vem se buscando alternativas de energias mais sustentáveis como a utilização do hidrogênio (TURNER, 2004).

Esse gás pode ser obtido, de forma mais expressiva, tanto pela reforma de hidrocarbonetos (resultando em H₂ de baixa pureza) como por meio da eletrólise da água (produz hidrogênio e oxigênio de alta pureza). A sua produção, de modo genérico, depende em grande medida da utilização de catalisadores (SHREVE; BRINK, 1997).

Segundo Dutta (2014), apesar de poder ser produzido a partir de fontes limpas, como a água ou a biomassa, atualmente apenas uma pequena fração da produção é a partir da eletrólise, o restante advém da reforma de combustíveis fósseis.

A produção de hidrogênio molecular por meio da decomposição molecular da água em H₂ e O₂ por partículas metálicas vem sendo considerada em um possível ciclo de energia renovável (LIU et al., 2012). No entanto, segundo Shimojo et al. (2010), a cinética das reações metal-água convencionais é muito baixa, o que torna a produção inviável. Dessa forma, vem se buscando o desenvolvimento de nanocatalisadores que aumentem a eficiência dessas reações.

Materiais em escala nanométrica possuem propriedades distintas dos materiais em escala bulk (partículas macroscópicas). Nanoclusters, por exemplo, possuem comportamento diferente dos apresentados para os em escala bulk, sendo que a estabilidade e a geometria dessas partículas dependem muito do tamanho (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008). Além disso, a reatividade química pode aumentar muito se comparados à materiais maiores (SHIMOJO et al., 2010).

As propriedades dos clusters, que são agregados de átomos ou moléculas, vem atraíndo a atenção por seu potencial de aplicação em diversas áreas como na catálise. Como exemplo, os clusters de alumínio, em que o ânion Al_n⁻ reage fortemente com a água (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008; SHIMOJO et al., 2010).

Clusters já vêm sendo estudados tanto na produção como no armazenamento de H₂. Sendo a adsorção em superfícies de nanomateriais consideradas uma forma segura de armazenar quantidades relativamente altas desse gás (DUTTA, 2014; HIROSE, 2010).

O material a ser utilizado como catalisador deve ser capaz de adsorver os reagentes, uma vez que as reações se dão na superfície desse material. Além disso, ao se desenvolver um

catalisador, decorre do princípio de Sabatier que a interação entre a superfície catalítica e o reagente não pode ser fraca a ponto de não ocorrer a adsorção, nem forte a ponto de impedir a dessorção. Desse modo, a abordagem teórica de sistemas adsorvidos pode contribuir com a avaliação de possíveis catalisadores, já que é possível encontrar, de forma relativamente precisa, os valores das energias de adsorção para esses sistemas.

Estruturas de alumínio e silício têm sido investigadas devido às suas propriedades, o silício é um semicondutor conhecido, e nanoclusters de alumínio tem sido investigados quanto às suas propriedades catalíticas. A combinação desses dois materiais em estruturas de treze átomos apresenta grande estabilidade e estudos indicam que algumas dessas estruturas são capazes de adsorver água, também apontam as potencialidades desses materiais na adsorção do hidrogênio (HENRY; YAROVSKY, 2009; ZIBORDI-BESSE et al., 2016). Assim sendo, podem substituir materiais caros como a platina.

Liu et al. (2012), ao avaliar a adsorção de H_2O a clusters de alumínio com 2 a 25 átomos, observou adsorção favorável em muitas dessas. Os complexos Al_nH_2O mais estáveis (com $n = 4, 6, 9, 12, 14, 19$ e 24) apresentaram as melhores energias de adsorção e as menores distâncias entre o oxigênio da água e o átomo de alumínio. Estudos também indicam que a adsorção também pode ocorrer em superfícies de Si (CHANDER et al., 1993; HANG; NGUYEN, 2018) e em clusters constituídos pelos dois elementos (DING; LI, 2009).

Desse modo, é importante investigar melhor a utilização de clusters formados por estes dois elementos com o objetivo de avaliar a adsorção da água.

2 Objetivos Gerais e específicos

Esse trabalho tem como objetivo avaliar, por meio de cálculos teóricos, a adsorção da água em oito clusters de alumínio e silício com oito e treze átomos: Al_8 , Si_8 , Al_2Si_6 , Al_4Si_4 , Al_{13} , Si_{13} , $\text{Al}_2\text{Si}_{11}$ e Al_{12}Si . Além de determinar os sítios preferenciais de adsorção e as suas energias, serão abordados fatores que influenciam nas propriedades da adsorção como a pureza e o tamanho dos clusters.

Objetos específicos

Esse estudo dedica-se, especificamente, a:

- analisar como o tamanho dos clusters puros interfere em suas energias de adsorção;
- avaliar como a pureza dos clusters interfere na adsorção da água;
- elucidar os comportamentos observados a partir de primeiros princípios.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Clusters

Clusters são agregados de poucas unidades até milhões de átomos ou moléculas. Podem ser constituídos de átomos ou moléculas idênticas ou por duas ou mais espécies químicas diferentes, sendo estudados em vários meios como em fase de vapor, suspensões coloidais e matrizes inertes. O interesse nesses materiais se deve às propriedades que se diferem das encontradas na fase bulk (estruturas em escala infinita ou seja, formadas por um número muito grande de átomos ou moléculas). Sendo que tanto a geometria como a estabilidade dos clusters variam com seu tamanho (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008).

Segundo Johnston (2002), o estudo dos clusters é particularmente interessante devido à sua importância em nanociência, uma vez que são considerados novos materiais, com algumas propriedades importantes. Se observa efeitos superficiais comparáveis aos observados na fase *bulk*, com os átomos menos coordenados da superfície podendo sofrer rearranjos ou, até mesmo, coordenação com uma nova camada de átomos para estabilizar essa superfície.

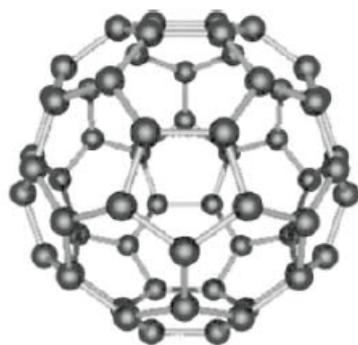
É interessante o comportamento dos clusters com a variação do tamanho: o cluster tende a apresentar propriedades diferentes aos materiais na fase *bulk* à medida que suas dimensões diminuem (JOHNSTON, 2002). Os próximos tópicos discorrem sobre os tipos de clusters e o efeito do tamanho em suas propriedades.

3.1.1 Tipos de clusters

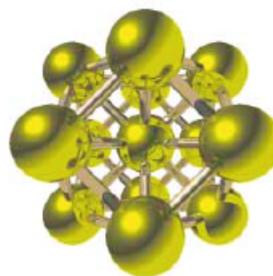
Segundo Johnston (2002), quase todos os elementos da tabela periódica podem formar clusters e, portanto, eles podem ser classificados quanto às espécies químicas de que são constituídos (figura 1).

3.1.1.1 Clusters metálicos

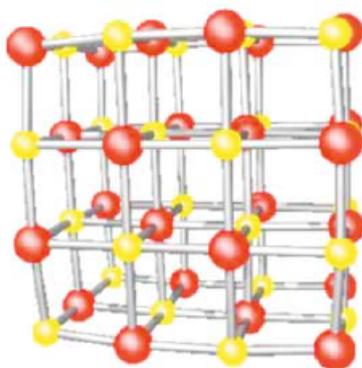
Elementos metálicos da tabela periódica formam uma grande variedade de clusters. Suas ligações podem ser metálicas e não direcionais, como nos metais alcalinos e alcalinos terrosos; podem possuir algum caráter covalente (os metais sp); ou, até mesmo, serem altamente direcionais (como ocorre nos metais do grupo d). São formados por um ou mais metais (nesse caso são chamados de nanoligas) (JOHNSTON, 2002). As nanoligas serão abordadas na seção 3.2.



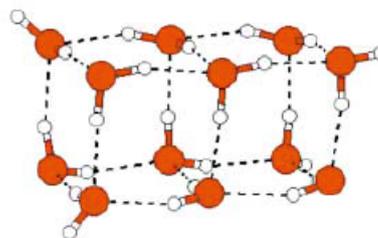
fulerenos



clusters metálicos



clusters iônicos



clusters moleculares

Figura 1 – Alguns tipos de clusters. Fonte: (JOHNSTON, 2003).

3.1.1.2 Clusters semicondutores

São formados por elementos semicondutores (que são semicondutores em escala bulk). As ligações entre os seus átomos são covalentes, fortes e direcionais. Essa classe também inclui clusters de semicondutores compostos, com ligações covalentes polares, como ocorre no Ga_xAs_y (JOHNSTON, 2002) (x e y são os números de átomos de Ga e As respectivamente).

3.1.1.3 Clusters iônicos

São formados por elementos com eletronegatividades muito diferentes entre si, que formam ligações iônicas, como o sódio e o cloro (JOHNSTON, 2002).

3.1.1.4 Clusters de gases nobres

Esses clusters se mantêm unidos por meio de forças de dispersão de van der Waals fracas, com as atrações interatômicas aumentando com o aumento da massa. Esses clusters só existem a baixas temperaturas (JOHNSTON, 2002).

3.1.1.5 Clusters moleculares

Esses clusters são formados a partir da expansão supersônica de vapor molecular. Além de apresentarem forças de dispersão de van der Waals, esses clusters podem apresentar interações dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio e interações multipolares de alta ordem (JOHNSTON, 2002). Os clusters de água (figura 2) são exemplos de clusters moleculares.

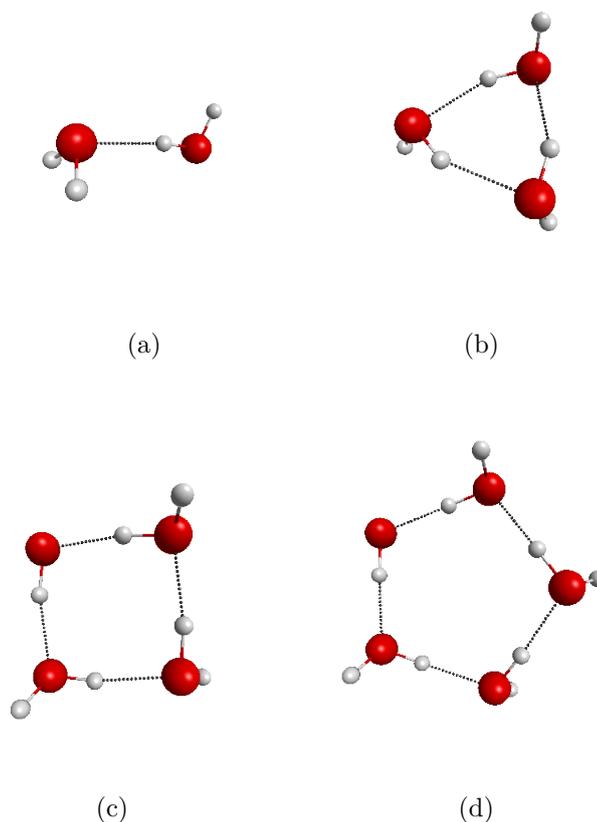


Figura 2 – Exemplos de clusters de água. Essas geometrias foram obtidas a nível MP2/cc-pVDZ.

3.1.1.6 Moléculas-clusters

Segundo Johnston (2002) uma rica química de clusters inorgânicos e organometálicos foi desenvolvida ao longo do século XX. Essas espécies, que são, geralmente, termodinâmica e/ou cineticamente estáveis e podem existir nos estados sólido, líquido ou vapor; incluem clusters como o P_4 , o $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ e o $Os_{18}(CO)_{18}$.



Figura 3 – Cluster de fósforo, P_4

3.1.2 Variação das propriedades dos clusters com o tamanho

Em clusters é observado uma significativa variação das propriedades com o seu tamanho. É comum, pelo menos em clusters tridimensionais, que a razão entre os átomos superficiais (N_s) e o número total de átomos (N), chamada de fração de átomos da superfície F_s , diminua com o tamanho do cluster. Essa razão, bem como a dimensão do cluster, pode ser estimada por meio do modelo de cluster esférico, fornecendo: $F_s = N_s/N = 4N^{-1/3}$ portanto, quanto maior for N menor será F_s (JOHNSTON, 2002).

3.1.2.1 Efeitos de tamanho de Clusters

Os clusters podem ser classificados em três regimes conforme o seu tamanho: clusters pequenos, médios e grandes (JOHNSTON, 2002). Como é apresentado na tabela 1.

Tabela 1 – Classificação dos clusters quanto o tamanho. N é o número de átomos, F_s é a fração de átomos superficiais e D é o diâmetro do cluster(em nm).

	Pequeno	Médio	Grande
N	$\leq 10^2$	10^2-10^4	$>10^4$
D	$\leq 1,9$	$1,9-8,6$	$>8,6$
F_s	$\geq 0,86$	$0,86-0,19$	$\leq 0,19$

Fonte: Johnston (2002)

O diâmetro do cluster D , é dado por $D = 2R_c = 2R_{ws}N^{1/3}$. Sendo R_c e R_{ws} , respectivamente, o raio do cluster e o raio de Wigner-Seitz do elemento que compõem o cluster.

É conhecido que clusters apresentam propriedades diferentes de materiais na fase *bulk*, por exemplo; o ponto de fusão diminui muito com a diminuição da partícula (JOHNSTON, 2002).

Em clusters grandes o suficiente, as propriedades genéricas dos clusters (G) apresentam variação regular. Desse modo, por meio de fórmulas de interpolação (ou leis de escala), é possível observar o seu comportamento com a variação do tamanho (seja de N ou de R_c) (JOHNSTON, 2002).

Como pode ser observado nas figuras 4 **a** e 4 **b**, a temperatura de fusão aumenta com o aumento do R_c , enquanto o potencial de ionização diminui com o aumento de N . Nesse caso, as propriedades dos clusters podem ser modeladas a partir das propriedades da fase *bulk* do material que os compõem.

No entanto, os clusters pequenos apresentam, em muitas de suas propriedades, desvios consideráveis em relação ao comportamento esperado. Isso pode ocorrer devido

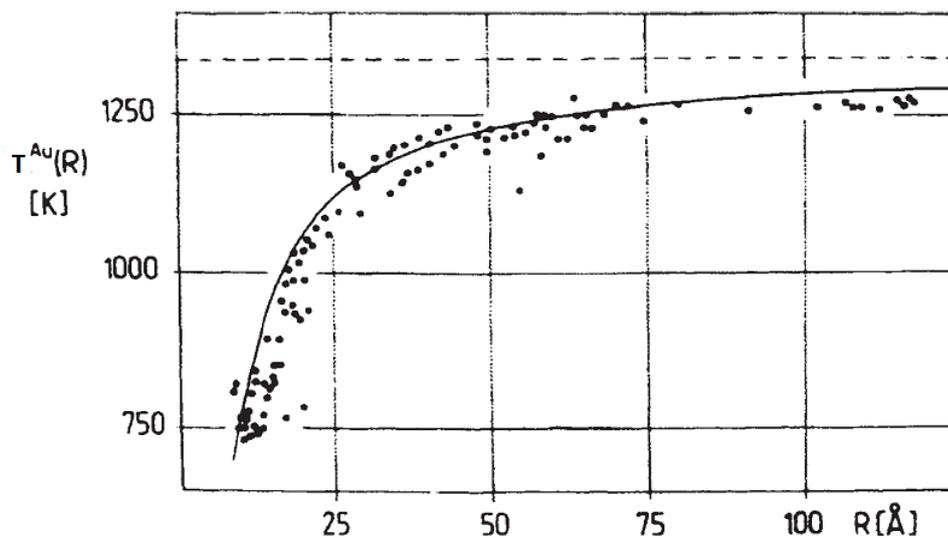
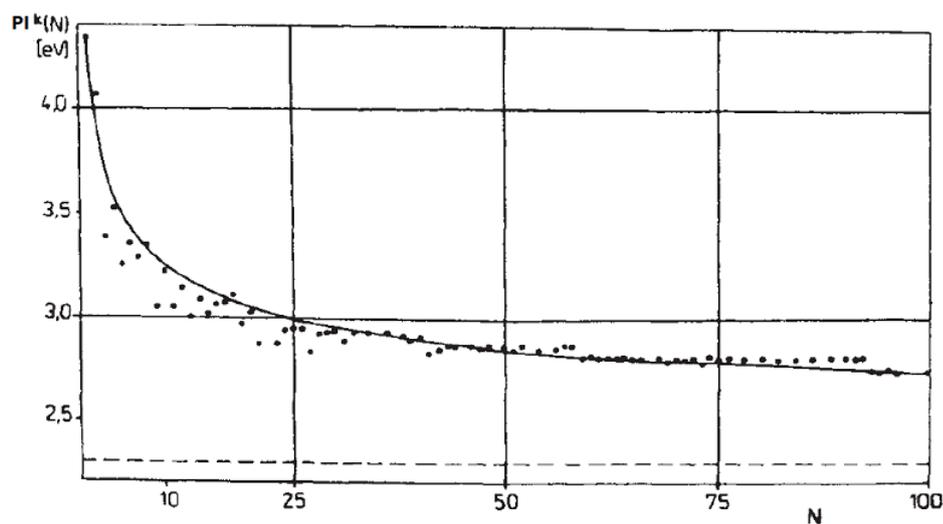
(a) Variação da temperatura de fusão de clusters de ouro com R .(b) Variação do potencial de ionização de clusters de potássio com N .

Figura 4 – Efeitos do tamanho nas propriedades dos clusters. Os pontos são valores obtidos experimentalmente e as linhas vem das leis de escala. É notado que o aumento do tamanho faz com que as propriedades do cluster se aproximem das observadas nos materiais em escala *bulk* (representadas por linhas tracejadas em **a** e **b**). Fonte:(JOHNSTON, 2002)

à efeitos quânticos e de superfície (há influência do arranjo geométrico dos átomos no comportamento dos clusters) (JOHNSTON, 2002).

3.2 Nanoligas

É conhecido que a mistura de elementos metálicos produz ligas e compostos intermetálicos que muitas vezes, por efeitos sinérgicos, apresentam uma melhora significativa de propriedades específicas (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008). A título de exemplo, o aumento da concentração de carbono em aço eleva a dureza do material e o torna menos maleável.

O interesse em nanomateriais formados por dois ou mais elementos metálicos vem do fato de que suas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas ao variar a sua composição (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008). Esses clusters, chamados de nanoligas, não apresentam apenas “números mágicos” (determinadas quantidades de elétrons de valência ou de átomos que conferem estabilidade à estrutura), eles também podem apresentar “composições mágicas” que estabilizam as ligas (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008; SILVEIRA; GOMES; GALVÃO, 2018).

Se verifica, ainda, que nanoligas podem possuir propriedades bem distintas das observadas em clusters puros (ligas bimetálicas podem exibir características estruturais bem diferentes de clusters formado por apenas um elemento). Além disso, as composições e propriedades de segregação são importantes para determinar a reatividade química e a atividade catalítica desses clusters (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008).

O silício e o alumínio são utilizados em microeletrônica. Sendo o silício amplamente utilizado na indústria como semicondutor e nanoclusters de alumínio podem apresentar atividade catalítica. A mistura de materiais em escala nanométrica pode alterar as propriedades eletrônicas e magnéticas desses materiais (SILVEIRA; GOMES; GALVÃO, 2018). Desse modo, ligas formadas por Al e Si podem apresentar propriedades eletrônicas e estruturais interessantes, além de uma considerável atividade catalítica.

3.2.1 Tipos de nanoligas

As nanoligas são classificadas quanto ao seu ordenamento químico (ou padrão de mistura) e sua geometria. Segundo (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008), como pode ser visto na figura 5, existem quatro tipos principais de padrões de mistura:

1. (a) **Core-shell**: são estruturas formadas por um núcleo constituído por um elemento A coberto por uma camada de um elemento B.

2. (b) **Nanoligas formadas por subclusters segregados**: são ligas constituídas por dois subclusters unidos apenas por uma interface em que há, efetivamente, a ligação entre os elementos A e B que formam cada subcluster.
3. (c) **Misturas**: como o nome diz, são formados quando dois elementos A e B estão ligados de forma ordenada ou randômica.
4. (d) **Nanoligas *multishell***: são ligas formadas por múltiplas camadas, como em uma cebola (uma camada se sobrepõem à outra).

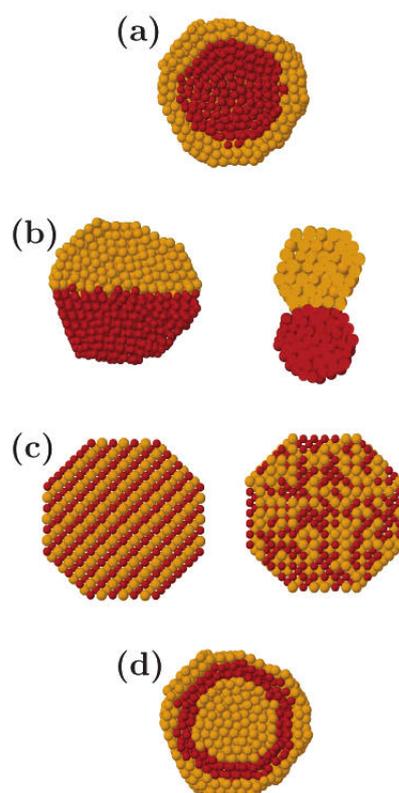


Figura 5 – Padrões de mistura: Core-shell (a), subclusters segregados (b), mistura (c) e multishell (tres camadas) (d). Fonte: (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008).

As nanoligas, assim como clusters puros, podem apresentar várias geometrias. Estruturas cristalinas são, geralmente, octaédricas enquanto as não cristalinas (amorfas) podem ser icosaédros, decaédros, poli-icosaedros e poli-tetraedros. As estruturas formados por muitos átomos diferentes ainda podem apresentar um número maior de geometrias (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008).

Nanoclusters de prata e cobre e os de prata e níquel, por exemplo, apresentam ordenamento *Core-shell* e geometrias poli-icosaédricas bem definidos (figura 6). Nesses materias, a prata forma uma camada externa que cobre um núcleo formado por um dos demais elementos (ROSSI et al., 2004).

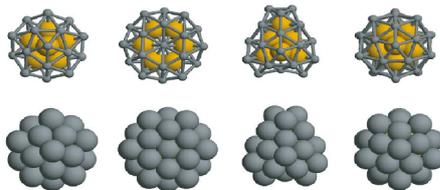


Figura 6 – Representação de clusters com geometrias policosaédricas, a prata em cinza e os átomos do núcleo (Ni ou Cu) estão em amarelo. Fonte: (ROSSI et al., 2004)

3.2.2 Fatores que influenciam na segregação, mistura e ordenamento

De acordo com (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008), os fatores que influenciam na segregação, mistura e ordenamento de uma nanoliga A_mB_n (sendo m e n as quantidades de átomos A e B na liga), são:

1. A força relativa das ligações A-A, B-B e A-B, se as ligações A-B são mais fortes a mistura é favorecida, caso contrário, ocorre segregação. Nesse caso, a espécie com ligações homonucleares mais fortes tendem a ir ao centro (*core*) do cluster.
2. A energia de superfície da fase *bulk* dos elementos A e B. O elemento de menor energia superficial tende a segregar para a superfície.
3. Raio atômico, átomos menores tendem a ocupar posições mais estericamente impedidos do *core* do cluster.
4. Transferência de carga; a transferência de carga do elemento menos para os mais eletronegativos favorece a mistura.
5. Força da ligação entre os átomos A e B e a superfície. Em clusters suportados ou passivados, o elemento que interage mais fortemente com o suporte ou com o ligante são atraídos para a superfície.
6. Efeitos eletrônicos/magnéticos específicos. Determinados tamanhos, composições e/ou arranjos podem ser estabilizados pela estrutura da camada eletrônica (como no modelo Jellium) ou por interações de spin dos elétrons.

Portanto, o arranjo atômico das nanoligas dependem do equilíbrio dos fatores acima, bem como das condições experimentais e dos métodos de síntese (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008).

3.3 Adsorção em nanoclusters

A produção de H_2 por meio da água, se dá por via catalítica. Desse modo, considerando que a adsorção é uma etapa importante em processos de catálise esta seção trata da

adsorção e apresentam estudos com a adsorção tanto de H_2O como H_2 em nanoclusters (tanto os puros como em ligas).

3.3.1 Adsorção física e quimissorção

De modo geral, a adsorção de gás em um sólido pode ser classificada em adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção). Na adsorção física as moléculas de um gás são mantidas na superfície do sólido por forças intermoleculares fracas de van der Waals. Na quimissorção a adsorção das moléculas em na superfície do sólido por ligações químicas relativamente fortes (LEVINE, 2009).

A quimissorção se semelha à uma reação química, uma vez que é altamente específica, uma molécula só é quimissorvida apenas em determinadas superfícies. Por exemplo, o N_2 , em temperatura ambiente, é quimicamente adsorvido ao Fe mas não ao Ni (LEVINE, 2009).

3.3.2 Adsorção de H_2O e H_2

Diversos trabalhos vem sendo desenvolvidos com finalidade de viabilizar a produção, armazenamento e transporte de hidrogênio em larga escala (DUTTA, 2014). Focando na adsorção em nanoclusters, que é estudada seja para o armazenamento e transporte seja devido à sua impotência nos processos de catálise, em alguns casos certas moléculas podem sofrer adsorção dissociativa. Um exemplo é a dissociação da molécula de H_2 logo após a adsorção em clusters de alumínio e silício observado por Arab e Habibzadeh (2015) (figura 7). As energias de adsorção mais elevadas foram observadas em ligas como o Al_4Si_3 (com cerca de 40% dos átomos sendo o Si). Além disso, nesse caso, o hidrogênio se liga preferencialmente ao silício.

Esse fenômeno pode ocorrer também quando há a adsorção de água em algumas superfícies, como notado por na adsorção de H_2O em TiO_2 Posternak, Baldereschi e Delley (2009) e em superfícies de silício (CHANDER et al., 1993; WELDON et al., 1997).

Além disso, segundo Hang e Nguyen (2018), complexos estáveis são formados por adsorção de monômero e dímero de água no Si_4 por meio da doação de elétrons do oxigênio do H_2O para o átomo Si (figura 8). Um comportamento que também é observado na maioria dos metais (CHANDER et al., 1993).

Após a adsorção de uma segunda molécula de água clusters de alumínio com 17 e 28 átomos, é possível notar a ocorrência de dissociação do H_2O via mecanismo de Grotthuss (ALVAREZ-BARCIA; FLORES, 2012).

Segundo Moc (2015), ao tratar da adsorção da água em fase gasosa em Al_6^+ , forma-se um complexo íon-metal, em seguida ocorre a dissociação da molécula, com a perda

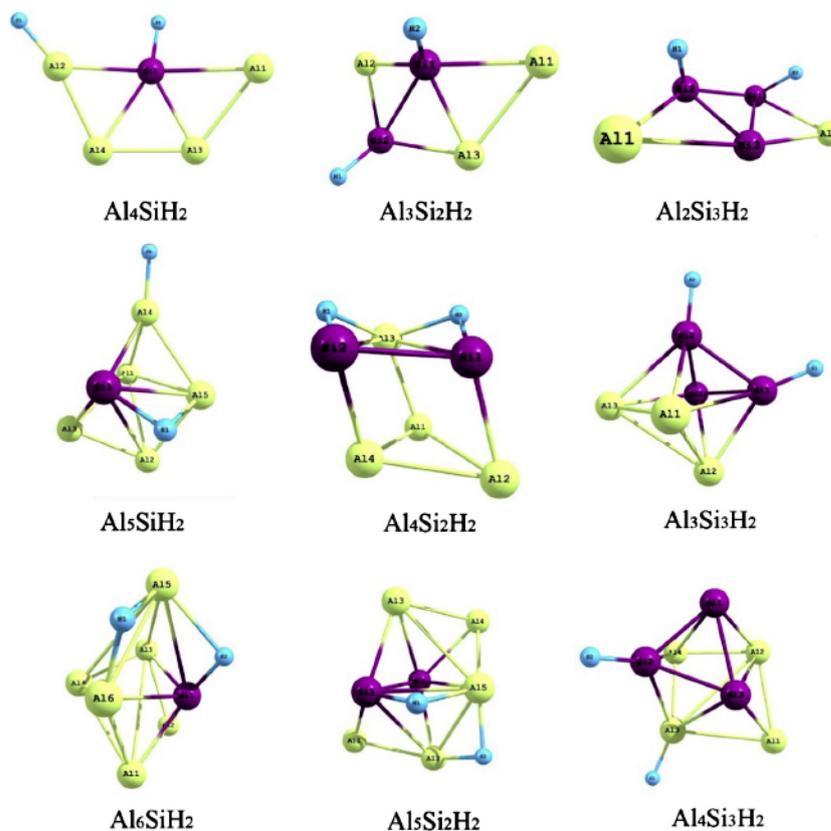


Figura 7 – Estruturas mais estáveis de $Al_nSi_mH_2$ ($n+m=5-7$). O alumínio está em verde, o silício em roxo e o hidrogênio em azul. Observa-se que o H se liga preferencialmente ao Si. Fonte: Arab e Habibzadeh (2015)

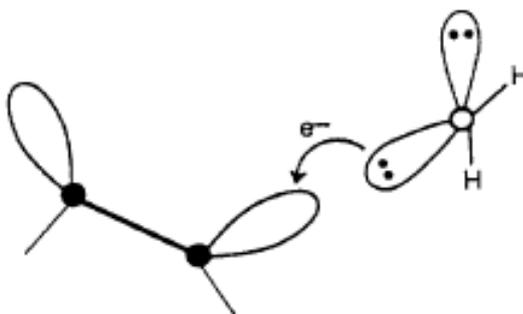


Figura 8 – Representação da transferência de carga do orbital HOMO do H_2O para o LUMO de Si da superfície de silício. Os átomos de Si são representados como pontos pretos (CHANDER et al., 1993).

consecutiva de cada hidrogênio que forma a molécula. O que pode ser visto em muitos clusters metálicos carregados em fase gasosa.

De acordo com Posternak, Baldereschi e Delley (2009), quando a água sofre dissociação ao adsorver, o oxigênio tende a ficar no sítio mais ácido do cluster e o H se liga preferencialmente ao sítio mais básico. Como pode ser percebido tanto nos clusters de Ti e Si como nos clusters de Al (KAWAMURA; KUMAR; KAWAZOE, 2004; CHANDER

et al., 1993; ALVAREZ-BARCIA; FLORES, 2012).

Assim, nesse trabalho, cálculos de estrutura eletrônica foram realizados afim de avaliar adsorção de água em nanoclusters de silício e alumínio, tanto em clusters puros como em misturas (figura 5 c). Tais cálculos são embasados na mecânica quântica e exigem a compreensão da equação de Schrödinger. Alguns conceitos mecânico quânticos necessários serão apresentados nas próximas seções.

3.4 A equação de Schrödinger

Na mecânica quântica, as partículas são representadas por meio de uma função de onda ou função de estado Ψ . Sendo o sistema uma partícula que varia com o tempo e se move em apenas uma dimensão do espaço, pode ser descrita como uma função de onda $\Psi(x, t)$. A seguinte relação fornece o modo como a função de onda desse sistema unidimensional muda com o tempo (LEVINE, 2001):

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (3.1)$$

$$\hbar \simeq 1,055.10^{-34} J.s$$

Essa equação foi proposta pelo físico austríaco E. Schrödinger, e é chamada de equação de Schrödinger dependente do tempo. Se, em um tempo inicial t_0 , a função de onda é conhecida então é possível determinar a função de onda em qualquer período. Conhecendo essa função é possível calcular a probabilidade de uma partícula se encontrar em uma região do espaço dada por (LEVINE, 2001):

$$|\Psi(x, t)|^2 dx \quad (3.2)$$

A função densidade de probabilidade, $|\Psi(x, t)|^2$, representa a probabilidade de encontrar uma partícula em um intervalo de eixo x compreendido entre x e $x + dx$ (LEVINE, 2001).

Para sistemas em que a energia potencial V é independente do tempo, como em átomos e moléculas isolados, a equação de Schrödinger toma a forma:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x) \Psi \quad (3.3)$$

E assim podemos escrever :

$$\Psi(x, t) = f(t) \psi(x) \quad (3.4)$$

Como $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2 \psi}{dx^2}$ e $\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \psi(x) \frac{df(t)}{dt}$. Substituindo em (3.4) e efetuando a divisão por $f \psi = \Psi$ leva a:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{\hbar}{i} \frac{df(t)}{dt} = E \quad (3.5)$$

A equação (3.5) leva a:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (3.6)$$

O primeiro termo à direita corresponde ao operador Hamiltoniano \widehat{H} , a equação acima fica(LEVINE, 2009):

$$\widehat{H}\psi = E\psi \quad (3.7)$$

3.5 A aproximação de Born-Oppenheimer

Considerando um sistema molecular, no qual os elétrons e os núcleos são considerados cargas pontuais e as interações spin-órbita e demais interações relativísticas são desprezadas, o operador Hamiltoniano se torna(LEVINE, 2001):

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} (\nabla_{\alpha})^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i (\nabla_i)^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} (e')^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} (e')^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{(e')^2}{r_{ij}} \quad (3.8)$$

Sendo $e' = \frac{e}{4\pi\epsilon_0}$; em que e é a carga do elétron e ϵ_0 é a permissividade no vácuo. Os subscritos i e j indicam os elétrons, α e β indicam os núcleos; o primeiro termo representa o operador da energia cinética dos núcleos (que possuem números atômicos Z_{α} e Z_{β}), o segundo é o operador da energia cinética dos elétrons, o terceiro é a energia potencial de repulsão entre núcleos, $r_{\alpha\beta}$ é a distancia entre os núcleos; o quarto é a energia potencial de atração entre os elétrons e os núcleos, $r_{i\alpha}$ é a distancia entre o elétron i e o núcleo α ; o último representa a energia potencial de repulsão entre os elétrons, r_{ij} é a distância entre os dois elétrons (LEVINE, 2001).

A função de onda e os níveis de energia possíveis para um sistema molecular, sendo q_{α} as coordenadas do núcleo e q_i as do elétron, são dados pela equação de Schrödinger:

$$\widehat{H}\psi(q_i, q_{\alpha}) = E\psi(q_i, q_{\alpha}) \quad (3.9)$$

Sabendo que a massa do núcleo é muito superior que a do elétron, $m_{\alpha} \gg m_e$, a velocidade eletrônica é muito superior à do núcleo. De tal forma que a mudança na posição do núcleo é desprezível durante um ciclo de movimento eletrônico, portanto pode-se considerar o núcleo como fixo em uma determinada posição. Assim é possível, numa molécula, omitir o movimento nuclear e considerar apenas o eletrônico, descrito por uma função de onda dos elétrons ψ_{el} , e com o operador Hamiltoniano eletrônico obter uma energia aproximada U (energia eletrônica incluindo a repulsão nuclear). A distância $r_{\alpha\beta}$ internuclear é considerada fixa, o que leva a (LEVINE, 2001):

$$(\widehat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (3.10)$$

E \widehat{H}_{el} e V_{NN} são dados, respectivamente, por:

$$\widehat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{(e')^2}{r_{ij}} \quad (3.11)$$

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (3.12)$$

Considerando que os núcleos quase não se movem, possuem velocidade desprezível quando comparados aos elétrons, o número de configurações possíveis pode ser fornecido pela mudança das coordenadas nucleares. Para cada uma delas pode-se encontrar um resultado para equação de Schrödinger, assim a função ψ_{el} e U dependem das coordenadas nucleares: $\psi_{el} = \psi_{el}(q_i; q_\alpha)$ e $U = U_n(q_\alpha)$. Já que o valor de V_{NN} é constante, pode-se retirar esse termo de (3.10) e considera-se apenas a energia puramente eletrônica, o que deixa (LEVINE, 2001):

$$\widehat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (3.13)$$

U e E_{el} estão relacionados por:

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (3.14)$$

Quando as distâncias internucleares tendem a zero, a repulsão entre os núcleos faz com que U tenda a infinito. Para uma molécula diatômica, quando se constrói a curva U pela distância R , nota-se um mínimo na energia potencial em uma distância de equilíbrio R_e associada a uma energia de dissociação definida por (LEVINE, 2001):

$$D_e = U(\infty) - U(R_e) \quad (3.15)$$

A diferença entre a energia de dissociação do estado fundamental D_0 e D_e se deve ao fato de que, nesse estado, a energia rotacional é nula, mas a energia vibracional não, essa energia é denominada de energia de ponto zero (ZPE na sigla em inglês). Ao empregar a aproximação do oscilador harmônico nota-se (LEVINE, 2009):

$$D_0 = D_e - \frac{h\nu}{2} \quad (3.16)$$

Sabendo que a energia total E não depende de nenhuma coordenada as expressões para o movimento nuclear e o seu Hamiltoniano, respectivamente, são (LEVINE, 2001):

$$\widehat{H}_N\psi_N = E_N\psi_N \quad (3.17)$$

$$\widehat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + U(q_\alpha) \quad (3.18)$$

essa equação descreve a dinâmica dos núcleos por meio dos autovetores (função de onda nuclear) e seus níveis energéticos (autovalores).

A separação dos movimentos eletrônico e nuclear introduz baixo erro no cálculo das energias em sistemas em que $\left(\frac{m_e}{m_\alpha}\right)^{\frac{1}{4}} \gg 1$. Esse tratamento é chamado de aproximação de Born-Oppenheimer.

3.6 Método variacional

Para um sistema em que o operador Hamiltoniano \widehat{H} é independente do tempo, em que E_1 correspondente ao autovalor de mais baixa energia, então se pode escolher uma função ϕ normalizada bem comportada e que satisfaça as condições de contorno, de modo que se aproxima da função de onda real, de tal modo que a energia fornecida possa ser a mais próxima da energia verdadeira quanto possível, dada pela expressão (LEVINE, 2001):

$$\int \phi^* \widehat{H} \phi d\tau \geq E_1 \quad (3.19)$$

Não é possível encontrar uma função normalizada aproximada ϕ correta que forneça uma energia E_1 abaixo da energia mínima fornecida pela função de onda real ψ (LEVINE, 2009).

Caso a função escolhida não esteja normalizada é preciso multiplicá-la por uma constante de normalização N e, como essa constante é determinada por $\int N \phi^* N \phi d\tau = |N|^2 \int \phi^* \phi d\tau = 1$ (LEVINE, 2001), portanto para uma função não normalizada fica:

$$\frac{\int \phi^* \widehat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1 \quad (3.20)$$

Essa expressão é válida para qualquer função que se comporta bem e satisfaz as condições de contorno do problema. Essas funções ϕ são chamadas funções de prova e se, por acaso, for escolhida uma função que represente o verdadeiro comportamento da molécula então a energia encontrada será igual à E_1 , correspondente ao valor real de energia dessa partícula (LEVINE, 2001). Desse modo a integral variacional W é:

$$W = \frac{\int \phi^* \widehat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1 \quad (3.21)$$

3.7 Princípio da exclusão de Pauli e determinantes de Slater

A função de onda de um sistema de duas ou mais partículas idênticas é simétrica quando a permutação de qualquer uma delas mantém a função de onda inalterada. O sistema de duas partículas é antissimétrico quando a permutação de dois elementos multiplica a função de onda por -1 . Assim, para sistemas antissimétricos, quando as partículas permutam a função de onda ψ deve ser multiplicada por -1 ou $\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = -\psi(q_2, q_1, \dots, q_n)$ (LEVINE, 2001).

Pelo princípio de exclusão, dois elétrons de mesmo spin não podem ocupar um mesmo orbital, uma vez que essas partículas são férmions e possuem spin fracionário, isso implica que um orbital não suporta mais de dois elétrons. Um terceiro elétron acarretaria em dois elétrons de mesmo spin ocupando o mesmo orbital. Portanto, a função de onda deve ser antissimétrica quanto à permutação dos elétrons.

Dessa maneira, a probabilidade de duas partículas idênticas (de mesmo spin) serem encontradas em um mesmo ponto do espaço tridimensional ($x_1 = x_2, y_1 = y_2, z_1 = z_2, m_{s1} = m_{s2}$) é nula. Esse resultado é conhecido como princípio de Pauli (LEVINE, 2001).

Nos átomos polieletrônicos, a energia potencial de repulsão entre os elétrons faz com que a solução da equação de Schrödinger se torne muito complicada sendo necessária a utilização de aproximações no tratamento desses problemas. O Hamiltoniano total é o somatório dos Hamiltonianos dos hidrogenoides mais os termos das repulsões eletrônicas. Ao desprezar a energia potencial de repulsão, o Hamiltoniano torna-se separável e é possível encontrar uma solução individual para cada função de onda. Na “aproximação orbital” os orbitais reais ψ , podem ser aproximados como orbitais hidrogenoides fazendo $\psi = \phi(r_1), \phi(r_2), \dots, \phi(r_N)$, em que o índice r é a posição radial dos elétrons e N é o número de elétrons. A energia do sistema é o somatório dessas energias. À medida que o número de elétrons aumenta os resultados se distanciam muito do valor real devido à desconsideração dos termos de repulsão (ATKINS; PAULA, 2008).

A forma mais conveniente de representar essa antissimetria é tomando uma matriz composta por spins-orbitais, que é o produto de uma função orbital espacial para um elétron por uma função de spin, na qual o intercambio das linhas ou colunas multiplica a função por -1 . O determinante dessa matriz representaria a função de onda (LEVINE, 2009). Assim, a função de onda do lítio pode ser representada da seguinte forma:

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

Se duas das colunas dessa matriz fossem iguais, o determinante se anularia, portanto, não é possível encontrar três elétrons em um orbital. A constante de normalização para um determinante de Slater de terceira ordem é $\frac{1}{\sqrt{6}}$. Para determinantes de Slater de segunda ordem é $\frac{1}{\sqrt{2}}$ e, no caso de um determinante de Slater de ordem n , é $\frac{1}{\sqrt{n!}}$.

O determinante dessa matriz é conhecido por determinante de Slater. Os elétrons β podem ser representados com uma barra acima do símbolo do orbital, assim a matriz anterior fica:

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1\bar{s}(1) & 2s(1) \\ 1s(2) & 1\bar{s}(2) & 2s(2) \\ 1s(3) & 1\bar{s}(3) & 2s(3) \end{vmatrix}$$

3.8 Método Hartree-Fock

O método Hartree-Fock consiste em aproximar as funções de onda orbitais verdadeiras por uma função de onda orbital ϕ_i , que não precisa ter necessariamente a mesma

forma do orbital 1s do hidrogênio, que satisfaz a expressão $\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$, sendo \hat{F} o operador Hartree-Fock e ε_i um autovalor que representa a energia de um orbital qualquer i (LEVINE, 2009).

A função de onda de campo autoconsistente de Hartree-Fock (HF-SCF, de Hartree-Fock *Self-Consistent Field*), aproxima o potencial de repulsão eletrônico, que é desprezado na "aproximação orbital", por meio de uma distribuição contínua de carga. Assim, os elétrons das camadas mais internas sentem a atração da carga nuclear de forma mais efetiva que os das camadas mais externas (ATKINS; PAULA, 2008).

Nesse método considera-se uma distribuição de densidade de carga no espaço e o operador \hat{F} considera o termo do potencial de repulsão entre um elétron 1 qualquer e essa distribuição espacial imaginária. Esse operador agrupa, ainda, os termos referentes à energia cinética do elétron, o termo de energia potencial de atração entre o elétron e o núcleo e um termo denominado operador de troca, que é utilizado para tornar a função de onda antissimétrica com respeito ao intercâmbio de elétrons.

Os orbitais moleculares ϕ_i são expandidos por meio da combinação linear de um conjunto de funções de base (orbitais atômicos). Essas funções pertencem a um conjunto completo de funções: todas as funções bem comportadas podem ser expressas como combinação linear dos membros de um conjunto. Apesar de esses conjuntos poderem possuir um número infinito de funções, apenas um número finito é realmente utilizado nos cálculos (LEVINE, 2009).

3.9 Método de Mulliken

Muitas vezes, para compreender determinadas propriedades da matéria é preciso entender como os elétrons estão distribuídos entre os átomos. Com o método de Mulliken é possível determinar a população eletrônica em cada átomo da estrutura. Esse método é empregado, nesse trabalho, na análise das cargas dos clusters e ligas. Dessa maneira, essa seção é dedicada à esse método de análise da população eletrônica.

Ao se considerar um orbital molecular, ϕ , de uma espécie diatômica, como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO-MO) para os núcleos α e β , sendo respectivamente χ_r e χ_s os seus respectivos orbitais atômicos (MULLIKEN, 1955). O orbital molecular ϕ é dado por:

$$\phi = c_r\chi_r + c_s\chi_s \quad (3.22)$$

Cada orbital atômico deve ter um correspondente puro ou híbrido. Ao considerar ϕ com um número de elétrons N igual a dois, esses podem ser divididos em três subpopulações em que a sua distribuição espacial detalhada é fornecida pela equação (MULLIKEN, 1955):

$$N\phi^2 = Nc^2(\chi_r)^2 + 2Nc_r c_s S_{rs} \left(\frac{\chi_r \chi_s}{S_{rs}} \right) + Nc_s^2(\chi_s)^2 \quad (3.23)$$

Em que S_{rs} é a integral de sobreposição $\int_{\infty} \chi_r \chi_s d\tau$. Como a função ϕ é uma distribuição normalizada, então as funções $(\chi_r)^2$, $(\chi_s)^2$ e $\frac{\chi_r \chi_s}{S_{rs}}$ também são normalizadas (MULLIKEN, 1955). A equação anterior se reduz a:

$$N = Nc_r^2 + 2Nc_r c_s S_{rs} + Nc_s^2 \quad (3.24)$$

Em que as populações Nc_r^2 e Nc_s^2 são as populações atômicas líquidas dos átomos α e β , enquanto $2Nc_r c_s S_{rs}$ é a população das sobreposições.

As equações acima podem ser expandidas para moléculas poliatômicas. Essa análise é muito útil na compreensão da distribuição bruta da carga nos átomos de uma molécula uma vez que a distribuição eletrônica não consiste necessariamente de um número inteiro igualmente dividido (caso de molécula diatômica homonuclear) mas sim de uma distribuição fracionária entre os orbitais moleculares no espaço (MULLIKEN, 1955).

3.10 Notação bracket

É comum encontrar a integral da função de onda em notação matricial, como a seguinte:

$$\int f_m^* \widehat{H} f_m d\tau \equiv \langle f_m | H | f_m \rangle \quad (3.25)$$

Sendo f_m^* a função conjugada de f_m .

Essa notação é conhecida como *bracket* e foi introduzida por Dirac como forma de representação matricial da função. Constitui-se do *bra* que é a parte inicial em que está f_m^* e do *ket* onde está a função de onda f_m . E o operador é representado entre as duas barras verticais (ATKINS; PAULA, 2008).

Pode ser encontrada, ainda, sem o operador:

$$\int f_m^* f_m d\tau \equiv \langle f_m | f_m \rangle \quad (3.26)$$

3.11 Teoria das perturbações

Para sistemas em que a equação de Schrödinger independente do tempo não tem solução analítica, pode-se usar, além do método Hartree-Fock (que é variacional), a teoria das perturbações. Assim, o Hamiltoniano do sistema perturbado \widehat{H} pode ser relacionado com o Hamiltoniano não perturbado \widehat{H}^0 e o Hamiltoniano da perturbação \widehat{H}' por (LEVINE, 2001):

$$\widehat{H} = \widehat{H}^0 + \lambda \widehat{H}' \quad (3.27)$$

Em que o parâmetro λ é introduzido para relacionar \widehat{H}^0 , de um sistema conhecido, com \widehat{H} de um sistema desconhecido. Quando o seu valor é zero, o sistema é não perturbado, quando seu valor é superior a zero, o sistema é perturbado. O valor máximo desse parâmetro é um, quando o sistema sente todo o efeito perturbativo. Esse resultado permite obter a energia E do sistema como a soma da energia E^0 , a energia do sistema não perturbado, com a energia(s) da(s) perturbação, ou perturbações, E' .

Tanto as funções de onda polieletrônica como a energia dependem do parâmetro λ então, sendo q as coordenadas do sistema, $\psi_n = \psi_n(\lambda, n)$ e $E_n = E_n(\lambda)$. Ao aplicar a expansão da série de Taylor em ψ_n e E_n e ao considerar que quando λ tende a zero, temos $\psi_n|_{\lambda=0} = \psi_n^0$ e $E_n|_{\lambda=0} = E_n^0$. Então, de maneira geral (LEVINE, 2001):

$$\psi_n^k = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} |_{\lambda=0} \text{ e } E_n^k = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} |_{\lambda=0}, k = 1, 2, 3, \dots \quad (3.28)$$

Ao se considerar isso, ψ_n e E_n podem ser descritos como:

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots + \lambda^k \psi_n^k + \dots \quad (3.29)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots + \lambda^k E_n^k + \dots \quad (3.30)$$

Essas são correções ditas de ordem k da energia (em que $k = 1, 2, 3, \dots$). Supondo que λ converge para 1, em sistemas em que a perturbação é pequena os primeiros termos das equações acima são suficientes para fornecer resultados próximos à realidade.

Se tomarmos $\langle \psi_n^0 | \psi_n \rangle = 1$, a condição de normalização será $\frac{1}{\langle \psi_n^0 | \psi_n \rangle}$, denominada normalização intermediária. Os resultados da equação de Schrödinger não mudam com a multiplicação por uma constante. Portanto (LEVINE, 2001):

$$1 = \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle + \lambda \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle + \dots \quad (3.31)$$

Se todos os λ^k forem igualados a λ^0 então a expressão acima toma a forma e $1 = \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle$, portanto:

$$\langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle = 0, \quad (3.32)$$

$$\langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle = 0 \quad (3.33)$$

Nessa normalização, todas as funções de onda corrigidas são ortogonais a ψ_n^0 (Levine, 2001). Ao aplicar as expressões 3.29 e 3.30 à equação de Schrödinger, assumindo que todos os termos convergem adequadamente e igualando os termos a λ^0 , obtêm-se $\widehat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$. Então a equação toma a forma (LEVINE, 2001):

$$\widehat{H}' \psi_n^0 + \widehat{H}^0 \psi_n^1 = E_n^1 \psi_n^0 + E_n^0 \psi_n^1 \quad (3.34)$$

Reorganizando:

$$\widehat{H}^0 \psi_n^1 - E_n^0 \psi_n^1 = E_n^1 \psi_n^0 - \widehat{H}' \psi_n^0 \quad (3.35)$$

3.11.1 Correção da energia de primeira ordem

Para encontrar E_n^1 , multiplica-se todos os termos da equação 3.35 por uma função ψ_m^{0*} , tornando:

$$\langle \psi_m^0 | \widehat{H}^0 | \psi_n^1 \rangle - E_n^0 \langle \psi_m^0 | \psi_n^1 \rangle = E_n^1 \langle \psi_m^0 | \psi_n^0 \rangle - \langle \psi_m^0 | \widehat{H}' | \psi_n^0 \rangle \quad (3.36)$$

Se aplicar a propriedade de hermicidade ao primeiro termo da equação anterior e posteriormente substituí-lo, ao utilizar a condição de ortonormalidade, em $\langle \psi_m^0 | \psi_n^0 \rangle = \delta_{mn}$ para funções não perturbadas, como pode ser visto em Levine (2001), a equação fica:

$$(E_m^0 - E_n^0) \langle \psi_m^0 | \psi_n^1 \rangle = E_n^1 \delta_{mn} - \langle \psi_m^0 | \widehat{H}' | \psi_n^0 \rangle \quad (3.37)$$

Se $m = n$, a equação torna-se:

$$E_n^1 - \langle \psi_n^0 | \widehat{H}' | \psi_n^0 \rangle = 0 \quad (3.38)$$

Assim:

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | \widehat{H}' | \psi_n^0 \rangle = \int \psi_n^0 \widehat{H}' \psi_n^0 d\tau \quad (3.39)$$

Portanto, se $\lambda = 1$, a correção de primeira ordem se dá somando o termo da perturbação de primeira ordem à energia não perturbada:

$$E_n \approx E_n^0 + E_n^1 = E_n^0 + \int \psi_n^0 \widehat{H}' \psi_n^0 d\tau \quad (3.40)$$

3.12 Perturbação de Møller–Plesset

A aplicação da teoria das perturbações em cálculos de correlação de energia depende da escolha de um Hamiltoniano não perturbado, sendo mais comumente utilizado a soma de todos os operadores de Fock. O que leva à teoria das perturbações de Møller–Plesset. Como o operador Fock conta a repulsão eletrônica média ($\langle V_{ee} \rangle$) duas vezes, a perturbação é a repulsão exata (V_{ee}) menos duas vezes o operador $\langle V_{ee} \rangle$, e o operador associado a essa diferença é denominado *potencial de flutuação* (JENSEN, 2007). Assim:

$$\widehat{H}^0 = \sum_{i=1}^N \widehat{F}_i = \sum_{i=1}^N \left(\widehat{h}_i + \sum_{j=1}^N (\widehat{J}_j - \widehat{K}_j) \right) = \sum_{i=1}^N \widehat{h}_i + 2\langle V_{ee} \rangle \quad (3.41)$$

$$\widehat{H}' = \widehat{H} - \widehat{H}^0 = V_{ee} - 2\langle V_{ee} \rangle \quad (3.42)$$

Sendo N o número de elétrons, i e j índices, \widehat{F}_i o operador de Fock para o elétron i , \widehat{h}_i o operador da integral de um elétron; \widehat{J}_j o operador de Coulomb, que representa as interações clássicas entre os elétrons; e o operador de troca \widehat{K}_j que descreve os efeitos quânticos de permutação eletrônica (FRIEDMAN; ATKINS, 2011). Esses termos são obtidos pelo desenvolvimento algébrico do método HF.

A função de onda de ordem zero é o determinante HF, e, conseqüentemente a energia de ordem zero corresponde à soma das energias dos orbitais moleculares. A correção da energia de primeira ordem corresponde à média do operador de perturbação, \widehat{H}' , aplicado sobre a função de onda de ordem zero (JENSEN, 2007):

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | \widehat{H}' | \psi_n^0 \rangle = \langle V_{ee} \rangle - 2\langle V_{ee} \rangle = -\langle V_{ee} \rangle \quad (3.43)$$

A soma de E_n^0 e E_n^1 , é a correção de primeira ordem da energia e corresponde exatamente à energia fornecida pelo método HF (E_{HF}), trocando a notação para E_{MPn} como uma correção de ordem n e MPn para a energia total após essas correções (JENSEN, 2007), tem-se que:

$$MP0 = E_{MP0} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (3.44)$$

$$MP1 = E_{MP0} + E_{MP1} = E_{HF} \quad (3.45)$$

Ao desenvolver a teoria das perturbações se assumiu que era utilizado um conjunto completo, ou seja, um número infinito de equações. Na prática isso é impossível e a função de onda multieletrônica é truncada quando se utiliza um conjunto infinito de equações de base (JENSEN, 2007).

3.12.1 Perturbação de Møller–Plesset de segunda ordem

A correção de segunda ordem da energia envolve o operador de permutação entre a matriz HF de referência e todos os estados excitados. Essa correção é a primeira contribuição para a correlação eletrônica e envolve apenas a soma dos elementos matriciais duplamente excitados, todos os demais elementos são zero. Esses estados são gerados, por exemplo, ao promover orbitais ocupados i e j para orbitais virtuais a e b (JENSEN, 2007):

$$E_n^2 = \sum_{i < j}^{oc} \sum_{a < b}^{vir} \frac{\langle \psi_n^0 | H' | \psi_{ij}^{ab} \rangle \langle \psi_{ij}^{ab} | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}} \quad (3.46)$$

A matriz dos elementos entre o HF e o estado duplamente excitado é dado pela integral de dois elétrons sobre todos orbitais moleculares. Sendo que a diferença da energia total entre dois determinantes de Slater vem a ser uma diferença entre dois orbitais moleculares ϕ , a correção de Møller–Plesset de segunda ordem é dada por (JENSEN, 2007):

$$E_{MP2} = \sum_{i < j}^{oc} \sum_{a < b}^{vir} \frac{\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (3.47)$$

3.13 Funções de base

O êxito dos cálculos anteriormente descritos depende da escolha de funções de base χ_r que representem bem um orbital tal que $\phi_i = \sum_r c_{ir} \chi_r$ forneça previsões realísticas para a energia do sistema em estudo.

Um exemplo de funções de base são os orbitais do tipo Slater (STO). Essas funções podem ser consideradas como orbitais atômicos, alguns centrados em um núcleo α e os outros no núcleo β , os orbitais moleculares são representados por uma combinação linear. O STO tem a forma $N(r_i)^{n-1} e^{-\zeta r_i} (Y_l^m)(\theta_i, \phi_i)$, para um centro i em uma molécula linear, ou substituindo por $\frac{(Y_l^{m*}) \pm (Y_l^m)}{\sqrt{2}}$, para uma molécula não linear. Quando se lida com moléculas com mais de dois átomos é preciso desenvolver integrais de três ou quatro centros (LEVINE, 2001).

Para cada orbital individual ϕ_i , é atribuída uma função STO cuidadosamente escolhida de modo a fornecer uma representação mais próxima o possível do orbital atômico. A combinação desses orbitais fornecerá uma energia aproximada para um determinado estado de um átomo ou molécula. Quanto maior o número de funções, mais preciso será o resultado do cálculo.

No entanto, a solução das integrais de repulsão eletrônica em bases STO pode acarretar um elevado custo computacional uma vez que o número de integrais pode variar de 400 a 20000 com a utilização de 20 a 400 funções de base. Por isso é conveniente a substituição dessas por bases tipo gaussianas (GTO). A função gaussiana centrada em um centro possui a seguinte forma (LEVINE, 2001):

$$g_{ijk} = N(x_c)^i (y_c)^j (z_c)^k e^{-\alpha(r_c)^2} \quad (3.48)$$

Em que i, j, k são inteiros positivos, x, y e z são as coordenadas cartesianas com origem em c . E N é dado por (LEVINE, 2001):

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.49)$$

Quando a soma $i + j + k = 0$, a função é denominada do tipo s, quando o resultado é um, do tipo p e assim por diante (LEVINE, 2001).

A representação de qualquer orbital atômico demanda uma combinação linear de várias GTO para obtenção de resultados precisos. No entanto, pelo fato do produto de funções gaussianas centradas em dois pontos serem igual ao de uma centrada em um terceiro ponto pode-se reduzir o tempo computacional ao se reduzir à metade o número de centros (LEVINE, 2001).

3.13.1 Bases Double Zeta, Valence Double Zeta e Bases Double Zeta mais polarização

Muitas vezes uma base mínima não é suficiente para descrever um orbital atômico, assim é necessário a utilização de mais de uma função com diferentes expoentes orbitais ζ (zeta). O orbital pode ser descrito com $\phi_i = \sum_i c_{ri} \chi_r$, desse modo cada função χ tem seu próprio parâmetro variacional c_{ri} portanto, quando se utiliza duas funções para um orbital o número de parâmetros variacionais dobra, para três, triplica. Conjuntos formados com orbitais cujos expoentes são constituídos por dois ζ são denominados double zeta, DZ, e por três, TZ.

No entanto, esses cálculos muitas vezes apresentam um elevado custo computacional, e, por isso, esse procedimento é realizado apenas na camada de valência. Duas funções χ são utilizadas para descrever a camada de valência enquanto os orbitais do carroço são funções simples. Esse conjunto de base é denominado VDZ (*do inglês valence double zeta*).

Para representar os efeitos da distorção dos orbitais moleculares e o deslocamento dos centros de carga, se utilizam funções de base nas quais o número de quântico l é maior que nas camadas de valência de átomos no estado fundamental. Como as funções Double Zeta mais polarização (DZ+P ou DZP)(LEVINE, 2001).

3.14 Frequências vibracionais moleculares

Após cálculos de otimização de energia encontra-se um mínimo local de energia, U , mas essa energia não leva em consideração a vibração dos núcleos em torno da posição de equilíbrio no estado fundamental, o ZPE (*do inglês Zero Point Energy*). Para encontrar essa energia bem como o espectro do infravermelho(IV), é necessário a realização de um cálculo da frequências vibracionais (LEVINE, 2001).

Considerando a aproximação do oscilador harmônico, a energia vibracional para uma molécula de n átomos é a soma das energias de $3n - 6$ modos vibracionais para uma molécula não linear e $3n - 5$ para uma molécula linear:

$$E_{vib} \approx \sum_{k=1}^{3n-6} \left(v_k + \frac{1}{2} \right) h\nu_k \quad (3.50)$$

Sendo ν_k a frequência vibracional hamônica (ou fundamental) para cada modo normal de ordem k e o número quântico vibracional v_k possui valores inteiros independentemente dos valores do outro número quântico vibracional. No estado vibracional fundamental todos os números quânticos vibracionais são zero e a energia de ponto zero é $E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3n-6} h\nu_k$.

Para obtenção das frequências vibracionais harmônicas de molécula, deve-se (LEVINE, 2001):

- 1 resolver a parte eletrônica da equação de Schrödinger para várias geometrias e encontrar a geometria de equilíbrio;
- 2 calcular a derivada segunda de U para cada uma das $3n$ coordenadas cartesianas nucleares do sistema de coordenadas com origem no centro de massa;
- 3 formar a matriz com os elementos da constante de força:

$$F_{ij} = \frac{1}{(m_i m_j)^{1/2}} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j} \right)_e \quad (3.51)$$

onde i e j vai de 1 a $3n$ e a massa m_i é a massa do átomo correspondente a X_i .

- 4 Para solucionar para um conjunto de $3n$ equações lineares:

$$\sum_{j=1}^{3n} (F_{ij} - \delta_{ij} \lambda_k) l_{jk} \quad (3.52)$$

$$i = 1, 2, \dots, 3n$$

δ_{ij} é o delta de Kronecker e λ_k e l_{jk} são parâmetros desconhecidos.

Como as frequências vibracionais são obtidas a partir da constante de força (a segunda derivada da energia), após encontrar a geometria de equilíbrio. Tanto a geometria como a forma da superfície de energia dependem do nível teórico empregado. Como os modos vibracionais dependem da geometria do sistema, o espectro de infravermelho (IV) também depende do método e das funções de base utilizadas (JENSEN, 2007).

A molécula de água otimizada em HF utilizando a base pc-4 (de *polarization consistent*); segundo Jensen (2001) (AD et al., 2002) essas bases são utilizadas para modelar um sistema polarizado; apresenta picos nos valores dos números de onda de 1748cm^{-1} , 4130cm^{-1} e 4231cm^{-1} enquanto valores medidos experimentalmente são de 1649cm^{-1} , 3832cm^{-1} e 3943cm^{-1} , discrepância superior a 7%. Para adequar esse os resultados teóricos aos experimentais é necessário redimensionar os valores obtidos teoricamente, no caso do HF se utiliza a escala de $\sim 0,9$ (JENSEN, 2007).

À medida que se melhora o nível de cálculo, há uma melhor adequação aos resultados experimentais. Assim, cálculos que levam em consideração as correlações eletrônicas apresentam valores muito mais próximos dos experimentais e, como consequência, um fator de escala mais próximo de um. O MP2 já é capaz de recuperar boa parte das correlações eletrônicas e em conjunto com funções de base grandes, como a aug-cc-pV5Z ou a aug-cc-pVQZ, fazem com que a escala de redimensionamento seja próximo de 1 (JENSEN, 2007).

4 METODOLOGIA

4.1 Obtenção das configurações representativas

As coordenadas iniciais dos clusters isolados, em nível MP2/cc-pVDZ, que estão representadas na figura 9 foram encontradas por Silveira, Gomes e Galvão (2018), ao passo que a geometria da água isolada foi obtida neste trabalho utilizando a mesma metodologia.

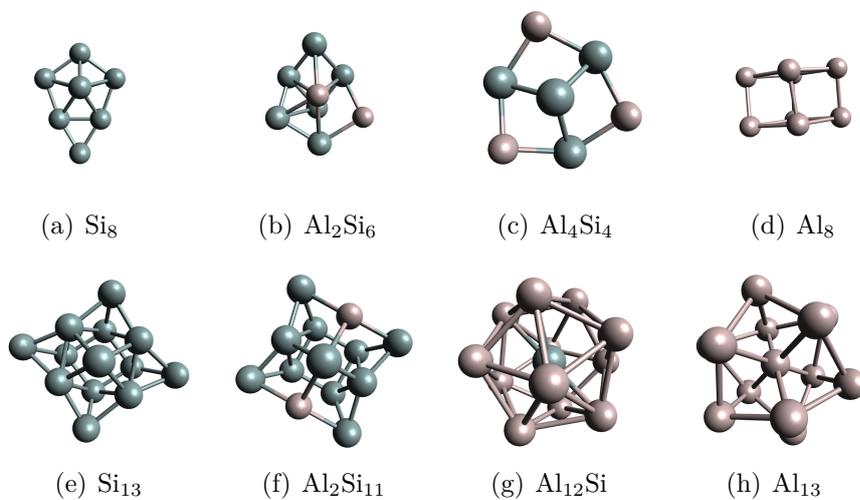


Figura 9 – Clusters mais estáveis encontrados por Silveira, Gomes e Galvão (2018), acima os clusters de oito átomos e abaixo os de treze átomos. O silício em azul e o alumínio em cinza.

Para encontrar as geometrias mais estáveis na adsorção de uma molécula de água aos clusters estudados foi empregado o mesmo algoritmo utilizado por Zibordi-Besse et al. (2016) no estudo da adsorção de etanol e água em clusters de metais de transição. Inicialmente, as geometrias individuais da água e de cada cluster foram mantidas fixas. Em seguida, uma distância máxima entre a molécula e o cluster é estabelecida, enquanto rotações tridimensionais aleatórias são aplicadas à molécula. Esse processo resulta em milhões de configurações, a maioria delas com geometrias similares, corespondentes a um mesmo “vale” da superfície de energia potencial (ZIBORDI-BESSE et al., 2016).

O emprego de métricas Euclidianas modificadas soluciona esse problema, reduzindo a quantidade de configurações a um número representativo. Cada configuração é representada por vetores que possuem a distância de cada átomo em relação ao centro de gravidade do sistema formado pelo cluster e pela água (Cluster.H₂O), $R = (x_1, x_2, \dots, x_N)$, sendo N o número de átomos; a distância entre dois vetores é normalizada pelo módulo da soma dos dois vetores, o que remove a dependência do tamanho da partícula (ZIBORDI-BESSE

et al., 2016). A distância Euclidiana $S(\alpha, \beta)$ normalizada é dada por:

$$S(\alpha, \beta) = \frac{\sum_{i=1}^N (x_{i,\alpha} - x_{i,\beta})^2}{\sum_{i=1}^N x_{i,\alpha}^2 + x_{i,\beta}^2} \quad (4.1)$$

Neste trabalho foram selecionadas apenas com $S(\alpha, \beta) > 5 \times 10^{-4}$, o mesmo critério utilizado por Zibordi-Besse et al. (2016). Ao fim da execução do programa restaram apenas algumas poucas dezenas de configurações.

4.2 Execução dos cálculos

Após a seleção das geometrias, cada configuração selecionada foi otimizada a nível MP2 no pacote computacional GAMESS. Foram utilizados os orbitais SCF restritos de Hartree-Fock (RHF) para os clusters de camada fechada. Os orbitais ROHF foram utilizados apenas para o Al_{13} (que possui camada aberta). Ao final dos cálculos de otimização de cada cluster foi encontrado o mínimo putativo global pGMC (*de putative global minimum configurations*, corresponde à configuração de menor energia dentro do conjunto de estruturas representativas avaliado.

O conjunto de bases utilizadas foi o cc-pVDZ, com a utilização dessas bases duas funções são atribuídas aos elétrons de valência enquanto para os demais orbitais são atribuídas apenas uma função. Essas funções fornecem uma boa aproximação sem grandes custos computacionais (LEVINE, 2001).

Após a realização da otimização, foi realizado o cálculo da Hessiana da configuração de menor energia de cada um dos clusters. Com isso foi possível obter da energia de ponto zero ZPE (*de Zero Point Energy*) dos clusters.

4.3 Energia de adsorção, energia de interação e gap HOMO-LUMO

Essa seção trata de como foram obtidos duas das propriedades utilizadas no estudo dos clusters: energia de adsorção e gap HOMO-LUMO.

Energia de adsorção: neste trabalho, por razões práticas, optou-se por deixar a energia de adsorção positiva. Assim, a seguinte convenção foi adotada:

$$E_{ads} = (E_{\text{água}} + E_{\text{cluster}}) - E_{\text{sistema}} \quad (4.2)$$

em que E_{ads} é a energia de adsorção, $E_{\text{água}}$ é a energia calculada para a molécula de água isolada, E_{cluster} é a energia do cluster isolado e E_{sistema} é a energia calculada para o sistema formado pela água e o cluster. Para cada sistema Cluster.H₂O, foi selecionada a

geometria com maior E_{ads} e considerado o seu ZPE (obtido com o cálculo da Hessiana). Assim, a energia de adsorção corrigida pelo ZPE, E_{ads}^* , é dada pela equação:

$$E_{ads}^* = \left[\left(E_{\acute{a}gua} + E_{\acute{a}gua}^{ZPE} \right) + \left(E_{cluster} + E_{cluster}^{ZPE} \right) \right] - \left(E_{sistema} + E_{sistema}^{ZPE} \right) \quad (4.3)$$

sendo $E_{\acute{a}gua}^{ZPE}$, $E_{cluster}^{ZPE}$ e $E_{sistema}^{ZPE}$ as correções da energia de ponto zero (ZPE) da água, do cluster e do sistema formado pela água adsorvida ao cluster.

Energia de interação: a energia de interação, E_i , foi calculada pela seguinte expressão:

$$E_i = \left(E_{\acute{a}gua}^{fixa} + E_{cluster}^{fixa} \right) - E_{sistema} \quad (4.4)$$

em que $E_{\acute{a}gua}^{fixa}$ e $E_{cluster}^{fixa}$ correspondem, respectivamente às energias associadas ao cluster e à água calculadas com as geometrias do sistema adsorvido mantidas “fixas” (ou seja, as energias associadas às geometrias cluster e a água otimizadas são obtidas separadamente). Assim, se obtém a energias que tanto o H₂O como o cluster teriam, caso fossem mantidas essas coordenadas atômicas, se não houvesse ligação.

Gap HOMO-LUMO: o gap de energia entre o HOMO e o LUMO (o gap HOMO-LUMO) é considerado uma quantidade efetiva para a estimativa das atividades de reação ou estabilidades de clusters, e foi encontrado pela seguinte expressão:

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (4.5)$$

em que E_{gap} é o gap HOMO-LUMO, E_{LUMO} , é a energia do orbital LUMO e E_{HOMO} é a energia do orbital HOMO.

4.4 Cargas e mapas eletrostáticos

As populações eletrônicas são obtidas pelo método de Mulliken (seção 3.9); que é aplicado junto ao cálculo de frequência pelo GAMESS. Nos outputs são encontrados as populações de cada átomo que compõem as estrutura. Neste trabalho foi selecionado o átomo ao qual a água adsorve no output do cluster e no output do sistema Cluster.H₂O, as respectivas cargas foram retiradas e utilizadas na construção da figura 14.

Os mapas eletrostáticos dos sistemas Cluster.H₂O foram construídos com o programa *Jmol*. Esse programa lê a população eletrônica dos átomos presentes no output e, pela aplicação de um campo elétrico simulado, gera uma superfície. Nessa superfície, tons vermelhos indicam alta densidade eletrônica enquanto a cor azul indica baixa densidade de elétrons (carga mais positiva).

4.5 Espectros de infravermelho (IV)

Após o cálculo da Hessiana, todos os modos vibracionais foram multiplicados por um fator de escala de 0,953 (refência do *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase*, CCCBDB, para cálculos a nível MP2/cc-pVDZ) para aproximar esses valores dos que seriam obtidos experimentalmente. Em seguida, os picos teóricos foram convoluídos utilizando *lorentzianas*, para simular um espectro experimental (esse gráfico é feito com dados com os modos vibracionais presentes no output do GAMESS com auxílio do Gnuplot).

Apenas os modos vibracionais que podem provocar alteração significativa no momento dipolo são espectroscopicamente ativos e, dessa maneira, podem ser detectados no IV. Além disso, há modos degenerados (que apresentam a mesma frequência) que são identificados apenas por um pico no espectro, o que reduz substancialmente a quantidade de informação no espectro ao se comparar com os modos obtidos teoricamente.

5 Resultados e Discussão

5.1 Configurações obtidas

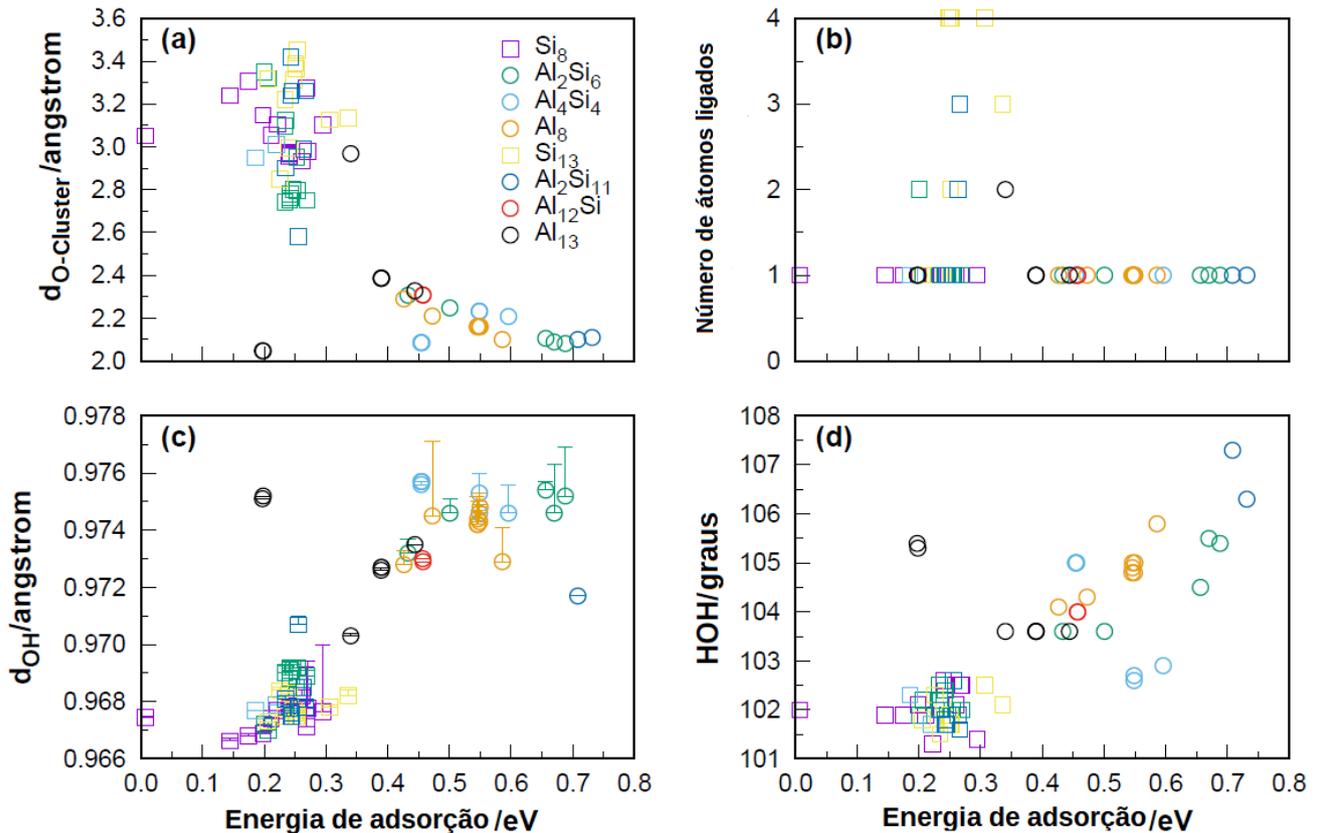


Figura 10 – Parâmetros calculados para os diferentes sítios de adsorção de cada cluster estudado, a aproximação do oxigênio de um átomo Si é representada por um quadrado enquanto sua aproximação de átomo Al é representado por um círculo. Em **a**, **b**, **c** e **d**, respectivamente, a $d_{O-cluster}$; o número de átomos do clusters ligados ao oxigênio da água, d_{OH} e o ângulo (\angle_{HOH}) da água plotados em função de E_{ads} . Em **b**, foram considerados ligados os átomos do cluster que estivessem a uma distância inferior à 4,00 Å do átomo de oxigênio. Em **c**, os pontos representam as ligações mais curtas enquanto as barras indicam as ligações longas.

A figura 10 apresenta os parâmetros avaliados para os diferentes sítios em que a água está ligada nos clusters estudados. A distância entre o átomo O e o cluster ($d_{O-cluster}$), o comprimento das ligações OH (d_{OH}), as deformações angulares **HOH** (aqui também representadas por \angle_{HOH} , nas tabelas 2 e 3), e o número de átomos do cluster coordenados ao oxigênio plotados em função da energia de adsorção E_{ads} (figuras 10 **a**, **c**, **d** e **b**). Nos

gráficos, um quadrado representa a adsorção de uma molécula H_2O em um átomo de silício e um círculo quando ocorre adsorção em alumínio.

Neste trabalho, se verificou que clusters de silício apresentaram baixos valores de energia de adsorção (E_{ads}), abaixo de 0,30 eV, assim como observado por Qiu et al. (1998) para clusters de Si com cinco a sete átomos. Além disso, pela figura 10, se observa que o Si_8 e o Si_{13} possuem altas $d_{O-cluster}$, além de baixas deformações angulares e d_{OH} se comparados aos demais clusters; o que condiz com suas baixas energias de adsorção.

Como pode ser visto na figura 10, em configurações em que oxigênio se liga às nanoligas pelo átomo de silício a E_{ads} é relativamente baixa, sendo muito próxima aos clusters puros de Si, mesmo quando ocorre ligação a mais de um átomo Si do cluster. Isso indica que a ocorrência de fisissorção em sítios de silício é mais provável enquanto, possivelmente, há quimissorção da água nos átomos de alumínio. As E_{ads} mais elevadas são observadas quando o H_2O se liga pelo átomo metálico de nanoligas com altas concentrações de Si.

Esse aumento da E_{ads} quando a água se liga a um sítio metálico em nanoligas ricas em silício também foi verificado por Kawamura, Kumar e Kawazoe (2004) em clusters TiSi_n (com $n = 1$ a 16), no qual os clusters com maior concentração de Si apresentaram a maior E_{ads} entre o sítio metálico e a água. É provável que isso ocorra devido à eletronegatividade dos átomos Si ser maior que a do metal, o que deslocaliza a carga e torna o sítio metálico mais apto ao ataque eletrofílico. Nesse trabalho, é possível que isso também ocorra para as ligas de alumínio e silício, uma vez que a eletronegatividade do Si é levemente superior que a do Al.

Nos clusters puros de alumínio, se observa E_{ads} superiores para o cluster de oito átomos se comparadas às do Al_{13} , como também é observado em Liu et al. (2012) em que o Al_8 apresentou E_{ads} cerca de 0,1 eV superior ao Al_{13} .

Pela figura 10 também é possível notar que a deformação angular e o comprimento das ligações OH da água aumentam com a elevação das energias de adsorção. Também é percebido que a $d_{O-cluster}$ diminui com o aumento da E_{ads} na maioria dos clusters avaliados. Isso indica que na maioria dos clusters há enfraquecimento das ligações entre os hidrogênios e o oxigênio da água à medida que a E_{ads} aumenta.

A deformação angular da água, \angle_{HOH} , e a alteração do comprimento da ligação entre o oxigênio e o hidrogênio, d_{OH} , são verificados em adsorção de água em superfícies de alumínio (LIU et al., 2012). Essas deformações são consistentes com o enfraquecimento entre as ligações entre o átomo O e os hidrogênios da água (MÜLLER; HARRIS, 1984). Foram verificadas mudanças significativas, tanto no comprimento da ligação OH como no \angle_{HOH} , na molécula H_2O adsorvida à clusters de alumínio e Si_n ($n = 5$ a 7) (PEMBERE et al., 2018; LIU et al., 2012; QIU et al., 1998). O mesmo pode ser constatado no presente

trabalho (figura 10). Quando a molécula H_2O se liga ao silício, se verifica, de modo geral, altas $d_{\text{O-cluster}}$ e baixos \angle_{HOH} e d_{OH} . Enquanto em adsorção da água ao sítio metálico, há baixas $d_{\text{O-cluster}}$, além de valores intermediários à altos para os outros dois parâmetros avaliados.

No entanto, quando se observa a figura 10 e a tabela 2, em dois sítios de adsorção (Al_{13-1} e Al_{13-9}) do Al_{13} que a apresentaram as menores energias E_{ads} , há menores $d_{\text{O-cluster}}$, e os valores de deformações angulares e d_{OH} superiores aos observados nos demais sítios (figura 10 **a**, **c** e **d**). Nos demais sítios, a adsorção seguiu a tendência observada nos demais clusters. Esse *outlier* pode ser explicado ao se analisar a E_i ao invés da E_{ads} : tanto o Al_{13-1} como o Al_{13-9} apresentam E_i muito superiores que as observadas quando a água adsorve nos demais sítios (tabela 2). Pela figura 11, é possível notar diminuição da $d_{\text{O-cluster}}$ com o aumento de E_i para o Al_{13} . Isso significa que a adsorção promove deformações geométricas consideráveis tanto na molécula como no cluster.

Tabela 2 – Energia de interação (E_i), energia de adsorção (E_{ads}), distância entre o oxigênio da água e o cluster ($d_{\text{O-cluster}}$) e ângulo da água para as diferentes geometrias obtidas para o $\text{Al}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ aqui indicadas por Al_{13-x} .

Geometria	E_i (eV)	E_{ads} (eV)	$d_{\text{O-cluster}}$ (Å)	\angle_{HOH}
Al_{13-0}	0,559	0,390	2,386	103,6°
Al_{13-1}^*	0,981	0,198	2,046	105,3°
Al_{13-3}	0,560	0,390	2,388	103,6°
Al_{13-4}	0,558	0,389	2,386	103,6°
Al_{13-9}^*	0,981	0,197	2,047	105,4°
Al_{13-14}	0,491	0,340	2,968	103,6°
Al_{13-15}	0,616	0,444	2,328	103,6°

* configurações energeticamente degeneradas.

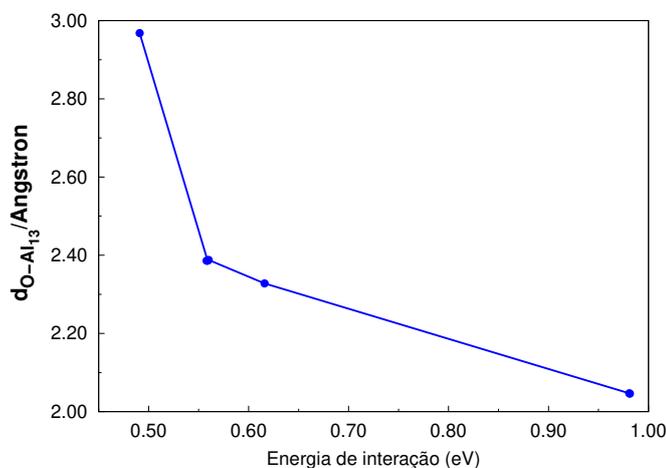


Figura 11 – $d_{\text{O-Al}_{13}}$ (distância entre o oxigênio e o Al_{13}) pela energia de interação das geometrias dos complexos $\text{Al}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Na maioria das configurações investigadas, o oxigênio da água se liga a apenas um átomo do cluster (figura 10 b). A maioria dos sítios de adsorção nas geometrias em que o O está ligado a múltiplos átomos do cluster são Si. A E_{ads} dessas estruturas, menor que 0,4 eV, é inferior ao que é observado para a maioria das geometrias em o átomo O se liga à apenas um átomo Al do cluster.

5.2 Comparação entre as configurações de mais alta E_{ads} de cada cluster

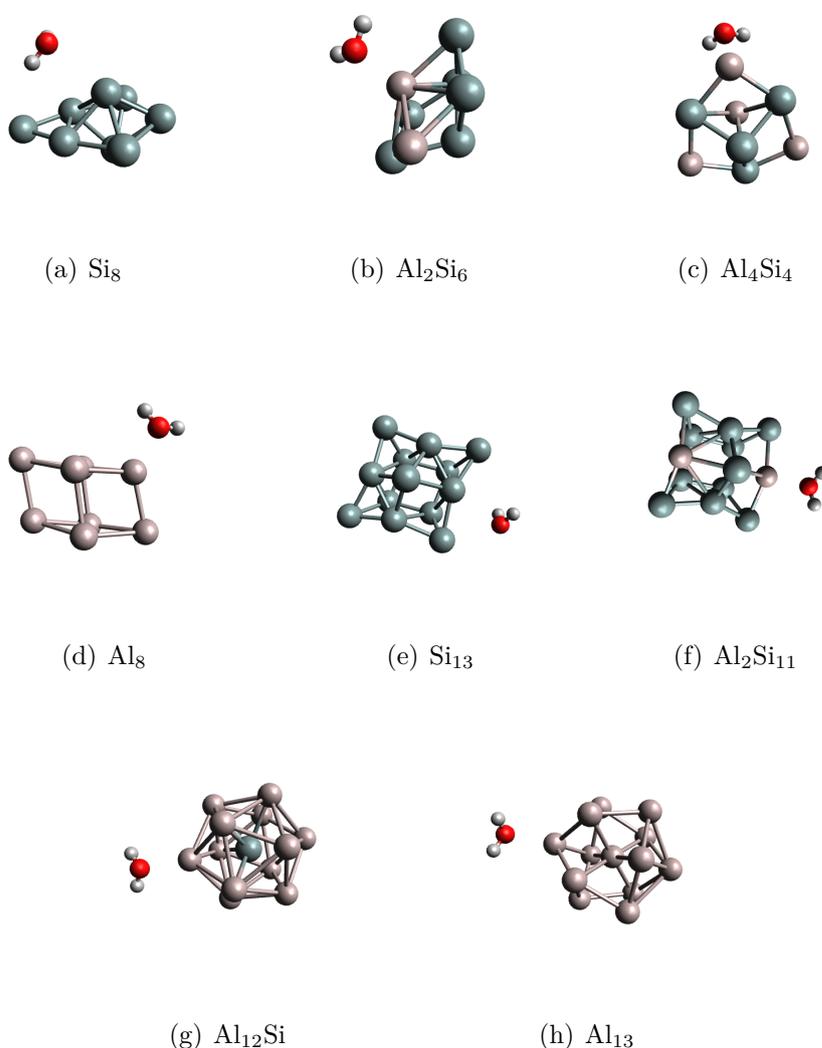


Figura 12 – Representação da configuração com E_{ads} mais elevada para cada cluster estudado. O oxigênio é representado em vermelho, o hidrogênio em branco, o silício em azul e o alumínio em cinza. Como pode ser visto o momento de dipolo da água não está diretamente voltado para a ligação nos clusters avaliados, o que implica em formação de complexo Cluster.H₂O, com a provável cessão de densidade eletrônica da água aos clusters.

A figura 12 apresentam as configurações que apresentaram a energia de adsorção, E_{ads} , mais elevadas. Na tabela 3 estão alguns parâmetros avaliados, incluído a energia de adsorção de cada cluster corrigida pelo seu respectivo valor do ZPE. Nessas geometrias (figura 12), a maioria dos clusters apresentaram adsorção do H_2O em posição *top* (adsorve diretamente “acima” de um átomo). Apenas em clusters de silício a molécula de água não se liga à apenas um sítio.

No Si_{13} , ocorre adsorção *bridge* (quando há uma adsorção simultânea a dois átomos) da água ao cluster, com o átomo O se ligando à dois átomos Si. O Si_8 , como pode ser visto na figura 12 **a**, é a única estrutura onde a adsorção ocorre tanto pelo oxigênio como pelo hidrogênio, a distância entre o H e Si corresponde à cerca 3,08 Å, o que é levemente inferior a sua $d_{O-cluster}$ (3,103 Å).

Tabela 3 – Energia de adsorção (E_{ads}^*), distância entre o oxigênio da água e o cluster ($d_{O-cluster}$), cargas do sítio ativo do cluster antes (q) e após (q') a adsorção, ângulos* da água adsorvida em cada cluster e comprimento das ligações O-H*, d_{OH} (Å) para os clusters

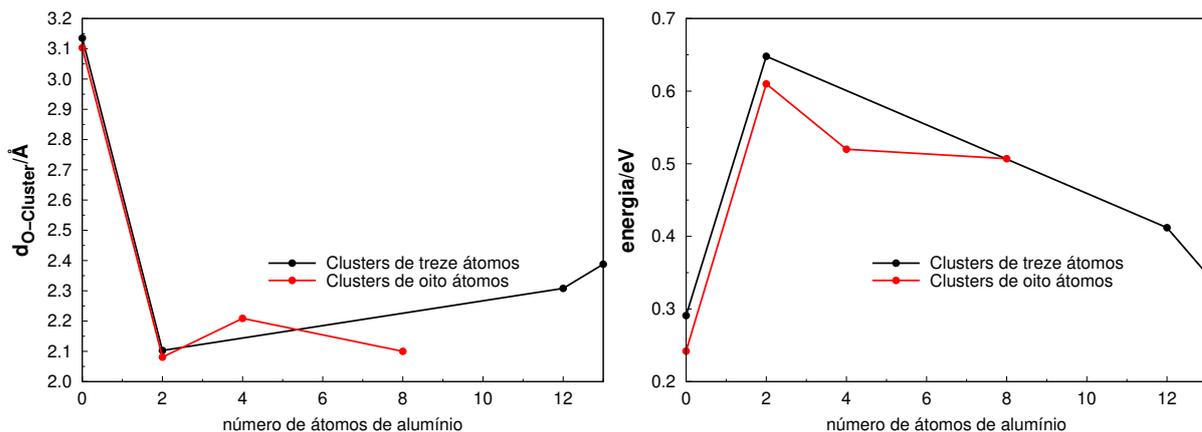
Cluster	E_{ads}^* (eV)	$d_{O-cluster}$ (Å)	q	q'	\angle_{HOH}	d_{OH} longa	d_{OH} curta
Al_2Si_{11}	0,648	2,10	0,15	0,20	106,3°	0,973	0,973
Al_2Si_6	0,610	2,08	0,03	0,06	105,5°	0,977	0,975
Al_4Si_4	0,520	2,21	0,12	0,23	102,8°	0,975	0,975
Al_8	0,507	2,10	0,004	0,064	105,8°	0,974	0,973
$Al_{12}Si$	0,412	2,31	0,01	0,04	104,0°	0,973	0,973
Al_{13}	0,348	2,39	0,003	-0,007	103,6°	0,973	0,973
Si_{13}	0,291	3,14;3,20	0,06;-0,04	0,12;-0,08	102,1°	0,968	0,968
Si_8	0,242	3,10	-0,02	0,02	101,4°	0,970	0,968

* cada energia correspondente a cada cluster foi corrigida pelo seu respectivo valor da energia de ponto zero (ZPE). O ângulo da molécula de água livre, obtido a nível MP2, é 101,9°. O comprimento da ligação O-H da água livre é 0,965 Å. Todos os dados são das geometrias com as maiores energias de adsorção.

A variação entre as ligações OH da água livre e da água adsorvida nos clusters de alumínio, de 0,008 Å (para o Al_{13}) à 0,009 Å (no caso do Al_8), estão muito próximas aos valores de 0,01 Å observados por Liu et al. (2012) para clusters Al_n ($n = 2$ a 25 átomos). No entanto, os resultados observados para d_{OH} nesses clusters são muito inferiores aos encontrados por Pembere et al. (2018), que obteve $d_{OH} \geq 1,30$ Å para a água adsorvida (o d_{OH} calculado da água não adsorvida foi 0,98 Å).

Como já comentado na seção anterior, as deformações no ângulo da água e de d_{OH} tendem a ser maiores em clusters com E_{ads} elevadas, enquanto $d_{O-cluster}$ tende a ser menor para altas energia de adsorção. Como mostram a tabela 3 e a figura 13, isso ocorre para a maioria dos clusters apresentados.

A única exceção é o Al_4Si_4 que possui $d_{O-cluster}$ superior ao do Al_8 mesmo possuindo



(a) Distâncias de ligação enter o átomo de oxigênio da água e o cluster para clusters de oito e de treze e em clusters de treze átomos
(b) Energias de adsorção em clusters de oito átomos e de treze e em clusters de treze átomos

Figura 13 – $d_{O-cluster}$ e E_{ads} para os clusters estudados

maior E_{ads} . O Al_4Si_4 possui a energia de interação mais elevada dentre os clusters de oito átomos, o que pode explicar esse comportamento distinto do observado nos demais.

Ao observar a molécula de água adsorvida, nota-se que os \angle_{HOH} mais elevados são observados em clusters de dois átomos de alumínio, além disso, a molécula adsorvida ao Al_2Si_6 apresentou o d_{OH} mais elevado. Ao se observar $d_{O-cluster}$, muito próximos de 2,00 Å, o que indica quimissorção. O que pode inviabilizar a utilização desses clusters na adsorção de água.

As nanoligas apresentaram as maiores energias de adsorção e de interação, como pode ser visto na tabela 4. Além disso, pelas tabelas 3 e figura 13, se verifica E_{ads} especialmente elevada nos clusters Al_2Si_6 e Al_2Si_{11} . Como é visto na tabela 4, as ligas que apresentam as E_i são $Al_{12}Si$ e Al_2Si_{11} (todas de treze átomos).

Tabela 4 – Energia de interação (E_i) (eV) as geometrias Cluster.H₂O com E_{ads} mais elevadas

Al_8	Al_4Si_4	Al_2Si_6	Si_8	Al_2Si_{11}	$Al_{12}Si$	Al_{13}	Si_{13}
0,830	1,148	1,069	0,800	2,114	2,412	0,560	1,702

Nanoligas possuem E_i superiores aos dos clusters puros de mesma dimensão (tabela 4). O Al_{13} é o único cluster de treze átomos com E_i inferior à 1 eV, os demais apresentam energias altas se comparados aos de oito átomos. Além disso, se verifica, pelas tabelas 3 e 4, que os clusters de maior E_{ads} não necessariamente possuem as E_i mais elevadas.

5.3 Análise das cargas

Lu et al. (2010) utilizaram a análise populacional de Mulliken para obter as cargas atômicas nos clusters Al_{13}^- e Al_{12}X (onde $\text{X}=\text{P}^+$, C ou Si). Como afirmaram Zwijnenburg et al. (2002), esse método se baseia na divisão da densidade de carga provenientes da sobreposição de orbitais atômicos oriundos da formação de ligação química, desse modo, as cargas se distribuem de forma distinta em cada átomo. As cargas dos átomos da tabela 3 desse trabalho foram obtidas por meio desse método.

Ding e Li (2009) observaram em clusters de Al e Si de dez átomos, com Al e Si em proporções distintas, em diferentes geometrias, que as análises de Mulliken demonstraram que átomos de alumínio no centro das estruturas recebiam carga dos elétrons enquanto os átomos situados nos vértices perdiam carga. Isso pode explicar os resultados observados em nanoligas ricas em silício no atual trabalho, que apresentaram alta E_{ads} .

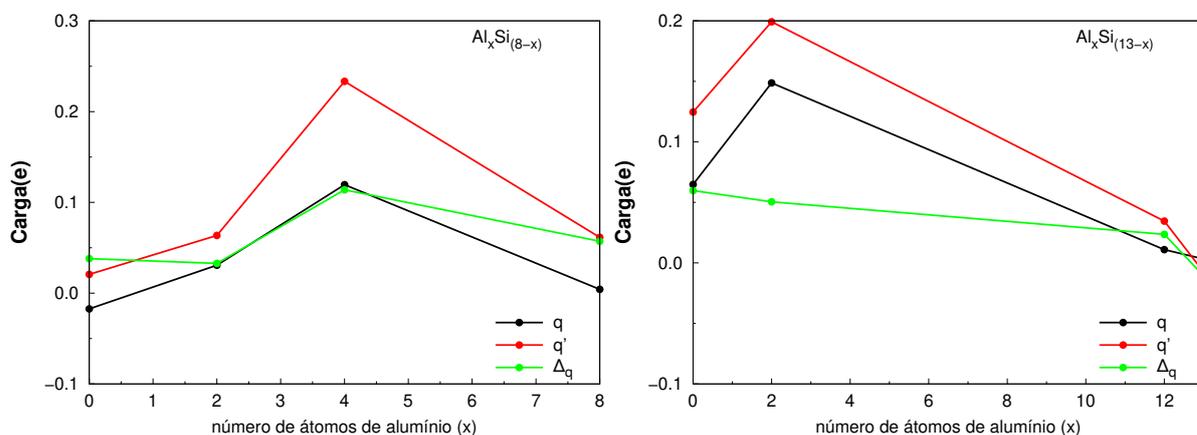


Figura 14 – q (em preto), q' (em vermelho) e Δq (em verde) para clusters de oito átomos, à esquerda, e para clusters de treze átomos, à direita.

As cargas q e q' se referem, respectivamente, à carga do átomo do cluster no qual oxigênio se liga antes de ocorrer a adsorção e após a adsorção. Os resultados obtidos para os clusters de oito átomos encontram-se na tabela 3 e na figura 14. A variação da carga do átomo do clusters ao qual a água se liga, Δq , foi determinada pela expressão:

$$\Delta q = q' - q \quad (5.1)$$

Se $\Delta q > 0$, o oxigênio da água está retirando densidade de carga do átomo ao qual esta adsorvido, caso $\Delta q < 0$, ocorre o contrário, a água cede carga eletrônica ao átomo. Os resultados podem ser vistos na figura 14.

Observando os clusters de silício puro e os com dois átomos de alumínio, nota-se que, para essas estruturas, o aumento em cinco átomos de Si pode ter promovido uma maior deslocalização da carga dos sítios ativos uma vez que o silício é levemente mais eletronegativo que o alumínio (sendo, portanto, capaz de atrair elétrons mais efetivamente

quando ligado que o átomo metálico). Os valores de q , q' e Δ_q aumentaram dos clusters de oito para os de treze átomos. O que coincide com a melhora da energia de adsorção da água no Si_{13} e no $\text{Al}_2\text{Si}_{11}$ quando comparados aos seus análogos de oito átomos.

O Al_{13} , por outro lado, apresenta uma diminuição da carga após ocorrer a adsorção e um Δ_q negativo, ao contrário do que é visto para o Al_8 em que tanto o q' como o Δ_q são positivos. Dentre os clusters avaliados, o Al_{13} é o único de camada aberta (que possui um elétron desemparelhado na camada de valência). Assim, esse fenômeno ocorre, provavelmente, devido ao fato de o átomo de O do H_2O ceder parte da sua carga ao preencher o orbital com apenas um elétron do Al_{13} , o que não ocorre para o Al_8 , de camada fechada. Todas as outras propriedades avaliadas (gap HOMO-LUMO, E_{ads} e $d_{O-cluster}$) também pioraram para o Al_{13} se comparado ao seu análogo de oito átomos.

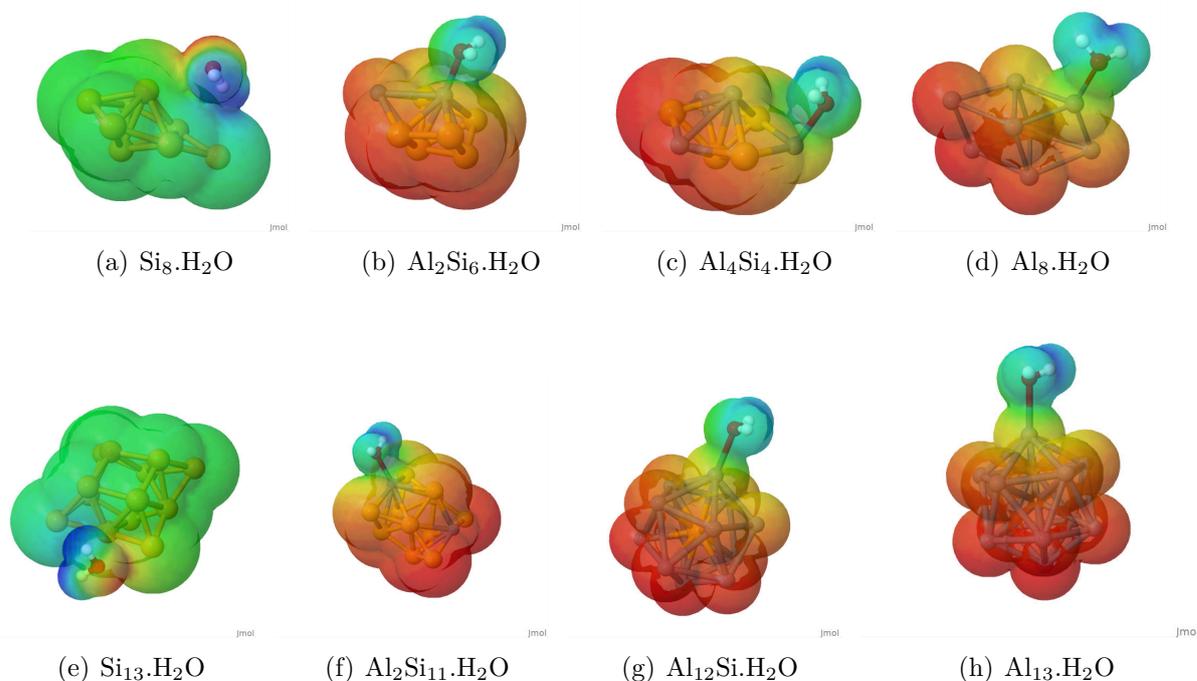


Figura 15 – Mapa eletrostático dos sistemas Cluster. H_2O , obtidos com o programa *Jmol*. O vermelho indica a distribuição de carga negativa, o azul indica região de carga positiva, as regiões verdes e amarelas indicam pouca variação na carga.

Como já foi dito, segundo Ding e Li (2009), os átomos de alumínio situados no centro das estruturas recebem carga enquanto os dos vértices perdem carga. Isso pode explicar o alto valor do Δ_q encontrado para o Al_4Si_4 neste trabalho, uma vez que a água já se liga a um átomo com carga muito positiva e o oxigênio, muito eletronegativo, retira ainda mais carga eletrônica desse átomo.

Ao analisar o mapa eletrostático dos sistemas formados pelos clusters com a água adsorvida (Cluster. H_2O), figura 15, nota-se azul intenso sobre os átomos de hidrogênio, o que evidencia baixa densidade eletrônica. A região verde sobre a maior parte dos átomos

dos clusters de Si, figuras 15 **a** e **b**, demonstra que os elétrons estão quase uniformemente distribuídos na estrutura, apenas os átomos diretamente ligados à água apresentam tonalidade levemente amarelada, resultado da transferência de carga eletrônica do Si para o O. Nos demais clusters, essa distribuição é muito menos uniforme o que ocorre devido à presença de átomos de alumínio (nos quais os elétrons se movimentam com certa facilidade), bem como a uma maior interação entre esses clusters e a molécula H_2O , como pode ser visto na tabela 4.

5.4 Orbitais de fronteira

Segundo Liu et al. (2013) o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) são geralmente considerados para estimar as propriedades eletrônicas e químicas dos clusters.

Yarovsky e Goldberg (2005) encontraram que clusters de camada fechada apresentam grandes gaps HOMO-LUMO. De fato, este trabalho encontrou, para todos os clusters de camada fechada, gaps superiores a 5 eV tanto antes como após a adsorção. Todavia, esses valores são bem inferiores aos obtidos para a água (18,45 eV), como pode ser visto na tabela 5.

Tabela 5 – Gaps HOMO-LUMO dos clusters, $Gap_{Cluster}$, e dos sistemas formados pela molécula de água adsorvida aos clusters, $Gap_{Cluster.H_2O}$ (valores em eV).

	Si ₈	Al ₂ Si ₆	Al ₄ Si ₄	Al ₈	Si ₁₃	Al ₂ Si ₁₁	Al ₁₂ Si	Al ₁₃	H ₂ O
$Gap_{Cluster}$	5,80	6,42	6,31	5,09	6,53	5,80	6,26	3,48	18,45
$Gap_{Cluster.H_2O}$	5,93	6,45	6,12	5,52	6,53	5,71	6,01	3,40	

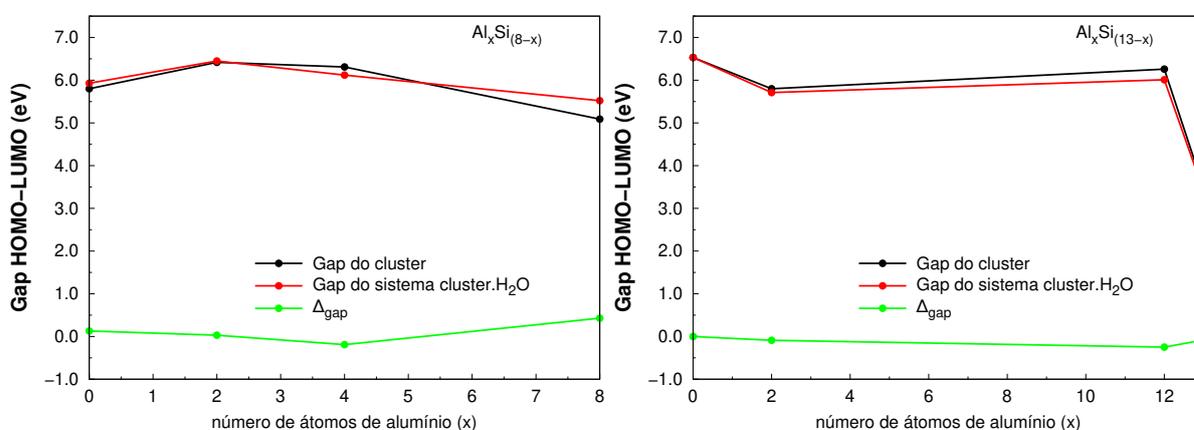


Figura 16 – Gaps HOMO-LUMO dos cluster e dos sistemas cluster.H₂O e a variação do gap, Δ_{gap} , dos clusters de oito átomos (à esquerda) e treze átomos (à direita).

A variação do gap, Δ_{gap} , apresentado na figura 16 é dado por:

$$\Delta_{\text{gap}} = \text{Gap}_{\text{Cluster.H}_2\text{O}} - \text{Gap}_{\text{Cluster}} \quad (5.2)$$

Sendo o $\text{Gap}_{\text{Cluster}}$, o gap HOMO-LUMO do cluster e $\text{Gap}_{\text{Cluster.H}_2\text{O}}$, o gap do sistema formado pela água adsorvida ao cluster (que, nesse trabalho, é designado por cluster.H₂O).

Como pode ser visto pela tabela 5 e pela figura 16, o gap geralmente aumenta com o aumento do tamanho dos clusters de Si (de oito para treze átomos). No entanto, os clusters de alumínio apresentam um comportamento diferente dos de silício: o Al₈ possui um gap superior ao do Al₁₃ (tanto antes como depois da adsorção da água). Isso se deve ao fato de o Al₁₃ ser de camada aberta, possuindo, assim, um elétron desemparelhado. Esse elétron ocupa um orbital de maior energia, o que diminui o gap do Al₁₃. A natureza distinta desses materiais também pode influenciar, sendo o Si um ametal, os clusters Si_x tendem a ter gaps superiores aos Al_x (x corresponde ao número de átomos).

Após a adsorção da água ao Al₁₃, o átomo de oxigênio do H₂O tende a doar densidade eletrônica ao orbital HOMO ocupado pelo elétron desemparelhado, o que faz o gap HOMO-LUMO do sistema Al₁₃.H₂O seja levemente inferior ao do Al₁₃ sem a água.

É observado aumento significativo no gap HOMO-LUMO do Si₈ e, especialmente, do Al₈. O gap do Al₂Si₆ quase não mudou com a adsorção, enquanto o Al₁₂Si e o Al₄Si₄ sofreram considerável diminuição no valor desse parâmetro, Al₂Si₁₁ (tabela 5 e figura 16).

O Si₁₃ possui o maior gap dentre as estruturas analisadas, como pode ser visto na tabela 5 e na figura 16. O gap HOMO-LUMO dessa estrutura não se altera mesmo após a adsorção. Considerando suas energias de adsorção e interação, relativamente baixas se comparadas com os demais clusters de treze átomos, pode-se dizer que esse cluster possui uma tendência menor a interagir com a água que os demais clusters.

5.5 Espectros IR

Pelas figuras 17 e 18 é possível distinguir facilmente os picos característicos da água (superiores a 1500 cm⁻¹), e dos clusters (inferiores a 700 cm⁻¹). É perceptível a quebra da degenerescência nos clusters promovida pela adsorção, como consequência mais modos vibracionais são sensíveis ao infravermelho e, por esse motivo, sugem novos picos. Além disso, é possível notar um deslocamento desses picos para regiões de menor frequência (*red shift*) e o aumento da intensidade na maioria dos picos.

Ainda se observa que na maioria dos clusters com as energias de adsorção mais elevadas, superior a 0,500 eV (Al₂Si₆, Al₂Si₁₁ e Al₈), o pico correspondente à deformação angular da água (entre 1500 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹) não apenas experimentou um *red shift* como também um aumento na intensidade muito superior à observada nos demais clusters,

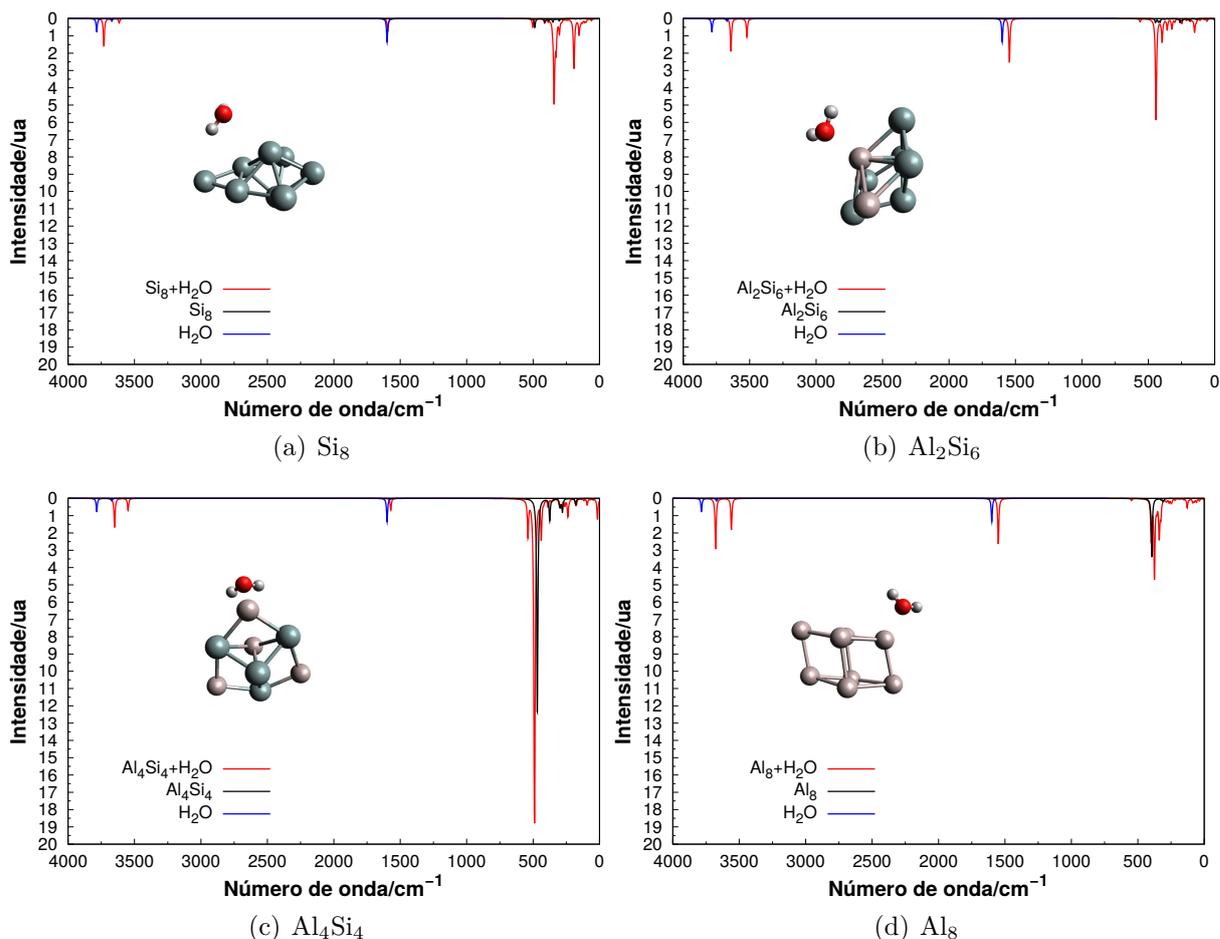


Figura 17 – Espectro IV dos clusters antes da adsorção (em preto), do sistema Cluster.H₂O (em vermelho) e da água livre (azul) em clusters de oito átomos

o que condiz com a tabela 3. O Al₄Si₄ foi a única liga com elevada E_{ads} em que o ângulo HOH não apresentou variação significativa após a adsorção (tabela 3).

Após a adsorção, em todos os clusters, verifica-se deslocamento dos picos característicos da ligação O-H da água (acima de 3500 cm⁻¹), o que caracteriza o enfraquecimento dessas ligações. Entretanto, as ligas Al₂Si₁₁ e Al₂Si₆, que apresentam as E_{ads} mais elevadas, são as que promovem o maior enfraquecimento dessas ligações (como pode ser visto nas figuras 17 b e 18 b).

Nos clusters de silício (figuras 17 a e 18 a), os picos correspondentes à ligação com a água sofrem um deslocamento menor para a região de baixas frequências que nos demais clusters, o que indica que, ao adsorver à esses clusters, as ligações O-H da água se enfraquecem menos que nos demais clusters e ligas. Além disso, houve diminuição da intensidade dos picos característicos da deformação angular da molécula H₂O adsorvida nas duas estruturas de Si. Essa tendência do espectro dessas configurações condiz com a tabela 3, em que é possível visualizar menor \angle_{HOH} , além de maior $d_{O-cluster}$ (o que indica ligações mais fracas entre O e o silício).

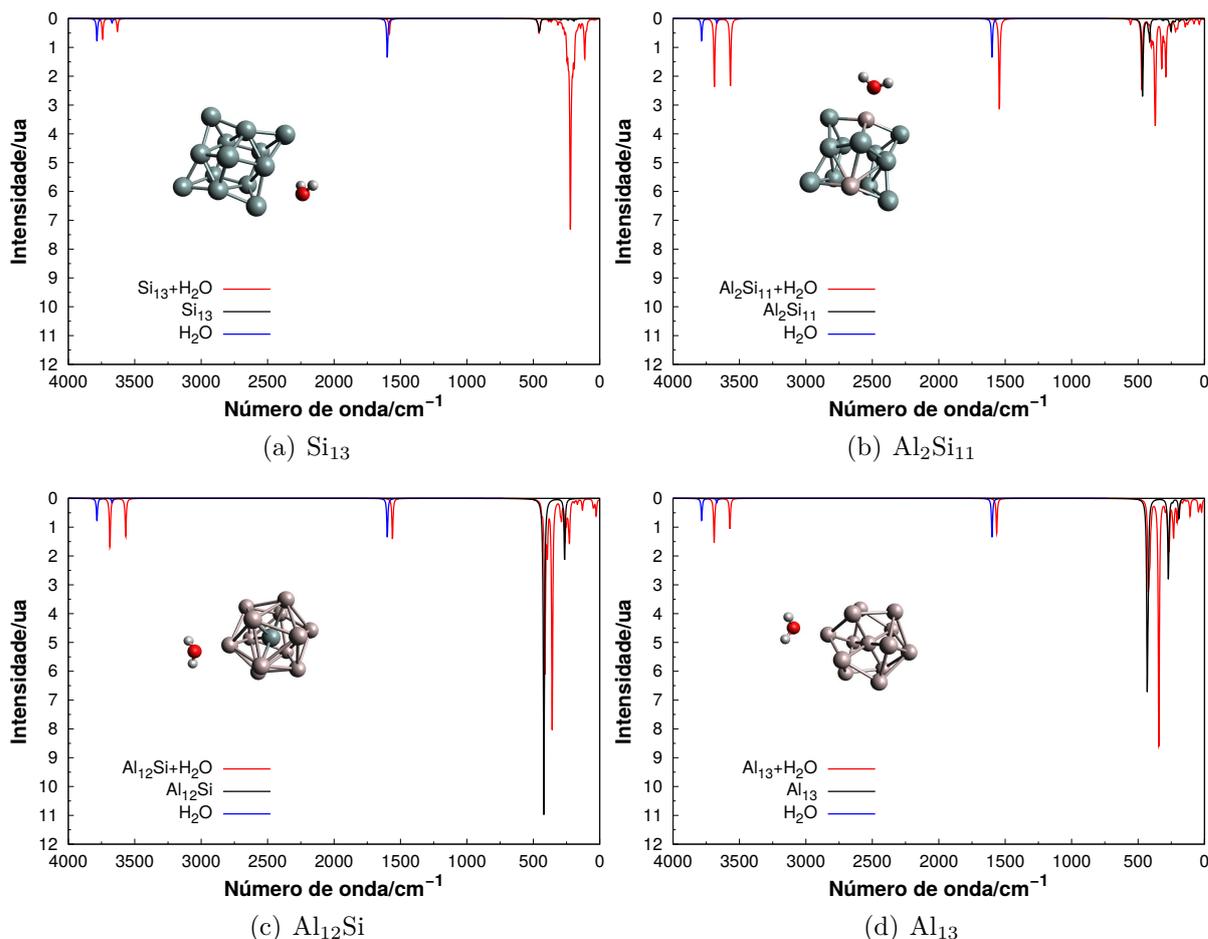


Figura 18 – Espectro IV dos clusters antes da adsorção (em preto), do sistema Cluster.H₂O (em vermelho) e da água livre (azul) em clusters de treze átomos

Todavia, é importante ressaltar a adsorção da água ao Si₈ não ocorre apenas por meio do átomo O (O-Si), ela também se dá através de um dos hidrogênios (figura 12 a). Por esse motivo, é possível notar diferença acentuada quando se compara os picos acima de 3500 cm⁻¹, que correspondem às ligações OH, nos espectros das figuras 17 a e 18 a.

Os clusters com E_{ads} intermediárias (Al₁₃ e Al₁₂Si), apresentam deformações angulares intermediárias como pode ser visto na tabela 3 e nas figuras 18 c e d, a intensidade da banda correspondente à essa deformação aumenta levemente quando o H₂O adsorve em Al₁₃ ou em Al₁₂Si. No entanto, quando a água adsorve no Al₁₂Si é possível notar um deslocamento mais acentuado dos picos para a região de baixa frequência que quando esta se liga ao Al₁₃. Portanto, a formação do complexo H₂O.Al₁₂Si promove um enfraquecimento maior das ligações entre os átomos que o observado na adsorção ao Al₁₃.

Essa diferença entre o Al₁₃ e o Al₁₂Si pode ser explicada pelas interações com a molécula H₂O. Pela tabela 4, se observa que a E_i do Al₁₂Si é a mais alta dentre os clusters, enquanto Al₁₃ apresenta a menor E_i dentre os clusters de tamanho similar. Na verdade, a energia resultante da interação da água com o Al₁₃ só é maior que as do Si₈ e do Al₈

(tabelas 2 e 4).

6 Conclusão

A adsorção é uma das primeiras etapas em processos de catálise e, portanto, é importante a compreensão desse processo a nível molecular. No presente trabalho, foi avaliada a adsorção de uma molécula de água em nanoclusters e nanoligas de alumínio e silício (Si_8 , Al_2Si_6 , Al_4Si_4 , Al_8 , Si_{13} , $\text{Al}_2\text{Si}_{11}$, Al_{12}Si e Al_{13}), com o intuito de entender as propriedades, mecanismos e forças; bem como compreender melhor as diferenças entre nanoclusters e nanoligas. Para tanto, foram avaliadas as energias de adsorção (E_{ads}) e interação (E_i) bem como propriedades estruturais, o gap HOMO-LUMO (tanto antes como após a adsorção), e as distribuição de cargas nas estruturas.

Quando foram avaliadas todas as configurações obtidas, foi visto que as E_{ads} mais elevadas ocorreram quando a água adsorveu aos sítios Al. No entanto, apesar de a adsorção ao átomo de silício ser fraca, foi notado que sua presença em nanoligas fez com a energia de adsorção aumentasse (a E_{ads} aumenta com a elevação do número de átomos Si na liga). Além disso, foi observado que, para a maioria dos casos, houve uma tendência de diminuição da distância entre o oxigênio da molécula e os clusters diminui com a elevação de energia de adsorção, enquanto houve maior deformação angular e a maior estiramento da ligação O-H da água.

Ao se considerar apenas as configurações com as energias de adsorção mais elevada (com a correção da energia de ponto zero, ZPE), se verificou adsorção *top* nos clusters de alumínio e nas ligas, com a ligação da água a um átomo Al. Também foi percebido que o Al_{13} possui a energia de interação mais baixa observada dentre os clusters de treze átomos (sendo, na realidade, a mais baixa vista dentre todos as configurações com a energia de adsorção mais elevada).

Ainda, as energias de adsorção mais altas são notadas nas ligas Al_2Si_6 e $\text{Al}_2\text{Si}_{11}$, com energias de 0,610 e 0,648 eV, respectivamente (enquanto os clusters de silício apresentaram energias inferiores a 0,3 eV). Isso indica que o silício, embora apenas levemente mais eletronegativo que o Al, possivelmente é capaz de deslocalizar a núvem eletrônica do Al, o que provavelmente ajudou no ataque do oxigênio da água a esse sítio.

Dos clusters avaliados, dois (Al_{12}Si e Al_{13}) apresentaram energias de adsorção entre 0,3 e 0,45 eV, ou seja, é provável que a adsorção a esses materiais não seja forte a ponto de a molécula não dessorver, nem muito fraca a ponto de essa interação não ser relevante a ponto não promover deformação geométrica significativa da molécula. O que é interessante no emprego desses materiais como catalisadores.

Realmente, quando avaliados os mapas eletrostáticos, se observou uma alta densidade eletrônica nas nanoligas bem como em clusters de alumínio. É interessante, porém,

notar que os átomos do cluster diretamente ligados ao oxigênio da água apresentaram elevação de suas cargas, assim, apesar de adsorção promover a retirada de cargas eletrônica nos átomos diretamente ligados, os átomos aos quais a água não se ligou apresentam aumento da densidade de elétrons. O Al_{13} foi a única estrutura em que o átomo diretamente ligado à água apresentou diminuição da carga, o que pode ser explicado pelo fato de esse cluster ser de camada aberta e a cessão de elétrons pelo átomo O ao alumínio, provavelmente, estabiliza o sistema $\text{Al}_{13}\text{H}_2\text{O}$.

Dentre os clusters avaliados o Al_{13} , apresentou o menor gap HOMO-LUMO. Assim, a transição eletrônica é mais fácil nesse material que nos demais clusters avaliados, o que o torna, comparativamente, mais apto ao uso em catálise que os demais. Dessa maneira, somado ao fato desse material promover um enfraquecimento relevante às ligações do água, como foi pelo *redshift* dos picos característicos da água no espectro de infravermelho.

Todavia, é preciso avaliar o Al_{13} em ambientes ricos em água, tendo em vista que esse trabalho trata da adsorção de apenas uma molécula. Ainda, com vista à produzir H_2 , é necessário um estudo do mecanismo de decomposição da molécula H_2O para determinar a viabilidade da utilização desses clusters como catalisadores. Ao considerar a importância da adsorção em processos de catálise, a partir desse trabalho foi possível compreender melhor a adsorção de uma molécula de água nos clusters e nanoligas avaliados. Isso, a princípio, permite que, posteriormente, seja realizada uma investigação mais detalhada acerca do Al_{13} , possibilitando sua aceitação ou descarte como catalisador na obtenção de hidrogênio gasoso a partir da água.

Referências

- AD, A. A. et al. Erratum:“polarization consistent basis sets: Principles”† j. chem. phys. 115, 9113 „2001. . . . *The Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 8, p. 3502, 2002. Citado na página 26.
- ARAB, A.; HABIBZADEH, M. Comparative hydrogen adsorption on the pure al and mixed al–si nano clusters: a first principle dft study. *Computational and Theoretical Chemistry*, Elsevier, v. 1068, p. 52–56, 2015. Citado 3 vezes nas páginas IX, 12 e 13.
- ATKINS, P.; PAULA, J. D. Físico-química. v. 1. *LTC: Rio de Janeiro*, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 18, 19 e 20.
- ALVAREZ-BARCIA, S.; FLORES, J. R. Size, adsorption site, and spin effects in the reaction of al clusters with water molecules: Al17 and al28 as examples. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 116, n. 30, p. 8040–8050, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 12, 13 e 14.
- CHANDER, M. et al. Si (100)-(2× 1) surface defects and dissociative and nondissociative adsorption of h 2 o studied with scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, APS, v. 48, n. 4, p. 2493, 1993. Citado 5 vezes nas páginas IX, 2, 12, 13 e 14.
- DING, W.-F.; LI, B.-X. A first-principles study of aln-sim- n clusters (m= 6, 9, 10; n m). *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Elsevier, v. 897, n. 1-3, p. 129–138, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 2, 37 e 38.
- DUTTA, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Elsevier, v. 20, n. 4, p. 1148–1156, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 12.
- FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, v. 108, n. 3, p. 845–910, 2008. PMID: 18335972. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr040090g>>. Citado 6 vezes nas páginas IX, 1, 4, 9, 10 e 11.
- FRIEDMAN, R.; ATKINS, P. *Molecular quantum mechanics*. [S.l.]: Oxford University, Oxford, 2011. Citado na página 22.
- HANG, T. D.; NGUYEN, M. T. Mechanistic study on water splitting reactions by small silicon clusters si3x, x= si, be, mg, ca. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 122, n. 23, p. 5132–5141, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 12.
- HENRY, D. J.; YAROVSKY, I. Dissociative adsorption of hydrogen molecule on aluminum clusters: effect of charge and doping. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 113, n. 11, p. 2565–2571, 2009. Citado na página 2.
- HIROSE, K. *Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010. Citado na página 1.

- JENSEN, F. Polarization consistent basis sets: Principles. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 115, n. 20, p. 9113–9125, 2001. Citado na página 26.
- JENSEN, F. Introduction to computational chemistry, Wiley. Chichester, UK, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23 e 26.
- JOHNSTON, R. L. *Atomic and molecular clusters*. [S.l.]: CRC Press, 2002. Citado 7 vezes nas páginas IX, 4, 5, 6, 7, 8 e 9.
- JOHNSTON, R. L. Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimising cluster geometries. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, n. 22, p. 4193–4207, 2003. Citado 2 vezes nas páginas IX e 5.
- KAWAMURA, H.; KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Water adsorption on Ti-doped silicon clusters. *Physical Review B*, APS, v. 70, n. 19, p. 193402, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 13, 14 e 32.
- LEVINE, I. Physical chemistry. New York. 2009. Citado 6 vezes nas páginas 12, 15, 16, 17, 18 e 19.
- LEVINE, I. N. *Química cuántica*. [S.l.]: Pearson Educación, 2001. Citado 12 vezes nas páginas 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 24, 25, 26 e 28.
- LIU, Y. et al. Theoretical study of the geometries and dissociation energies of molecular water on neutral aluminum clusters Al_n ($n=2-25$). *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 136, n. 8, p. 084703, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 1, 2, 32 e 35.
- LIU, Y. et al. Different orientations of molecular water on neutral and charged aluminum clusters Al_n ($n=0-3$). *The European Physical Journal D*, Springer, v. 67, n. 9, p. 194, 2013. Citado na página 39.
- LU, Q. L. et al. First principles studies on the interaction of O_2 with $X^+ Al_{12}$ ($X=Al, P, C, Si$) clusters. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Online Library, v. 31, n. 15, p. 2804–2809, 2010. Citado na página 37.
- MOC, J. Theoretical investigation of the reaction paths of the aluminum cluster cation with water molecule in the gas phase: a facile route for dihydrogen release. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 119, n. 32, p. 8683–8691, 2015. Citado na página 12.
- MOMIRLAN, M.; VEZIROGLU, T. N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 30, n. 7, p. 795–802, 2005. Citado na página 1.
- MÜLLER, J.; HARRIS, J. Cluster study of the interaction of a water molecule with an aluminum surface. *Physical Review Letters*, APS, v. 53, n. 26, p. 2493, 1984. Citado na página 32.
- MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 1955. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.

- PEMBERE, A. M. et al. How partial atomic charges and bonding orbitals affect the reactivity of aluminum clusters with water? *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 122, n. 12, p. 3107–3114, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 35.
- POSTERNAK, M.; BALDERESCHI, A.; DELLEY, B. Dissociation of water on anatase tio₂ nanoparticles: the role of undercoordinated ti atoms at edges. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 113, n. 36, p. 15862–15867, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 13.
- QIU, M. et al. A full-potential linear-muffin-tin-orbital study of water adsorption on and saturation in small si clusters. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 10, n. 35, p. 7743, 1998. Citado na página 32.
- ROSSI, G. et al. Magic polyicosahedral core-shell clusters. *Physical review letters*, APS, v. 93, n. 10, p. 105503, 2004. Citado 3 vezes nas páginas IX, 10 e 11.
- SHIMOJO, F. et al. Molecular dynamics simulations of rapid hydrogen production from water using aluminum clusters as catalyzers. *Physical review letters*, APS, v. 104, n. 12, p. 126102, 2010. Citado na página 1.
- SHREVE, R.; BRINK, J. *Industrias de processos químicos*. [S.l.]: Guanabara Koogan, 1997. ISBN 9788570301765. Citado na página 1.
- SILVEIRA, A. D.; GOMES, A. C.; GALVÃO, B. R. Structural and homotop optimization of neutral al–si nanoclusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 25, p. 17464–17470, 2018. Citado 3 vezes nas páginas IX, 9 e 27.
- TURNER, J. A. Sustainable hydrogen production. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 305, n. 5686, p. 972–974, 2004. Citado na página 1.
- WELDON, M. K. et al. Initial h₂ o-induced oxidation of si (100)–(2 × 1). *Physical review letters*, APS, v. 79, n. 15, p. 2851, 1997. Citado na página 12.
- YAROVSKY, I.; GOLDBERG, A. Dft study of hydrogen adsorption on al₁₃ clusters. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 31, n. 6-7, p. 475–481, 2005. Citado na página 39.
- ZIBORDI-BESSE, L. et al. Ethanol and water adsorption on transition-metal 13-atom clusters: A density functional theory investigation within van der waals corrections. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 120, n. 24, p. 4231–4240, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 2, 27 e 28.
- ZWIJNENBURG, M. A. et al. Factors affecting ionicity in all-silica materials: A density functional cluster study. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 106, n. 51, p. 12376–12385, 2002. Citado na página 37.