Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
Faculdade de Ciências – Campus de Bauru
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

André Luiz Fassone Canova

Estudo Químico Quântico Relativístico das propriedades eletrônicas e estruturais dos compostos Au_n (n = 1–5), AuO_n^- e AuS_n^- (n = 1–2) e *AuH*

Bauru
2014

André Luiz Fassone Canova

Estudo Químico Quântico Relativístico das propriedades eletrônicas e estruturais dos compostos Au_n (n = 1–5), AuO_n^- e AuS_n^- (n = 1–2) e *AuH*

Tese de doutoramento apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Campus de Bauru, como exigência parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza.

Bauru

2014

Canova, André Luiz Fassone.
Estudo Químico Quântico Relativístico das propriedades eletrônicas e estruturais dos compostos Au_n (n = 1–5), AuO_n^- e AuS_n^- (n = 1–2) e AuH / André Luiz Fassone Canova, 2014
136 f. : il.

Orientador: Aguinaldo Robinson de Souza

Tese (Doutorado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

1. Métodos ab initio. 2. Equação de Dirac. 3. Química quântica relativística. 4. DHF. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

Este trabalho é dedicado aos três grandes amores de minha vida,
Edirlene, Alessandro e Chiara.

AGRADECIMENTOS

Agradeço o engenho da natureza e do homem sem o qual nada seria possível;
O apoio e incentivo dado por minha amada esposa nesta longa jornada;
Aos meus queridos filhos que me mantiveram focado em meu objetivo;
Aos tios, primos e demais familiares por todo o apoio recebido;
Agradeço ao Aguinaldo e Marley, pelo apoio e incentivo;
Agradeço aos ilustres membros da banca examinadora;
A todos os meus professores pelos ensinamentos;
Aos colegas de trabalho pela paciência e apoio;
Para Rosana, pela revisão e correção;
Aos amigos e colegas do POSMAT;
Aos funcionários do POSMAT;
A todos os demais.

“O primeiro pecado da humanidade foi a fé; a primeira virtude foi a dúvida.”

Carl Sagan (1934-1996)

RESUMO

Os efeitos relativísticos estão mais próximos de nós do que pensamos, como por exemplo: na cor do metal Ouro, no funcionamento da bateria Chumbo-ácido entre outros. Os efeitos relativísticos são mais intensos em átomos pesados, sobretudo no átomo de Ouro, desempenhando um papel essencial para a interpretação dos fenômenos de natureza quântica, visto que os seus efeitos tendem a alterar significativamente a energia e a geometria dos sistemas. Quando comparados aos resultados obtidos pela utilização de metodologias não relativísticas (HF) e quasi relativística (ZORA) podemos perceber claramente a influência das consequências da Teoria da Relatividade, como por exemplo: o acoplamento spin-órbita e a quebra dos orbitais degenerados. Nesse trabalho, iremos utilizar as metodologias relativísticas de Dirac-Hartree-Fock (DHF) e Teoria do Funcional de Densidade (DFT) para o estudo de sistemas compostos por átomos de Ouro e demonstraremos que, apesar do elevado custo computacional envolvido, as metodologias relativísticas devem ser a primeira opção de escolha dada a excelente qualidade dos resultados obtidos, em propriedades geométricas e eletrônicas, tais como: a distância de ligação e Afinidade Eletrônica. Particularmente no estudo da molécula de Au_2 obtivemos excelente resultado para a distância de ligação, pois a divergência entre o valor teórico (utilizando-se dessas metodologias) e o valor experimental é de apenas 4,05 %.

Palavras-chave: Métodos ab initio. Equação de Dirac. Química quântica relativística. DHF.

ABSTRACT

Relativistic effects are closer to us than we think, such as: gold color metal, the operation of lead-acid battery among others. Relativistic effects are more intense in heavy atoms, especially of gold atom, having an essential role for the interpretation of the phenomena of quantum nature, since their effects tend to significantly change the energy and the geometry of the systems. When compared to results obtained by using non-relativistic methods (HF) and quasi-relativistic (ZORA) we can clearly see the influence of the consequences of the theory of relativity, for example, the spin-orbit coupling and the breaking of degenerate orbitals. In this work, we will use the relativistic Dirac-Hartree methodologies-Fock (DHF) and Density Functional Theory (DFT) to study systems composed of gold atoms and demonstrate that, despite the high computational cost involved, the relativistic methodologies should be the first option of choice due to excellent quality of the results obtained in geometric and electronic properties, such as the bond distance and Electron Affinity. Particularly in the study of molecule Au_2 excellent result obtained for the connection distance as the divergence between the theoretical value (using these methodologies) and the experimental value is only 4.05%.

Keywords: Ab initio methods. Dirac equation. Relativistic quantum chemistry. DHF.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – REFERENCIAIS INERCIAIS S E S', COM VELOCIDADE RELATIVA v. 20
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA. 30
FIGURA 3 – O ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA REPRESENTANDO O *SPIN UP* E O *SPIN DOWN*. ...31
FIGURA 4 – LINHAS ESPECTRAIS DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO E A ESTRUTURA FINA. 32
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA FINA DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO. 33
FIGURA 6 – CONTRAÇÃO RELATIVÍSTICA DO ORBITAL *6S*. 40
FIGURA 7 – DENSIDADE ELETRÔNICA DO HOMO DO ÁTOMO DE OURO. 54
FIGURA 8 – DENSIDADE ELETRÔNICA DO HOMO-1 DO ÁTOMO DE OURO.....55
FIGURA 9 – DENSIDADE ELETRÔNICA DO HOMO-2 DO ÁTOMO DE OURO.....56
FIGURA 10 – DENSIDADE ELETRÔNICA DO HOMO-3 DO ÁTOMO DE OURO.....57
FIGURA 11 – DENSIDADE ELETRÔNICA DO HOMO-4 DO ÁTOMO DE OURO.....58
FIGURA 12 – DENSIDADE ELETRÔNICA DO HOMO-5 DO ÁTOMO DE OURO.....59
FIGURA 13 – DEMONSTRAÇÃO DA QUEBRA DE DEGENERESCÊNCIA PARA O ORBITAL *5P*.....60
FIGURA 14 – RAZÃO ENTRE AS ENERGIAS SO E SF PARA O ÁTOMO DE OURO.....64
FIGURA 15 – QUADRO RESUMO PARA AS DISTÂNCIAS DE LIGAÇÃO (Å). 71
FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA TOTAL DA MOLÉCULA Au_2.....72
FIGURA 17 – HOMO, HOMO-1 E HOMO-2 DA MOLÉCULA Au_2. 73
FIGURA 18 – HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5 DA MOLÉCULA Au_2.....75
FIGURA 19 – DIAGRAMA QUALITATIVO DE FORMAÇÃO DOS OM´S PARA O Au_2. 77
FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA TOTAL DA MOLÉCULA Au_3.....78
FIGURA 21 – HOMO, HOMO-1 E HOMO-2 DA MOLÉCULA Au_3. 79
FIGURA 22 – HOMO-3, HOMO-4 E HOMO-5 DA MOLÉCULA Au_3. 81
FIGURA 23 – REPRESENTAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA TOTAL DA MOLÉCULA Au_4.....83
FIGURA 24 – HOMO, HOMO-1 E HOMO-2 DA MOLÉCULA Au_4. 84
FIGURA 25 – HOMO-3, HOMO-4 E HOMO-5 DA MOLÉCULA Au_4. 86
FIGURA 26 – REPRESENTAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA TOTAL DA MOLÉCULA Au_5. 88
FIGURA 27 – HOMO, HOMO-1 E HOMO-2 DA MOLÉCULA Au_5. 89
FIGURA 28 – HOMO-3, HOMO-4 E HOMO-5 DA MOLÉCULA Au_5. 91
FIGURA 29 – REPRESENTAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA TOTAL DA MOLÉCULA AuO^-. ...93
FIGURA 30 – HOMO, HOMO-1 E HOMO-2 DA MOLÉCULA AuO^-. 94
FIGURA 31 – HOMO-3, HOMO-4 E HOMO-5 DA MOLÉCULA AuO^-. 96
FIGURA 32 – DIAGRAMA QUALITATIVO DE FORMAÇÃO DOS OM´S PARA O AuO^-. 98

FIGURA 33 – REPRESENTAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA TOTAL DA MOLÉCULA AuO_2^-. ..99
FIGURA 34 – HOMO, HOMO-1 E HOMO-2 DA MOLÉCULA AuO_2^-.....100
FIGURA 35 – HOMO-3, HOMO-4 E HOMO-5 DA MOLÉCULA AuO_2^-.....102
FIGURA 36 – REPRESENTAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA TOTAL DA MOLÉCULA AuS^-...104
FIGURA 37 – HOMO, HOMO-1 E HOMO-2 DA MOLÉCULA AuS^-. 105
FIGURA 38 – HOMO-3, HOMO-4 E HOMO-5 DA MOLÉCULA AuS^-. 107
FIGURA 39 – DIAGRAMA QUALITATIVO DE FORMAÇÃO DOS OM´S PARA O AuS^-. 109
FIGURA 40 – REPRESENTAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA TOTAL DA MOLÉCULA AuS_2^-. 110
FIGURA 41 – HOMO, HOMO-1 E HOMO-2 DA MOLÉCULA AuS_2^-. 111
FIGURA 42 – HOMO-3, HOMO-4 E HOMO-5 DA MOLÉCULA AuS_2^-. 113

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – ORBITAIS ATÔMICOS DO ÁTOMO DE OURO COM E SEM EFEITO SPIN-ÓRBITA. 62
TABELA 2 – ENERGIA DE IONIZAÇÃO DO ÁTOMO DE OURO. 65
TABELA 3 – AFINIDADE ELETRÔNICA DO ÁTOMO DE OURO. 66
TABELA 4 – AFINIDADE PROTÔNICA DO ÁTOMO DE OURO. 66
TABELA 5 – DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO PARA A MOLÉCULA AU2. 67
TABELA 6 – DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO PARA A MOLÉCULA AU3. 68
TABELA 7 – DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO PARA A MOLÉCULA AU4. 68
TABELA 8 – DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO PARA A MOLÉCULA AU5. 69
TABELA 9 – DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO PARA A MOLÉCULA AuO^-. 69
TABELA 10 – DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO PARA A MOLÉCULA AuO_2^-. 69
TABELA 11 – DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO PARA A MOLÉCULA AuS^-. 70
TABELA 12 – DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO PARA A MOLÉCULA AuS_2^-. 70
TABELA 13 – COMPARATIVO DA VARIAÇÃO DE TAMANHO NAS DISTÂNCIAS DE LIGAÇÃO. 70
TABELA 14 – ENERGIA MÍNIMA DE CADA MOLÉCULA. 115
TABELA 15 – GAP HOMO-LUMO PARA CADA SISTEMA. 116

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13
1.1 Motivação 13
1.2 Organização Geral da Tese 16
1.3 Participação em Congressos 17
1.4 Objetivos 17
2 CONCEPÇÕES TEÓRICAS 19
2.1 Teoria da Relatividade 19
2.2 Teoria Quântica 23
2.3 Teoria Mecânica Quântica Relativística 25
2.4 Acoplamento spin-órbita 29
2.5 Modelo do Núcleo Finito 33
2.6 Inclusão dos Efeitos Relativísticos em Cálculos Químicos Quânticos 35
2.7 Efeitos Relativísticos no átomo de Ouro 39
3 MÉTODOS 42
3.1 Inicialização Atômica 42
3.2 Teste de Convergência 43
3.3 Otimização da Estrutura e Cálculo de Energia de Ligação 43
3.4 Densidade Eletrônica Planar 44
3.5 Densidade Eletrônica Espacial 44
3.6 Função de Localização do Elétron 44
3.7 Cálculos Suplementares 46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 51
4.1 Revisão de Literatura 51
4.2 Átomo de Ouro 53
4.2.1 Densidade Eletrônica Espacial 53
4.2.2 Densidade Eletrônica Planar (Quebra da Degenerescência) 60
4.2.3 Níveis Energéticos dos Orbitais Atômicos do Átomo de Ouro 61
4.2.4 Energia de Ionização 65
4.2.5 Afinidade Eletrônica 66
4.2.6 Afinidade Protônica 66
4.3 Compostos de Ouro 67
4.3.1 Distância de Ligação 67

4.3.2 ELF, Densidade Eletrônica Espacial e Planar 71
4.3.2.1 Molécula Au_2 72
4.3.2.2 Molécula Au_3 78
4.3.2.3 Molécula Au_4 83
4.3.2.4 Molécula Au_5 88
4.3.2.5 Molécula AuO^- 93
4.3.2.6 Molécula AuO_2^- 99
4.3.2.7 Molécula AuS^- 104
4.3.2.8 Molécula AuS_2^- 110
4.4 Aspectos Energéticos das Moléculas 115
4.4.1 Energia Mínima 115
4.4.2 *GAP* HOMO-LUMO 116
5 CONCLUSÕES 118
6 REFERÊNCIAS 121
APÊNDICE A – EQUIPAMENTOS E PROGRAMAS UTILIZADOS 127
A.1 Cluster LSM I (lsm-dq) 127
A.2 Cluster LSM II (feynman-dq) 128
A.3 Desktop (enterprise-dq) 129
A.4 GridUNESP (gridunesp) 129
APÊNDICE B – ARQUIVOS DE ENTRADA PARA A EXECUÇÃO DO DIRAC 131
B.1 Inicialização Atômica 131
B.2 Teste de Convergência 132
B.3 Otimização de Estrutura e Cálculo de Energia de Ligação 133
B.4 Densidade Eletrônica Planar 134
B.5 Densidade Eletrônica Espacial 135
B.6 Função de Localização do Elétron (ELF) 136

1 INTRODUÇÃO

Nessa seção serão discutidas algumas concepções e motivações que nortearam o desenvolvimento deste trabalho.

1.1 Motivação

Deve-se distinguir a natureza que ocorre por e em si mesma, e a interpretação que lhe é dada pela ciência. Apesar, ou em função desta distinção, avançou-se em uma longa cadeia de sucessivas tentativas para a compreensão dos fenômenos naturais que partilham a realidade conosco.

Ressalta-se que um modelo é apenas uma representação limitada da realidade e/ou teoria, e que assim sendo, a sua verificação não o torna verdadeiro, portanto essencialmente, apenas a sua utilidade é verificada. Segundo Vera[1]:

> "A drástica diferença entre um modelo e uma teoria, ou entre um modelo e a realidade, pode-se destacar mediante um par de expressões: o modelo não é a realidade nem a teoria, deve-se entendê-lo como se fosse essa realidade ou essa teoria. O modelo se parece com aquilo do qual é um modelo apenas em sua estrutura: todas aquelas características do sistema alheias à sua estrutura também o são com relação ao modelo."

Então é possível que, para uma mesma realidade possam ocorrer dois ou mais modelos que a expliquem adequadamente, desde que o grau de complexidade seja diferente. Portanto a validade de um modelo deve ser mensurada de acordo com a sua complexidade e aplicabilidade.

Na área de Ciências e Tecnologia de Materiais tanto a modelagem quanto a simulação possuem grande importância, pois permitem que os sistemas de interesse possam ser recriados em ambientes virtuais e, assim, serem analisados e estudados a um custo relativamente baixo e, em alguns casos, sem a realização de ensaios destrutivos.

O conceito de modelagem deve ser entendido como um conjunto de definições, sendo as principais: a definição da geometria do sistema (distância,

ângulos e diedros); a definição das aproximações que serão empregadas; das regras de interação entre as partes que constituem o sistema e da definição das variáveis representativas. No entanto, um modelo estático nos fornece uma quantidade limitada de informações (apenas as que podem ser inferidas diretamente do modelo – notadamente as de natureza geométrica e do próprio conjunto de definições adotadas) e, portanto, torna-se necessário a analise do comportamento do sistema frente às regras de interação, ou seja, simular o comportamento do sistema.

Entendemos que a simulação é um conjunto de operações lógicas e/ou matemáticas (muitas vezes com alto grau de complexidade) que são realizadas sobre a proposição geométrica e, estritamente, definidas pelas regras de interação, durante essa etapa podemos obter resultados para algumas das propriedades do sistema, inclusive realizando previsões teóricas que poderão ser objetos de futuros estudos experimentais.

Em nosso grupo de pesquisa, diversos trabalhos foram e são desenvolvidos utilizando as diversas ferramentas disponíveis da área de modelagem e simulação em Ciência e Tecnologia de Materiais, por exemplo:

- no estudo apresentado por Viana et al[2] a superfície de energia potencial foi obtida para o radical PCO com o uso de diversos métodos da química quântica computacional, inclusive com a obtenção do calor de formação, e suas rotas, para os diversos isômeros;
- Macedo et al[3] estudou a molécula de Carboneto de Darmstádio estimando a sua energia de dissociação, demonstrando a utilidade dos métodos relativísticos para elementos superpesados;
- todos os átomos desde o Tálio (Z=81) até o Nobélio (Z=102) foram estudados e analisados em uma abordagem relativística por Macedo et al[4] com bases isentas de prolapso variacional;
- a comparação entre os valores experimentais e teóricos para a energia de dissociação da molécula de Óxidos de mercúrio (*HgO*) foi obtida utilizando-se técnicas relativísticas indicando, segundo Macedo et al[5], que é possível obtê-lo em condições atmosféricas usuais;

- o artigo de Macedo et al[6] sugere que a molécula fluoreto de eka-frâncio (E119F) apresenta menor característica iônica que seus homólogos mais leves e, deste modo, as propriedades periódicas apresentariam uma singularidade, pois era de se esperar uma ligação química com maior característica iônica.

No entanto, para exemplificar os objetivos desse trabalho, é interessante a análise da bateria Chumbo-ácido[7] que é uma estrutura bem estabelecida, pois as suas primeiras descrições datam de 1860, podendo ser analisada conforme as reações eletroquímicas dadas abaixo:

$$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l) \quad E_1^0 = 1{,}68\,V$$
$$Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,e^- \quad E_2^0 = 0{,}36\,V$$
$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2\,H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l) \quad E_T^0 = 2{,}04\,V$$

Para funcionamento adequado da bateria, cada elemento (formado por uma placa de Chumbo e outra de Dióxido de Chumbo) deve ser imerso em uma solução aquosa de Ácido Sulfúrico. Essa solução atua como meio de transporte para os elétrons que o Chumbo doa para o Dióxido de Chumbo, assim ambas as placas se transformam em sulfato de Chumbo e fornecem uma diferença de potencial (DDP) de aproximadamente 2,00 Volts. Para se alcançar outros valores de DDP é necessária a conjugação de diversos elementos, então em uma bateria típica são conjugados 6 elementos obtendo-se aproximadamente 12,00 Volts.

No entanto, em 2011, cerca de 150 anos passados da sua invenção, um estudo *ab initio* conduzido por Ahuja et al[8] modelou e simulou, quanticamente e relativisticamente, um sistema representativo da bateria Chumbo-ácido e demonstrou que os efeitos relativísticos são fundamentais para a explicação do mecanismo dessa reação, pois o poder oxidante do *β-PbO_2(s)* é subestimado quando utilizado um tratamento não relativístico. Para a modelagem não relativística a DDP (diferença de potencial) fornecida é de 0,39 V e para a modelagem relativística a DDP é de 1,91 V. Portanto os efeitos relativísticos são responsáveis por aproximadamente 80% da diferença de potencial fornecida pela bateria e não podem ser desprezados.

Nesse trabalho realizamos a modelagem e simulação de sistemas moleculares em uma abordagem quântico-relativística, considerando-se a presença de todos os elétrons (abordagem *all electron*), com uma grande quantidade de átomos pesados. Destacamos que em nossa revisão bibliográfica não encontramos referência a qualquer estudo similar que se envolve sistemas tão extensos.

Além disso, nossos resultados são superiores aos apresentados por outras abordagens teóricas, apresentando excelente aproximação em relação aos valores experimentais (quando disponíveis), encontrados em literatura.

1.2 Organização Geral da Tese

No primeiro capítulo descrevemos a motivação geral para o desenvolvimento desse trabalho, a sua organização e os trabalhos apresentados em função de seu desenvolvimento e de seus objetivos.

No segundo capítulo, abordamos os aspectos teóricos mais relevantes no desenvolvimento do trabalho, tal como a Teoria da Relatividade, a Mecânica Quântica e a Mecânica Quântica Relativística, a definição do acoplamento spin-órbita e do modelo do núcleo finito a incorporação dos efeitos relativísticos em cálculos químicos quânticos e os efeitos relativísticos no átomo de Ouro.

No terceiro capítulo, descrevemos a metodologia utilizada para o desenvolvimento desse trabalho.

No quarto capítulo após a revisão da literatura apresentamos os resultados encontrados para o átomo de Ouro e dos compostos, assim como, as discussões iniciais.

As conclusões e as últimas considerações finalizem esse trabalho no quinto capítulo.

Os equipamentos computacionais e programas que foram utilizados estão descritos no Apêndice A.

No Apêndice B, exibimos alguns modelos para os arquivos de entrada para a execução do programa DIRAC.

1.3 Participação em Congressos

Corroborando a importância dessa linha de pesquisa para a área de Ciência e Tecnologia de Materiais, a participação em congressos foi muito acentuada durante o período de desenvolvimento do trabalho. Destacamos a apresentação oral, referente à fase inicial do trabalho, no ano de 2011.

Abaixo a relação completa dos trabalhos já apresentados em congressos:

- **SBPMat 2011:**
  - 4FXN – Parallel implementation of relativistic quantum mechanics DIRAC program in a computer cluster. *(Oral)*.

- **SBPMat 2013:**
  - 6JG4 – Relativistic Hartree-Fock for Aun (with 1≤n≤5) nanowires *(Poster)*;
  - 6JGB – AuSn and AuOn (with 1≤n≤ 2), relativistic Hartree-Fock *(Poster)*.

Os trabalhos a serem apresentados no presente ano já aceitos, são:

- **SBPMat 2014**
  - A6KF Relativistic quantum mechanics study of gold atom using the dirac-hartree-fock approach *(Pôster)*;
  - AA2G Study of gold dimer using a dirac-hartree-fock approach *(Pôster)*;
  - AB6M Study of Gold dimer using a Dirac-Hartree-Fock approach (*Resumo estendido - Pôster*);
  - AB6N Relativistic quantum mechanics study of Gold atom using the Dirac-Hartree-Fock approach (*Resumo estendido - Pôster*).

1.4 Objetivos

Neste trabalho pretendemos comparar diversas abordagens para a modelagem e simulação de sistemas com grande número de átomos pesados, ressaltamos que nenhum trabalho similar foi encontrado em literatura.

Como consequência direta do estudo de átomos pesados, pretendemos demonstrar que o modelo proposto pela mecânica quântica relativística sempre deve ser a primeira opção de tratamento para esse tipo de estudo, apesar do alto custo computacional envolvido. Assim, os efeitos relativísticos devem ser considerados como parte inerente ao modelo, evitando a sua inclusão *ad hoc*.

Podemos descrever sucintamente os objetivos desse trabalho como sendo os que se seguem:

- estudar e compreender o modelo químico quântico relativístico da matéria;
- confrontar o modelo químico quântico relativístico da matéria com o modelo não relativístico;
- aplicar esse modelo ao estudo do átomo de Ouro;
- estudar a influência da interação spin-órbita nas ligações químicas entre os átomos nos compostos de Ouro;
- estudar as ligações químicas nos compostos lineares de Ouro Au_n, sendo $n=1–5$;
- estudar as ligações químicas nas moléculas lineares de Ouro com o Oxigênio AuO_n^- e com o Enxofre AuS_n^-, sendo $n=1–2$;
- estudar o Hidreto de Ouro *AuH*.

2 CONCEPÇÕES TEÓRICAS

As concepções teóricas utilizadas nesse trabalho estão descritas nas seções que se seguem, com o objetivo de explicitar e elucidar aspectos fundamentais dos modelos teóricos utilizados.

2.1 Teoria da Relatividade

A Teoria da Relatividade[9], elaborada por Albert Einstein em 1905 (Teoria da Relatividade Restrita – TRR) e reelaborada em 1915 (Teoria da Relatividade Geral – TRG), foi construída sobre dois princípios fundamentais:

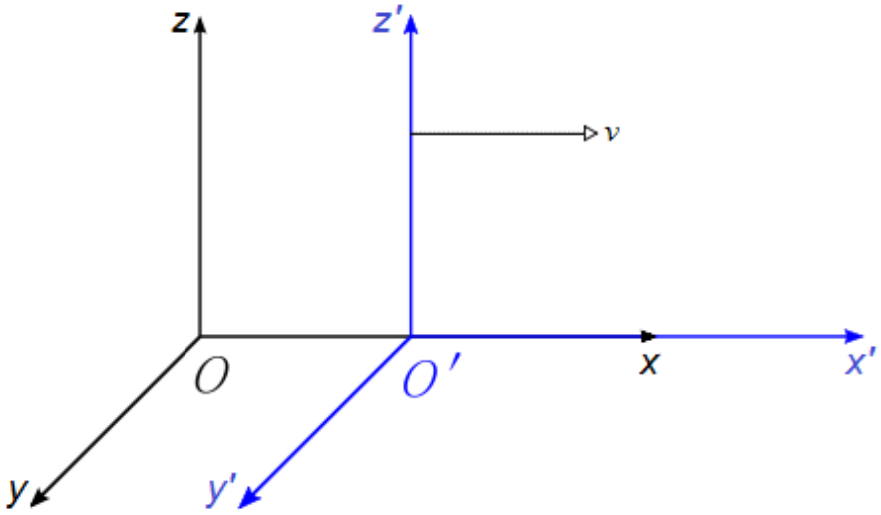
I. **Princípio da relatividade:** As leis que regem as mudanças de estado em qualquer sistema físico tomam a mesma forma em qualquer sistema de referência inercial;
II. **Princípio da Invariância da velocidade da luz:** A velocidade da luz é invariante, independentemente da velocidade da fonte, e igual a c (no vácuo o seu valor exato é de 299.792.458 m/s) em qualquer sistema de referência inercial.

Dois eventos simultâneos, ou seja, que ocorram ao mesmo tempo em um determinado sistema de referência pode ser interpretado como não simultâneos em outro sistema de referência e, assim, nos é possível relacionar esses dois sistemas de referenciais distintos.

Podemos relacionar o sistema de referência S com o sistema de referência S', sendo que a origem deste sistema de referência desloca-se com uma velocidade v em relação a um observador O fixo naquele sistema *(*Figura 1).

Um observador O no sistema S determinará a localização espaço-temporal de um evento qualquer, como um conjunto único de quatro coordenadas (em relação à origem desse sistema) dadas por (t, x, y, z): onde (t) representa a coordenada temporal e (x, y, z) as coordenadas espaciais.

Figura 1 – Referenciais inerciais S e S', com velocidade relativa v.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Se o mesmo evento for observado por outro observador O' (fixo no sistema S' e que se move juntamente com esse sistema) as coordenadas espaço-temporal determinadas por esse observador serão dadas por (t', x', y', z'): onde (t') representa a coordenada temporal e (x', y', z') as coordenadas espaciais.

Para sistemas de referência inerciais ditos na configuração padrão, ou seja, naqueles onde a origem dos sistemas é a mesma, o eixo y é paralelo ao eixo y', o eixo z é paralelo ao eixo z' e, ainda, os eixos x e x' são colineares e as Transformadas de Lorentz assumem a forma matricial abaixo:

$$\begin{bmatrix} ct' \\ x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma & -\beta\gamma & 0 & 0 \\ -\beta\gamma & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} ct \\ x \\ y \\ z \end{bmatrix}, \tag{2.1.1}$$

onde

$$\beta = \frac{v}{c}, \tag{2.1.2}$$

sendo que v é a velocidade de S em relação a S' e c é a velocidade da luz no vácuo.

O termo γ, conhecido por Fator de Lorentz, é dado por:

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{(1-\beta^2)}}. \tag{2.1.3}$$

Portanto, em regimes de movimento em velocidade muito baixa $(v \lll c)$ temos que o fator $\beta \to 0$, enquanto que $\gamma \to 1$. Na situação limite da velocidade nula $(v = 0)$, os sistemas S e S' se tornam idênticos, conforme demonstrado abaixo:

$$\begin{bmatrix} ct' \\ x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} ct \\ x \\ y \\ z \end{bmatrix} . \tag{2.1.4}$$

Por outro lado, em regimes de movimento em velocidades próximas à velocidade da luz $(v \simeq c)$ temos que o fator $\beta \to 1$, enquanto que $\gamma \to \infty$. Desse modo, as coordenadas divergem ao se comparar o sistema de referência S com o sistema de referência S':

$$\begin{bmatrix} ct' \\ x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma & -\beta\gamma & 0 & 0 \\ -\beta\gamma & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} ct \\ x \\ y \\ z \end{bmatrix} . \tag{2.1.5}$$

Observamos que as coordenadas espaciais afetadas pelo movimento relativístico são àquelas na direção do movimento, pois da matriz acima (Equação 2.1.5) temos que:

$$x' = \gamma(x - \beta ct), y' = y \; e \; z' = z \; . \tag{2.1.6}$$

Como consequência direta, somos conduzidos a uma nova série de equações que relacionam as coordenadas do espaço-tempo com a velocidade do corpo, assim todo o conjunto subjacente de equações é alterado.

Nesse trabalho, deduziremos a equação da energia relativística total (E'), considerando um corpo que se desloca ao longo do eixo x' no sistema de referência inercial S', que é dada pela soma da sua energia de repouso (E_0) e da sua energia cinética (K), assim:

$$E' = E_0 + K \; . \tag{2.1.7}$$

onde energia de repouso de um corpo é dada por:

$$E_0 = m_0 c^2 \ . \tag{2.1.8}$$

sendo que m_0 é a massa de repouso, que assumiremos como invariante em qualquer regime de velocidade.

A energia cinética do corpo em movimento com velocidade próxima a da luz é dada por:

$$K = m_0 c^2 (\gamma - 1) \ . \tag{2.1.9}$$

Portanto substituindo-se a equação da energia de repouso (Equação 2.1.8) e a equação da energia cinética relativística (Equação 2.1.9) na expressão da energia relativística total (Equação 2.1.7), obtêm-se:

$$E' = m_0 c^2 + m_0 c^2 (\gamma - 1) \ , \tag{2.1.10}$$

que pode ser reescrita na forma:

$$E' = m_0 c^2 + \gamma m_0 c^2 - m_0 c^2 \ , \tag{2.1.11}$$

que ao ser simplificada, nos fornece:

$$E' = \gamma m_0 c^2 = \frac{m_0}{\sqrt{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)}} c^2 \ . \tag{2.1.12}$$

A Expressão 2.1.12, pode ser desenvolvida como se segue:

$$E'^2 = \frac{{m_0}^2 c^4}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)} \ , \tag{2.1.13}$$

$$E'^2 = \frac{(c^2-v^2)({m_0}^2 c^4)}{(c^2-v^2)} + \frac{{m_0}^2 c^4 v^2}{(c^2-v^2)} \ , \tag{2.1.14}$$

$$E'^2 = {m_0}^2 c^2 \left(c^2 + \frac{c^2 v^2}{(c^2-v^2)}\right) = {m_0}^2 c^2 \left(c^2 + \frac{v^2}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)}\right) , \tag{2.1.15}$$

$$E'^2 = {m_0}^2 c^4 + \gamma^2 {m_0}^2 c^2 v^2 \ . \tag{2.1.16}$$

Supondo que o corpo esteja centrado na origem do sistema de referência S', podemos assumir que a velocidade do corpo é a mesma do referencial, temos que o momento relativístico desse corpo é dado pela expressão seguinte:

$$p' = \gamma m_0 v \ , \tag{2.1.17}$$

podemos reescrever a Equação 2.1.16 como se segue:

$$E'^2 = (m_0 c^2)^2 + p'^2 c^2 \ , \tag{2.1.18}$$

e, finalmente, a energia relativística total é:

$$E' = \sqrt{(m_0 c^2)^2 + (p'c)^2} \ . \tag{2.1.19}$$

Algumas das consequências da aplicação da Teoria da Relatividade em sistemas quânticos são extremamente relevantes para os fenômenos de natureza química, e três[10] delas devem ser destacadas:

- a contração e estabilização dos orbitais s e p que favorecem o fortalecimento das ligações químicas;
- a expansão dos orbitais d e f que favorecem o enfraquecimento das ligações;
- a introdução do conceito de momento angular total, dado por: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, se $\left|\vec{L}\right| \neq 0$.

2.2 Teoria Quântica

A Teoria Quântica[11] teve sua origem no início do século XX, principalmente com os trabalhos de Max Planck e Niels Bohr, tendo sido aplicada ao

estudo de diversos problemas nos quais a mecânica clássica falhava, tais como: o efeito fotoelétrico, a radiação de corpo negro, o efeito Compton e outros.

Ao estudar a emissão de radiação do corpo negro, Planck propôs a hipótese de que a emissão ou absorção de energia ocorreria na forma de pacotes discretos de energia, que foram chamados de *quanta* de energia:

$$E = h\nu \ , \tag{2.2.1}$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação.

Por sua vez, Bohr aplicou a hipótese de quantização de energia no estudo do átomo de Hidrogênio, conseguindo explicar corretamente o espectro de emissão desse átomo, confirmando a validade desse modelo.

Paralelamente a esses, o físico francês Louis de Broglie estudava os movimentos ondulatórios, afirmando que cada partícula possui uma onda associada. Desse modo, matéria e energia representam duas interpretações diferentes dadas para o mesmo fenômeno, fato conhecido como dualidade onda-partícula:

$$\lambda = \frac{h}{p} \ , \tag{2.2.2}$$

onde λ é o comprimento de onda e p é o momento da partícula.

Dessa equação podemos observar que o comprimento de onda é associado ao inverso da velocidade da partícula, assim, maior velocidade implica em menor comprimento de onda e menores velocidades implicam em maiores comprimentos de onda.

Dessas novas interpretações da realidade física, Erwin Schrödinger apresenta em 1925 a formulação (não relativística) para a equação da função de onda, conforme abaixo:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},t) = E\Psi(\vec{r},t) \ , \tag{2.2.3}$$

onde $\hat{H}$ é o Operador Hamiltoniano, Ψ é a função de onda e E é a energia.

Separando-a (Equação 2.2.3) em suas componentes cinética e potencial, obtêm-se:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(\vec{r},t)}{\partial\vec{r}^2} + V(\vec{r})\Psi(\vec{r},t)\ , \tag{2.2.4}$$

sendo que $i^2 = -1$, m é a massa da partícula, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π e $V(\vec{r})$ é a energia potencial.

A função de onda em si mesma não possui qualquer significado físico, porém é possível determinar a densidade de probabilidade de se encontrar uma partícula em uma dada posição $\vec{r}$ do espaço, no instante t, determinando:

$$P[-\infty,+\infty] = \int_{-\infty}^{+\infty}|\Psi(\vec{r},t)|^2 d\vec{r}\ . \tag{2.2.5}$$

2.3 Teoria Mecânica Quântica Relativística

Historicamente[12-15], a primeira tentativa de se obter uma expressão compatível com a teoria da relatividade na mecânica quântica ocorreu ao aplicar a expressão da energia total relativística (Equação 2.1.19) na equação da função de onda, desenvolvida por Schrödinger, (Equação 2.2.3), resultando na equação abaixo:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \left[\sqrt{(pc)^2 + (mc^2)^2}\right]\Psi(\vec{r},t)\ , \tag{2.3.1}$$

destacamos a substituição, por motivos de adequação de notação, de p' por p.

Podemos, ainda, substituir o operador quântico do momento, conforme a expressão abaixo:

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla\ , \tag{2.3.2}$$

e omitindo-se a dependência espaço-temporal da função de onda, por motivos de simplificação, obtemos:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \sqrt{(-\hbar^2\nabla^2c^2 + m^2c^4)}\Psi\ . \tag{2.3.3}$$

Porém essa equação apresenta uma grande dificuldade em ser resolvida, devido à raiz quadrada da diferenciação espacial (∇^2), pois a expansão da raiz quadrada nos conduz à infinitas derivadas de elevada ordem.

Pode-se contornar essa dificuldade elevando-se ambos os lados da equação anterior (Equação 2.3.3) ao quadrado, que é conhecida por Equação de Klein-Gordon, resultando em:

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\Psi = (-\hbar^2 \nabla^2 c^2 + m^2 c^4)\Psi \ . \qquad (2.3.4)$$

Entretanto, não é possível utilizar-se dessa equação, conforme descrito abaixo[16]:

- não é uma equação de primeira ordem com relação ao espaço, portanto não é invariante em relação às Transformadas de Lorentz, violando o Princípio da Relatividade;
- é impossível de se obter uma interpretação física para a função de onda, que apresenta uma evolução temporal de segunda ordem, portanto surgem duas constantes de integração permitindo-se escolher o valor inicial de Ψ e $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$, independentemente um do outro, de tal forma que ao se obter uma determinada propriedade podemos obter tanto valores positivos quantos os negativos;
- implica na obtenção de energias negativas representando carga positiva para o elétron e, conforme destacado por Dirac a transição da carga eletrônica de $-e$ para e não havia sido observado experimentalmente.

Dessas características decorre o fato que o *spin* da partícula não surge naturalmente, embora possa ser incluído *ad hoc* como é usualmente feito na resolução da Equação Schrödinger (Equação 2.2.4). Entretanto, essa equação pode ser útil para descrever partículas sem *spin*, conforme assinalado por Feynman[17].

Portanto, para contornar os problemas apresentados podemos reescrever a Equação da Energia Relativística (Equação 2.3.4), que descreve corretamente o Hamiltoniano de uma partícula livre em movimento, da forma apresentada a seguir:

$$\frac{E^2}{c^2} = \left(\frac{\partial^2}{\partial_x{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial_y{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial_z{}^2}\right)^2 + mc^2 \ , \tag{2.3.5}$$

e, utilizando-se do postulado de que os operadores macroscópicos possuem equivalentes quânticos, ao substituir a Equação 2.3.5 na Equação 2.3.1, obtemos a seguinte equação:

$$-\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \pm ch\sqrt{\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial_x{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial_y{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial_z{}^2}\right) + m^2c^2\right]\Psi} \ , \tag{2.3.6}$$

que não apresenta qualquer significado físico, pois a teoria da relatividade impõe uma relação linear.

Em 1928[14-15], Dirac satisfez as condições da relatividade e da mecânica quântica propondo a linearização dos termos à direita da Equação 2.3.6, conforme explicitado abaixo:

$$\sqrt{\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial_x{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial_y{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial_z{}^2}\right) + m^2c^2\right]} = \left(\alpha_x\frac{\partial}{\partial_x} + \alpha_y\frac{\partial}{\partial_y} + \ \alpha_z\frac{\partial}{\partial_z} + \beta(mc)\right)^2 . \tag{2.3.7}$$

Realizando a expansão quadrática do membro direito da relação, obtemos:

$$\begin{aligned}\left(\alpha_x\frac{\partial}{\partial_x} + \alpha_y\frac{\partial}{\partial_y} + \ \alpha_z\frac{\partial}{\partial_z} + \beta(mc)\right)^2 = \\ \alpha_x{}^2\frac{\partial^2}{\partial_x{}^2} + \alpha_x\alpha_y\frac{\partial}{\partial_x}\frac{\partial}{\partial_y} + \alpha_x\alpha_z\frac{\partial}{\partial_x}\frac{\partial}{\partial_z} + \alpha_x\beta\frac{\partial}{\partial_x}(mc) + \\ \alpha_y\alpha_x\frac{\partial}{\partial_y}\frac{\partial}{\partial_x} + \alpha_y{}^2\frac{\partial^2}{\partial_y{}^2} + \alpha_y\alpha_z\frac{\partial}{\partial_y}\frac{\partial}{\partial_z} + \alpha_y\beta\frac{\partial}{\partial_y}(mc) + \\ \alpha_z\alpha_x\frac{\partial}{\partial_z}\frac{\partial}{\partial_x} + \alpha_z\alpha_y\frac{\partial}{\partial_z}\frac{\partial}{\partial_y} + \alpha_z{}^2\frac{\partial^2}{\partial_z{}^2} + \alpha_z\beta\frac{\partial}{\partial_z}(mc) + \\ \beta(mc)\alpha_x\frac{\partial}{\partial_x} + \beta(mc)\alpha_y\frac{\partial}{\partial_y} + \beta(mc)\alpha_z\frac{\partial}{\partial_z} + \left(\beta(mc)\right)^2 .\end{aligned} \tag{2.3.8}$$

E, finalmente, da análise da expansão acima, nota-se que para satisfazer a Equação 2.3.6 as condições abaixo devem ser respeitadas:

$$\alpha_x{}^2 = \alpha_y{}^2 = \alpha_z{}^2 = \beta^2 = 1 \ ;$$

$$\alpha_x\alpha_y + \alpha_y\alpha_x = \alpha_x\alpha_z + \alpha_z\alpha_x = \ \alpha_y\alpha_z + \alpha_z\alpha_y = 0 \ ; \qquad (2.3.9)$$

$$\alpha_x\beta + \beta\alpha_x = \alpha_z\beta + \beta\alpha_z = \ \alpha_y\beta + \beta\alpha_y = 0 \ .$$

Da suposição de Dirac, baseado no mecanismo proposto por Pauli[18], temos que os termos α_k e β representam matrizes de quarta ordem, conhecidas por Matrizes de Dirac, que possuem a seguinte forma:

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \ \alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \ \alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \qquad (2.3.10)$$

Portanto, a função de onda é obrigatoriamente uma matriz coluna de 4 componentes, pois Dirac demonstrou que as matrizes propostas por Pauli (de 2ª ordem) não satisfaziam condições de comutação e identidade, assim como as matrizes de 3ª ordem.

Finalmente, utilizando as substituições propostas da Equação 2.3.7 até a Equação 2.3.10 a Equação de Dirac (Equação 2.3.6) pode ser escrita em notação matricial, da seguinte forma:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \left[\frac{\hbar c}{i}a_k\partial_k + \beta mc^2\right]\Psi. \qquad (2.3.11)$$

Assim, Dirac conseguiu satisfazer tanto as condições impostas pela relatividade (Princípio da Relatividade e Princípio da Invariância em relação às Transformadas de Lorentz) quanto pela mecânica quântica sendo que essa equação torna-se a primeira descrição de um sistema químico quântico relativístico.

Além disso, essa equação é capaz de descrever as partículas com spin e de prever a existência das antipartículas, que foram confirmadas experimentalmente

em 1932 com a observação do *pósitron* por Carl David Anderson na colisão de raios cósmicos em uma Câmara de Névoa[19].

2.4 Acoplamento spin-órbita

O acoplamento spin-órbita[20] ocorre quando o *spin* da partícula interage com o movimento dessa partícula, por exemplo, o *spin* do elétron e o campo magnético, gerado pelo movimento do elétron em torno do núcleo.

Para uma análise inicial trataremos do átomo de Hidrogênio, que apresenta apenas um elétron, portanto o momento angular total ($\vec{J}$) representa a soma do vetor momento angular ($\vec{L}$) e do momento do spin do elétron ($\vec{S}$), temos:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sqrt{j(j+1)}\hbar \ , \tag{2.4.1}$$

Para obter a expressão do acoplamento spin-órbita basta tomar o produto escalar desses vetores, que resulta em:

$$\vec{J} \cdot \vec{J} = \vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}, \tag{2.4.2}$$

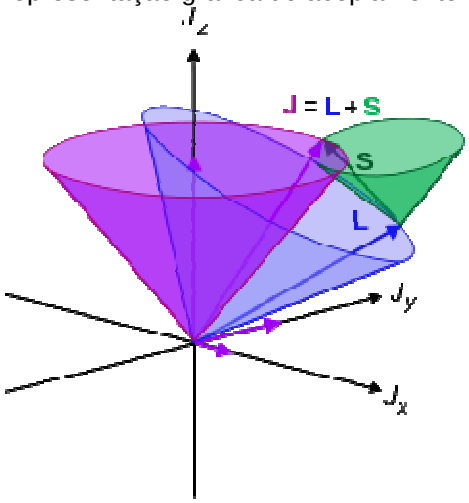
e o acoplamento spin-órbita, que é dado pelo termo $\vec{L} \cdot \vec{S}$, pode ser determinado ao se rearranjar os termos da Equação 2.4.2, que assume a forma:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}\left(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2\right) = \frac{\hbar^2}{2}\left(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\right) . \tag{2.4.3}$$

Uma interpretação gráfica possível para exemplificar o acoplamento spin-órbita é apresentada a seguir (Figura 2).

Nessa imagem, o vetor momento angular do elétron ($\vec{L}$) é representado pelo cone em azul, e de modo semelhante o momento angular de *spin* ($\vec{S}$) é delimitado pelo cone em verde, o vetor resultante desses vetores, na cor púrpura, é o vetor momento angular total ($\vec{J}$).

Figura 2 – Representação gráfica do acoplamento spin-órbita.



Fonte: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:LS_coupling.svg.

Observamos que o número quântico de momento angular total (Equação 2.4.1) é dado por:

$$j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2}\,. \tag{2.4.4}$$

e a componente no eixo z é dada por:

$$J_Z = \hbar m_j\ , \tag{2.4.5}$$

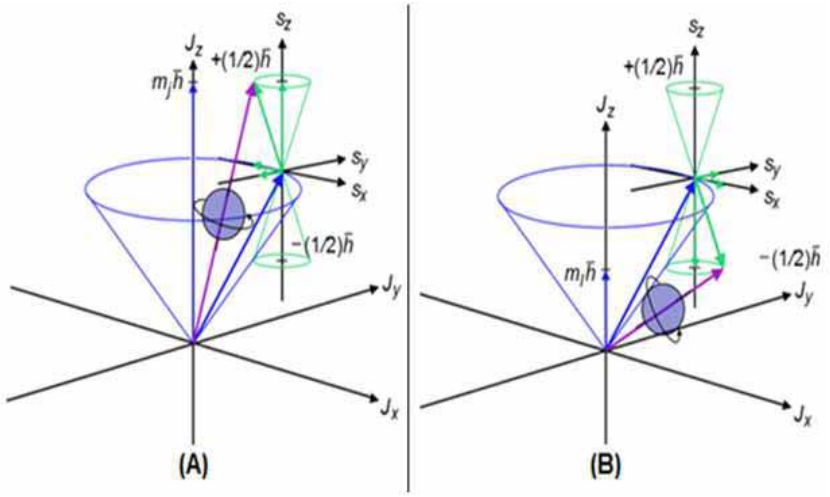
com:

$$m_j = -j, -(j-1), -(j-2), \ldots, 0, \ldots, (j-2), (j-1), J\ . \tag{2.4.6}$$

Uma possível configuração dos vetores é apresentada abaixo (Figura 3), observe o comportamento da projeção do momento angular total no eixo z e o valor do *spin*.

A figura da esquerda (Figura 3A) demonstra que o movimento angular do elétron e o *spin up* se reforçam, pois esses vetores se orientam conforme o sentido positivo do eixo z e o valor de (m_j) é intensificado. Já na figura da esquerda (Figura 3B), que demonstra que o movimento angular do elétron e o *spin down* se opõem, a orientação de um vetor é no sentido positivo e o outro no sentido negativo do eixo z e o valor de (m_j) é reduzido.

Figura 3 – O acoplamento spin-órbita representando o *spin up* e o *spin down*.



Fonte: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:LS_coupling.svg, adaptada pelo autor.

A energia de interação entre o *spin* e o movimento é dada por:

$$\Delta E_{SO} = \left(\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right)\vec{L}\cdot\vec{S}\ , \tag{2.4.7}$$

o termo em parêntesis é conhecido como Precessão de Thomas.

Em um campo eletrostático do tipo Coulombiano V_r é a energia potencial atrativa e é possível obter a solução exata para $(dv/dr)/r$ fazendo:

$$\left\langle\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right\rangle = \iiint \Psi^*_{nlm}\left(\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right)\Psi_{nlm}r^2 sin\theta dr d\theta d\phi = \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}r^2 dr\ , \tag{2.4.8}$$

sendo que a aproximação $(dv/dr)/r \propto (1/r^3)$ é valida e $R_{nl}(r)$ são funções de onda radiais conhecidas, logo:

$$\left\langle\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right\rangle \propto \left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle = \frac{Z^3}{{a_0}^3 n^3 l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\ , \tag{2.4.9}$$

onde a_0 é o raio de Bohr:

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}\ . \tag{2.4.10}$$

Substituindo na Equação 2.4.3 o valor do *spin* para o único elétron do átomo de Hidrogênio ($s = 1/2$), obtemos:

$$\vec{L}\cdot\vec{S}=\frac{1}{2}\left(\vec{J}^2-\vec{L}^2-\vec{S}^2\right)=\frac{\hbar^2}{2}\left(j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}\right). \quad (2.4.11)$$

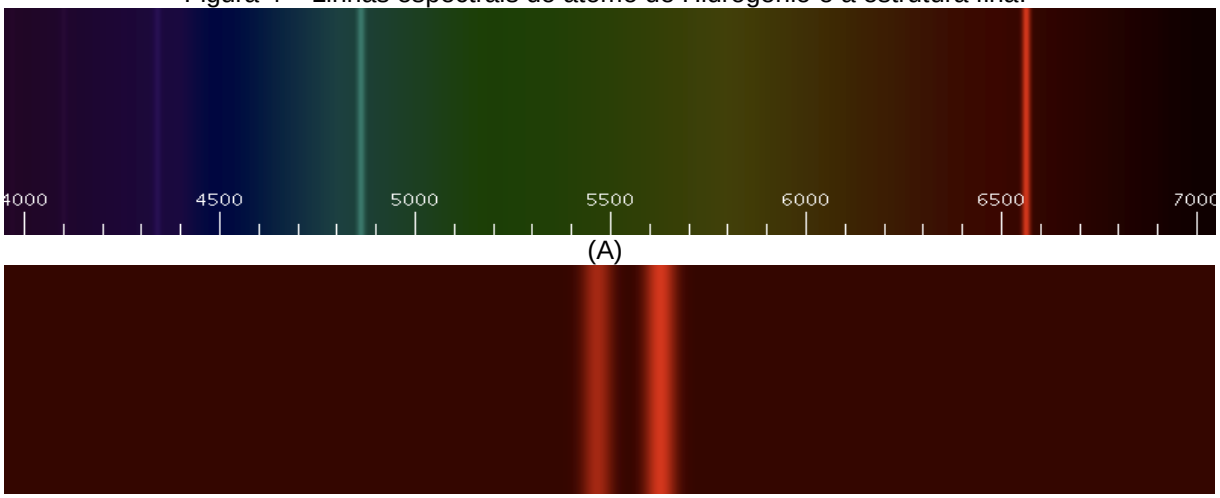
Logo a energia de interação spin-órbita, para o átomo de Hidrogênio, é:

$$\Delta E_{SO}=-\frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2c^2}\left(\frac{Z^3}{{a_0}^3 n^3 l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\right)\left(j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}\right), \quad (2.4.12)$$

nota-se a dependência da separação de energia (*dubleto*) com n^{-3}, ou seja, conforme o valor de *n* aumenta o valor da energia da separação diminui.

Para exemplificar apresentamos o resultado experimental que exibe as linhas espectrais para o átomo de Hidrogênio (Figura 4):

Figura 4 – Linhas espectrais do átomo de Hidrogênio e a estrutura fina.



(A)

(B)

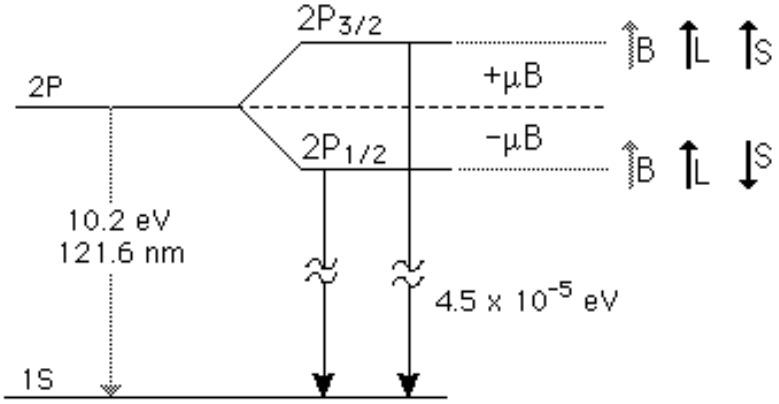
Fonte: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/hydfin.html.

Na Figura 4A estão aparentes quatro linhas espectrais bem definidas, porém com a análise de estrutura fina é possível perceber que a linha mais a direita é composta por duas outras linhas (*dubleto*), muito próximas entre si (Figura 4B), e que correspondem aos orbitais $2P_{\frac{3}{2}}$ e $2P_{\frac{1}{2}}$.

A energia que separa esses orbitais é da ordem de 4,5*10^{-5} eV e corresponde a cerca de $2\mu_B$, que é conhecido como Magneton de Bhor e corresponde a aproximadamente 11,58 evT^{-1}.

Em um diagrama orbital (Figura 5) percebemos que o acoplamento spin-órbita provoca uma separação de energia no orbital *2p*, desse modo existem duas possibilidades de transição eletrônica do orbital *2p* para o orbital *1s*.

Figura 5 – Representação da estrutura fina do átomo de Hidrogênio.



Fonte: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/hydfin.html.

Salientamos que todo o tratamento desenvolvido nessa seção também possui validade para átomos multieletrônicos, porém deve-se redefinir o momento angular total como sendo a resultante vetorial da contribuição do momento angular total de cada elétron do átomo, por exemplo, tomemos um átomo com *n* elétrons:

$$\vec{J} = \left(\vec{L}_1 + \vec{L}_2 + \cdots + \vec{L}_n\right) + \left(\vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \cdots + \vec{S}_n\right) . \tag{2.4.13}$$

2.5 Modelo do Núcleo Finito

Na mecânica quântica não relativística, o núcleo do átomo é tratado como se fosse pontual[16], ou seja, uma partícula adimensional que concentraria todas as propriedades originais (exceto o seu próprio tamanho).

Nesse modelo a carga elétrica do núcleo se encontra localizada em um ponto do espaço, com origem em $r = 0$, e o potencial eletrostático de um ponto qualquer, desde que $r > 0$, dado por:

$$V_{(r)} = \frac{-Ze^2}{r} . \tag{2.5.1}$$

Entretanto algumas considerações devem ser levadas em conta ao se transitar do domínio não relativístico (Equação 2.2.4) ao relativístico (Equação 2.3.11):

- a interação entre o potencial atrativo do núcleo e o elétron anteriormente era considerada instantânea, porém o limite finito da velocidade da luz deve ser;
- todos os núcleos são adimensionais, mas núcleos com maior carga elétrica são maiores, e os efeitos relativísticos são mais pronunciados justamente nesses átomos.

Portanto, um novo modelo de núcleo deve ser considerado, sem que seja pontual, e que apresente uma distribuição expandida de cargas para uma região delimitada do espaço, esse modelo é conhecido como modelo de Núcleo Finito.

Os modelos de Núcleo Finito possuem como origem a Equação de Poisson, que em geometria esférica, relaciona a distribuição de densidade de carga a uma função potencial, assim:

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r\phi(r) = +4\pi\rho(r)\ . \tag{2.5.2}$$

Diversos modelos teóricos estão disponíveis para a descrição da densidade de carga e a sua escolha envolve diversos fatores, até certo grau de arbitrariedade, entretanto o modelo de distribuição Gaussiana será desenvolvido, visto ser o padrão do pacote computacional utilizado nesse trabalho.

No modelo Gaussiano a densidade de carga é dada por:

$$\rho_{Gauss}(r) = \rho_{Gauss,0}exp\left(-\frac{r^2}{R^2}\right), \tag{2.5.2}$$

com a condição de normalização fixada por:

$$\rho_{Gauss,0} = \frac{Ze}{4\pi}\frac{1}{\sqrt{\pi R^3}}, \tag{2.5.3}$$

sendo Ze a carga elétrica total do núcleo, R é o limite do núcleo e r é o ponto do espaço no qual a densidade é determinada. Nota-se que a distribuição da densidade de carga Gaussiana possui uma definição continua, ou seja, em um ponto distante do centro do núcleo a distribuição de carga não é zero.

Deste modo, pode-se demonstrar que a energia potencial entre o núcleo e o elétron é dada por:

$$V_{(r)} = \frac{-Ze^2}{r} erf\left(\frac{r}{R}\right). \quad (2.5.1)$$

onde erf é a função erro.

Observa-se que a introdução do modelo de núcleo finito em cálculos quânticos não relativísticos não produz efeito nos cálculos diferentemente dos resultados obtidos nos cálculos quânticos relativísticos.

2.6 Inclusão dos Efeitos Relativísticos em Cálculos Químicos Quânticos

Antes de tratarmos da inclusão dos efeitos relativísticos em química quântica computacional, abordaremos a metodologia empregada nesse trabalho, chamada de *ab initio* ou de Primeiros Princípios, pois se utiliza apenas das constantes físicas fundamentais e da validade das aproximações empregadas na sua modelagem.

O primeiro método para a resolução da Equação de Schrödinger (Equação 2.2.4) é conhecido como Método de Hartree-Fock[21] (HF) podendo ser descrito resumidamente:

- **Ausência de efeitos relativísticos:** o operador *momentum* é o da mecânica clássica, ou seja, não é utilizado o *momentum* relativístico;
- **Aproximação de Born-Oppenheimer:** Considera que o núcleo é mais pesado e lento que os elétrons, adotando o seguinte procedimento: a) a energia cinética do núcleo é negligenciada, e a função de onda do sistema é computada considerando-se o termo cinético em coordenadas eletrônicas; b) a energia potencial é reintroduzida como uma constante em coordenadas nucleares que são assumidas como fixas;

- **Campo eletrônico médio:** a interação de um elétron com os demais é substituída pela interação desse elétron com o campo médio, gerado pelos demais elétrons;
- **Resolução da Equação de Schrödinger independente do tempo:** permite a determinação da função de onda de um sistema no estado estacionário;
- **Solução Variacional:** a escolha adequada dos parâmetros variacionais para cada função de onda normalizada do sistema nos conduz ao valor de energia cujo limite é a energia real do sistema. Portanto, para a determinação da energia de um sistema com a maior precisão possível é necessária a utilização de coeficientes que minimizem cada um das funções de onda individuais.

Na verdade, as funções de onda obtidas por esse método não representam soluções exatas da função de onda do sistema, pois os termos que consideram a correlação entre os movimentos dos diferentes elétrons estão ausentes, podendo representar um parâmetro importante para a determinação do estado fundamental de uma molécula.

Portanto, nesse método a incorporação de diferentes tipos de efeitos, tal como o efeito relativístico, ocorre através de procedimentos alternativos, por exemplo:

- **Métodos Perturbativos:** que descrevem os efeitos relativísticos, como se fossem uma perturbação, assim o Hamiltoniano é dividido em duas partes: a primeira parte é o Hamiltoniano H_0 onde são considerados os efeitos primários; a segunda parte é a perturbação V de menor significância. Assim o valor exato depende da escolha correta de H_0 e V, pois ambos são adicionados, sendo a perturbação incluída como uma série de potências fracionárias de perturbação.
- **Potenciais Efetivos (Effective Core Potentials – ECP):** nos quais os elétrons do caroço são substituídos por um potencial efetivo ajustado com parâmetros relativísticos.

Entretanto, os métodos que possibilitam a inclusão dos efeitos relativísticos implicam em um maior custo computacional, conhecidos por métodos pós-Hartree-Fock, dentre estes a Teoria do Funcional da Densidade[22] (Density Functional Theory – DFT) que considera a correlação eletrônica implicitamente.

Em 1935, Swirles[23] propôs um método para a resolução da equação de Dirac (Equação 2.3.11), conhecido como Método de Dirac-Hartree-Fock (DHF). Porém, os primeiros cálculos relativísticos foram realizados somente na década de 70 por Grant[24], utilizando a aproximação de Breit para a energia de interação de dois elétrons e por Desclaux[25], que determinou a energia média do estado fundamental do acoplamento spin-órbita para todos os átomos neutros desde o átomo de Hélio *(Z = 2)* até o átomo *Z = 120,* comparando-os com os resultados não relativísticos (desde o átomo de Hélio) até o átomo de Férmio *(Z = 100)*.

A aproximação de Breit é a generalização para um problema de muitos elétrons conhecida como Equação de Dirac-Coulomb-Breit (DCB), sendo o ponto de partida para a resolução da Equação de Dirac (Equação 2.3.11) (expressa em unidades atômicas) conforme abaixo:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \left[\sum_i \hat{H}_D(i) + \frac{1}{2}\sum_{i>j}\frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2}\sum_{i>j}\hat{B}_{ij}\right]\Psi \ , \tag{2.6.1}$$

sendo a repulsão clássica entre com o Hamiltoniano de Dirac, para a partícula i na posição r_i, dado por:

$$\hat{H}_D(i) = q_i\emptyset(r_i) + c\sum_k \alpha_k(i)\partial_k(i) + \beta(i)mc^2 \ , \tag{2.6.2}$$

onde q_i é a carga da partícula i, $\phi(r_i)$ é o potencial escalar na coordenada r_i e o operador de Breit é dado por:

$$\hat{B}_{ij} = -\frac{a_{(i)}a_{(j)}}{r_{ij}} - \frac{(a_{(i)}r_{ij})(a_{(j)}r_{ij})}{(r_{ij})^3}, \tag{2.6.3}$$

sendo que o primeiro termo descreve a interação magnética entre os elétrons e o segundo termo o seu efeito de retardamento, devido a velocidade finita da interação eletrostática.

As matrizes de Dirac para o elétron i são dadas por:

$$a_{(i)} = [\alpha_x(i), \alpha_y(i), \alpha_z(i)] \, . \tag{2.6.4}$$

Salientamos que o pacote computacional[26] utilizado para a resolução da equação de onda utilizará essa mesma metodologia, inclusive com a resolução dos termos de Breit, abaixo são apresentadas as equações conforme a notação utilizada no programa.

O Hamiltoniano eletrônico na aproximação de Born-Oppenheimer é dado por:

$$H = \sum_i h(i) + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} g(i,j) + V_{nn}; \quad V_{nn} = \frac{1}{2}\sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \, , \tag{2.6.5}$$

onde V_{nn} corresponde a repulsão nuclear clássica, observe que essa equação (Equação 2.6.5) corresponde aos termos entre chaves na Equação 2.6.1 com $\hat{H}_D(i) = h(i)$, $1/r_{ij} = V_{nn}$, e $\hat{B}_{ij} = g(i,j)$.

O Hamiltoniano de 1-elétron $h(i)$ é separado em Hamiltoniano de elétron livre h_0 e na interação elétron núcleo V_{eN}. Na situação não relativística, o Hamiltoniano do elétron livre corresponde ao operador de energia cinética (que no caso relativístico utiliza a massa de repouso) como, por exemplo, para Hamiltoniano de Dirac:

$$h_D = \beta mc^2 + c(\alpha \cdot p) + V_{eN} \, , \tag{2.6.6}$$

essa equação (Equação 2.6.6) é semelhante à Equação 2.6.2, observe que há equivalência dos termos $q_i \emptyset(r_i) = V_{eN}$ e $c\sum_k \alpha_k(i)\partial_k(i) = c(\alpha \cdot p)$, visto que q_i representa a carga do elétron e $\partial_k = p$.

Em termos não relativísticos, o operador de 2-elétrons $g(i,j)$ corresponde à Interação de Coulomb:

$$g^{Coulomb}(1,2) = \frac{1}{r_{12}} \, . \tag{2.6.7}$$

No caso relativístico a interação de 2-elétrons é muito complexa, incluindo interações magnéticas e efeitos de retardamento, incluindo a interação *spin-same orbit* (SSO).

O termo de primeira ordem é a Interação de Breit:

$$g^{Breit}(1,2) = -\frac{c\alpha_1 \cdot c\alpha_2}{2c^2 r_{12}} - \frac{(c\alpha_1 \cdot r_{12})(c\alpha_2 \cdot r_{12})}{2c^2 r_{12}^3}\,, \tag{2.6.8}$$

que pode ser rearranjada na seguinte forma:

$$\begin{aligned} g^{Breit}(1,2) &= g^{Coulomb}(1,2) + g^{Gaunt}(1,2) + g^{Gauge}(1,2) \\ &= \frac{1}{r_{12}} - \frac{c\alpha_1 \cdot c\alpha_2}{c^2 r_{12}} - \frac{(c\alpha_1 \cdot \nabla_1)(c\alpha_2 \cdot \nabla_2) r_{12}}{2c^2}\,, \end{aligned} \tag{2.6.9}$$

onde o termo $g^{Coulomb}$ indica que o operador Coulombiano inclui os efeitos *spin-same-orbit* (SSO), já o termo g^{Gaunt} é implementado em nível SCF (Self-Consistent Field) e representa a interação magnética e contém a interação *spin-other-orbit* (SOO) enquanto e o termo g^{Gauge} representa a escolha da calibração dos valores Coulombianos.

Observe a equivalência da Equação 2.6.9 com a Equação 2.6.3, pois não há qualquer diferença entre as duas equações visto que os índices i e j naquela equação foram substituídos pelos números 1 e 2 nessa equação.

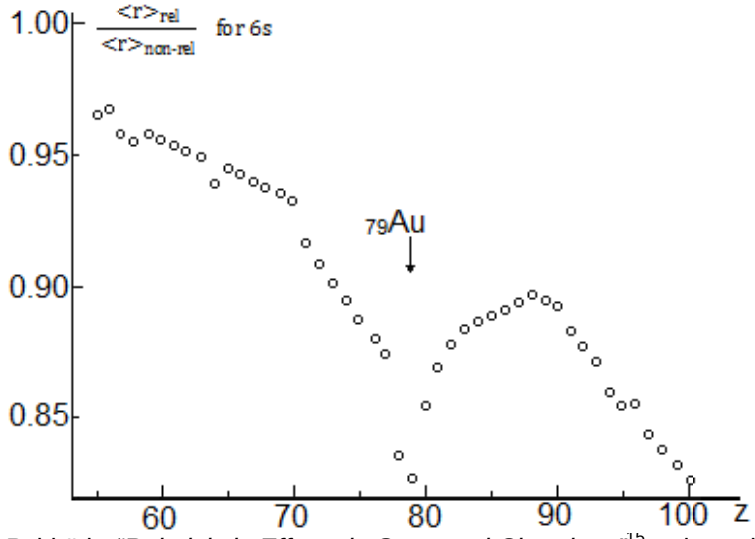
2.7 Efeitos Relativísticos no átomo de Ouro

O átomo de Ouro é um elemento químico pertencente ao grupo 11, classificado como um metal de transição. A sua distribuição eletrônica[27] é $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^{10}\ 6s^1$, que de acordo com Wang[28], é semelhante às dos metais alcalinos sendo que o orbital *5d* é completamente preenchido e o orbital *6s* parcialmente.

Na sua forma metálica apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada, sendo conhecido como um metal nobre devido a sua baixa reatividade química, com coloração amarela brilhante, denso, dúctil e maleável, características que o tornam um metal muito utilizado em joalheria; em condutores elétricos para a indústria eletrônica; como colorante para vidros, *tonners* e processos fotográficos.

A sua coloração amarelada do átomo de Ouro, em contraste aos seus vizinhos que são prateados, é explicada pela contração do orbital *5d* que reduz o intervalo de energia entre os orbitais, assim a frequência de emissão é alterada.

Figura 6 – Contração relativística do orbital *6s*.



Fonte: Pykkö in *"Relativistic Effects in Structural Chemistry"*[15], adaptada pelo autor.

De todos os átomos da tabela periódica, os efeitos relativísticos são mais pronunciados[29-31] no átomo de Ouro, pois a contração relativística do orbital *6s* é máxima (Figura 6), na figura estão representadas as contrações desde o elemento Cs (Z=55) até o elemento Fm (Z=100). As singularidades de algumas propriedades físicas e químicas do Ouro são atribuídas à estabilização do orbital *6s*, por exemplo os valores extremamente altos, tanto para a Energia de Ionização (EI) de 9,23 eV quanto para a Afinidade Eletrônica (AE) de 2,30 eV.

A abordagem computacional mostrou que o átomo de Ouro é um sistema de difícil resolução e as dificuldades podem ser enquadradas em dois aspectos básicos: problemas na convergência e no custo computacional.

Grande parcela de tempo do desenvolvimento desse trabalho foi empregada no estudo, aprendizagem e aperfeiçoamento de técnicas de convergência, acarretando assim em uma demora significativa para a obtenção de resultados com significado físico.

O custo computacional envolvido na resolução da Equação de Dirac (Equação 2.32) em comparação à resolução da Equação de Schrödinger (Equação 2.23) é da ordem de 50 vezes mais dispendioso[32].

Ambas as situações são decorrentes da grande quantidade de elétrons envolvidos em cada sistema, visto que os cálculos utilizaram uma abordagem *all electrons* (AE) e da própria metodologia adotada que utiliza uma grande quantidade de equações para serem resolvidas, tratando-se de um método de 4 componentes.

3 MÉTODOS

Nesse trabalho, utilizamos o programa de química quântica relativística DIRAC-12.6[33] (atualmente a versão 13.3 está disponibilizada para uso da comunidade acadêmica) para a resolução da Equação de Dirac *all electrons* em um Hamiltoniano *fully relativistic* de 4 componentes[34], destacamos a utilização dos termos de Breit nos cálculos que utilizaram a metodologia DHF.

O conjunto de bases relativísticas utilizado é de qualidade duplo zeta sem funções difusas dyall.v2z[35] para o átomo de Ouro (Au, Z=79) com 64 funções primitivas (24s19p12d9f) e da base não relativística correlacionada com funções difusas e polarizadas de qualidade duplo zeta aug-cc-pCVDZ[36] para os elementos químicos: Hidrogênio (H, Z=1) com 5 funções primitivas (4s1p) e 2 funções difusas (1s1p); para o Oxigênio (O, Z=8) com 14 funções primitivas (9s4p1d) e 3 funções difusas (1s1p1d) e para o Enxofre (S, Z=16) com 21 funções primitivas (12s8p1d) e 3 funções difusas (1s1p1d).

A escolha da base não relativística para os elementos mais leves (H, O e S) ocorreu por dois motivos complementares, a contribuição relativística desses átomos é muito pequena, principalmente, se comparada com a contribuição relativística do átomo de Ouro e, por esse motivo; a base relativística (dyall.v2z) não apresenta os coeficientes para todos os átomos da tabela periódica, de fato, o primeiro átomo descrito por essa base é o átomo de Potássio (K, Z=19) e o último átomo, é o Livermório (Lv, Z=116).

Os procedimentos utilizados para a realização desse trabalho foram realizados nas sequencia: inicialização atômica, teste de convergência, otimização da estrutura e cálculo de energia de ligação, da densidade eletrônica planar, cálculo da densidade eletrônica espacial, cálculo da função de localização do elétron (Electron Localization Function – ELF)[37].

Alguns desses cálculos foram realizados tanto com a presença dos efeitos da interação spin-órbita[38] (SO) quanto na sua ausência dos efeitos de acoplamento spin-órbita (SF).

3.1 Inicialização Atômica

O processo de inicialização atômica foi executado uma única vez para cada átomo e consiste na realização de um cálculo SCF em simetria linear, baseada na configuração do estado fundamental, resultando em um arquivo que contém os coeficientes dos orbitais atômicos, que serão utilizados como ponto de partida para o teste de convergência (Apêndice B.1).

3.2 Teste de Convergência

Essa etapa garante que os demais procedimentos ocorrerão em um sistema no qual a convergência foi alcançada. O teste de convergência foi realizado para cada um dos sistemas verificando a adequação dos arquivos de entrada e permitindo a obtenção do arquivo com os coeficientes dos orbitais moleculares (Apêndice B.2).

Com a finalidade de se evitar o desperdício de tempo computacional essa etapa é de extrema importância na realização desse trabalho, pois se não ocorresse a convergência, as outras etapas (algumas mais demoradas) nos conduziriam a resultados igualmente incorretos.

3.3 Otimização da Estrutura e Cálculo de Energia de Ligação

A otimização foi realizada com os coeficientes dos orbitais moleculares obtidos anteriormente com a finalidade de se encontrar a geometria mais estável para o sistema, que uma vez determinada é utilizada como parâmetro geométrico inicial na realização de um cálculo de energia.

Os valores de energia encontrados em ambas as etapas (energia obtida ao final do processo de otimização de estrutura e energia fornecida ao se fixar a configuração geométrica mais estável) não podem apresentar diferença significativa, caso contrário é preciso verificar a distribuição eletrônica nos arquivos de entrada, pois é muito provável que a distribuição eletrônica esteja incorreta em ao menos um desses arquivos (Apêndice B.3).

3.4 Densidade Eletrônica Planar

A densidade eletrônica planar tem a finalidade de visualização dos orbitais. Assim para a visualização da densidade no eixo x utilizamos as coordenadas referentes ao plano yz, para a visualização da densidade no eixo y utilizamos as coordenadas referentes ao plano xz e para a visualização da densidade no eixo z as coordenadas referentes ao plano xy (Apêndice B.4).

3.5 Densidade Eletrônica Espacial

A densidade eletrônica espacial foi utilizada para a visualização dos orbitais moleculares ocupados mais altos (Highest Occupied Molecular Orbital - HOMOs) (Apêndice B.5).

3.6 Função de Localização do Elétron

A função ELF foi determinada para a visualização dos orbitais moleculares, visto que o acoplamento spin-órbita tende a misturar os orbitais e desorganizar a distribuição eletrônica, sendo a mais adequada (Apêndice B.6).

Não se pretende demonstrar a argumentação completa para a obtenção da função ELF, assim para maiores detalhes deve-se consultar a Referência 37. No entanto, em linhas gerais é determinada a probabilidade de se encontrar simultaneamente duas partículas de mesmo *spin* σ nas posições 1 e 2 de um sistema de muitos elétrons, conforme abaixo:

$$P_2^{\sigma\sigma}(1,2) = \rho_\sigma(1)\rho_\sigma(2) - |\rho_1^\sigma(1,2)|^2 \ , \qquad (3.6.1)$$

onde $P_2^{\sigma\sigma}(1,2)$ é a probabilidade de se encontrar um par de elétrons com mesmo *spin* e $\rho_2^\sigma\ (1,2)$ é a matriz densidade do determinante HF para o *spin* σ, dada por:

$$\rho_1^{\sigma}(1,2) = \sum_i^{\sigma} \psi_i^*(1)\psi_i(2) \ . \tag{3.6.2}$$

Quando um elétron com *spin* σ é localizado na posição 1, agora chamada de ponto de referência, é obtida a probabilidade de se encontrar o segundo elétron na posição 2 (de mesmo *spin*), conforme:

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(1,2) = \frac{P_2^{\sigma\sigma}(1,2)}{\rho_{\sigma}(1)} = \rho_{\sigma}(2) - \frac{|\rho_1^{\sigma}(1,2)|^2}{\rho_{\sigma}(1)} \ , \tag{3.6.3}$$

como se sabe que se a coordenada 2 corresponde ao ponto de referência, temos:

$$\rho_1^{\sigma}(1,1) = \rho_{\sigma}(1) \ , \tag{3.6.4}$$

e a integração quadrática desse valor, nos fornece:

$$\int |\rho_1^{\sigma}(1,2)|^2 d2 = \rho_{\sigma}(1) \ , \tag{3.6.5}$$

assegurando que apenas um elétron com *spin* σ é encontrado no ponto de referência, portanto:

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(1,1) = 0 \ , \tag{3.6.6}$$

e probabilidade condicional total é dada por:

$$\int \rho_{cond}^{\sigma\sigma}(1,2) d2 = N_{\sigma} - 1 \ , \tag{3.6.7}$$

onde N_{σ} é a quantidade total de elétrons com *spin* σ no sistema. A expansão em Série de Taylor fornece a probabilidade condicional dada por:

$$\rho_{cond}^{\sigma\sigma}(r,s) = \frac{1}{3}\left[\tau_{\sigma} - \frac{1}{4}\frac{(\nabla\rho_{\sigma})^2}{\rho_{\sigma}}\right] s^2 + \cdots \ , \tag{3.6.8}$$

sendo (r,s) as médias esféricas de um casca esférica de raio *s* em relação ao ponto de referência r e τ_{σ} é a densidade de energia cinética, dada por:

$$\tau_\sigma = \sum_i^\sigma |\nabla\psi_i|^2 \ . \tag{3.6.9}$$

Logo a localização de um elétron qualquer é dada por:

$$\mathrm{D}_\sigma = \tau_\sigma - \frac{1}{4}\frac{(\nabla\rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma} \ , \tag{3.6.10}$$

onde ρ é a densidade de spin e τ a densidade de energia cinética, entretano D_σ tende a ser pequeno nas regiões onde os elétrons podem ser localizados.

Abaixo, a expressão matemática para a determinação da função ELF:

$$\mathrm{ELF} = (1 + \chi_\sigma^2)^{-1} \ , \tag{3.6.11}$$

com

$$\chi_\sigma = \frac{\mathrm{D}_\sigma}{\mathrm{D}_\sigma^0} \ . \tag{3.6.12}$$

que é uma medida da proporção que expressa a localização de um elétron em relação a um gás uniforme de elétrons.

A expressão para a localização de um elétron em um gás uniforme de elétrons é dada por:

$$\mathrm{D}_\sigma^0 = \frac{3}{5}(6\pi^2)^{2/3}\rho_\sigma^{5/3} \ . \tag{3.6.13}$$

3.7 Cálculos Suplementares

Realizamos cálculos suplementares com a finalidade de validar e comparar os resultados encontrados nas diversas metodologias e, quando possível, com os valores experimentais.

Com programa Nwchem-6.1.1[39] utilizamos tanto um Hamiltoniano não relativístico (HF-NR) quanto um Hamiltoniano *quasi* relativístico de 2 componentes

Zero Order of Regular Approximation (ZORA)[40] com o conjunto de base *all-electron Scalar Relativistic Basis Sets* sarc-zora[41], com 55 funções primitivas (22s15p11d6f1g).

A metodologia ZORA adota um Hamiltoniano modificado que incorpora efeitos relativísticos que só seriam introduzidos em hamiltonianos de ordem mais elevada (Hamiltoniano de Pauli), porém sem apresentar as desvantagens destes, abaixo apresentamos a expressão do Hamiltoniano ZORA:

$$\mathrm{H}^{0} = \vec{\sigma} \cdot \vec{\rho} \frac{\mathrm{c}^{2}}{2\mathrm{c}^{2} - \mathrm{V}} \vec{\sigma} \cdot \vec{\rho} + \mathrm{V} \ , \tag{3.7.1}$$

observe que a modificação ocorreu no termo referente a energia cinética:

$$\mathrm{T}^{\mathrm{ZORA}} = \vec{\sigma} \cdot \vec{\rho} \frac{\mathrm{c}^{2}}{2\mathrm{c}^{2} - \mathrm{V}} \vec{\sigma} \cdot \vec{\rho} \ , \tag{3.7.2}$$

que pode ser desmembrado em duas componentes:

$$\mathrm{T}^{\mathrm{ZORA}} = \left(\vec{\rho} \frac{\mathrm{c}^{2}}{2\mathrm{c}^{2} - \mathrm{V}} \vec{\rho} \right) + \left[\frac{\mathrm{c}^{2}}{2\mathrm{c}^{2} - \mathrm{V}} \vec{\sigma} \cdot (\nabla \mathrm{V} \times \vec{\rho}) \right] = \mathrm{T}^{\mathrm{SR}} + \mathrm{T}^{\mathrm{SO}} \ . \tag{3.7.3}$$

sendo a primeira é chamada de escalar relativística e a segunda referente ao termo de acoplamento *spin-órbita*.

Os cálculos de propriedades eletrônicas foram realizados utilizando-se da teoria DFT relativística[42] com o funcional CAMB3LYP[43], obtendo-se um parâmetro de comparação sobre a importância da inclusão dos efeitos de correlação eletrônica em relação aos efeitos relativísticos.

Apesar do programa DIRAC não utilizar um funcional de *exchange-correlation* (funcional de troca-correlação) relativístico[44], a implementação da DFT relativística parte da definição da energia de Kohn-Shaw, que possui cinco termos:

$$\mathrm{E}_{[\mathrm{p}]} = \mathrm{T}_{\mathrm{s}[\mathrm{p}]} + \mathrm{V}^{\mathrm{ext}}{}_{[\mathrm{p}]} + \mathrm{J}_{[\mathrm{p}]} + \mathrm{E}_{\mathrm{xc}[\mathrm{p}]} + \mathrm{V}_{\mathrm{NN}} \ , \tag{3.7.4}$$

O primeiro termo representa em termos relativísticos o valor esperado para o operador de Dirac da partícula livre em relação a um sistema fictício não

interagente. O determinante de Slater é ($|\tilde{0}\rangle$) e possui a mesma densidade de um sistema real interagente, assim:

$$T_{s[p]} = \sum_i \langle\tilde{0}|\hat{h}_{D;i}|\tilde{0}\rangle \ . \tag{3.7.5}$$

O segundo termo representa a energia de interação (clássica) dos elétrons com um potencial externo, dado por:

$$V^{ext}{}_{[p]} = \int \hat{V}^{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \ . \tag{3.7.6}$$

O terceiro termo representa a energia de autointeração com origem Coulombiana para a densidade de carga (Termo de Hartree), portanto:

$$J_{[p]} = \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ . \tag{3.7.7}$$

O quarto termo representa o funcional de troca-correlação ($E_{xc[p]}$), que inclui interações de dois elétrons (com exceção do Termo de Hartree) e que contém os termos de correlação e de troca eletrônica.

Esses quatro primeiro termos são dependentes da densidade eletrônica relativística, que é dada (utilizando o operador rotacional) por:

$$\rho(\vec{r},\vec{k}) = \sum_{pq} \widetilde{D}_{pq}(\vec{k})\, \Omega_{pq}(\vec{r}) \ , \tag{3.7.8}$$

onde

$$\widetilde{D}_{pq}(\vec{k}) = \langle\tilde{0}|p^{\dagger}q|\tilde{0}\rangle \ , \tag{3.7.9}$$

é a matriz densidade e

$$\Omega_{pq}(\vec{r}) = \phi_p^{\dagger}(\vec{r})\phi_q(\vec{r}) \ . \tag{3.7.10}$$

é a matriz de sobreposição.

Conforme observado anteriormente ressaltamos que a densidade eletrônica relativística é utilizada para a determinação de uma energia de troca-correlação não relativística.

O último termo, finalmente, diz respeito à energia de repulsão núcleo-núcleo.

Existem diversas aproximações para o funcional de troca-correlação, tais como:

- LDA (Local Density Approximation): que integra a energia de troca-correlação sobre toda a densidade de energia, ou seja:

$$\mathrm{E}_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}} = \int \mathrm{e}_{\mathrm{xc}}\left(\rho\left(\vec{\mathrm{r}},\vec{\mathrm{k}}\right)\right) d\vec{\mathrm{r}} \; ; \tag{3.7.11}$$

- CGA (Generalized Gradient Approximation): que é uma função local da densidade e norma do gradiente, ou seja:

$$\mathrm{E}_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{CGA}} = \int \mathrm{e}_{\mathrm{xc}}\left(\rho\left(\vec{\mathrm{r}},\vec{\mathrm{k}}\right), \zeta\left(\vec{\mathrm{r}},\vec{\mathrm{k}}\right)\right) d\vec{\mathrm{r}} \; , \tag{3.7.12}$$

com

$$\zeta\left(\vec{\mathrm{r}},\vec{\mathrm{k}}\right) = \nabla\rho\left(\vec{\mathrm{r}},\vec{\mathrm{k}}\right) \cdot \nabla\rho\left(\vec{\mathrm{r}},\vec{\mathrm{k}}\right) \; , \tag{3.7.13}$$

e

$$\nabla\rho\left(\vec{\mathrm{r}},\vec{\mathrm{k}}\right) = \sum_{\mathrm{pq}} \widetilde{\mathrm{D}}_{\mathrm{pq}}\left(\vec{\mathrm{k}}\right) \nabla\, \Omega_{\mathrm{pq}}\left(\vec{\mathrm{r}}\right) \; ; \tag{3.7.14}$$

- Híbridos: que estabelece uma proporção entre a energia de troca-correlação e a energia de troca Hartree-Fock, assim:

$$\mathrm{E}_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{hybrid}} = \int \mathrm{E}_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{CGA}} + \gamma \mathrm{E}_{\mathrm{X}}^{\mathrm{HF}} \; . \tag{3.7.15}$$

O funcional CAMB3LYP é um funcional híbrido, definido pelas proporções:

- p:alpha=0.19;
- p:beta=0.46;
- p:mu=0.33;
- x:slater=1;
- x:becke=1;
- c:lyp=0.81;
- c:vwn5=0.19;

sendo que p define os parâmetros α (alpha), β (beta) e μ (mu); x define o funcional de troca (slater e becke) e c o funcional de correlação (lyp e vwn).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Iniciamos a seção com as investigações prévias, encontradas na literatura para, em seguida, apresentarmos os resultados obtidos tanto para o átomo de Ouro (densidade eletrônica espacial e planar, níveis energéticos dos orbitais, energia de ionização, afinidade eletrônica e protônica) quanto para os sistemas moleculares (distância de ligação, densidade eletrônica espacial e planar, energia mínima e *GAP* HOMO-LUMO).

4.1 Revisão de Literatura

Desde que Haruta et al[45] demonstraram a atividade catalítica do Ouro, muitos trabalhos, tanto práticos quanto teóricos, estão sendo desenvolvidos buscando-se uma maior compreensão dessa propriedade. Basicamente duas linhas de pesquisa têm sido adotadas; na primeira o Ouro é dopado com outros metais, tais como: Titânio[46], Cobre[47-48], Prata[48-50], Platina[51-53] e Paládio[54-59] enquanto que na segunda, se utiliza apenas de átomos de Ouro[60-75].

Os estudos das atividades catalíticas do Ouro têm atraído grande atenção, pois podem gerar produtos químicos de interesse comercial de modo mais eficiente e sem a utilização dos precursores altamente tóxicos que são empregados[49] atualmente. Segundo Gimeno[76], a catálise heterogênea é favorecida pelo Ouro, pois as reações ocorrem na faixa de temperatura entre 200 a 350 K, enquanto que a catálise com o uso de Paládio e/ou Platina ocorre entre 480 e 800 K.

Seu uso como catalisador nas reações envolvendo gases, tais como o *CO*[45,49,50,53,59-62,64,67], SO[59] e o NO_x[60,65], começa a despertar interesse visto que a redução da poluição atmosférica tornou-se uma política pública de grande relevância.

Pode ser empregado como catalisador das ligações químicas do Hidrogênio[56,60,69] como por exemplo, na hidrogenação de Alcenos, que tradicionalmente, utiliza a Platina com alto custo econômico. Nesse caso, em

particular, a importância do Ouro se torna maior, pois o seu custo é inferior ao da Platina, tornando o processo de catálise mais barato e acessível.

Também se desenvolvem estudos na ativação de moléculas diatômicas, tais como o O_2[60,63,64,67,72], H_2[60,62,63,67] e N_2[65], com o objetivo de fornecerem reagentes para outros processos químicos, como por exemplo, na produção dos reagentes utilizados nas reações de células combustíveis.

Assim, o estudo de estruturas mais simples torna-se importante para a compreensão do processo de catálise nos *nanoclusters* desse metal, justificando a escolha dos ânions de (di)Óxido de Ouro[70], (di)Sulfeto de Ouro[70,75] e do Hidreto de Ouro como modelos de estudo para a compreensão, e correta interpretação da importância dos efeitos relativísticos nessas reações.

Em 2008, Zhai[70] apresentou estudos sobre a estrutura eletrônica e a ligação química dos Óxidos e dos Sulfetos de Ouro utilizando a metodologia *coupled cluster with a full treatment singles and doubles and an estimate to the connected triples contribution is calculated non-iteratively using Many-Body Perturbation Theory arguments* (CCSD(T)), as distâncias de ligação determinadas foram de 1,88 Å para o anion Óxidos AuO^- e de 2,22 Å para o ânion AuS^-.

A estrutura e as propriedades eletrônicas de nanoclusters de Au_n (*n = 1–5)* foram analisadas por Zhao[48] em um estudo DFT com a utilização da aproximação *generalized gradient approximations* (GGA) e do funcional PW91P86 no qual obteve uma distância de ligação de 2,54 Å para a molécula Au_2.

Em seu estudo, Gröenbeck[52] utilizou a metodologia DFT para analisar os nanocluster de Ouro e Platina e ao otimizar as estruturas as distâncias de ligação determinadas foram de 2,48 Å, utilizando a aproximação *local spin density* e 2,56 Å com o funcional BLYP.

Utilizando as metodologias SCF e *multi-configurational self-consistent Field* (MCSCF) no estudo do dímero de Ouro, com a correção relativística incorporada via ECP, Lee[74] encontrou valores que variavam desde 2,48 Å até 2,84 Å para a metodologia SCF e de 2,18 Å até 2,56 Å para a metodologia MCSCF.

O único trabalho utilizando uma metodologia DHF *all electrons* foi apresentado por Wesendrup[51] com o objetivo de determinar os efeitos relativísticos na química do Ouro, a distância de ligação encontrada foi de 2,61 Å para a molécula Au_2.

Experimentalmente[76] os resultados encontrados na literatura indicam distâncias de ligação da ordem de 2,7 Å até 3,3 Å para os átomos de Ouro quando na sua forma metálica.

Entretanto os resultados experimentais elaborados por Huber e Herzberg[77] creditam a distância de 2,47 Å para a molécula Au_2.

Espera-se que a inclusão dos efeitos relativísticos provocasse a contração dos orbitais e, consequentemente, a redução das distâncias de ligação deste modo os valores escolhidos com referência foram os menores valores encontrados na literatura.

De modo particular, para o dímero de Ouro, o valor encontrado por Gimeno[76] diz respeito aos átomos em uma estrutura metálica e os valores de Huber e Herzberg[77] são referentes á molécula no estado gasoso.

4.2 Átomo de Ouro

Nas subseções seguintes são apresentados alguns dados obtidos para o átomo de Ouro, tais como: densidade eletrônica espacial e planar, níveis energéticos dos orbitais, energia de ionização, afinidade eletrônica e protônica.

Os cálculos de energia de ionização, afinidade eletrônica e protônica foram efetuados através de duas metodologias: DHF que não considera a correlação eletrônica e da DFT relativística onde os efeitos de correlação estão presentes, assim pretende-se determinar a importância dos efeitos de correlação para a correta determinação de grandezas que envolvam propriedades eletrônicas.

4.2.1 Densidade Eletrônica Espacial

Passamos a descrever os seis primeiros HOMOs do átomo de Ouro, destacando-se a estrutura, a densidade eletrônica e o nível energético dos orbitais.

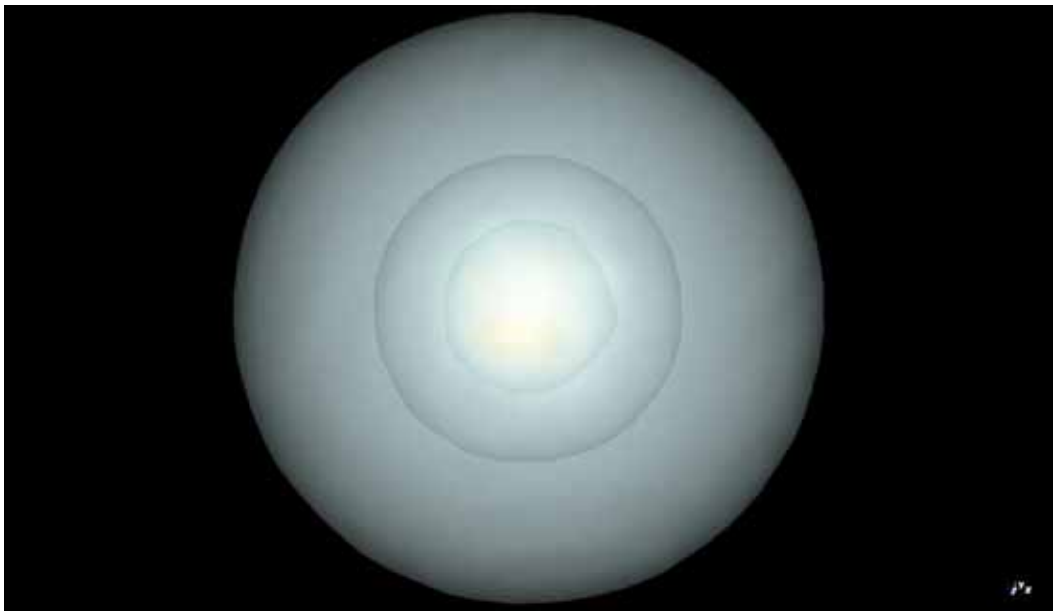
Nas imagens apresentadas nesse trabalho, a escala de cor utilizada é relativa, ou seja, para cada um dos arquivos utilizados na geração da imagem da

densidade eletrônica os menores valores de densidade foram representados em tons de azul, enquanto que os maiores valores em tons de vermelho.

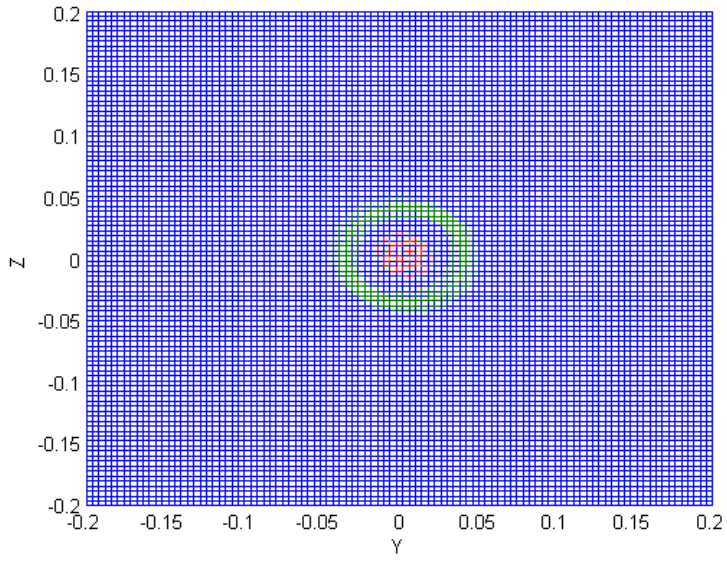
A orientação dos eixos coordenados nas imagens assinaladas como (a), ocorre de modo que o eixo x sai do plano definido pela folha, o eixo y se orienta em direção à margem superior e o eixo z em direção à margem esquerda.

Nas imagens assinaladas como (b), o plano visualizado é o plano yz, ou seja, o eixo x sai do plano definido pela folha.

Figura 7 – Densidade eletrônica do HOMO do átomo de Ouro.



(a)



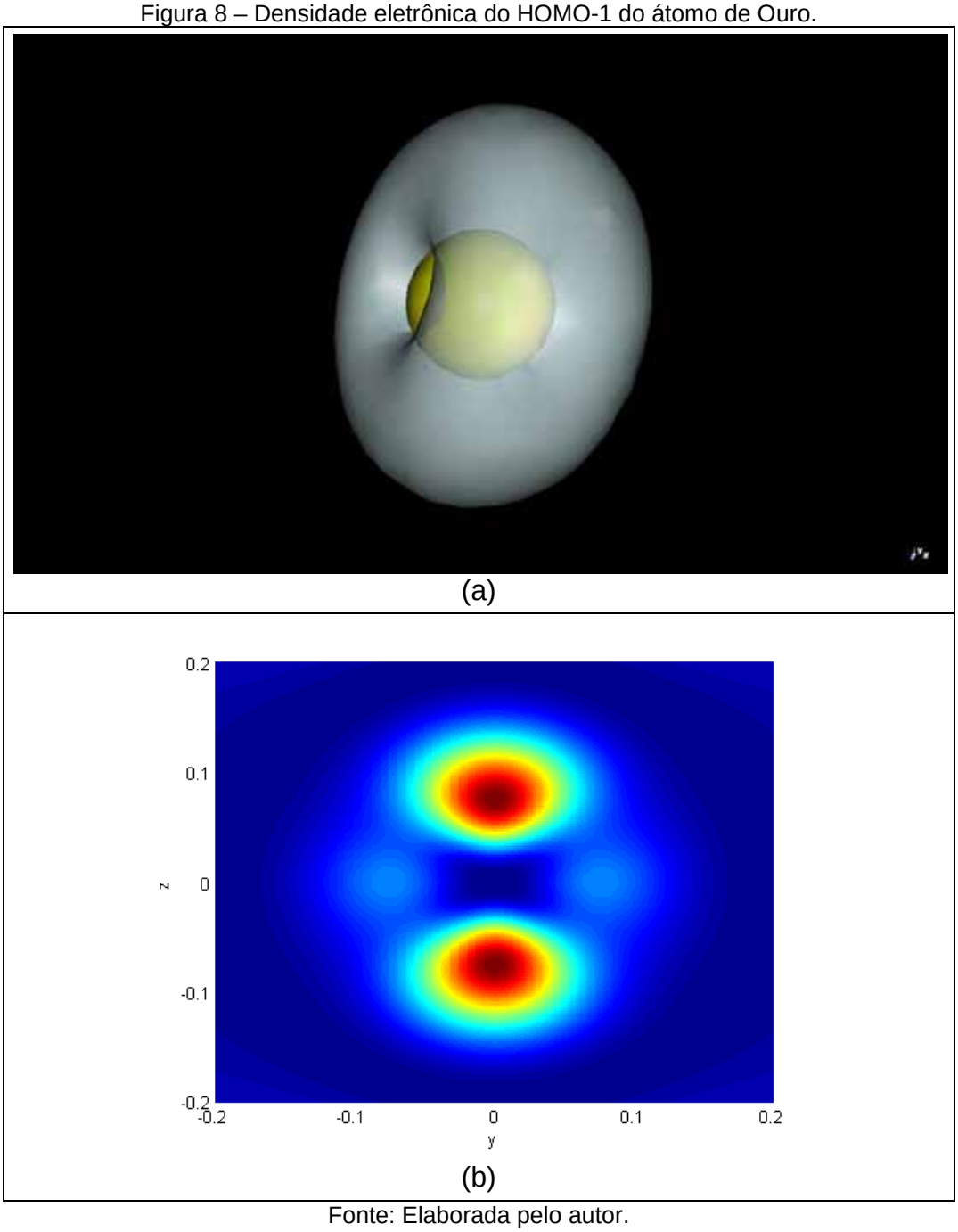
(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital atômico HOMO possui simetria esférica (Figura 7a) com energia de -7,83 eV, formado exclusivamente pelo orbital *6s* (população 1,00), pois o acoplamento spin-órbita não afeta os orbitais do tipo *s*.

As diversas camadas apresentadas (Figura 7b) indicam a presença de faixas que separam as diversas superfícies esféricas, representando os pontos onde os elétrons são proibidos. Portanto os elétrons ocupam as diversas superfícies esféricas evitando as regiões de densidade eletrônica nula, que são chamadas de nós.

Figura 8 – Densidade eletrônica do HOMO-1 do átomo de Ouro.



(a)

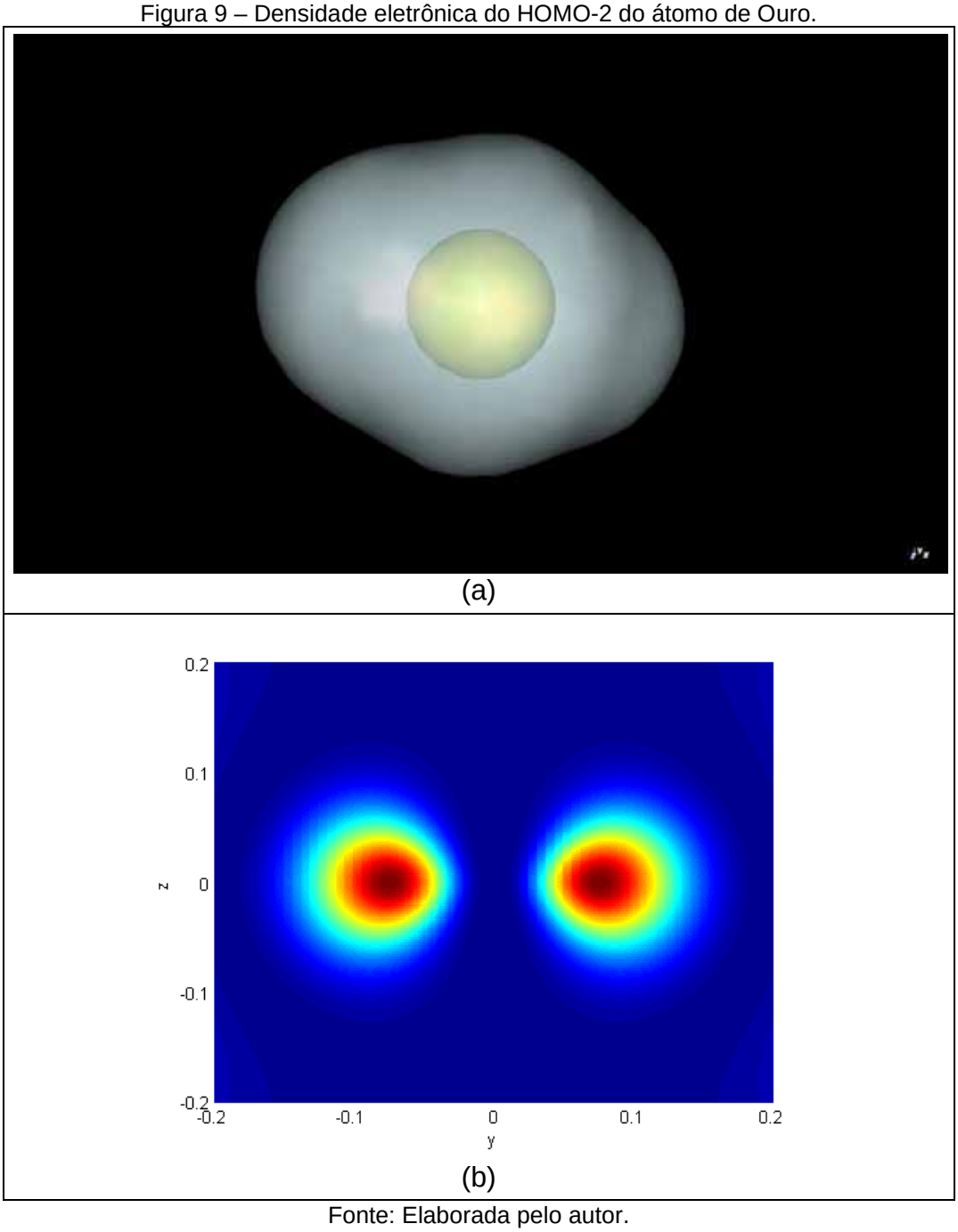
(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital atômico HOMO-1 (Figura 8a) é formado pela combinação linear dos orbitais *5dxy*: (0,4999), $5dx^2$ (0,2499), $5dy^2$ (0,2499), energia de -11,48 eV, caracterizando que os efeitos de spin-órbita estão presentes, conforme a descrição da composição do orbital *5d*.

Podemos perceber (Figura 8b) que, uma maior distribuição eletrônica é encontrada ao longo do eixo z, indicada em tons vermelhos, com uma região secundária de aparência esférica de ao longo do eixo y, exibida tons de em azul claro.

Figura 9 – Densidade eletrônica do HOMO-2 do átomo de Ouro.

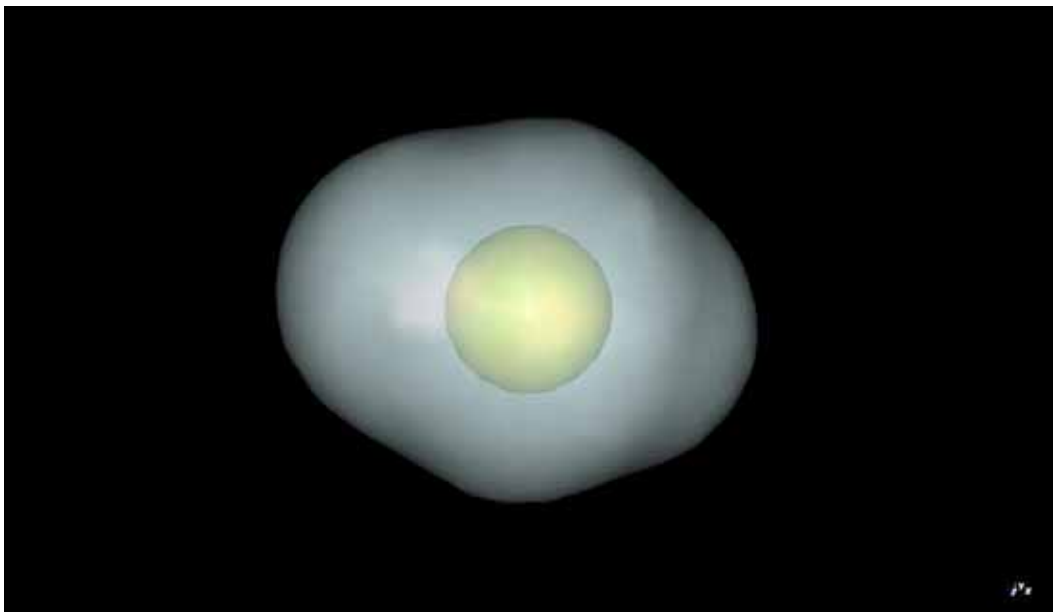


Fonte: Elaborada pelo autor.

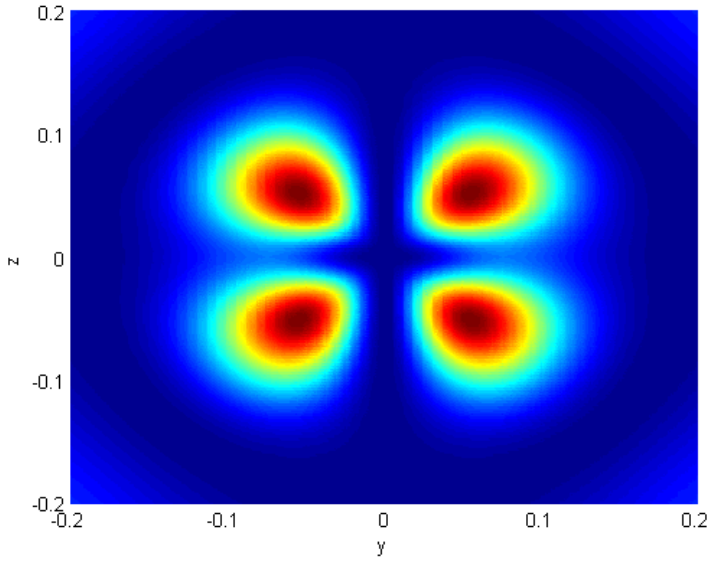
O orbital atômico HOMO-2 (Figura 9a) é composto pela combinação linear dos orbitais: *5dxz* (0,3999), *5dyz* (0,3999), *5dxy* (0,1000), $5dx^2$ (0,0500), $5dy^2$ (0,0500) seu nível de energia é de -11,48 eV.

Percebemos (Figura 9b) duas regiões com alta densidade eletrônica indicada pelos tons em vermelho intenso, ao longo do eixo y em torno núcleo atômico. São simétricas ao centro nuclear, com forma ovalada e conforme se afastam do eixo, a intensidade da densidade eletrônica diminui tendendo a adquirir um formato esférico.

Figura 10 – Densidade eletrônica do HOMO-3 do átomo de Ouro.



(a)



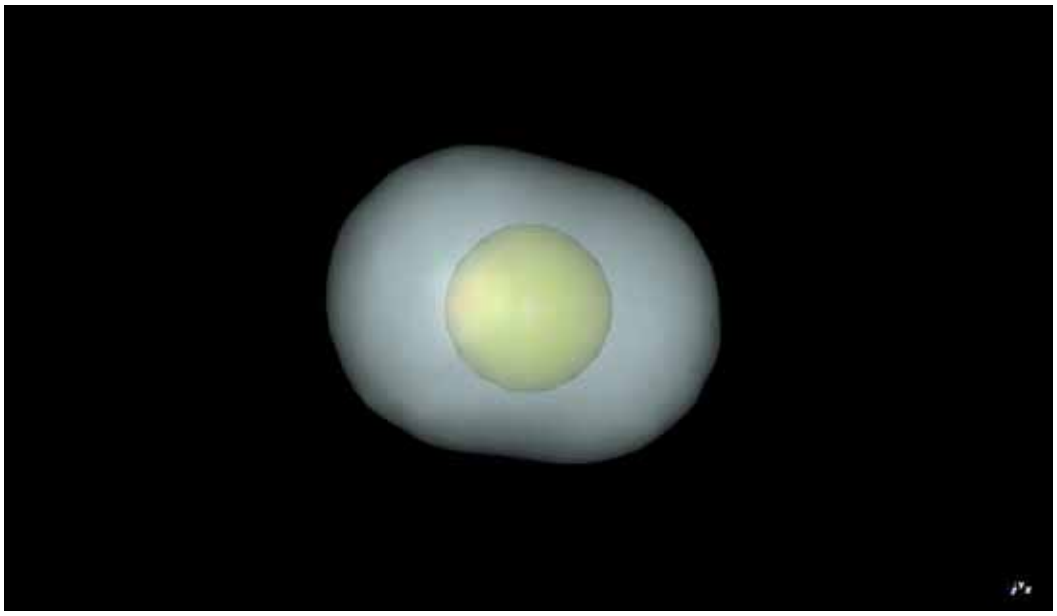
(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

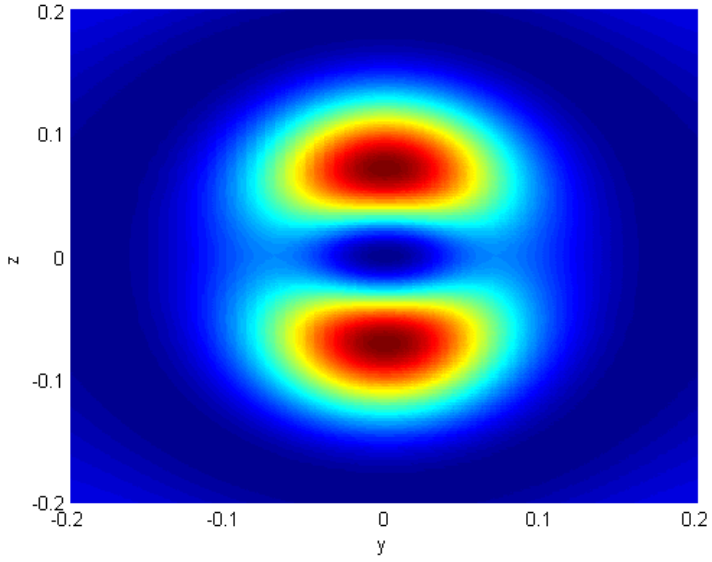
O orbital atômico HOMO-3 (Figura 10a) é formado pela combinação linear dos orbitais: *5dz*^{2} (0,3999), *5dxz* (0,2000), *5dyz* (0,2000), *5dx*^{2} (0,1000), *5dy*^{2} (0,1000) apresenta energia de -11,48 eV indicando estar degenerado com os orbitais HOMO-1 e HOMO-2.

A projeção planar (Figura 10b) exibe claramente quatro regiões com alta densidade eletrônica, em torno do núcleo e simétricas ao seu centro, cada uma dessas regiões apresenta forma ovalada de alta densidade eletrônica que é indicada pelo tom vermelho.

Figura 11 – Densidade eletrônica do HOMO-4 do átomo de Ouro.



(a)



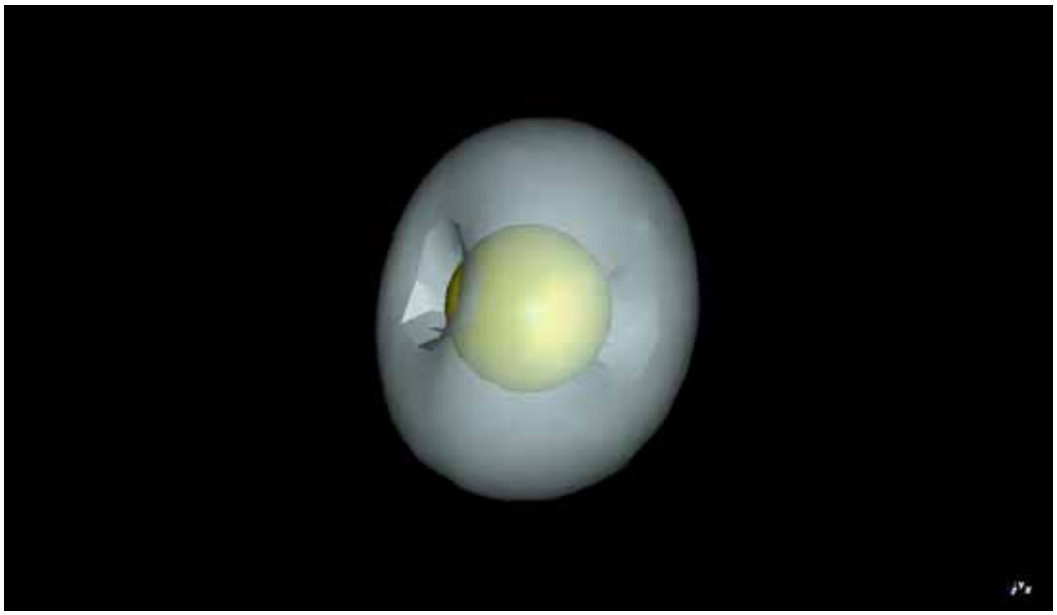
(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

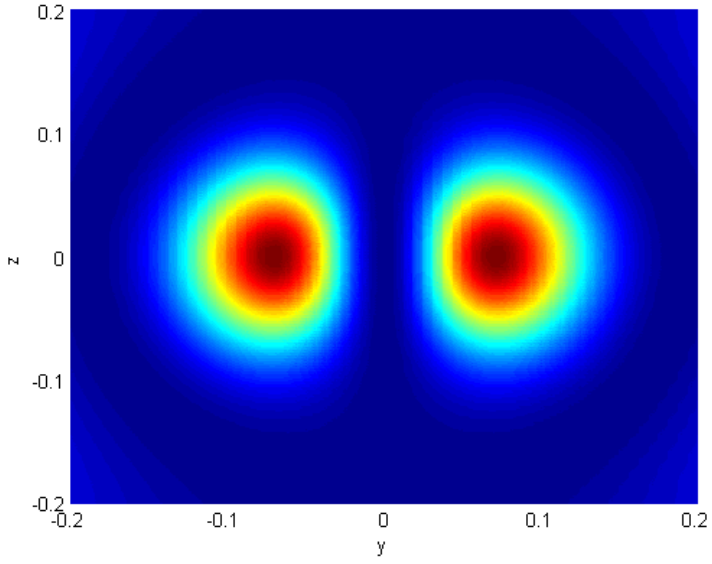
O orbital atômico HOMO-4 é composto pela combinação linear dos orbitais: *5dxy* (0,3999), *5dx²* (0,2000), *5dy²* (0,2000), *5dxz* (0,1000), *5dyz* (0,1000) e nível energético de -13,23 eV, conforme pode ser visualizado em seguida (Figura 11a).

Na projeção planar, (Figura 11b) nota-se duas regiões simétricas e espelhadas em relação ao eixo y, com alta densidade eletrônica possuindo uma forma bastante alongada, de modo à praticamente se encontrarem ao longo do eixo z.

Figura 12 – Densidade eletrônica do HOMO-5 do átomo de Ouro.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

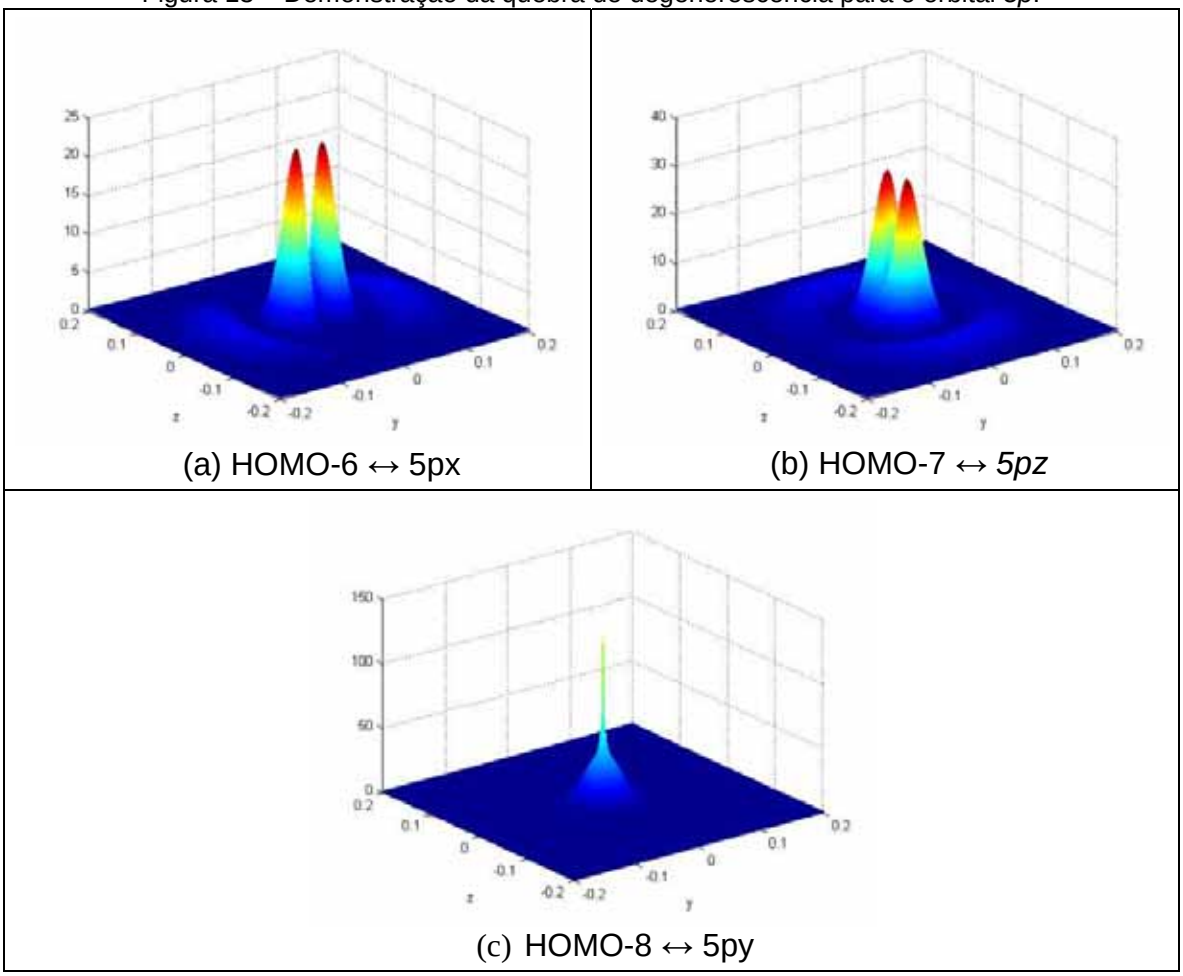
O orbital atômico HOMO-5 é formado pela combinação linear dos orbitais: *5dxz* (0,2999), *5dyz* (0,2999), $5dz^2$ (0,2666), $5dx^2$ (0,0667), $5dy^2$ (0,0667) e está degenerado com o HOMO-4 (Figura 12a).

Na projeção planar (Figura 12b) percebem-se claramente duas regiões com alta densidade eletrônica, ao longo do eixo z em torno e simétricas ao seu centro nuclear, tendendo à forma esférica com o aumento da distância.

4.2.2 Densidade Eletrônica Planar (Quebra da Degenerescência)

Devido ao acoplamento spin-órbita, ocorre a quebra de degenerescência dos orbitais atômicos do átomo de Ouro, afetando apenas os orbitais do tipo *p*, *d* e *f*, por exemplo, nos os orbitais atômicos *5p* (Figura 13).

Figura 13 – Demonstração da quebra de degenerescência para o orbital *5p*.



(a) HOMO-6 ↔ 5px

(b) HOMO-7 ↔ *5pz*

(c) HOMO-8 ↔ 5py

Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos perceber que a energia é de -69,43 eV para os orbitais HOMO-6 (equivalente ao orbital atômico *5px* na abordagem não relativística) e HOMO-7 (equivalente ao orbital atômico *5pz* na abordagem não relativística) e de -86,60 eV para orbital HOMO-8 (equivalente ao orbital atômico *5py* na abordagem não relativística) que é o orbital mais estável do grupo após a quebra da degenerescência.

4.2.3 Níveis Energéticos dos Orbitais Atômicos do Átomo de Ouro

Na Tabela 1, apresentamos os resultados da população eletrônica e da energia, obtidos em duas situações distintas, ambas relativísticas: na primeira, os cálculos foram efetuados considerando-se os efeitos do acoplamento spin-órbita e na segunda situação, os cálculos desprezaram esses efeitos, devido ao uso de um hamiltoniano relativístico modificado que exclui os efeitos de acoplamento spin-órbita.

Os resultados obtidos constituem a tabela abaixo, onde os nomes das colunas significam:

- **a coluna identificada como "(A.V./Mj)":** indica a ordem do autovalor obtido na resolução da equação de onda para o átomo de Ouro e a componente no eixo z *do* momento angular total $\vec{j}$ respectivamente;
- **a coluna nomeada "(Energia eV)":** indica a energia do orbital atômico em eV;
- **a coluna chamada de "Orbitais":** indica a origem da contribuição eletrônica que ocupa cada um dos orbital atômicos.

A notação empregada nas colunas nomeadas de Orbitais é definida como:

- **linha superior/inferior:** indica a ocupação do orbital em alpha ou beta;

- **número antes das chaves:** representa o número quântico principal;
- **entre chaves:** orbitais em ordem decrescente de contribuição para a formação do orbital atômico;
- **entre parênteses:** orbitais de igual contribuição eletrônica para a formação do orbital atômico.

Tabela 1 – Orbitais atômicos do átomo de Ouro com e sem efeito spin-órbita.

Com spin-órbita			**Sem spin-órbita**	
A.V. Mj	**Energia (eV)**	**Orbitais**	**Energia (eV)**	**Orbitais**
21g 1/2	-7,83	6[s] –	-7,81	6[s] –
20g 5/2	-11,48	5[dxy;(dx^2,dy^2)] –	-12,15	5[dx^2;dy^2;dz^2] –
19g -3/2	-11,48	5[dxy;(dx^2,dy^2)] 5[(dxz,dyz)]		– 5[dyz]
18g 1/2	-11,48	5[dz^2;(dx^2,dy^2)] 5[(dxz,dyz)]		5[dz^2;dy^2;dx^2] –
17g -3/2	-13,23	5[dxy;(dx^2,dy^2)] 5[(dxz,dyz)]		5[dxy] –
16g 1/2	-13,23	5[dz^2;(dx^2,dy^2)] 5[(dxz,dyz)]		– 5[dxz]
19u 1/2	-69,43	5[pz] 5[(px,py)]	-74,52	– 5[px]
18u -3/2	-69,43	– 5[(px,py)]		5[pz] –
17u 1/2	-86,60	5[pz] 5[(px,py)]		– 5[py]
16u 1/2	-100,94	4[fz^3;(fx^2z,fy^2z)] 4[(fxz^2,fyz^2);(fx^3,fy^3);(fxy^2,fx^2y)]	-102,79	– 4[fxz^2,fx^3,fxy^2]
15u -7/2	-100,94	– 4[(fxy^2,fx^2y),(fx^3,fy^3)]		– 4[fyz^2,fy^3,fx^2y]
14u -3/2	-100,94	4[fxyz;(fx^2z,fy^2z)] 4[(fxz^2,fyz^2);(fx^3,fy^3);(fxy^2,fx^2y)]		– 4[fxy^2;fxz^2,fx^3]
13u 5/2	-100,94	4[fxyz;(fx^2z,fy^2z)] 4[(fxy^2,fx^2y);(fx^3,fy^3)]		4[fy^2z;fz^3;fx^2z] –
12u -3/2	-104,98	4[fxyz;(fx^2z,fy^2z)] 4[(fy^2z,fyz^2);(fx^3,fy^3);(fxy^2,fx^2y)]		– 4[fx^2y;fy^3;fyz^2]
11u 5/2	-104,98	4[(fxyz;(fxyz,fy^2z)] 4[(fxy^2,fx^2y);(fx^3,fy^3)]		4[fxyz] –
10u 1/2	-104,98	4[(fx^2z,fy^2z);fz^3)] 4[(fxz^2,fyz^2);(fx^3,fy^3);(fxy^2,fx^2y)]		4[fx^3;fz^3;fy^2z] –
15g 1/2	-127,29	5[s] –	-127,34	5[s] –

Com spin-órbita			Sem spin-órbita	
A.V. Mj	**Energia (eV)**	**Orbitais**	**Energia (eV)**	**Orbitais**
14g 5/2	-358,19	4[dxy;(dx^2,dy^2)] –	-365,86	4[dx^2;dz^2;dy^2] –
13g -3/2	-358,19	4[dxy;(dx^2,dy^2)] 4[(dxz,dyz)]		4[dxy] –
12g 1/2	-358,19	4[dz^2;(dx^2,dy^2)] 4[(dxz,dyz)]		4[dy^2;dx^2;dx^2] –
11g -3/2	-377,17	4[dxy;(dx^2,dy^2)] 4[(dxz,dyz)]		– 4[dyz]
10g 1/2	-377,17	4[dz^2;(dx^2,dy^2)] 4[(dxz,dyz)]		– 4[dxz]
9u 1/2	-573,18	4[pz] 4[(px,py)]	-603,41	– 4[py]
8u -3/2	-573,18	– 4[(px,py)]		– 4[px]
7u 1/2	-673,27	4[pz] 4[(px,py)]		4[pz] –
9g 1/2	-792,98	4[s] –	-793,50	4[s] –
8g 1/2	-2251,25	3[dz^2;(dx^2,dy^2)] 3[(dxz,dyz)]	-2286,85	3[dz^2;dy^2;dx^2] –
7g 5/2	-2251,25	3[dxy;(dx^2,dy^2)] –		– 3[dyz]
6g -3/2	-2251,25	3[dxy;(dx^2,dy^2)] 3[(dxz,dyz)]		3[dxy) –
5g 1/2	-2339,28	3[dz^2;(dx^2,dy^2)] 3[(dxz,dyz)]		3[dx^2;dy^2;dz^2] –
4g -3/2	-2339,28	3[dxy;(dx^2,dy^2)] 3[(dxz,dyz)]		– 3[dxz]
6u 1/2	-2795,84	3[pz] 3[(px,py)]	-2920,22	3[pz] –
5u -3/2	-2795,84	– 3[(px,py)]		– 3[py]
4u 1/2	-3208,02	3[pz] 3[(px,py)]		– 3[px]
3g 1/2	-3486,39	3[s] –	-3488,18	3[s] –
3u -3/2	-12021,52	– 2[(px,py)]	-12571,44	– 2[py]
2u 1/2	-12021,52	2[pz] 2[(px,py)]		– 2[px]
1u ½	-13864,49	2[pz] 2[(px,py)]		2[pz] –
2g 1/2	-14486,02	2[s] –	-14491,68	2[s] –
1g 1/2	-81283,02	1[s] –	-81309,95	1[s] –

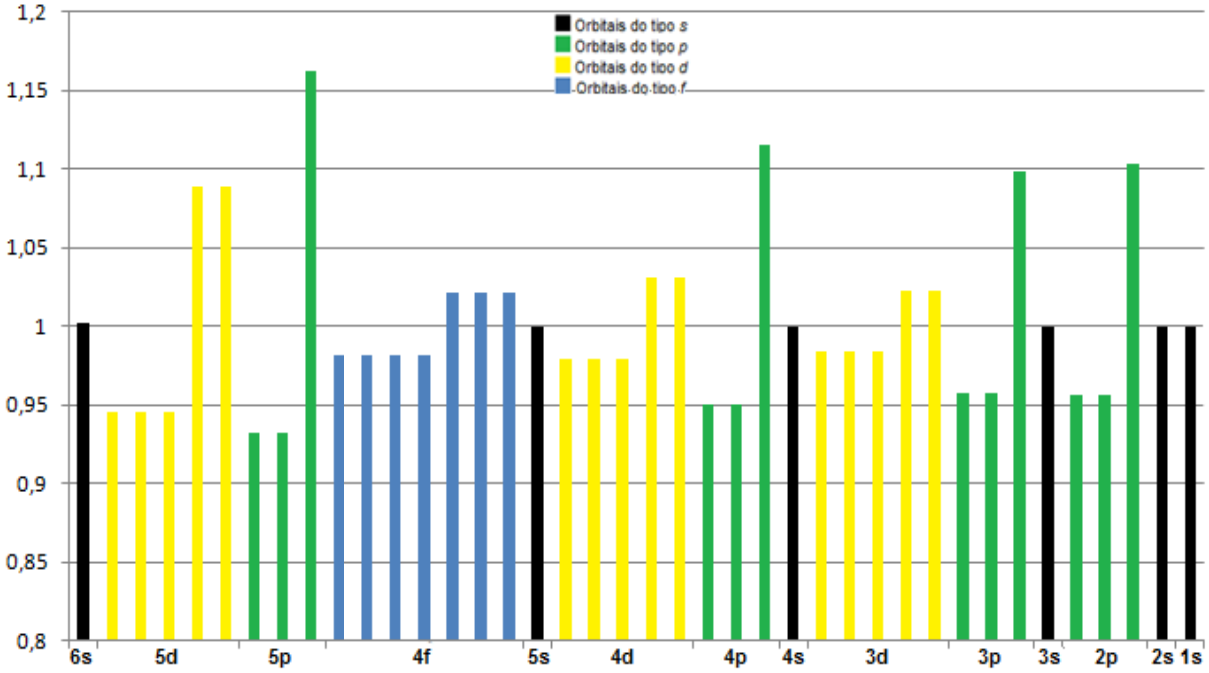
Analisando-se os resultados sem a interação spin-órbita percebe-se que os orbitais (exceto os orbitais do tipo *s*) encontram-se degenerados, ou seja, possuem a mesma energia. Por exemplo: todos os 5 orbitais *5d* possuem a mesma energia de -12,15 eV; e todos os 7 órbitas *4f* possuem o mesmo valor de energia de -102,79 eV.

Quando a interação é computada, a energia dos orbitais atômicos torna-se diferente: em 3 dos orbitais 5d a energia é igual a -11,48 eV (mj = 1/2, -3/2, 5/2) e nos outros dois orbitais vale -13,23 eV (mj = 1/2, -3/2), indicando claramente a quebra de degenerescência dos orbitais atômicos.

Com a quebra da degenerescência, alguns orbitais ficam com menor energia (que o orbital original) tornando-se orbitais mais estáveis enquanto que outros ficam com maior energia e são menos estáveis.

Portanto, conforme a literatura[9], fica evidente a quebra da degenerescência dos orbitais atômicos, devido ao efeito de acoplamento spin-órbita, quando o número quântico do momento angular for maior que 0, ou seja, quando $L > 0$.

Figura 14 – Razão entre as energias SO e SF para o átomo de Ouro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a Figura 14, percebe-se que os orbitais do tipo *s* não são afetados pelos efeitos de spin-órbita; os orbitais do tipo *p*, *d*, e *f* são afetados de

modo que alguns orbitais ficam com menor energia, enquanto outros ficam com maior energia (conforme já assinalado) em relação a energia do orbital onde acoplamento spin-órbita não foi considerado.

Nota-se também que os efeitos do acoplamento spin-órbita tendem a aumentar à medida que o orbital se torna mais externo, ou seja, os orbitais mais internos sofrem menor efeito que os mais externos.

4.2.4 Energia de Ionização

A energia de ionização é a energia mínima necessária para remover o primeiro elétron (formando um íon positivo) de um átomo no seu estado fundamental.

Efetuamos o cálculo da energia de Ionização (EI) na metodologia DHF-SO e comparamos ao resultado obtido pelo cálculo na metodologia DFT-SO (relativística), permitindo-nos estimar a real importância dos efeitos de correlação eletrônica (Tabela 2).

Tabela 2 – Energia de Ionização do átomo de Ouro.

Metodologia	**Energia de Ionização (eV)**
DFT-SO	8,02
DHF-SO	7,65
Experimental[78]	9,22(567)

Ambos os resultados apresentaram erro significativo em relação ao valor experimental, o valor obtido pela metodologia DFT-SO difere em 13,01 % enquanto que o valor obtido pela metodologia DHF-SO difere em 17,03 %, ou seja, o erro obtido pela metodologia DHF-SO é maior que o erro na metodologia DFT-SO e deve ser atribuído à ausência de efeitos de correlação eletrônica nos cálculos que utilizam a metodologia DHF-SO.

A literatura registra que o cálculo DFT sistematicamente subestima[79] o valor da Energia de Ionização em cerca de 1,0–1,5 eV, que se for adicionado ao valor determinado nesse trabalho, fará com que a margem de erro se reduza à faixa de 2,16–3,25%.

4.2.5 Afinidade Eletrônica

A afinidade eletrônica é a energia que um átomo, em estado fundamental, no estado gasoso, libera ao receber um elétron, formando um íon negativo.

O cálculo da afinidade eletrônica (AE), na metodologia DHF-SO é comparado ao resultado obtido pelo cálculo na metodologia DFT (relativística) (Tabela 3), para que possamos ter uma estimativa da importância dos efeitos de correlação eletrônica.

Tabela 3 – Afinidade Eletrônica do átomo de Ouro.

Metodologia	Afinidade Eletrônica (eV)
DFT-SO	2,92
DHF-SO	0,29
Experimental[78]	2,30(90)±0,0010

O valor obtido na metodologia DHF-SO subestima o experimental em 87,39 % enquanto que o erro na metodologia DFT-SO é superestimado em 26,95 %. Portanto, a inclusão do efeito de correlação eletrônica é de extrema importância para o cálculo da afinidade eletrônica e o método DFT-SO é o mais indicado ao se estudar essa propriedade.

4.2.6 Afinidade Protônica

A Afinidade Protônica de um átomo neutro é a medida de sua basicidade em estado gasoso, isto é, a energia liberada pelo átomo ao receber o íon positivo de Hidrogênio.

Determinamos essa propriedade tanto pela metodologia DHF-SO quanto pela metodologia DFT-SO e os resultados estão apresentados a seguir (Tabela 4).

Tabela 4 – Afinidade Protônica do átomo de Ouro.

Metodologia	Afinidade Protônica (KJ/mol)
DFT-SO	1445
DHF-SO	1458
Experimental[78]	1378±7,9

Portanto, o menor erro foi obtido a metodologia DFT-SO e o maior com a DHF-SO, com valores de aproximadamente 4,86 % e 5,80 %, respectivamente. Novamente, a metodologia DFT-SO apresenta os melhores resultados e o efeito de correlação eletrônica é responsável pela qualidade na previsão dessa propriedade.

4.3 Compostos de Ouro

Nesta seção, são apresentadas as distâncias de ligação, os gráficos fornecidos pela função ELF, os gráficos da densidade eletrônica planar e da densidade eletrônica espacial.

Todas as moléculas apresentadas nesse trabalho são lineares, orientadas ao longo do eixo z com a origem localizada no centro de massa do sistema, assim sendo, apresentam simetria de rotação em relação ao eixo da molécula (eixo z).

4.3.1 Distância de Ligação

Para a molécula diatômica de Ouro (Tabela 5) o valor mais próximo do valor experimental[77], foi o fornecido pela metodologia relativística *all electron*, proposta por este trabalho, (DHF-SO), com um erro percentual de 4,05 %, seguida pela metodologia *quasi* relativística (ZORA) com um erro de 17,41 % e, pela metodologia não relativística (HF-NR) com erro de 18,22 %.

Tabela 5 – Distância de ligação para a molécula Au2.

Au_2 (Å)		
Nwchem (HF-NR)	**Nwchem (ZORA)**	**DIRAC (DHF-SO)**
$r_{12} = 2,92$	$r_{12} = 2,90$	$r_{12} = 2,57$

Portanto, a metodologia DHF-SO apresenta grande concordância com as medidas experimentais, mostrando-se ser um excelente método para estimativa de distâncias de ligação devido à inclusão dos efeitos relativísticos e, consequentemente, da estabilização das ligações químicas.

Para o trímero linear de Ouro, a menor distância de ligação (Tabela 6) foi determinada pela metodologia DHF-SO, seguida pela metodologia ZORA maior em 26,16% maior e pela metodologia HF-NR 27,00 % maior.

Tabela 6 – Distância de ligação para a molécula Au3.

Au_3 (Å)		
Nwchem (HF-NR)	**Nwchem (ZORA)**	**DIRAC (DHF-SO)**
r_{12} = 3,01	r_{12} = 2,99	r_{12} = 2,37
r_{23} = 3,01	r_{23} = 2,99	r_{23} = 2,37
Total = 6,02	Total = 5,98	Total = 4,64

Novamente, a metodologia DHF-SO apresentou a menor distância de ligação que é condizente com a estabilização das ligações químicas.

Considerando o tamanho total da molécula de um centro atômico até o outro centro atômico, o menor tamanho é fornecido pela metodologia DHF-SO e o maior pela metodologia HF-NR (29,74 %), com a metodologia ZORA apresentando o resultado intermediário (28,87 %).

Para a molécula Au_4 (Tabela 7) observamos que, novamente, a metodologia DHF-SO forneceu as menores distâncias para todas as ligações desta molécula.

Tabela 7 – Distância de ligação para a molécula Au4.

Au_4 (Å)		
Nwchem (HF-NR)	**Nwchem (ZORA)**	**DIRAC (DHF-SO)**
r_{12} = 2,91	r_{12} = 2,91	r_{12} = 2,63
r_{23} = 3,66	r_{23} = 3,43	r_{23} = 2,94
r_{34} = 2,91	r_{34} = 2,91	r_{34} = 2,63
Total = 9,48	Total = 9,25	Total = 8,20

Podemos considerar o tamanho total da molécula e neste caso a metodologia DHF-SO determina a molécula de menor tamanho, a de tamanho intermediário é a determina pela metodologia ZORA (12,80 %) e a maior é a determinada pela metodologia HF-NR (15,61 %), evidenciando a importância dos efeitos relativísticos.

Uma análise das distâncias de ligação para a molécula Au_5 (Tabela 8) mostra que as menores distâncias de ligação ocorreram com a metodologia DHF-SO, seguida pela distância de ligação determinada pela metodologia ZORA e HF-NR, respectivamente.

Tabela 8 – Distância de ligação para a molécula Au5.

Au_5 (Å)		
Nwchem (HF-NR)	**Nwchem (ZORA)**	**DIRAC (DHF-SO)**
r_{12} = 2,92	r_{12} = 2,91	r_{12} = 2,44
r_{23} = 3,39	r_{23} = 3,34	r_{23} = 2,25
r_{34} = 3,39	r_{34} = 3,34	r_{34} = 2,25
r_{45} = 2,92	r_{45} = 2,91	r_{45} = 2,44
Total = 12,62	Total = 12,50	Total = 9,38

Tomando o valor da metodologia DHF-SO como valor de referência, o tamanho total da molécula determinada pela metodologia ZORA é de 33,26 % maior enquanto que pela metodologia HF-NR é 34,54 % maior do que os valores de referência.

Com relação aos dados obtidos para o ânion AuO^- (Tabela 9), observamos que a distância de ligação determinada pela metodologia DHF-SO é 0,53 % menor que a distância de ligação fornecida por Zhai[70], enquanto que a determinada com a metodologia HF-NR é de 12,23 % maior e a determinada com a metodologia ZORA é maior em 11,70 %.

Tabela 9 – Distância de ligação para a molécula AuO^-.

AuO^- (Å)		
Nwchem (HF-NR)	**Nwchem (ZORA)**	**DIRAC (DHF-SO)**
r_{12} = 2,11	r_{12} = 2,10	r_{12} = 1,87

Para o ânion AuO_2^- (Tabela 10), a metodologia ZORA determina a maior distância de ligação e a metodologia HF-NR determina a intermediária que são maiores em 10,67 % e 8,43 %, respectivamente, do que a determinada pela metodologia DHF-SO.

Tabela 10 – Distância de ligação para a molécula AuO_2^-.

AuO_2^- (Å)		
Nwchem (HF-NR)	**Nwchem (ZORA)**	**DIRAC (DHF-SO)**
r_{12} = 1,93	r_{12} = 1,97	r_{12} = 1,78
r_{23} = 1,93	r_{23} = 1,97	r_{23} = 1,78

Para o sistema AuS^- (Tabela 11), a metodologia utilizada implicou em um aumento na distância de ligação de 2,25 % se comparado aos valores encontrados no estudo desenvolvido por Zhai[70], valores maiores foram os obtidos pela metodologia ZORA com um aumento de 9,91 % e de 10,81 % para a HF-NR.

Tabela 11 – Distância de ligação para a molécula AuS^-.

AuS^- (Å)		
Nwchem (HF-NR)	**Nwchem (ZORA)**	**DIRAC (DHF-SO)**
r_{12} = 2,46	r_{12} = 2,44	r_{12} = 2,27

Para o sistema AuS_2^- (Tabela 12), constatamos que a menor distância de ligação é obtida pela metodologia DHF-SO, seguida pela metodologia ZORA e HF-NR, com valores de 8,79 % e 10 % maiores, respectivamente

Tabela 12 – Distância de ligação para a molécula AuS_2^-.

AuS_2^- (Å)		
Nwchem (HF-NR)	**Nwchem (ZORA)**	**DIRAC (DHF-SO)**
r_{12} = 2,41	r_{12} = 2,39	r_{12} = 2,18
r_{23} = 2,41	r_{23} = 2,39	r_{23} = 2,18

No entanto, destacamos que as diferenças de tamanho na distância de ligação entre esse trabalho e os de literatura[70,77] diminuem com a presença de átomos de menor número atômico (Tabela 13).

De outro modo, quanto maior a quantidade de átomos de elevado número atômico estiverem presentes, maior será a tendência das distâncias de ligação se encurtaram em relação às obtidas em métodos não relativísticos, pois os efeitos relativísticos tornam-se mais predominantes à medida que mais átomos (de elevado número atômico) passam a constituir o sistema.

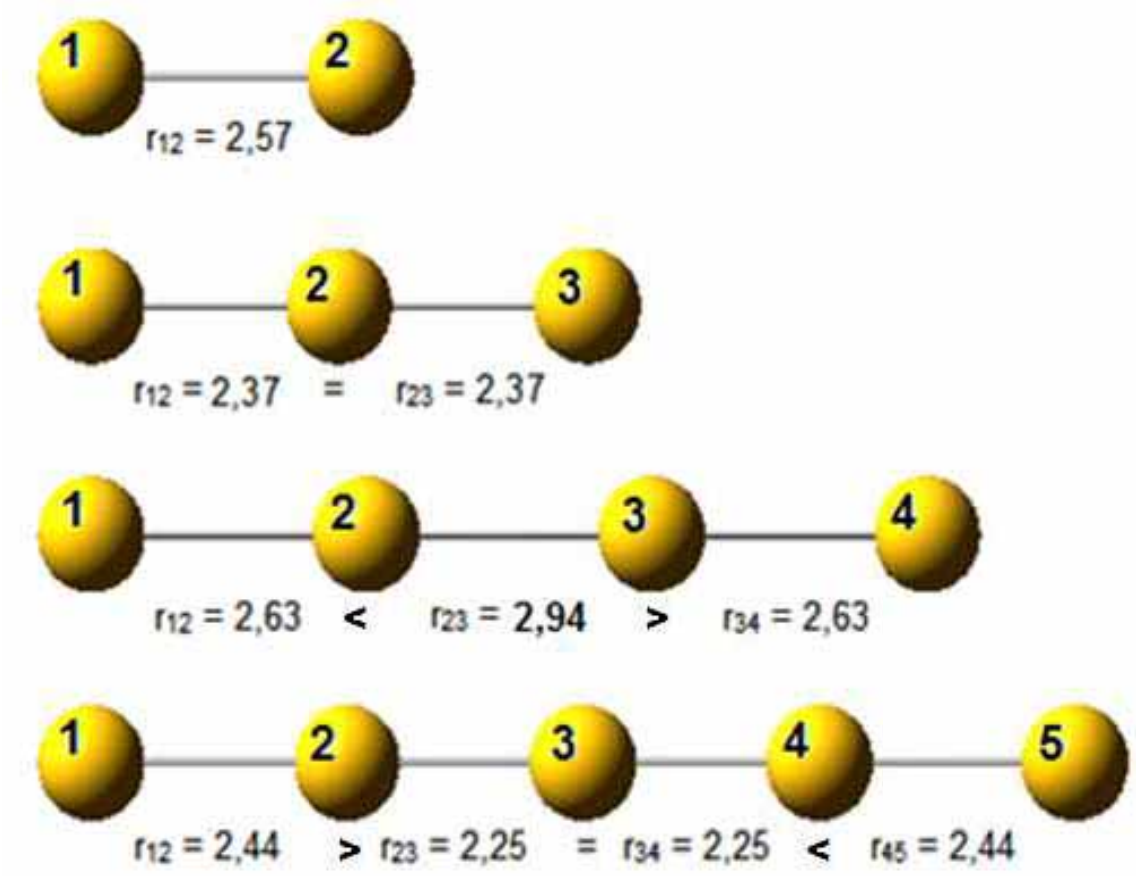
Tabela 13 – Comparativo da variação de tamanho nas distâncias de ligação.

	Variação percentual do tamanho de ligação (%)		
	Nwchem (HF-NR)	**Nwchem (ZORA)**	**DIRAC (DHF-SO)**
Au_2	18,22	17,41	4,05
AuO^-	12,23	11,70	0,53
AuS^-	10,81	9,91	2,25

Assim, a contração dos orbitais *s* e *p* contribui significativamente para a redução do tamanho das moléculas estudadas, pois os resultados obtidos pela metodologia DHF-SO sempre foram os menores valores determinados para a distância de ligação se comparados aos valores calculados pelas outras metodologias. No quadro resumo (Figura 15), apresentamos as geometrias de equilíbrio para os nanofios de Ouro que indicam a distância de ligação de menor energia.

Observa-se que a distância de ligação apresenta um comportamento de alternância periódica à medida que um novo átomo é acrescentado na cadeia, por exemplo, tomemos a distância de ligação r_{12} que é de 2.57 Å para Au_2, 2,37 Å para Au_3, 2,63 Å para Au_4 e 2,44 Å para Au_5.

Figura 15 – Quadro resumo para as distâncias de ligação (Å).



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.2 ELF, Densidade Eletrônica Espacial e Planar

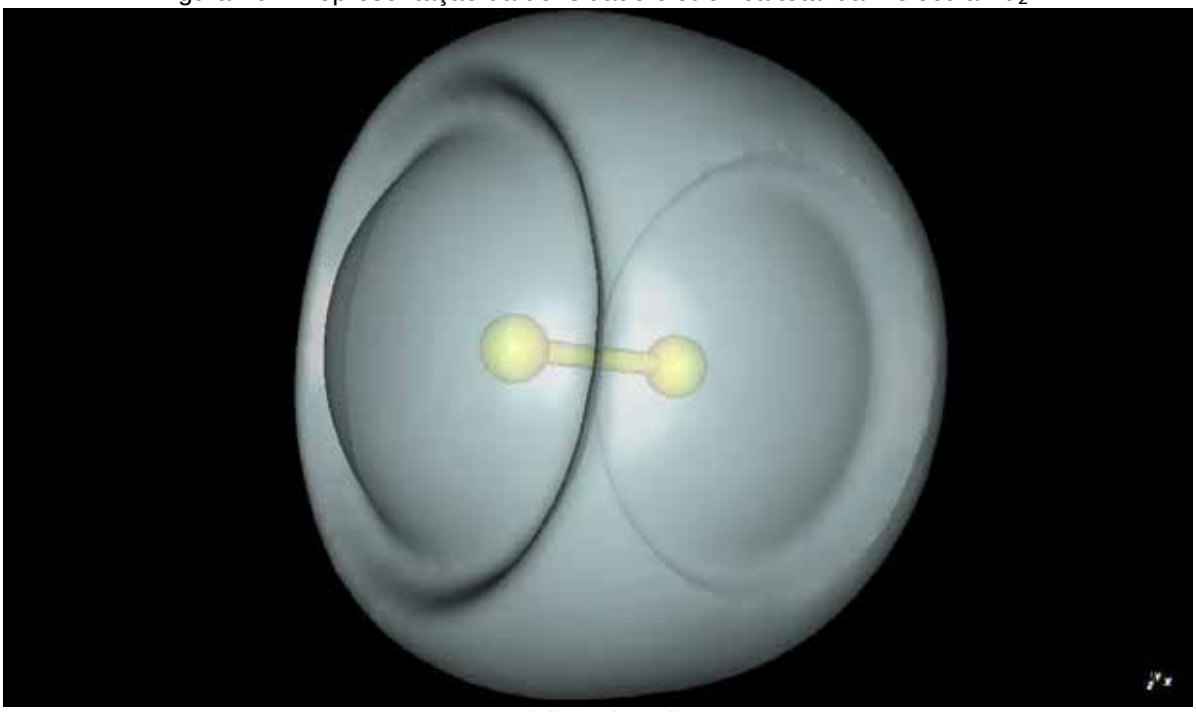
Desde que foi proposta, a função ELF é utilizada como ferramenta auxiliar na análise, interpretação e compreensão dos fenômenos de natureza química.

Essa função é capaz de gerar imagens de fácil interpretação para ligações químicas, pares eletrônicos isolados e mudança de geometria quando a ligação química é formada ou quebrada e, deste modo, permite a análise de reações.

4.3.2.1 Molécula Au_2

Apresentamos a densidade eletrônica total para o dímero de Ouro (Figura 16).

Figura 16 – Representação da densidade eletrônica total da molécula Au_2.

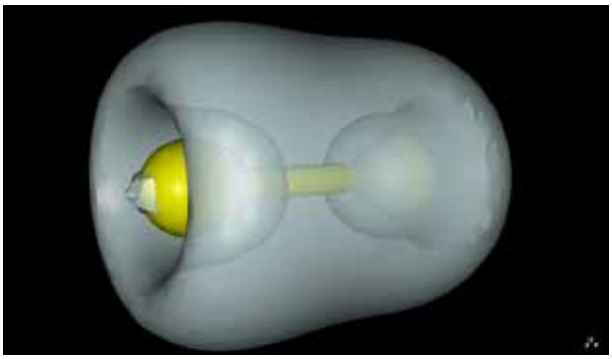


Fonte: Elaborada pelo autor.

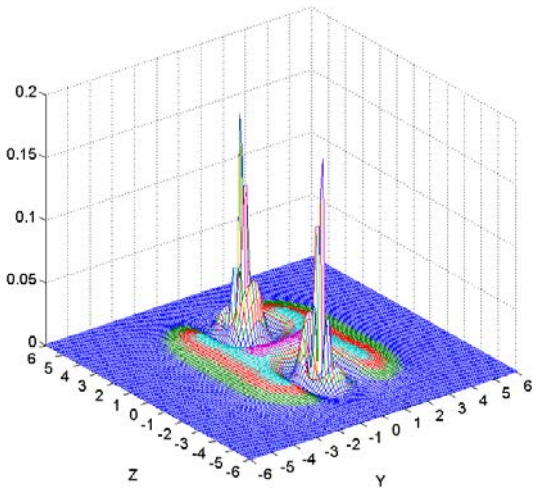
Percebemos no ponto médio da ligação química um leve achatamento desta superfície, este ponto é o mais distante dos núcleos atômicos e, portanto sofre menor atração eletrostática, o que reduz a densidade eletrônica e as forças repulsivas, além da resultante vetorial estar apontada na direção normal ao eixo z. As duas regiões de alta convexidade nas extremidades são resultantes da soma das atrações eletrostáticas provocadas pelos dois núcleos atômicos.

Abaixo, apresentamos a densidade de carga que ocupa cada orbital molecular juntamente com a sua origem no orbital atômico de cada átomo participante da molécula.

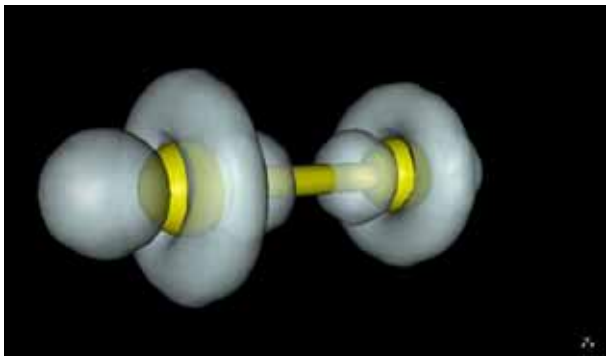
Figura 17 – HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 da molécula Au_2.



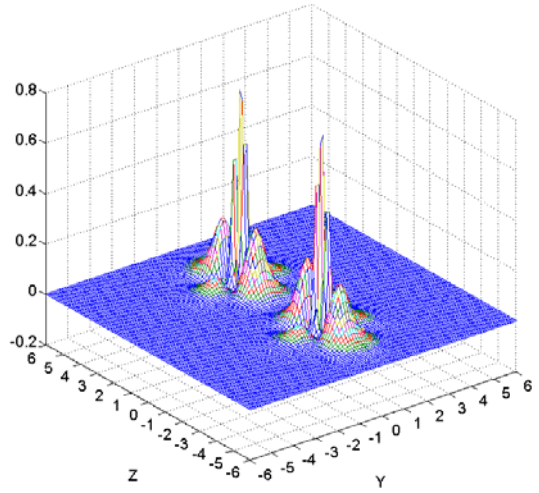
(a)



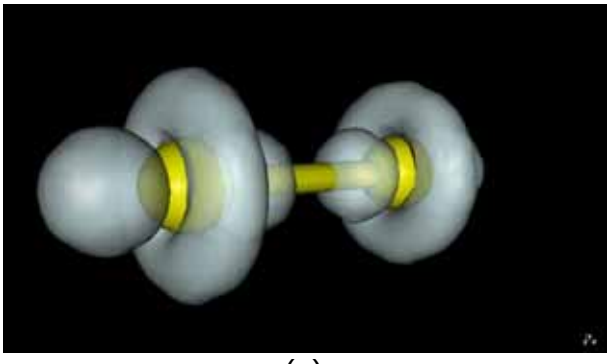
(b)



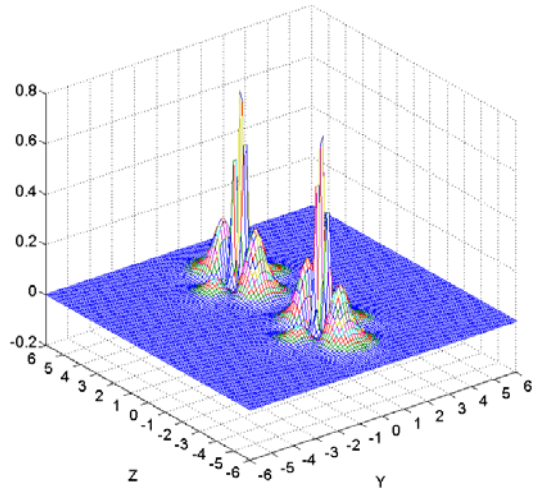
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO (Figuras 17a e 17b) é caracterizado por:

- orbital *6s* (0,9170);
- orbital *5pz* (0,0598);
- orbital $5dx^2$ (0,0383);
- orbital $5dy^2$ (0,0383);
- orbital $5dz^2$ (-0,0556);
- Energia de -7,80 eV.

O orbital molecular HOMO-1 (Figuras 17c e 17d) é caracterizado por:

- orbital $5dz^2$ (0,4687);
- orbital $5dx^2$ (0,1886);
- orbital $5dy^2$ (0,1886);
- orbital *5s* (0,0556);
- orbital *5dxz* (0,0486);
- orbital *5dyz* (0,0486);
- Energia de -10,68 eV.

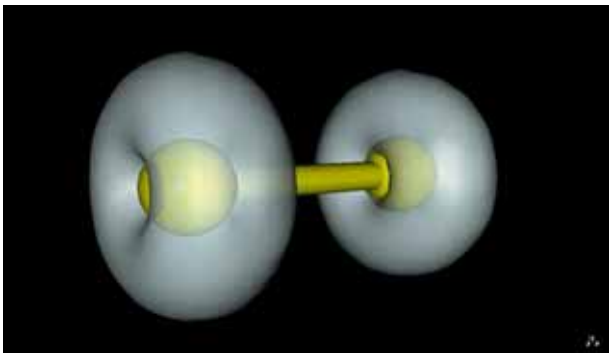
O orbital molecular HOMO-2 (Figuras 17e e 17f) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0,4417);
- orbital *5dyz* (0,4417);
- orbital *5dxy* (0,0532);
- orbital $5dx^2$ (0,0266);
- orbital $5dy^2$ (0,0266);
- Energia de -10,70 eV.

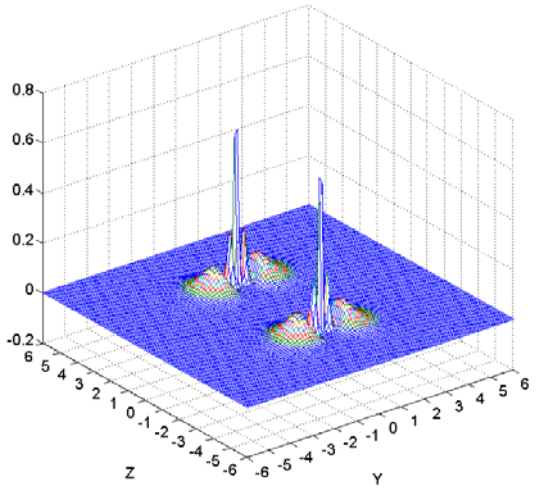
Notamos que o efeito de retrodoação de elétrons se manifesta no componente $5dz^2$ do HOMO, pois a sua densidade eletrônica é negativa.

Os gráficos de intensidade escalar da densidade eletrônica devem ser interpretados por suas cores, onde a cor azul indica menor densidade eletrônica e o vermelho indica a maior densidade.

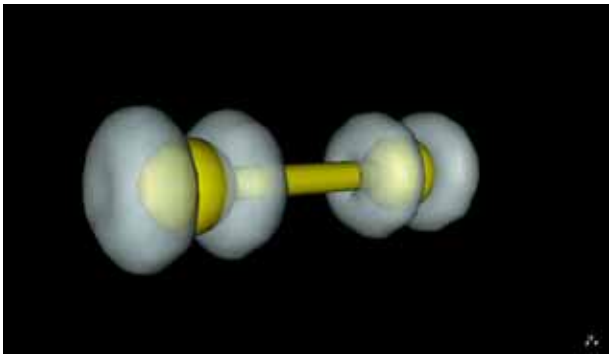
Figura 18 – HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5 da molécula Au_2.



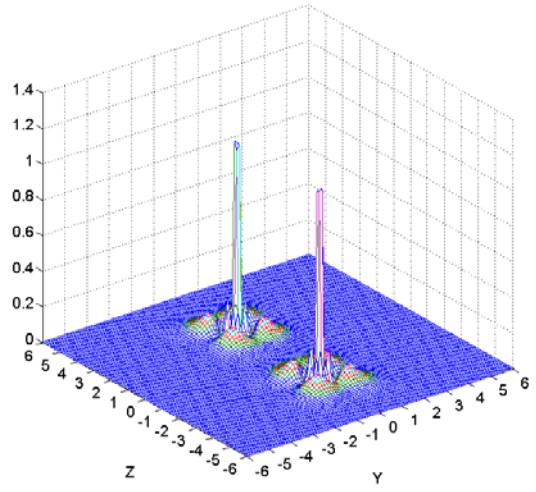
(a)



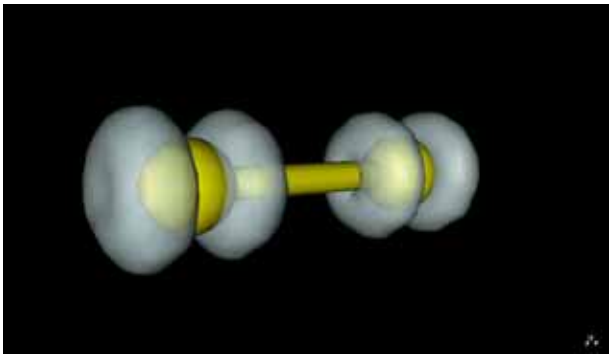
(b)



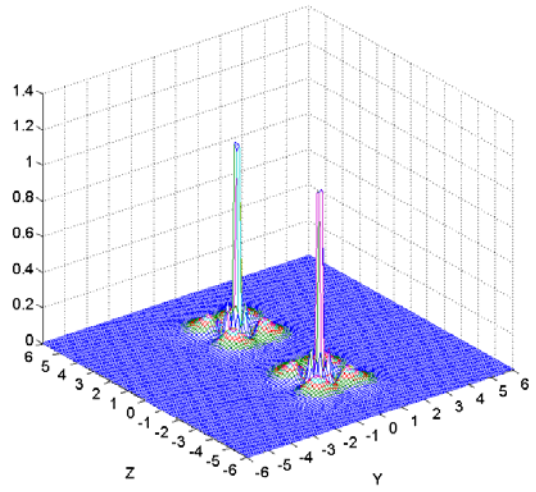
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO-3 (Figuras 18a e 18b) é caracterizado por:

- orbital *5dxy* (0,4996);
- orbital *5dx*^{2} (0,2498);
- orbital *5dy*^{2} (0,2498);
- Energia de -11,12 eV.

O orbital molecular HOMO-4 (Figuras 18c e 18d) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0,4258);
- orbital *5dyz* (0,4258);
- orbital 5dz^2 (0,1040);
- orbital 5dx^2 (0,0124);
- orbital 5dy^2 (0,0124);
- Energia de -11,36 eV.

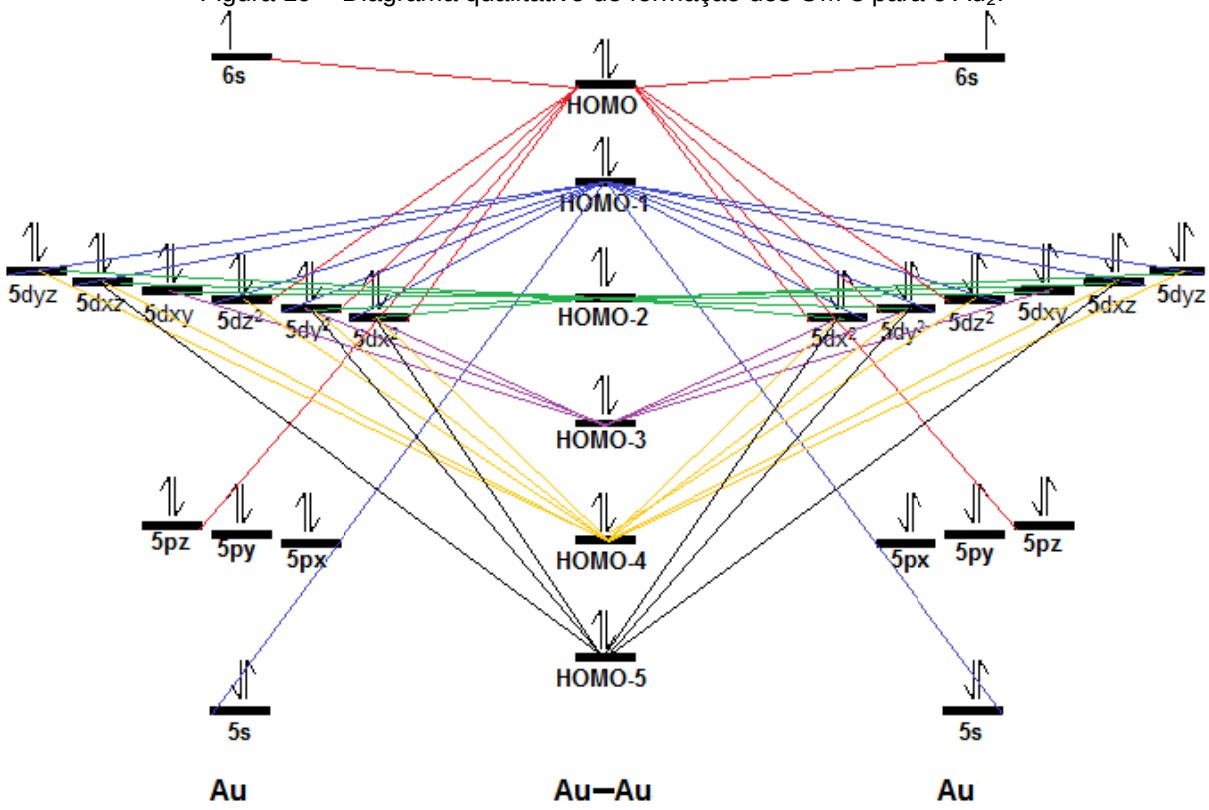
O orbital molecular HOMO-5 (Figuras 18e e 18f) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0,5000);
- orbital 5dx^2 (0,2500);
- orbital 5dy^2 (0,2500).
- Energia de -11,45 eV.

Os gráficos de intensidade escalar da densidade eletrônica devem ser interpretados por suas cores, onde a cor azul indica menor densidade eletrônica e o vermelho indica a maior densidade.

As informações acima podem ser condensadas em um gráfico qualitativo de orbitais moleculares, o qual indica quais orbitais atômicos de cada átomo participaram da ligação química responsável pela formação de um determinado orbital molecular (Figura 19).

Figura 19 – Diagrama qualitativo de formação dos OM´s para o Au_2.



Fonte: Elaborada pelo autor.

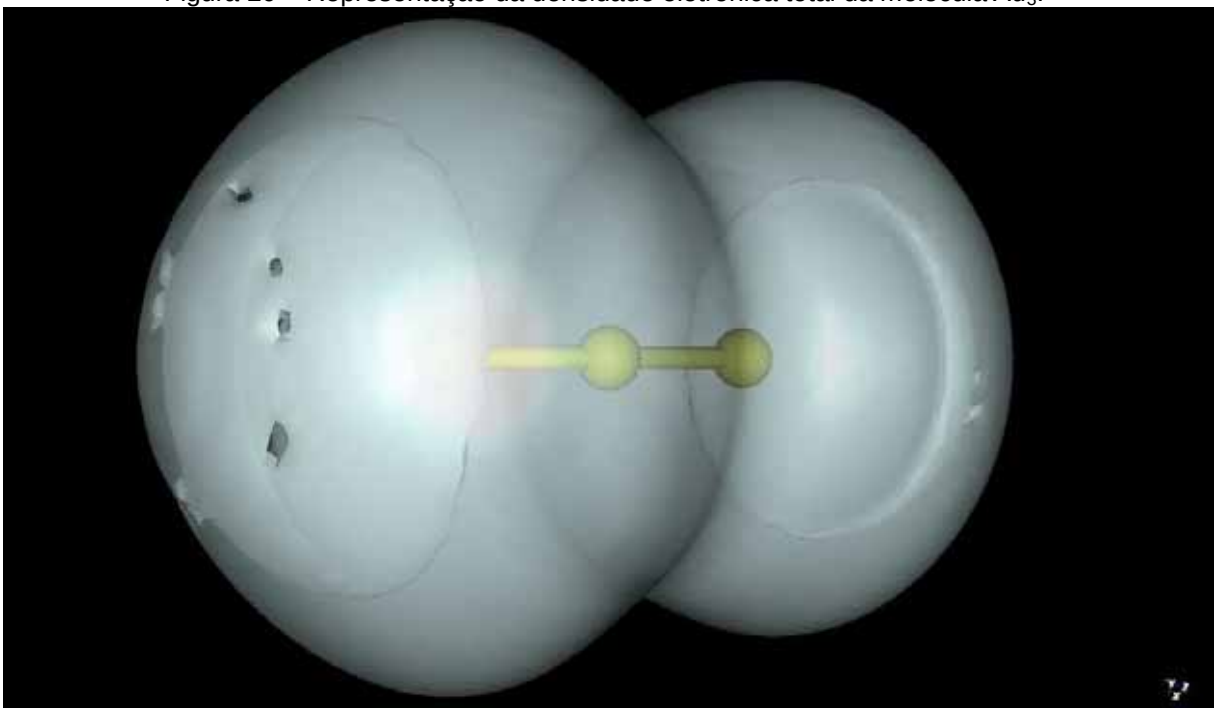
Podemos observar da imagem acima que todos os orbitais moleculares possuem característica ligante, ou seja, participam da respectiva ligação química.

As cores utilizadas na confecção do diagrama não possuem qualquer significado físico, foram escolhidas para se diferenciar uma das outras.

4.3.2.2 Molécula Au_3

Apresentamos a densidade eletrônica total da molécula Au_3 (Figura 20).

Figura 20 – Representação da densidade eletrônica total da molécula Au_3.



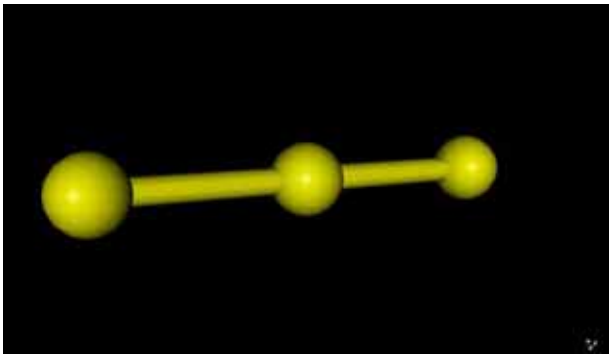
Fonte: Elaborada pelo autor.

As falhas apresentadas na superfície da imagem da densidade não representam ausência de densidade, na verdade ela está indicando que o intervalo entre dois pontos no *grid* tridimensional, utilizado para gerar a matriz de coordenadas, é muito grande.

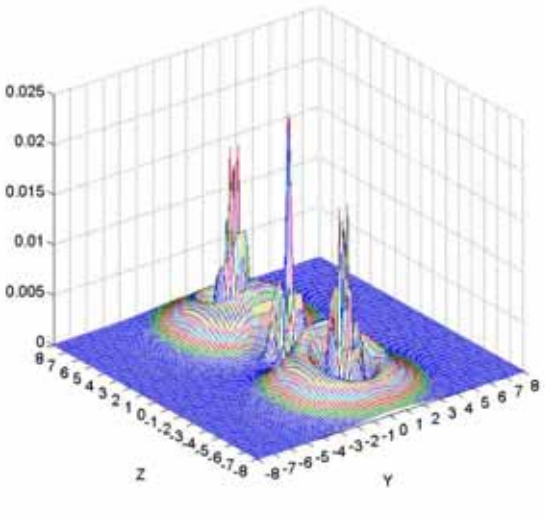
Por outro lado, se esse intervalo fosse reduzido, haveria implicações no custo computacional desta tarefa. Exemplificando para um *grid* de 100x100x100 pontos, ou seja, a um milhão de pontos no entorno da molécula, foram gastos 706 s no computador Desktop (Apêndice A.4). Desse modo, foram calculados aproximadamente 1416 pontos por segundo.

Se a resolução do *grid* fosse dobrada 200x200x200 pontos seriam necessários 5649 segundos, ou aproximadamente 1h30 minutos para a integração da imagem. Considerando que esse tipo de imagem foi pouco utilizado no trabalho e que as outras moléculas são mais complexas, preferimos a baixa resolução nas imagens tridimensionais e a alta resolução nas imagens bidimensionais.

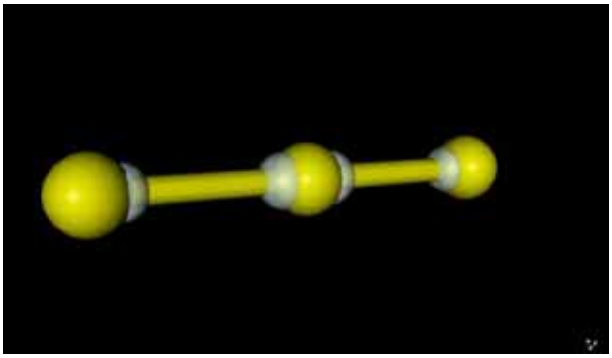
Figura 21 – HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 da molécula Au_3.



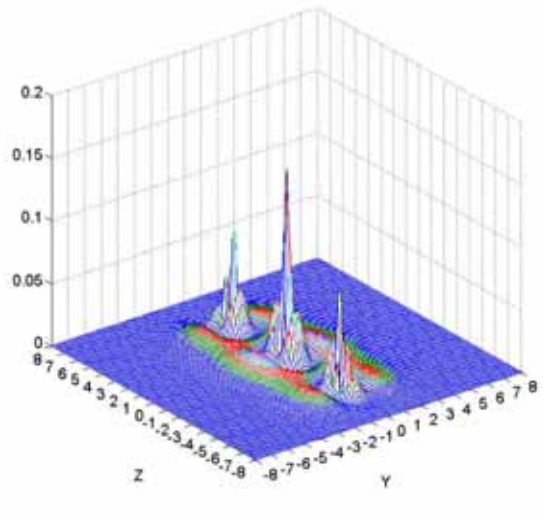
(a)



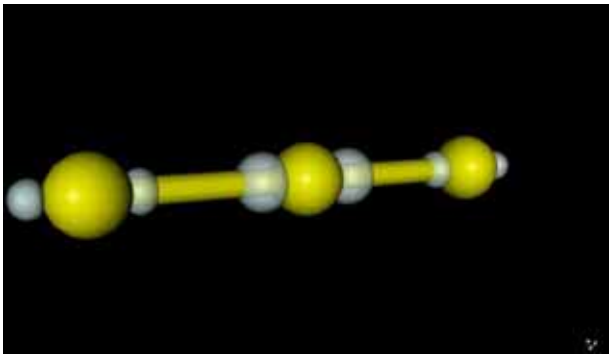
(b)



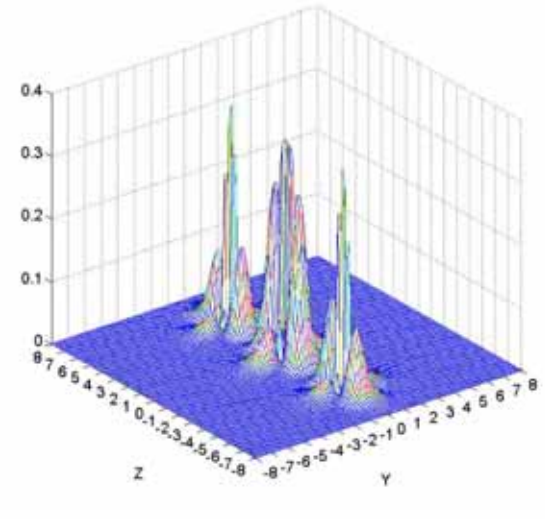
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborado pelo autor

O orbital molecular HOMO (Figuras 21a e 21b) é caracterizado por:

- orbital *6s* (0,8119);
- orbital *5pz* (0,1852),
- orbital $5dz^2$ (-0,0136);
- Energia de -7,44 eV.

O orbital molecular HOMO-1 (Figuras 21c e 21d) é caracterizado por:

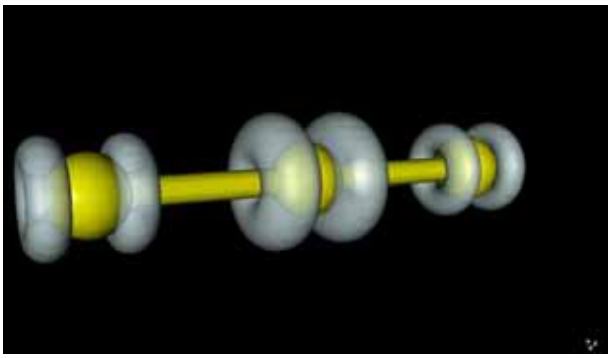
- orbital *5s* (0,8950);
- orbital $5dx^2$ (0,0622);
- orbital *5p* (0,0403);
- orbital $5dy^2$ (0,0293);
- orbital $5dz^2$ (-0,0729);
- Energia de -8,52 eV.

O orbital molecular HOMO-2 (Figuras 21e e 21f) é caracterizado por:

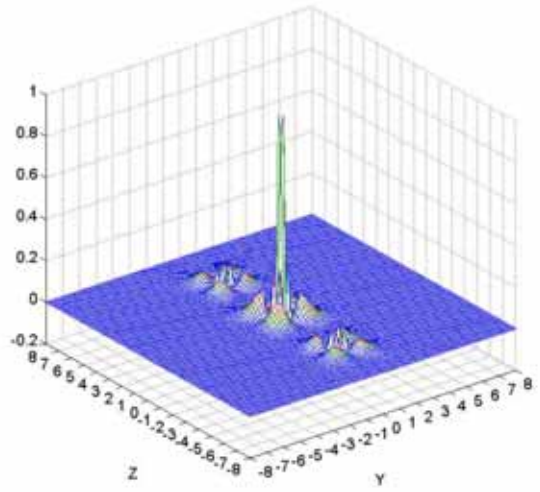
- orbital $5dz^2$ (0,4379);
- orbital $5dx^2$ (0,2144);
- orbital $5dy^2$ (0,2144);
- orbital *5s* (0,1034);
- orbital *5dxz* (0,0161);
- orbital *5dyz* (0,0161).
- Energia de -9,86 eV.

Novamente, o efeito de retrodoação de elétrons se manifesta no componente $5dz^2$ do HOMO e HOMO-1.

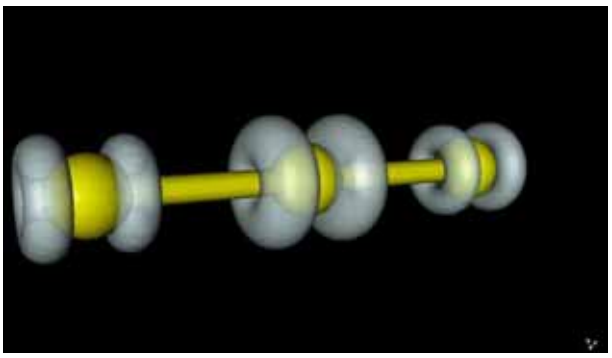
Figura 22 – HOMO-3, HOMO-4 e HOMO-5 da molécula Au_3.



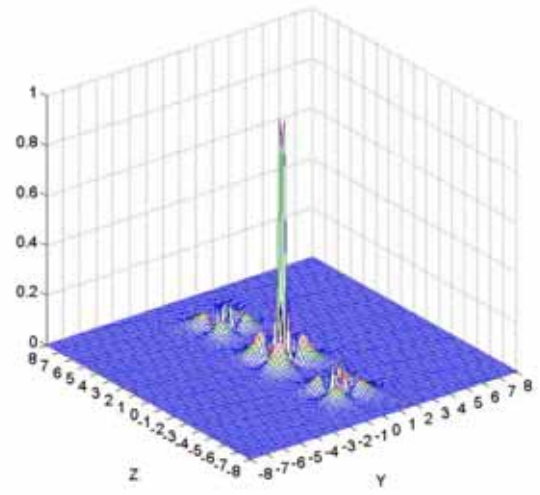
(a)



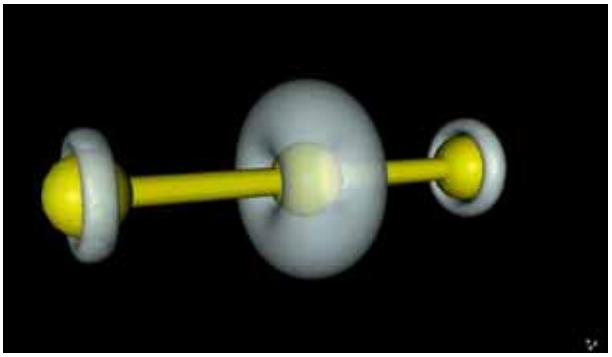
(b)



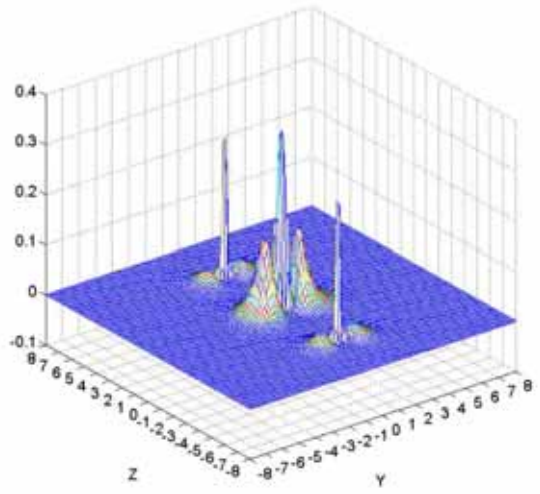
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO-3 (Figuras 22a e 22b) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0,4639);
- orbital *5dyz* (0,4639);
- orbital *5dxy* (0,0161);
- orbital $5dx^2$ (0,0139);
- orbital $5dy^2$ (0,0139);
- Energia de -9,93 eV.

O orbital molecular HOMO-4 (Figuras 22c e 22d) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0,4689);
- orbital *5dyz* (0,4689);
- orbital $5dy^2$ (0,0277);
- orbital *5s* (0,0217);
- Energia de -10,79 eV.

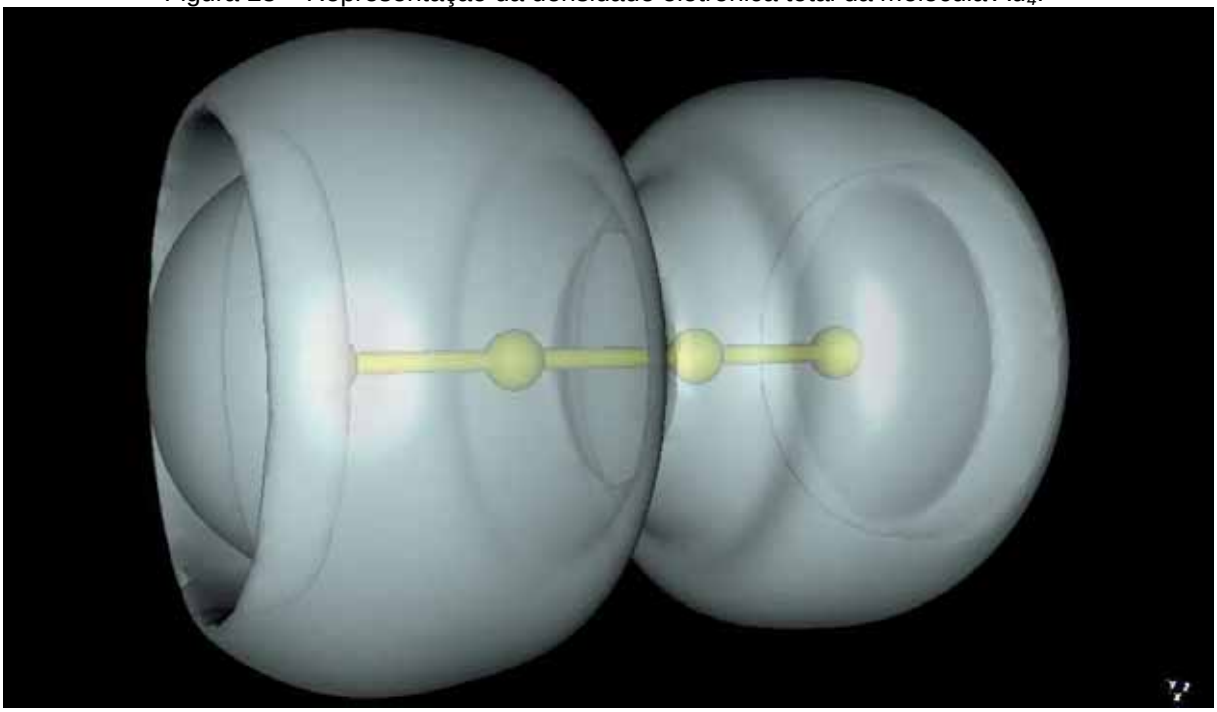
O orbital molecular HOMO-5 (Figuras 22e e 22f) é caracterizado por:

- orbital $4fy^2z$ (0,3949);
- orbital $5dx^2$ (0,2498);
- orbital $5dy^2$ (0,2498);
- orbital *5dxy* (0,1045);
- Energia de -10,92 eV.

4.3.2.3 Molécula Au_4

Apresentamos a densidade eletrônica total da molécula Au_4 (Figura 23).

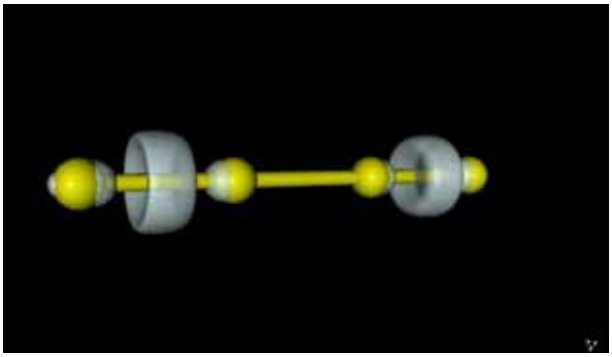
Figura 23 – Representação da densidade eletrônica total da molécula Au_4.



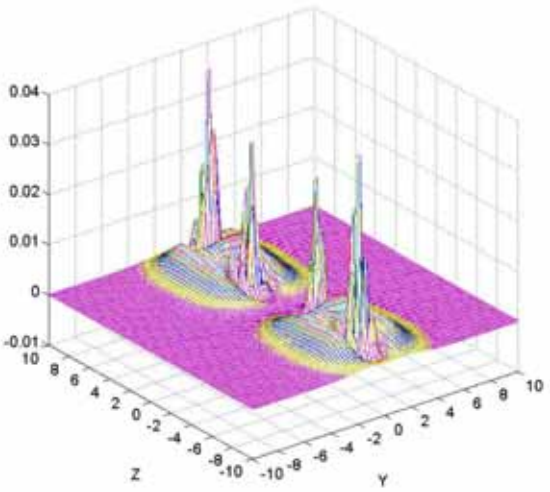
Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesta imagem (Figura 23), a densidade eletrônica total da molécula Au_4 está indicada, observa-se claramente que na ligação química mais interna com um maior espaço para a acomodação dos elétrons que se encontram mais próximos do eixo internuclear. Nas ligações mais externas, o espaço para acomodar os elétrons é menor e, portanto, a tendência é que essa região tenha maior densidade e para que isso ocorra a os elétrons devem ficar localizados em pontos mais distantes do eixo internuclear.

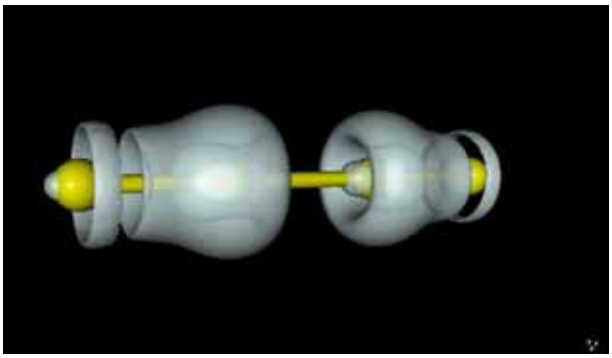
Figura 24 – HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 da molécula Au_4.



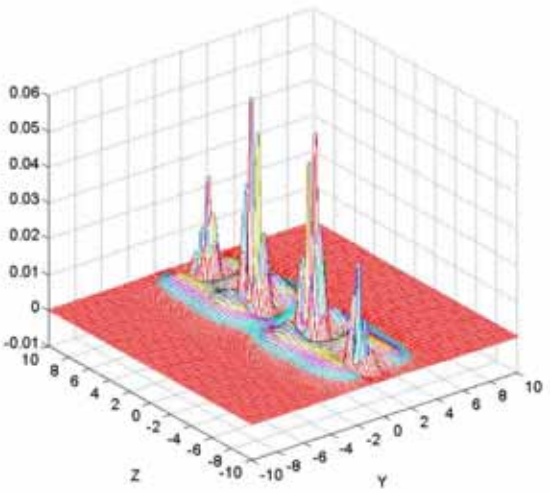
(a)



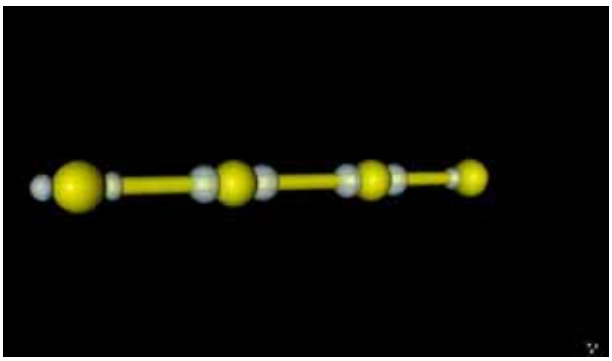
(b)



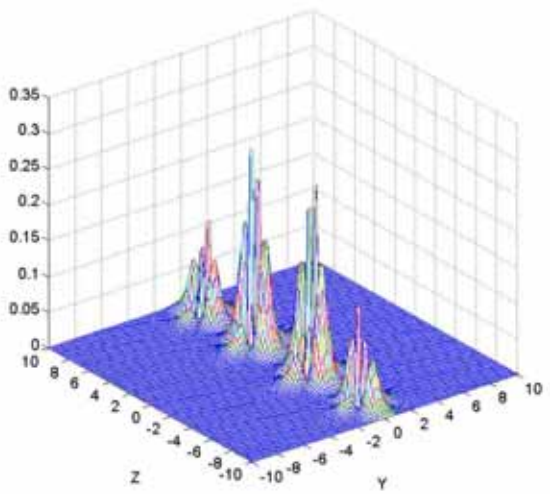
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO (Figuras 24a e 24b) é caracterizado por:

- orbital *6s* (0,8487);
- orbital *5pz* (0,1370);
- orbital $5dx^2$ (0,0288);
- orbital $5dy^2$ (0,0288);
- orbital *5dxy* (-0,0453);
- Energia de -7,55 eV.

O orbital molecular HOMO-1 (Figuras 24c e 24d) é caracterizado por:

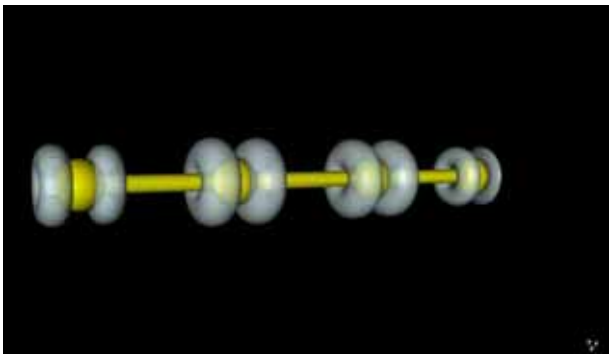
- orbital *5s* (0,9252);
- orbital $5dx^2$ (0,0531);
- orbital $5dy^2$ (0,0531);
- orbital *5dyz* (0,0291);
- orbital $5dz^2$ (-0,0660);
- Energia de -8,28 eV.

O orbital molecular HOMO-2 (Figuras 24e e 24f) é caracterizado por:

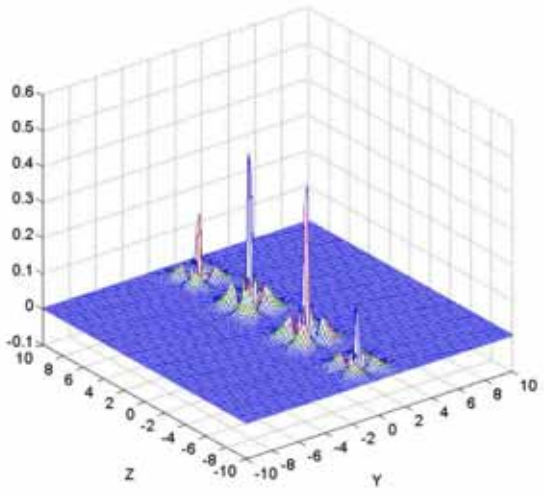
- orbital $5dz^2$ (0,4569);
- orbital $5dx^2$ (0,2011);
- orbital $5dy^2$ (0,2011);
- orbital *5s* (0,0639);
- orbital *5dxz* (0,0380);
- orbital *5dyz* (0,0380);
- Energia de -10,64 eV.

O efeito de retrodoação está presente nos orbitais *5dxy*, $5dz^2$.

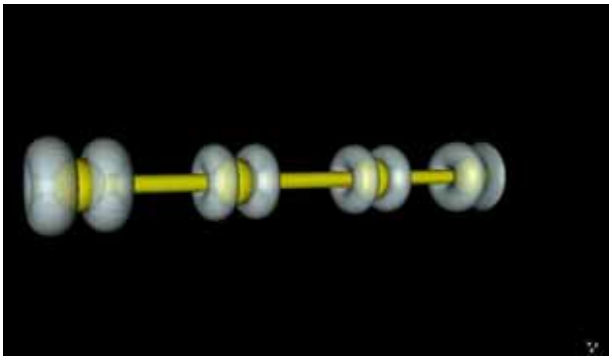
Figura 25 – HOMO-3, HOMO-4 e HOMO-5 da molécula Au_4.



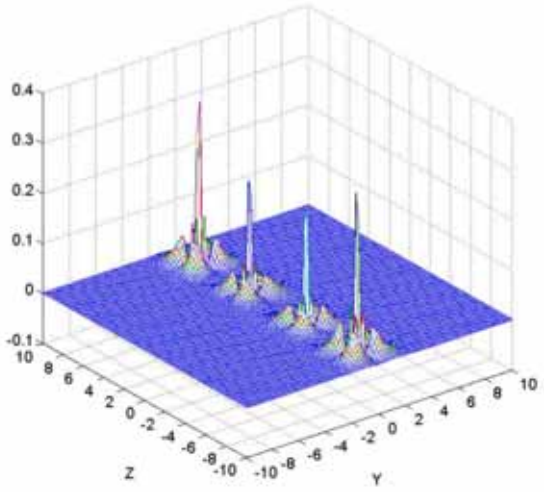
(a)



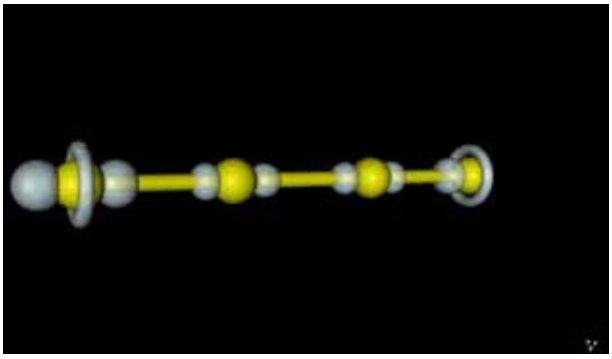
(b)



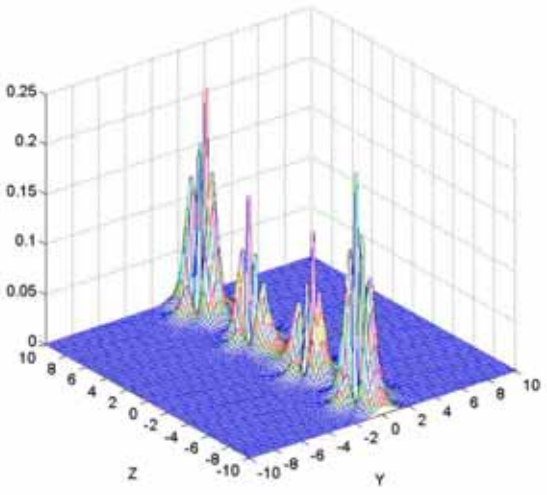
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO-3 (Figuras 25a e 25b) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0,4507);
- orbital *5dyz* (0,4507);
- orbital *5dxy* (0.0462);
- orbital $5dx^2$ (0,0231);
- orbital $5dy^2$ (0,0231);
- Energia de -10,68 eV.

O orbital molecular HOMO-4 (Figuras 25c e 25d) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0,4251);
- orbital *5dyz* (0,4251);
- orbital *5dxy* (0,0683);
- orbital $5dx^2$ (0,0341);
- orbital $5dy^2$ (0,0341);
- Energia de -11,21 eV.

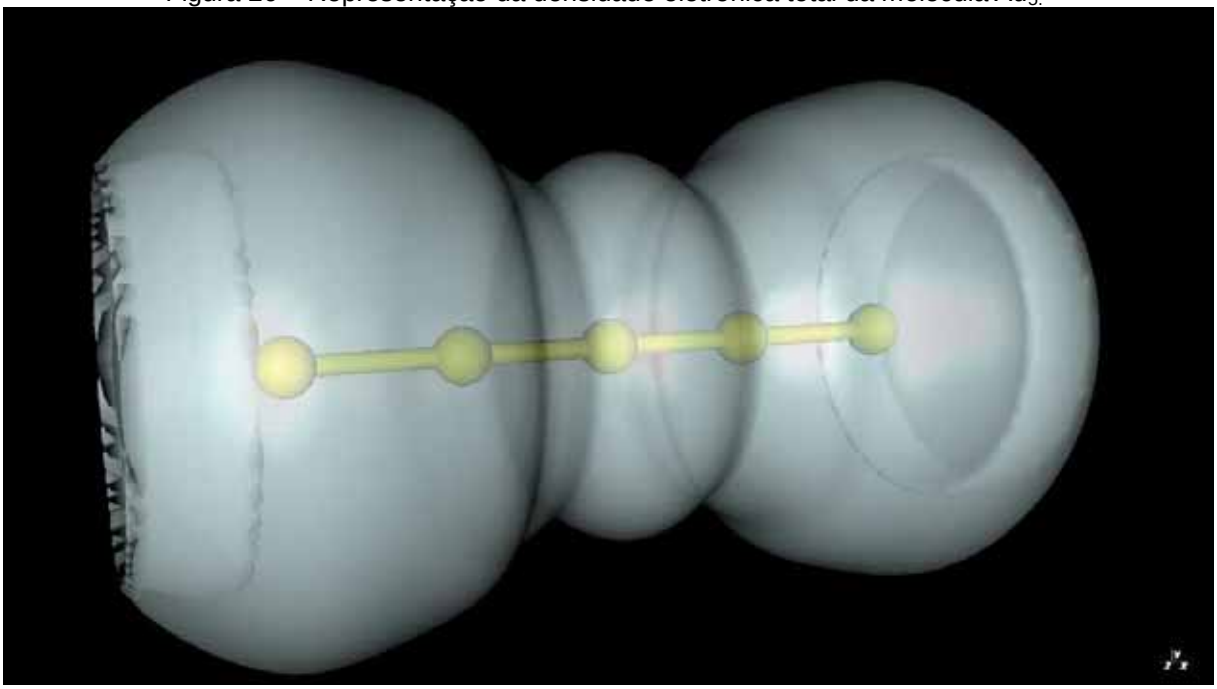
O orbital molecular HOMO-5 (Figuras 25e e 25f) é caracterizado por:

- orbital $5dz^2$ (0,4796);
- orbital $5dx^2$ (0,1660);
- orbital $5dy^2$ (0,1660);
- orbital *5dxz* (0,0721);
- orbital *5dyz* (0,0721);
- orbital *5s* (0,0276);
- orbital *5pz* (0,0101);
- Energia de -11,24 eV.

4.3.2.4 Molécula Au_5

Apresentamos a densidade eletrônica total da molécula Au_5 (Figura 26).

Figura 26 – Representação da densidade eletrônica total da molécula Au_5.

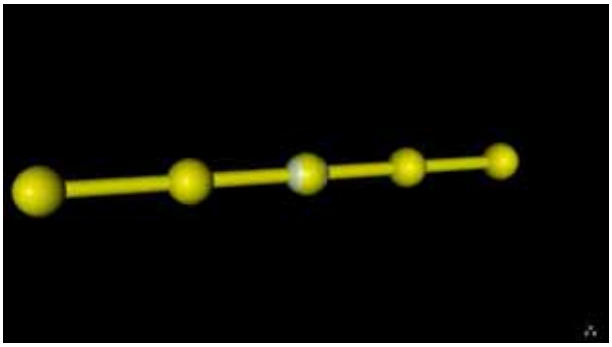


Fonte: Elaborada pelo autor.

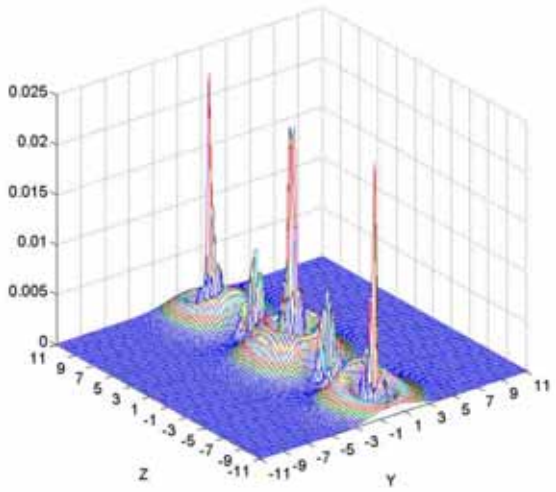
Nessa imagem, observa-se claramente que na ligação química mais interna com um maior espaço para a acomodação para os elétrons, os elétrons se encontram mais próximos do eixo internuclear.

Nas ligações mais externas, o espaço para acomodar os elétrons é menor e, portanto, a tendência é que os elétrons fiquem mais afastados em relação ao eixo internuclear.

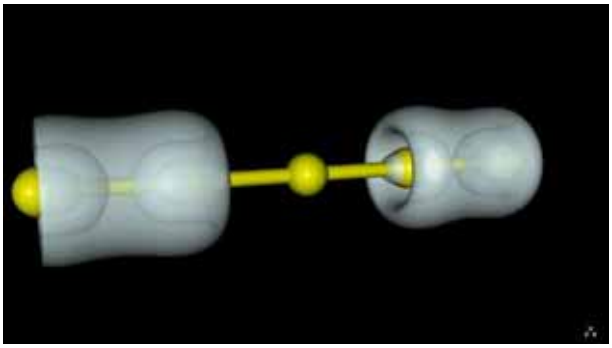
Figura 27 – HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 da molécula Au_5.



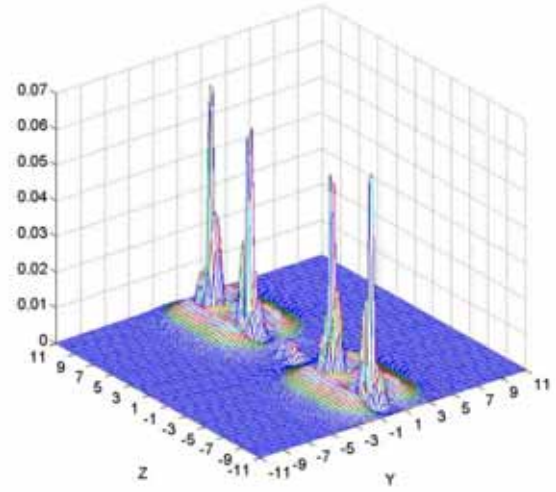
(a)



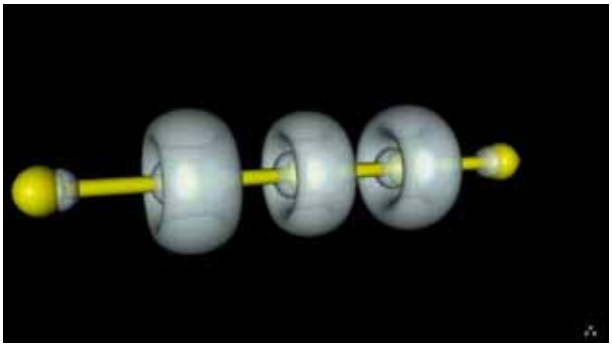
(b)



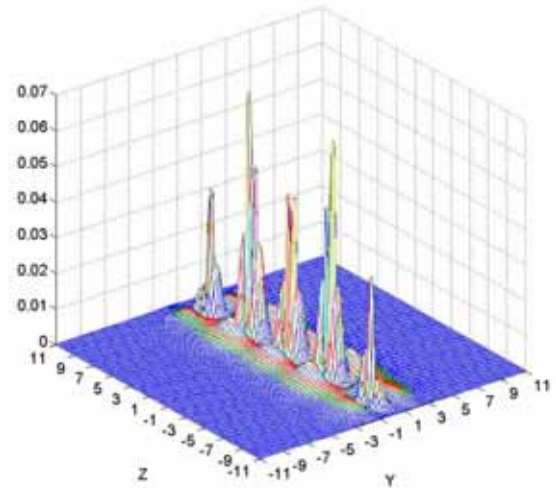
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO (Figuras 27a e 27b) é caracterizado por:

- orbital *6s* (0,7992);
- orbital *5pz* (0,1941);
- orbital $5dz^2$ (0,0144);
- Energia de -7,26 eV.

O orbital molecular HOMO-1 (Figuras 27c e 27d) é caracterizado por:

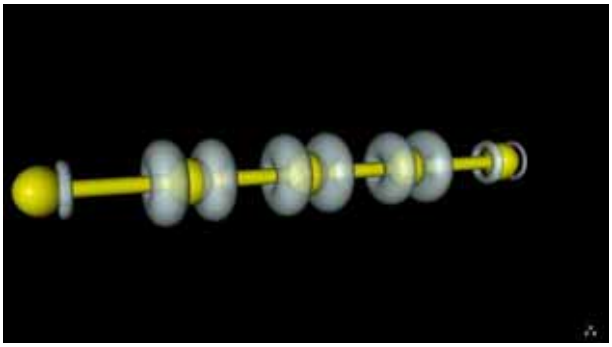
- orbital *5s* (0,8473);
- orbital *5pz* (0,1199);
- orbital $5dx^2$ (0,0454);
- orbital $5dy^2$ (0,0454);
- orbital $5dz^2$ (-0,0614);
- Energia de -8,16 eV.

O orbital molecular HOMO-2 (Figuras 27f e 27e) é caracterizado por:

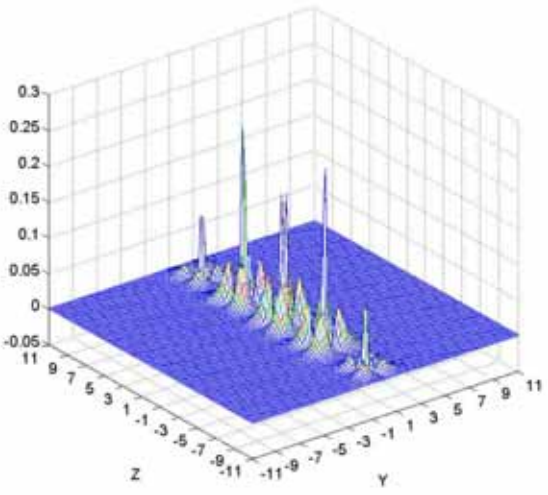
- orbital *5s* (0,8628);
- orbital $5dx^2$ (0,0703);
- orbital $5dy^2$ (0,0703);
- orbital *5dxz* (0,0296);
- orbital *5dyz* (0,0296);
- orbital *5pz* (0,0110);
- orbital $5dz^2$ (-0,0744);
- Energia é de -9,11.

O orbital $5dz^2$ dos orbitais HOMO-1 e HOMO-2 fazem a retrodoação de seus elétrons.

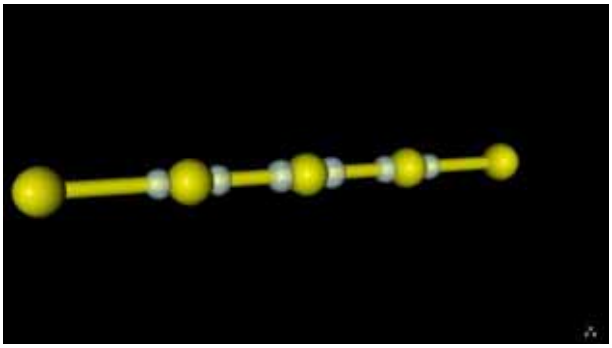
Figura 28 – HOMO-3, HOMO-4 e HOMO-5 da molécula Au_5.



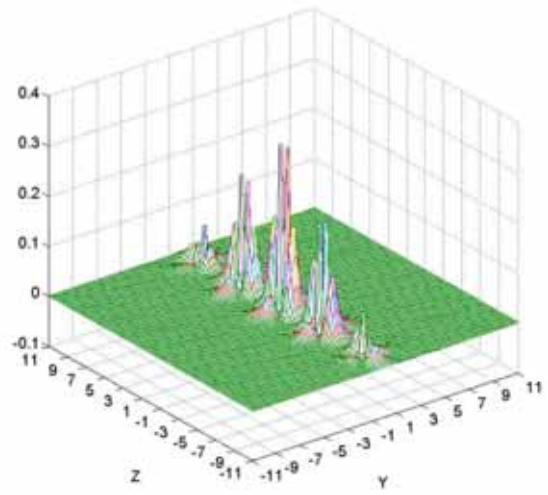
(a)



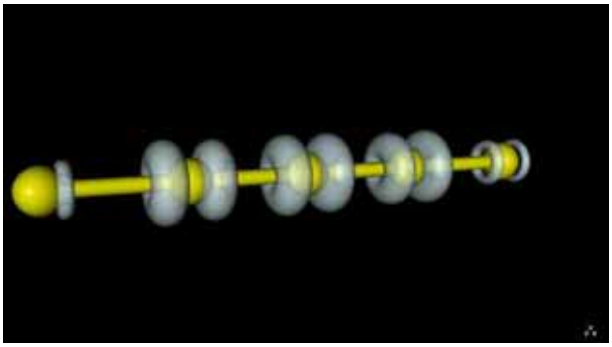
(b)



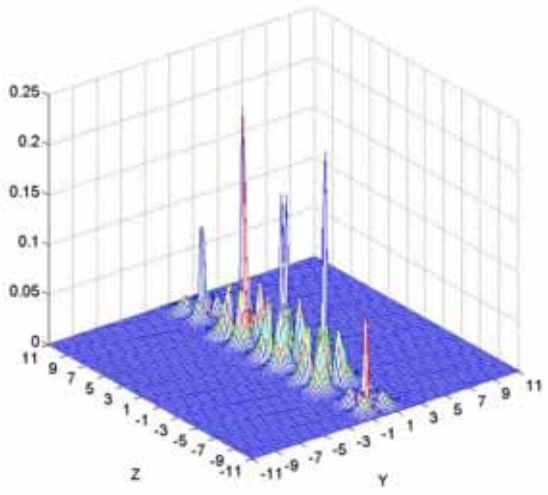
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO-3 (Figuras 28a e 28b) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0,4754);
- orbital *5dyz* (0,4754);
- orbital *5dxy* (0,0186);
- Energia de -9,50 eV.

O orbital molecular HOMO-4 (Figuras 28c e 28d) é caracterizado por:

- orbital $5dz^2$ (0,4088);
- orbital $5dx^2$ (0,2239);
- orbital $5dy^2$ (0,2239);
- orbital *5s* (0,1229);
- orbital *5dxz* (0,0109);
- orbital *5dyz* (0,0109);
- Energia de -9,53 eV.

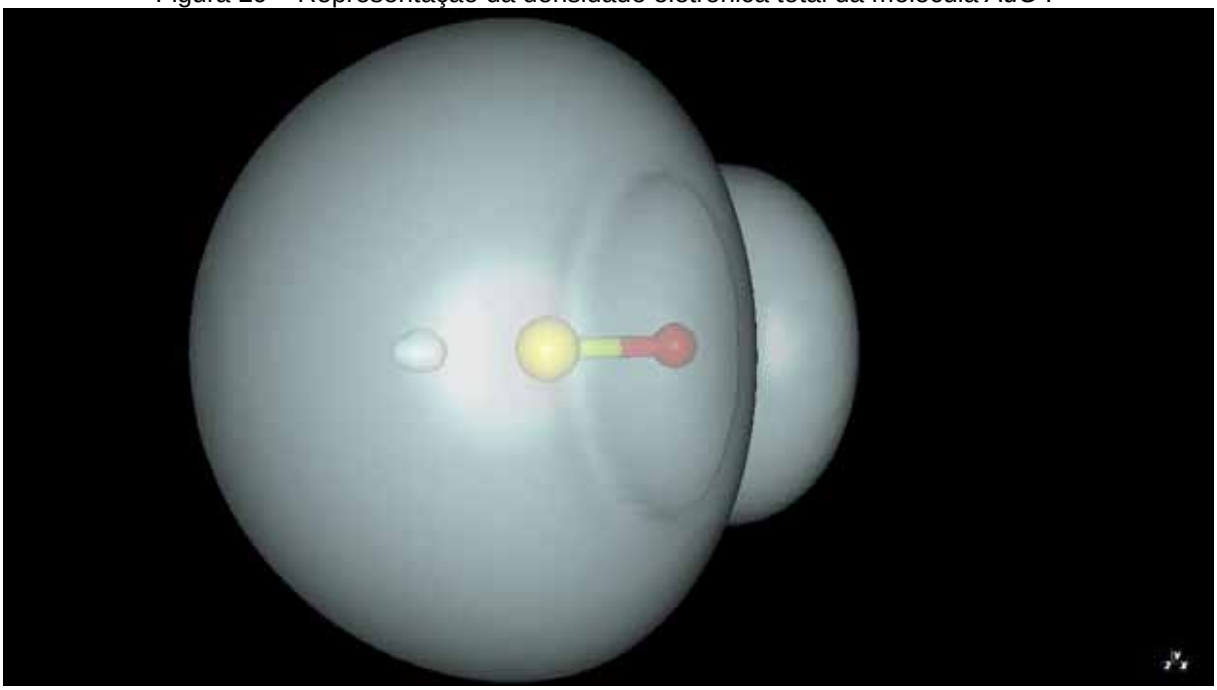
O orbital molecular HOMO-5 (Figuras 28e e 28f) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0,4533);
- orbital *5dyz* (0,4533);
- orbital *5s* (0,0715);
- orbital $5dz^2$ (0,0166);
- Energia de -10,44 eV.

4.3.2.5 Molécula AuO^-

Apresentamos a densidade eletrônica total da molécula AuO^- (Figura 29).

Figura 29 – Representação da densidade eletrônica total da molécula AuO^-.

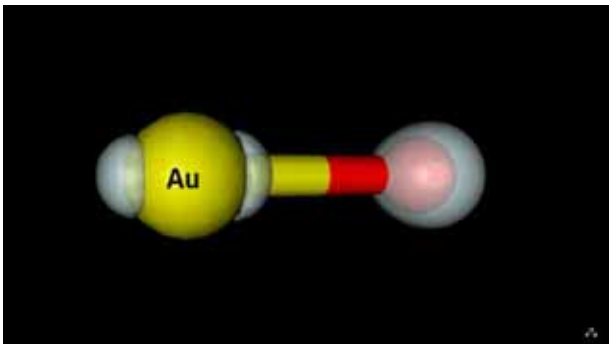


Fonte: Elaborada pelo autor.

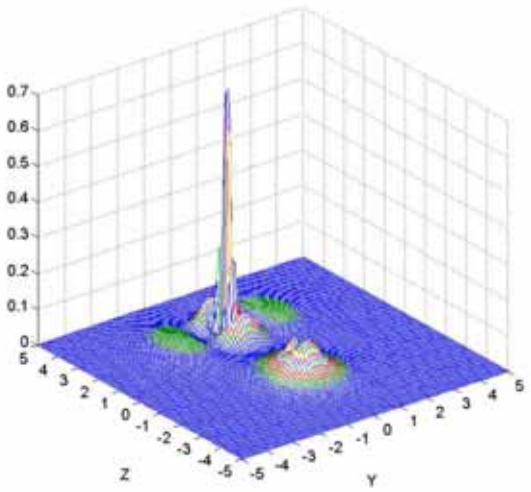
Nota-se que, a distribuição populacional dos elétrons indica que a maior parte da carga eletrônica está associada ao átomo de Ouro, enquanto que a menor parte para o Oxigênio.

Nota-se também a formação de uma região de máxima aproximação no ponto médio da distância de ligação entre os átomos.

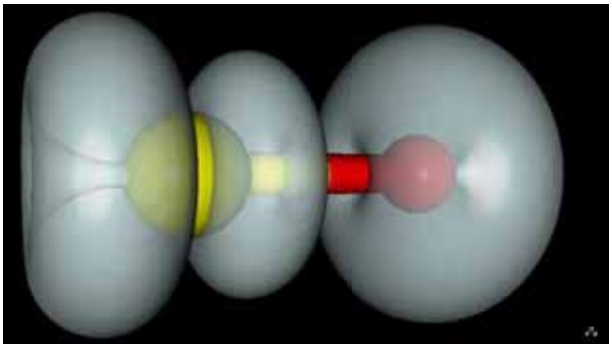
Figura 30 – HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 da molécula *AuO*$^{-}$.



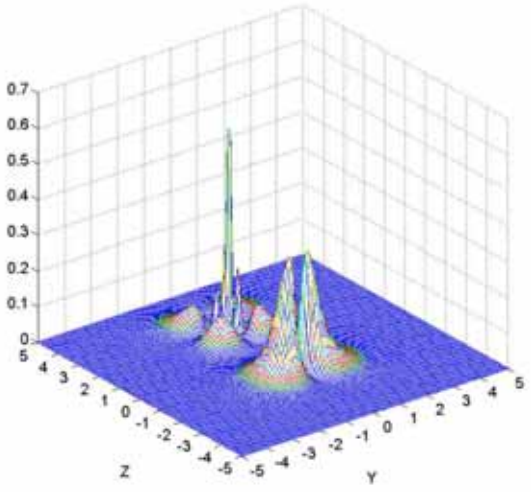
(a)



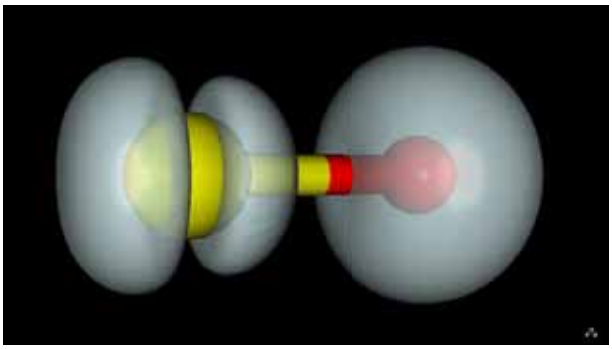
(b)



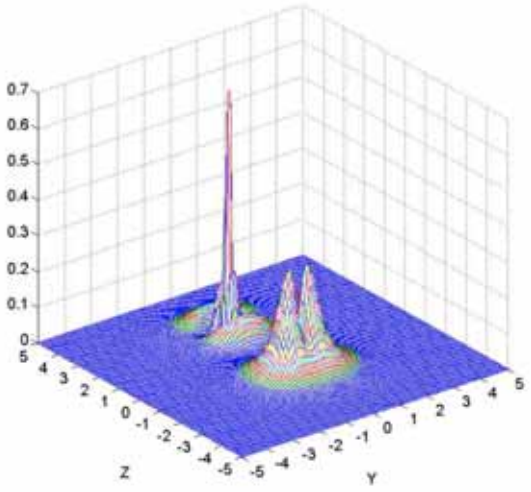
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO (Figuras 30a e 30b) é caracterizado por:

- orbital *6s* (0,6755);
- orbital $5dx^2$ (0,0510);
- orbital $5dy^2$ (0,0510);
- orbital *5dxz* (0,0192);
- orbital *5dyz* (0,0192);
- orbital $5dz^2$ (-0,0377) do Ouro;
- orbital *2pz* (0,1002);
- orbital *2px* e orbital *2py* (0,0712);
- orbital *2s* (-0,0415) do Oxigênio;
- Energia de -2,66 eV.

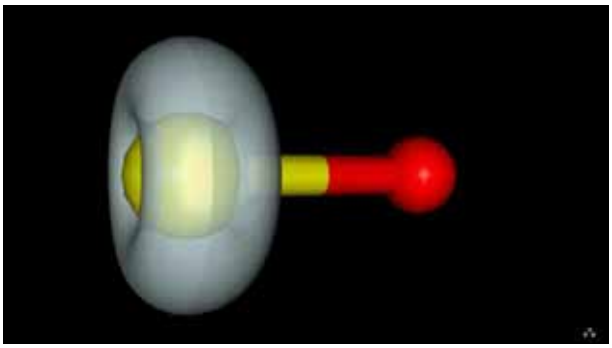
O orbital molecular HOMO-1 (Figuras 30c e 30d) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0,1354);
- orbital *5dyz* (0,1354);
- orbital *5px* (0,0185)
- orbital *5py* (0,0185) do Ouro;
- orbital *2px* e orbital *2py* (0,3357) do Oxigênio;
- Energia de -3,97 eV.

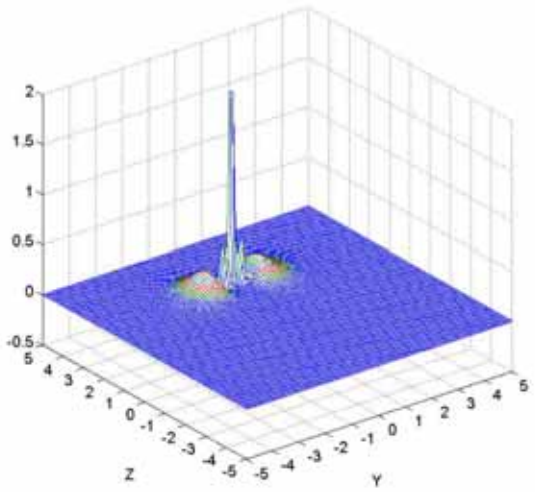
O orbital molecular HOMO-2 (Figuras 30e e 30f) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0,0809);
- orbital *5dxz* (0,0558);
- orbital *5dyz* (0,0558);
- orbital $5dx^2$ (0,0262);
- orbital $5dy^2$ (0,0262);
- orbital *5px* (0,0162);
- orbital *5py* (0,0162) do Ouro;
- orbital *2px* e orbital 2py (0,3057);
- orbital *2pz* (0,0988);
- Energia de -4,46 eV.

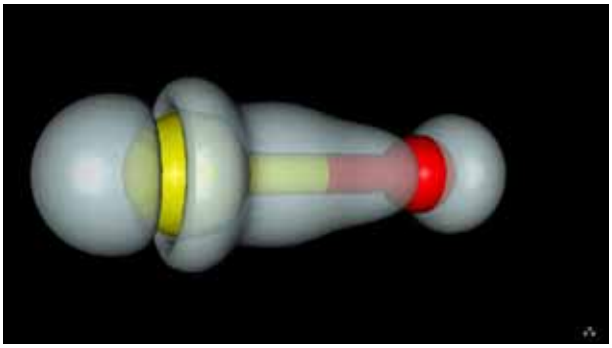
Figura 31 – HOMO-3, HOMO-4 e HOMO-5 da molécula AuO^-.



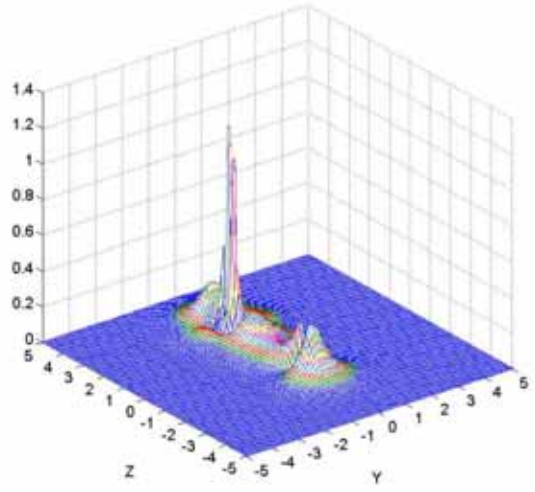
(a)



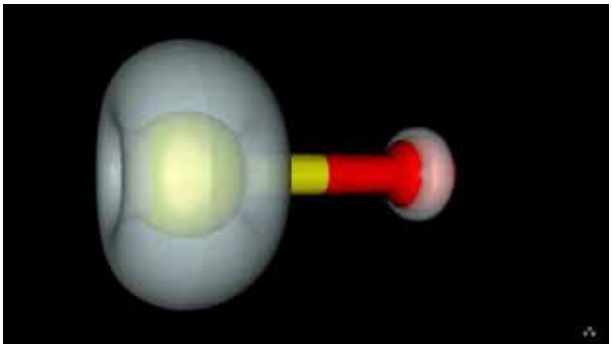
(b)



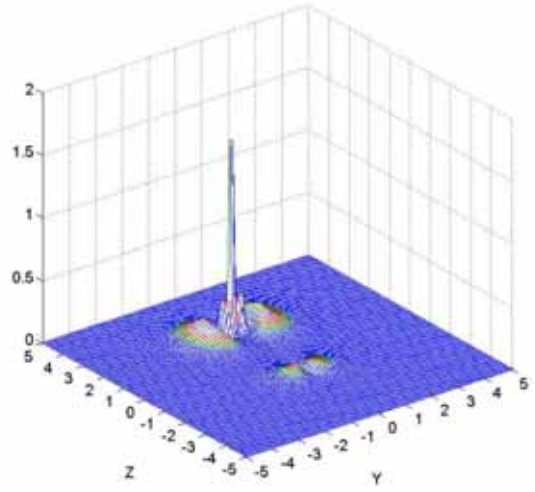
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO-3 (Figuras 31a e 31b) é caracterizado por:

- orbital *5dxy* (0,4997);
- orbital $5dx^2$ (0,2499);
- orbital $5dy^2$ (0,2499) do Ouro;
- Energia de -6,28 eV.

O orbital molecular HOMO-4 (Figuras 31c e 31d) é caracterizado por:

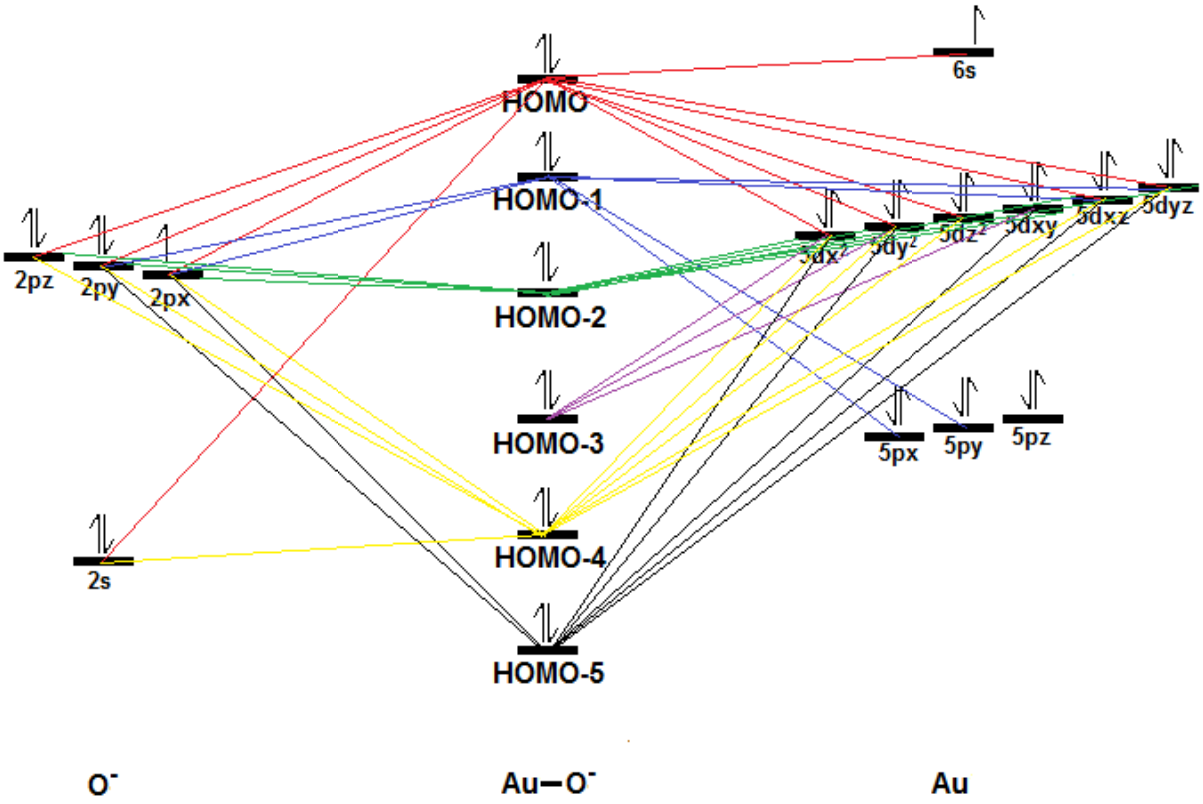
- orbital $5dz^2$ (0,2609);
- orbital *5dxz* (0,1285);
- orbital *5dyz* (0,1285);
- orbital $5dx^2$ (0,0575);
- orbital $5dy^2$ (0,0575) do Ouro;
- orbital *2pz* (0,2797);
- orbital *2px* (0,0274);
- orbital *2py* (0,0274);
- orbital *2s* (0,0190) do Oxigênio;
- Energia de -6,74 eV.

O orbital molecular HOMO-5 (Figuras 31e e 31f) é caracterizado por:

- orbital $5dx^2$ (0,1676);
- orbital $5dy^2$ (0,1676);
- orbital *5dxy* (0,3553);
- orbital *5dxz* (0,0889);
- orbital *5dyz* (0,0889) do Ouro;
- orbital *2px* (0,0755);
- orbital *2py* (0,0755) do Oxigênio;
- Energia de -7,31 eV.

O gráfico qualitativo de orbitais moleculares para o composto *AuO*$^-$ indica quais orbitais atômicos de cada átomo participaram da ligação química responsável pela formação de um determinado orbital molecular (Figura 32).

Figura 32 – Diagrama qualitativo de formação dos OM´s para o *AuO*$^-$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

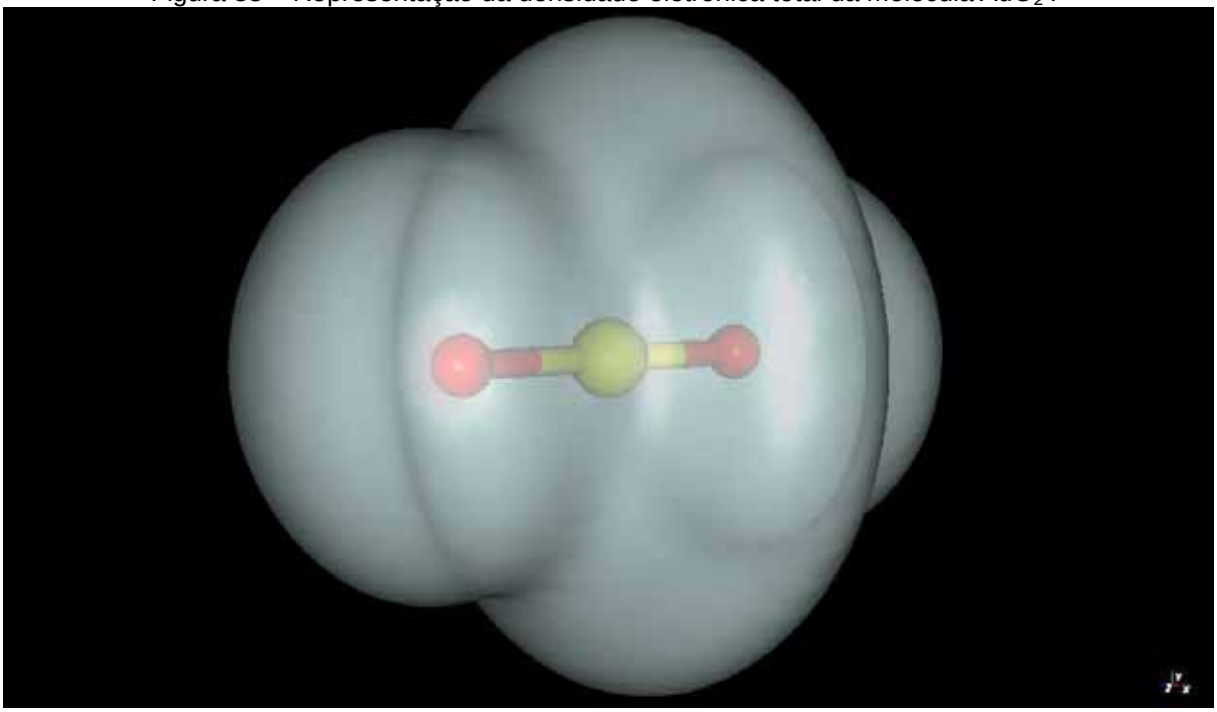
Podemos observar na imagem acima que o orbitai molecular HOMO-3 possui característica antiligante, ou seja, não faz ligação química entre os elementos químicos dessa molécula, na verdade, apenas o átomo de Ouro contribui para a formação desse orbital molecular.

As cores utilizadas na confecção do diagrama não possuem qualquer significado físico, foram escolhidas para propósitos de diferenciação.

4.3.2.6 Molécula AuO_2^-

Apresentamos a densidade eletrônica total da molécula AuO_2^- (Figura 33).

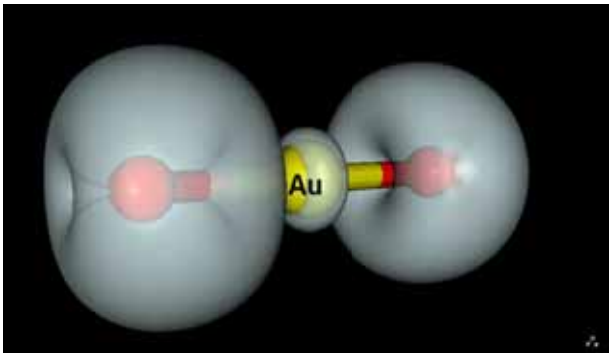
Figura 33 – Representação da densidade eletrônica total da molécula AuO_2^-.



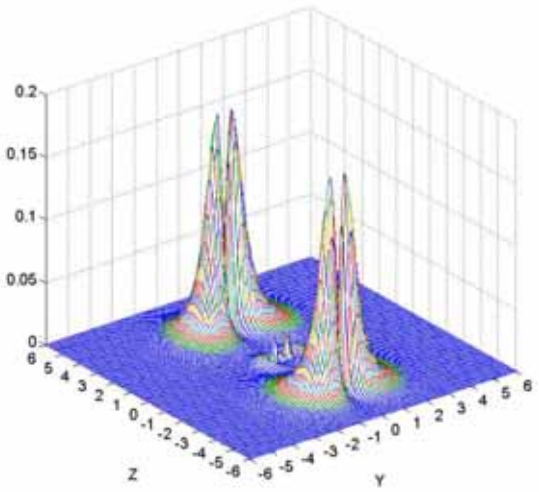
Fonte: Elaborada pelo autor.

Apresentamos abaixo as imagens da densidade eletrônica total e dos respectivos *HOMOs* da molécula de Dióxido de Ouro, onde nota-se uma região de densidade de cargas que se aproxima da forma de uma toróide em torno do átomo de Ouro e a densidade de carga nos átomos de Oxigênio que se aproxima de uma forma de uma calota circular.

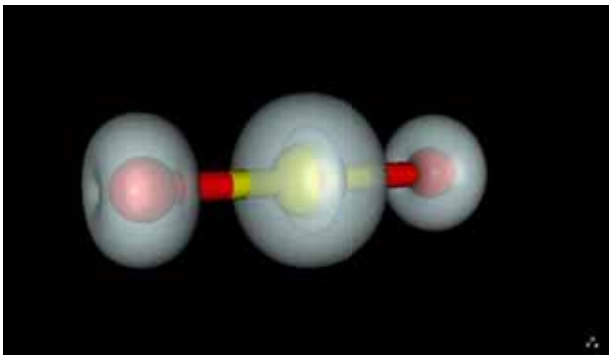
Figura 34 – HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 da molécula AuO_2^-.



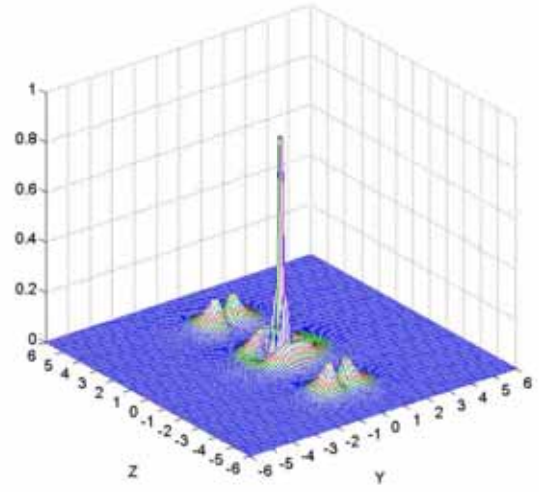
(a)



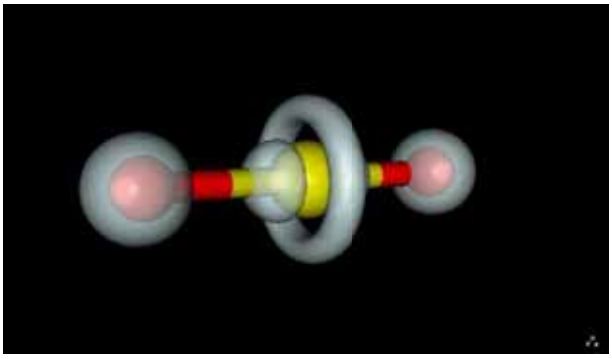
(b)



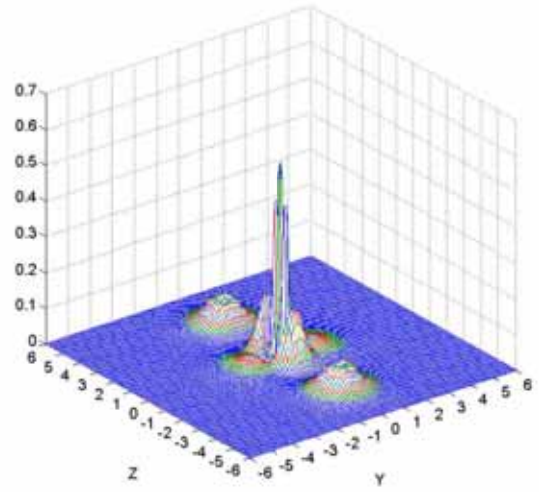
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO (Figuras 34a e 34b) é caracterizado por:

- orbital *5px* (0,0455);
- orbital *5py* (0,0455);
- orbital *4fxz*^{2} (0,0176);
- orbital *4fyz*^{2} (0,0176) do Ouro;
- orbital *2px* (0,4409);
- orbital *2py* (0,4409) do Oxigênio;
- Energia de -4,00 eV.

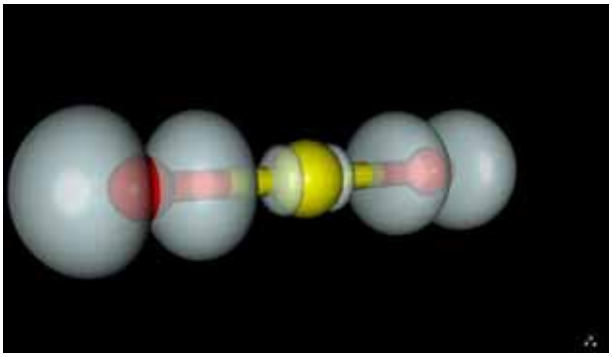
O orbital molecular HOMO-1 (Figuras 34c e 34d) é caracterizado por:

- orbital *6s* (0,2298);
- orbital *5dxz* (0,1035);
- orbital *5dyz* (0,1035);
- orbital *5dx*^{2} (0,0555);
- orbital *5dy*^{2} (0,0555) do Ouro;
- orbital *2px* (0,2146);
- orbital *2py* (0,2146);
- orbital *2pz* (0,0439);
- orbital *2s* (-0,0258) do Oxigênio;
- Energia de -5,31 eV.

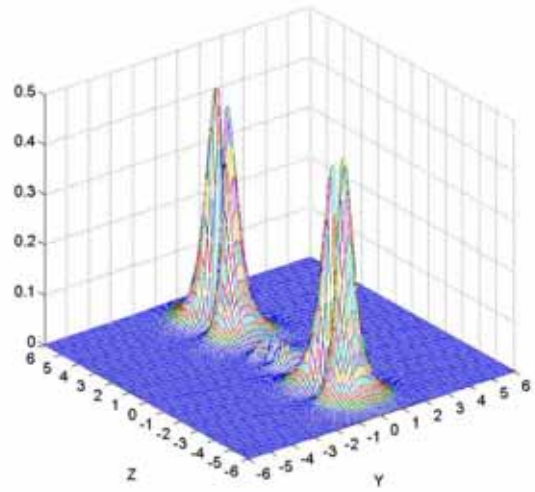
O orbital molecular HOMO-2 (Figuras 34e e 34f) é caracterizado por:

- orbital *5s* (0,3204);
- orbital *5dx*^{2} (0,0835);
- orbital *5dy*^{2} (0,0835);
- orbital *5dxz* (0,0371);
- orbital *5dyz* (0,0371) do Ouro;
- orbital *2pz* (0,1685);
- orbital *2px* (0,1459);
- orbital *2py* (0,1459);
- orbital *2s* (-0,0268) do Oxigênio;
- Energia de -6,07 eV.

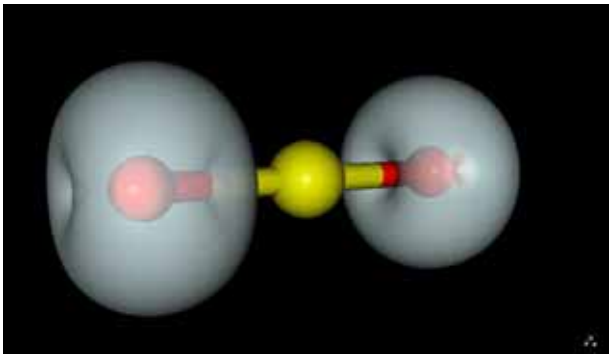
Figura 35 – HOMO-3, HOMO-4 e HOMO-5 da molécula AuO_2^-.



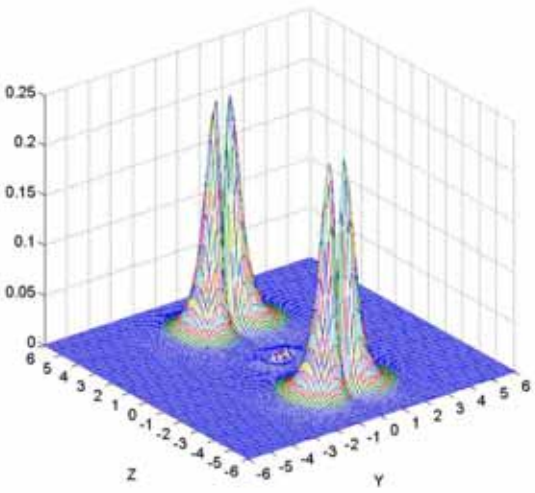
(a)



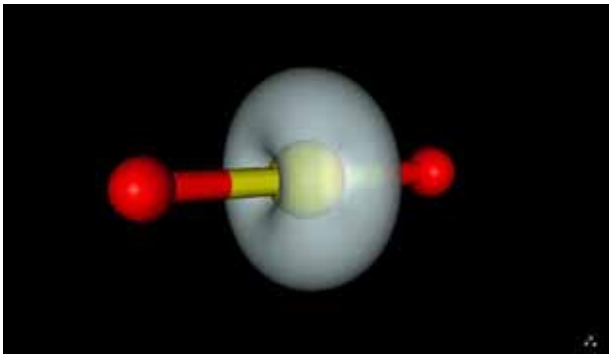
(b)



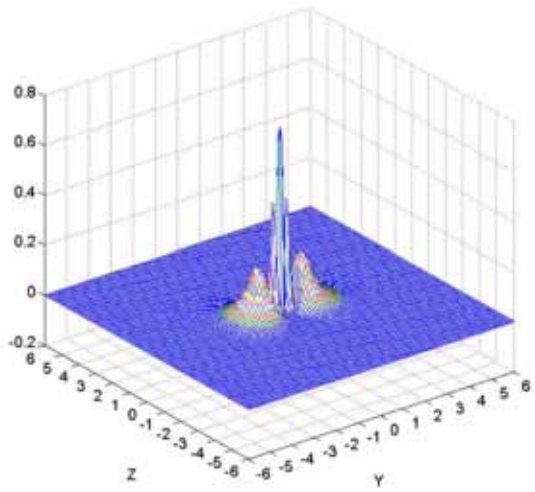
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO-3 (Figuras 35a e 35b) é caracterizado por:

- orbital *5pz* (0,0579);
- orbital $4fz^3$ (0,0266) do Ouro;
- orbital *2pz* (0,8874);
- orbital *2s* (0,0220) do Oxigênio;
- Energia de -7,55 eV.

O orbital molecular HOMO-4 (Figuras 35c e 35d) é caracterizado por:

- orbital *5px* (0,0149);
- orbital *5py* (0,0149) do Ouro;
- orbital *2px* (0,4683);
- orbital *2py* (0,4683);
- orbital *2pz* (0,0164) do Oxigênio;
- Energia de -8,44 eV.

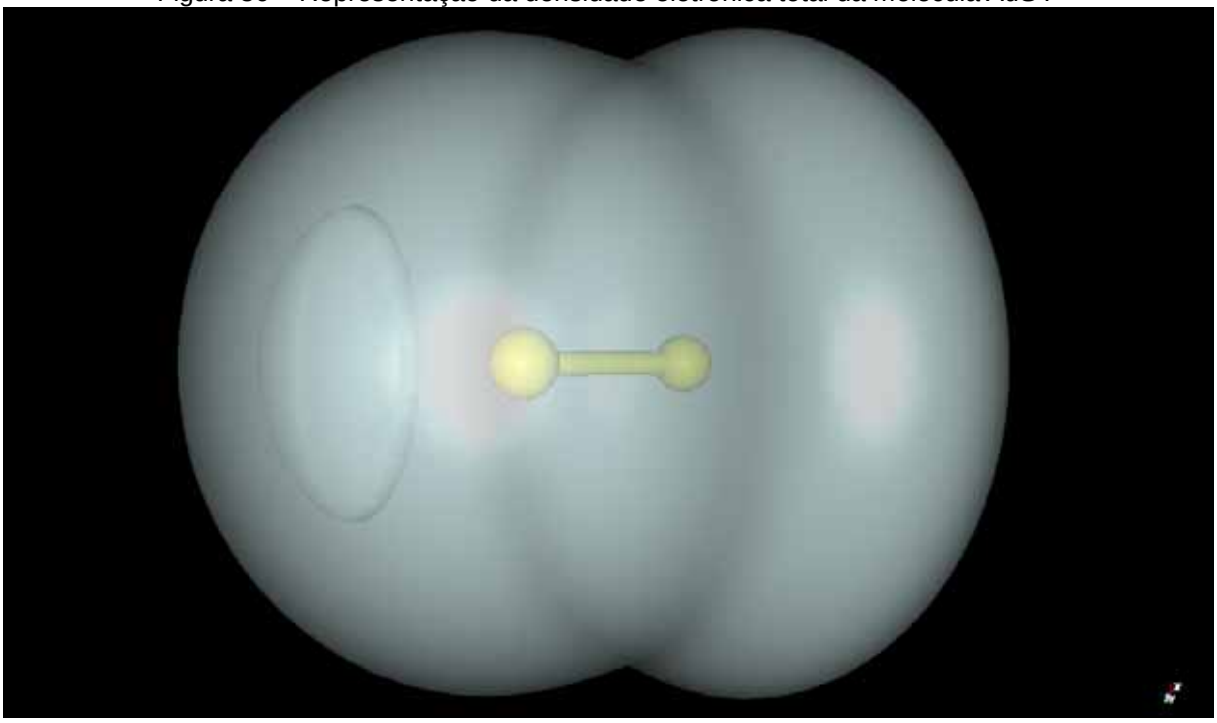
O orbital molecular HOMO-5 (Figuras 35e e 35f) é caracterizado por:

- orbital *5dxy* (0,4995);
- orbital $5dx^2$ (0,2497);
- orbital $5dy^2$ (0,2497);
- orbital *5dxy* do Ouro;
- Energia de -8,90 eV.

4.3.2.7 Molécula AuS^-

Apresentamos a densidade eletrônica total da molécula AuS^- (Figura 36).

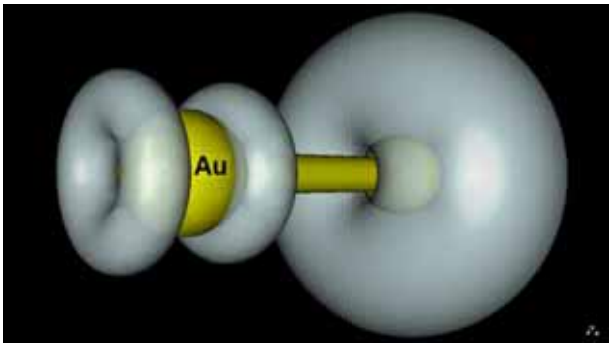
Figura 36 – Representação da densidade eletrônica total da molécula AuS^-.



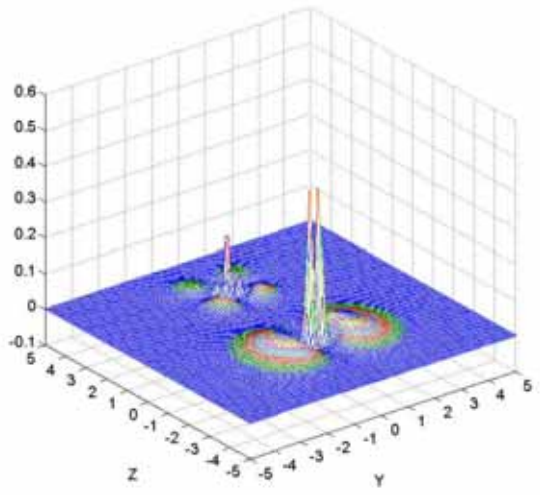
Fonte: Elaborada pelo autor.

Percebemos que a densidade eletrônica se encontra localizada no átomo de Ouro em duas regiões de forma toroidal, uma aposta à outra em relação ao núcleo, tendo como seu centro o eixo z, e no átomo de Enxofre a densidade forma uma superfície esférica em torno do átomo.

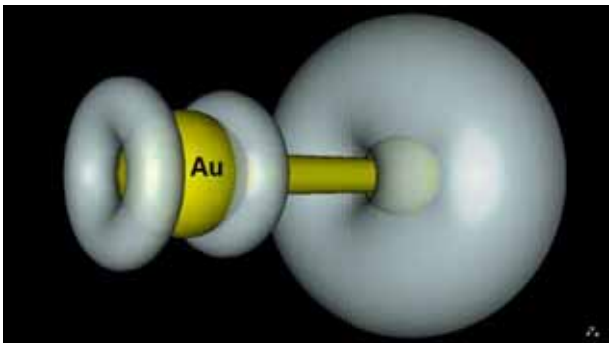
Figura 37 – HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 da molécula AuS^-.



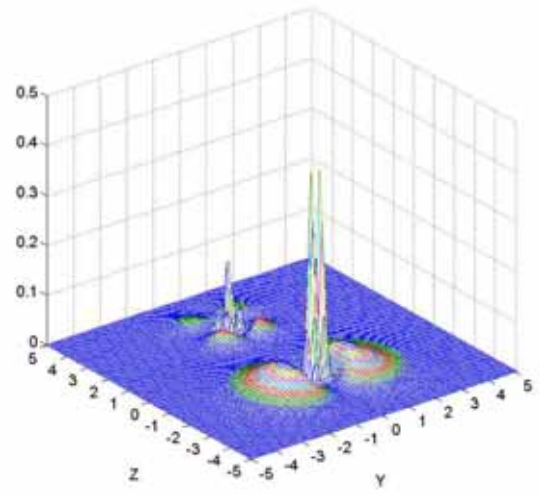
(a)



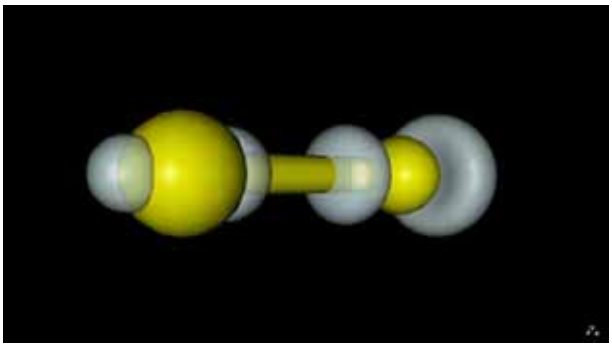
(b)



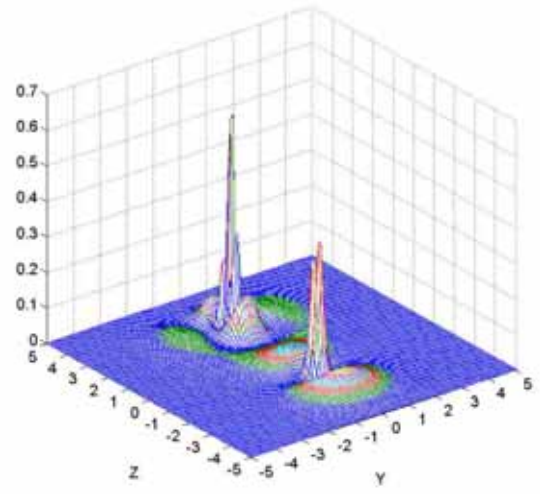
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO (Figuras 37a e 37b) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0,0308);
- orbital *5dyz* (0,0308);
- orbital *5px* (0,0221);
- orbital *5py* (0,0221) do Ouro;
- orbital *3px* (0,4440);
- orbital *3py* (0,4440) do Enxofre;
- Energia de -2,65 eV.

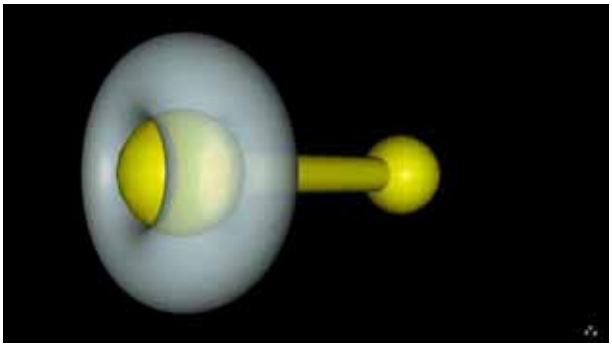
O orbital molecular HOMO-1 (Figuras 37c e 37d) é caracterizado por:

- orbital *6s* (0,0309);
- orbital *5px* (0,0253);
- orbital *5py* (0,0253);
- orbital *5dxz* (0,0225);
- orbital *5dyz* (0,0225) do Ouro;
- orbital *3px* (0,4297);
- orbital *3py* (0,4297) do Enxofre;
- Energia de -2,72 eV.

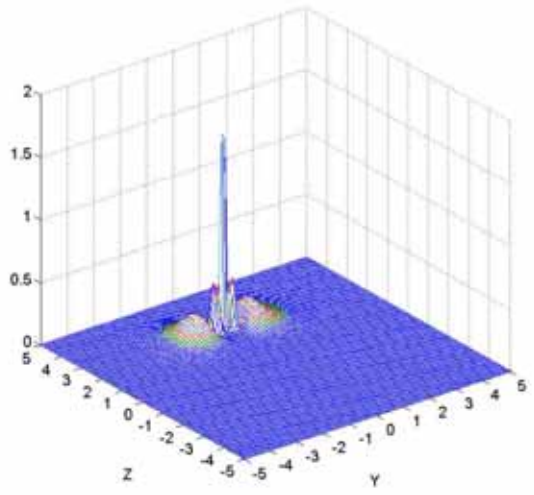
O orbital molecular HOMO-2 (Figuras 37e e 37f) é caracterizado por:

- orbital *6s* (0,5122);
- orbital $5dx^2$ (0,0490);
- orbital $5dy^2$ (0,0490);
- orbital *5pz* (0,0136);
- orbital $5dz^2$ (-0,0335) do Ouro;
- orbital *3pz* (0,3766);
- orbital *3px* (0,0162);
- orbital *3py* (0,0162) do Enxofre;
- Energia de -3,74 eV.

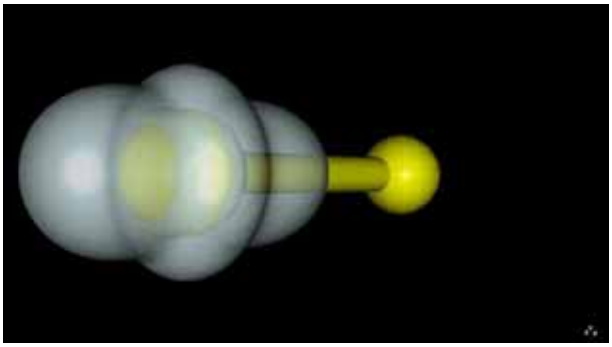
Figura 38 – HOMO-3, HOMO-4 e HOMO-5 da molécula AuS^-.



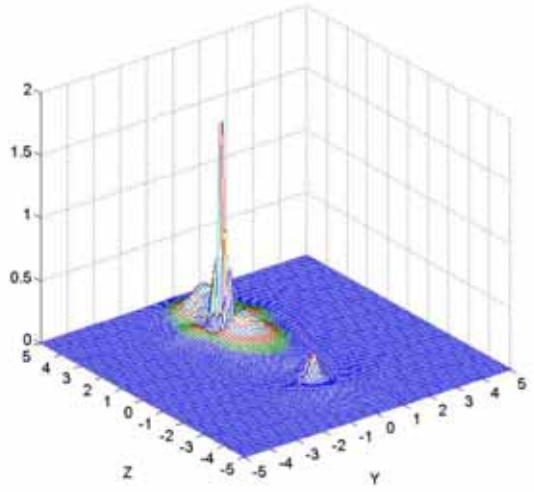
(a)



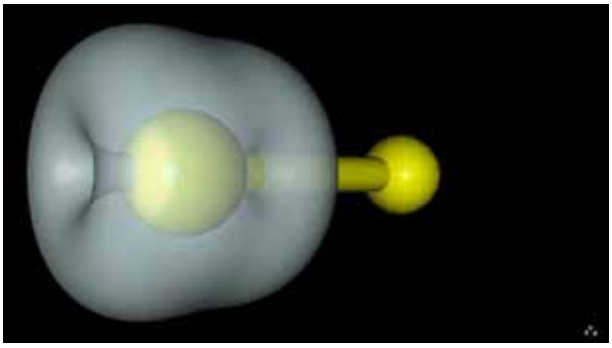
(b)



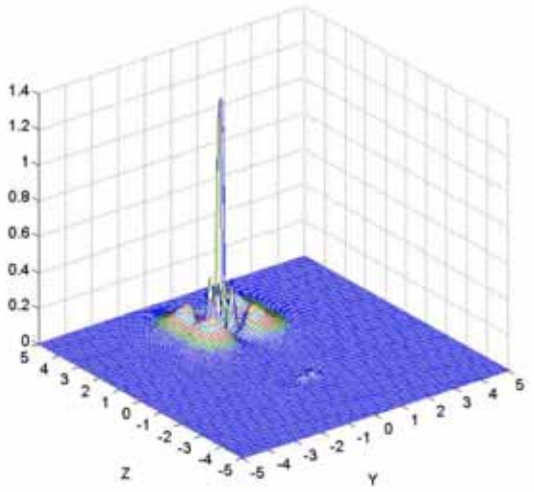
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO-3 (Figuras 38a e 38b) é caracterizado por:

- orbital *5dxy* (0,4994);
- orbital *5dx²* (0,2497);
- orbital *5dy²* (0,2497);
- Energia de -6,78 eV.

O orbital molecular HOMO-4 (Figuras 38c e 38d) é caracterizado por:

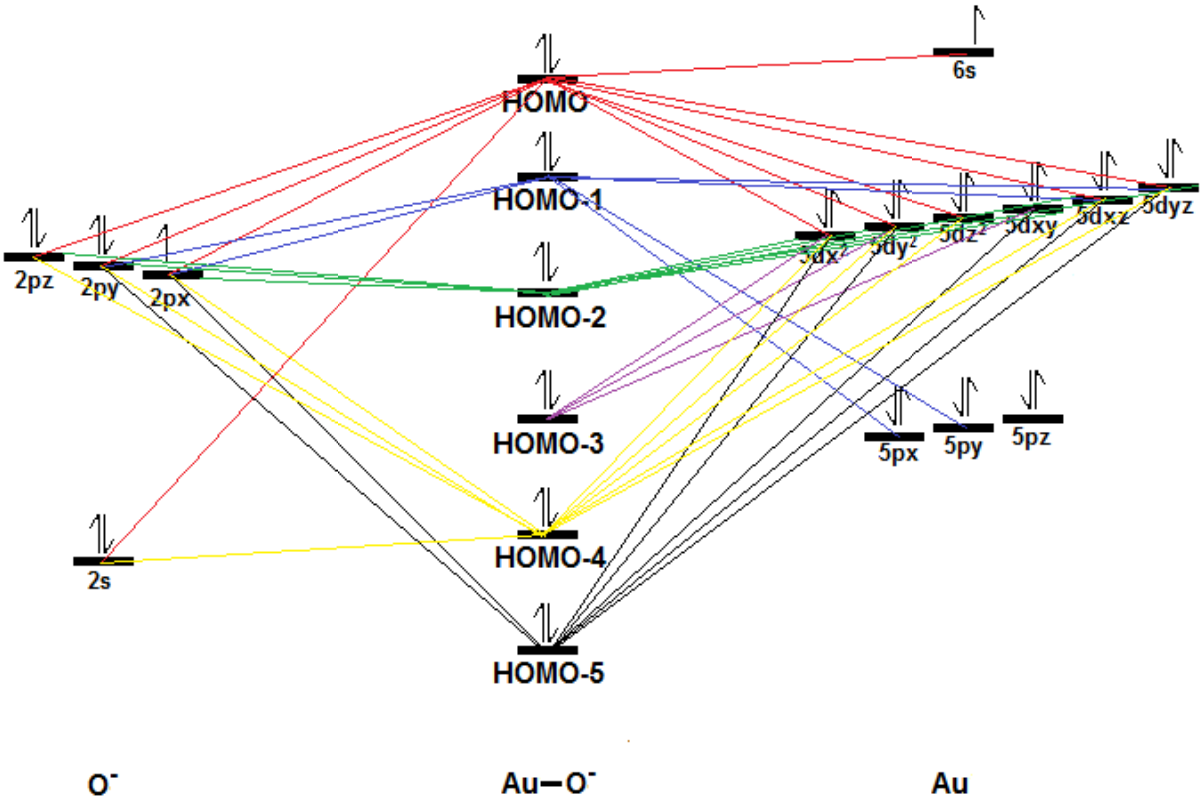
- orbital *5dz²* (0,3385);
- orbital *5dxz* (0,1523);
- orbital *5dyz* (0,1523);
- orbital *5dx²* (0,0857);
- orbital *5dy²* (0,0857) do Ouro;
- orbital *3pz* (0,1074);
- orbital *3px* (0,0130);
- orbital *3py* (0,0130) do Enxofre;
- Energia de -7,24 eV.

O orbital molecular HOMO-5 (Figuras 38e e 38f) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0.2784);
- orbital *5dyz* (0.2784);
- orbital *5dxy* (0,1946);
- orbital *5dx²* (0,0973);
- orbital *5dy²* (0,0973) do Ouro;
- orbital *3px* (0,0261);
- orbital *3py* (0,0261) do Enxofre;
- Energia de -7,33 eV.

O gráfico qualitativo de orbitais moleculares indica quais orbitais atômicos de cada átomo participaram da ligação química responsável pela formação de um determinado orbital molecular (Figura 39).

Figura 39 – Diagrama qualitativo de formação dos OM´s para o *AuS*¯.



Fonte: Elaborada pelo autor.

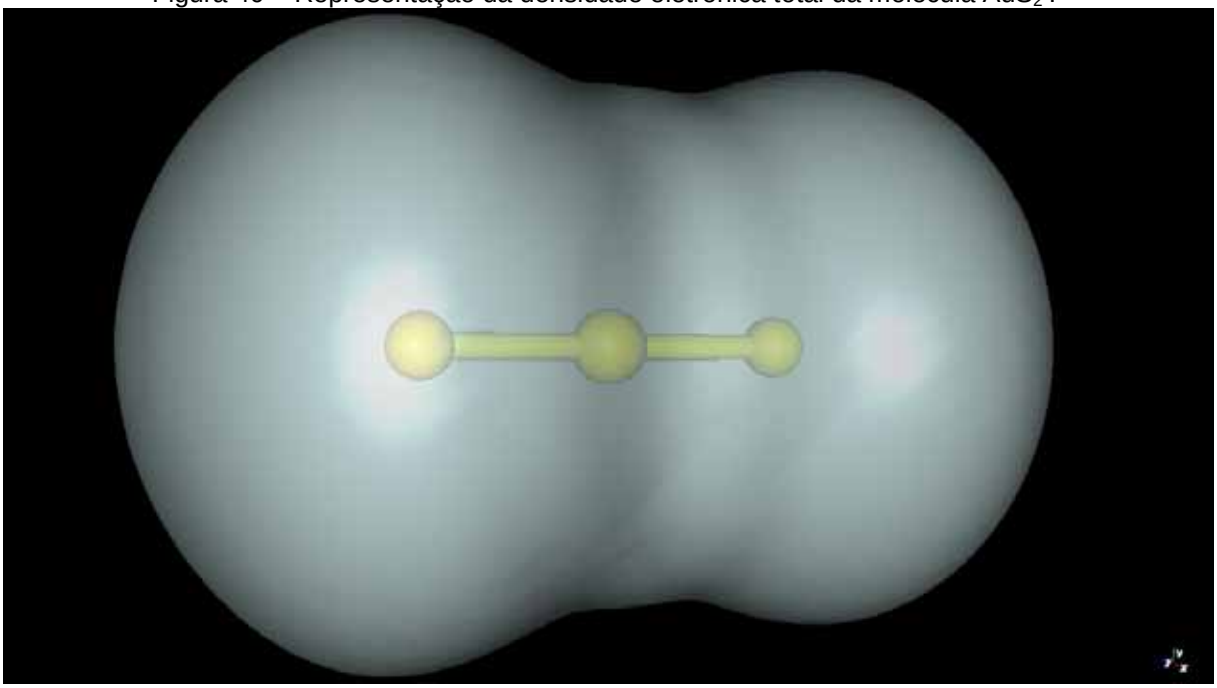
Podemos observar na imagem acima que o orbitai molecular HOMO-3 possui característica antiligante, ou seja, não faz ligação química entre os elementos químicos dessa molécula, na verdade apenas o átomo de Ouro contribui para a formação deste orbital molecular.

As cores utilizadas na confecção do diagrama não possuem qualquer significado físico, foram escolhidas para diferenciação.

4.3.2.8 Molécula AuS_2^-

Apresentamos a densidade eletrônica total da molécula AuS_2^- (Figura 40).

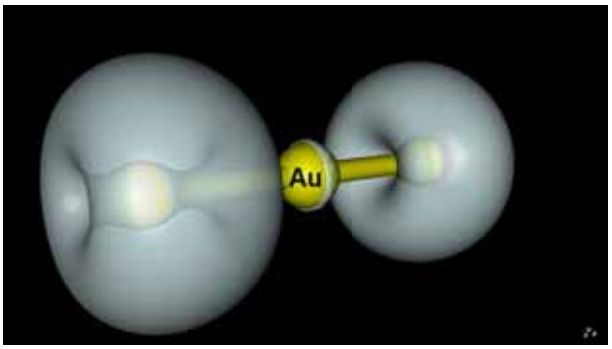
Figura 40 – Representação da densidade eletrônica total da molécula AuS_2^-.



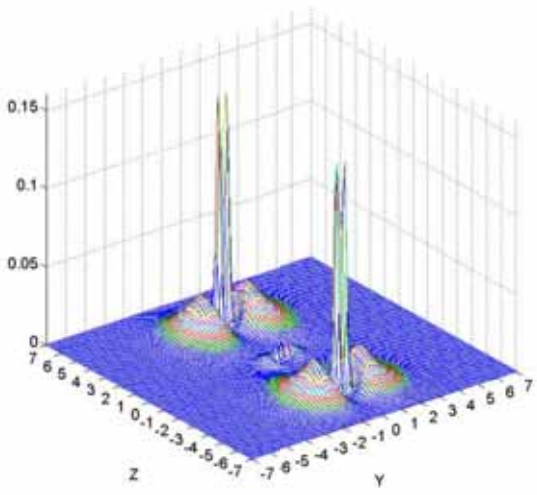
Fonte: Elaborada pelo autor.

Percebemos que a densidade eletrônica forma um recobrimento sobre toda a molécula, na região do núcleo do átomo de Ouro ocorre que a nuvem eletrônica se aproxima do eixo z, pois a maior carga nuclear exerce maior atração eletrostática sobre os elétrons que a compõem.

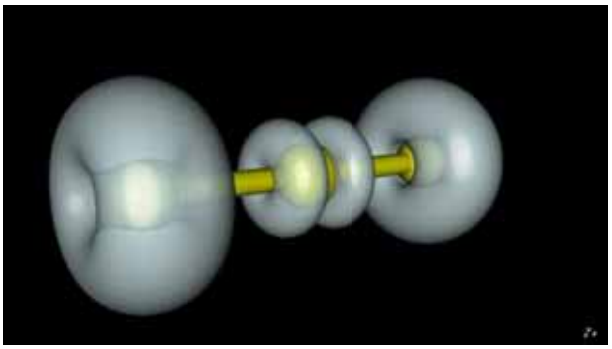
Figura 41 – HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 da molécula AuS_2^-.



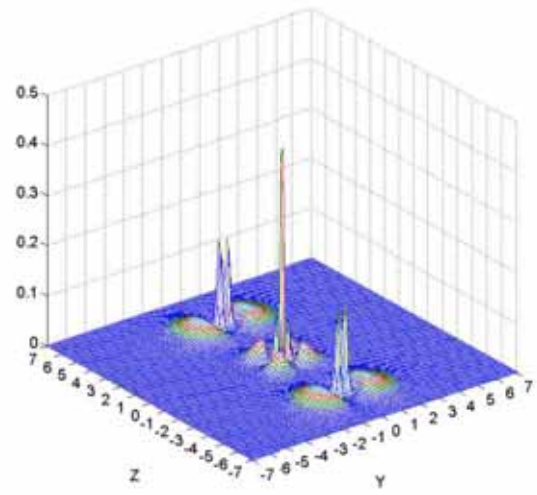
*a)



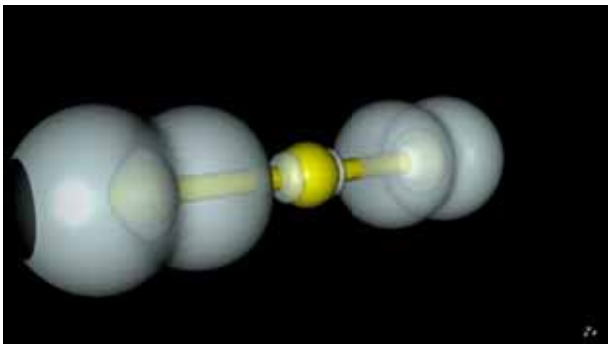
(b)



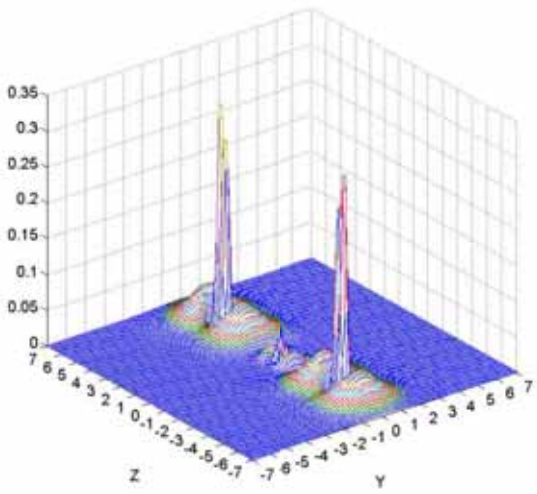
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO (Figuras 41a e 41b) é caracterizado por:

- orbital *5py* (0,0488);
- orbital *5px* (0,0488);
- orbital $4fx^2$ (0,0116);
- orbital $4fy^2$ (0,0116) do Ouro;
- orbital *3px* (0,4414);
- orbital *3py* (0,4414) do Enxofre;
- Energia de -3,35 eV.

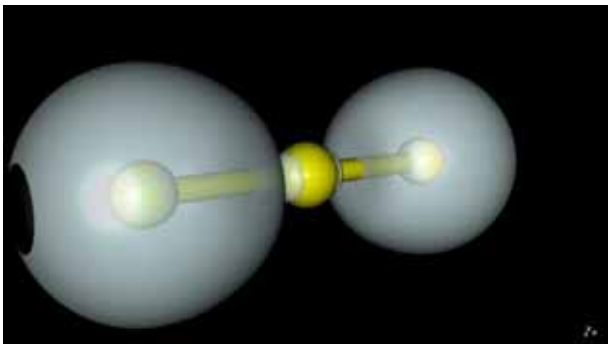
O orbital molecular HOMO-1 (Figuras 41c e 41d) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0,0557);
- orbital *5dyz* (0,0557) do Ouro;
- orbital *3px* (0,4368);
- orbital *3py* (0,4368) do Enxofre;
- Energia de -4,54 eV.

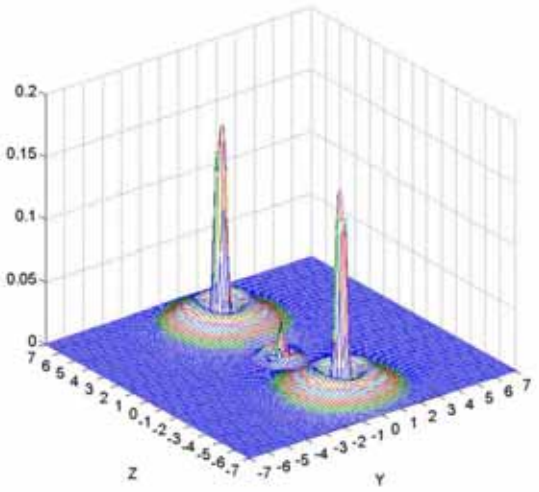
O orbital molecular HOMO-2 (Figuras 41e e 41f) é caracterizado por:

- orbital *5pz* (0,1001);
- orbital $4fz^3$ (0,0221) do Ouro;
- orbital *3pz* (0,5929);
- orbital *3px* (0,1391);
- orbital *3py* (0,1391);
- orbital 3s (0,0126) do Enxofre;
- Energia de -5,89 eV.

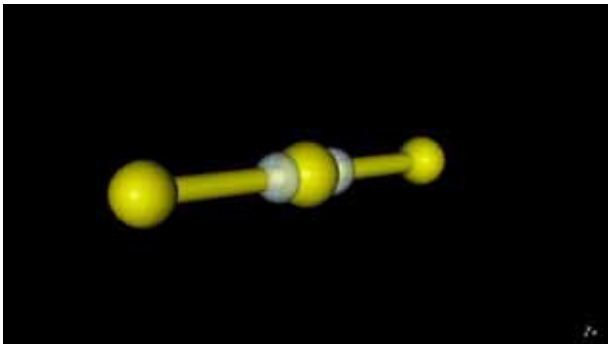
Figura 42 – HOMO-3, HOMO-4 e HOMO-5 da molécula AuS_2^-.



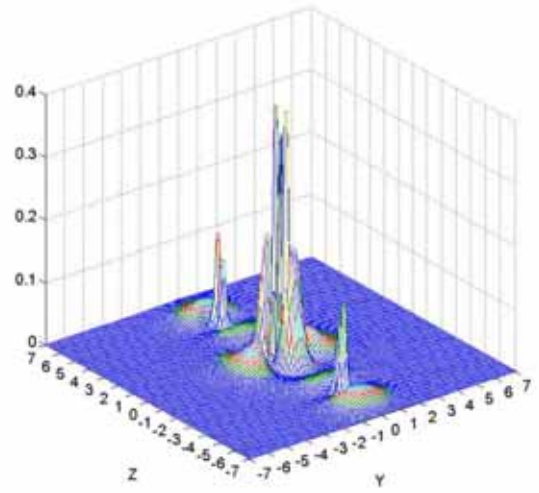
(a)



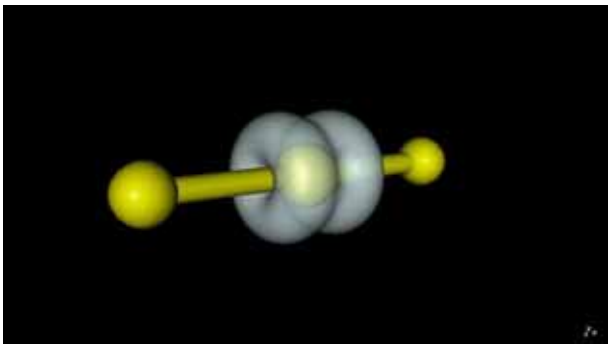
(b)



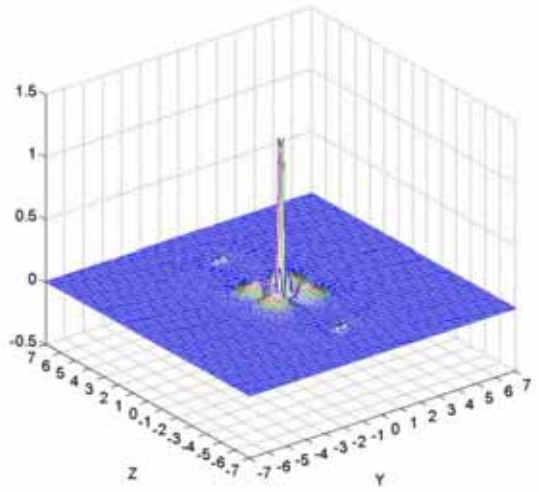
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O orbital molecular HOMO-3 (Figuras 42a e 42b) é caracterizado por:

- orbital *5pz* (0,0469);
- orbital *5px* (0,0184);
- orbital *5py* (0,0184) do Ouro;
- orbital *3px* (0,3365);
- orbital *3py* (0,3365);
- orbital *3pz* (0,2251);
- Energia de -6,03 eV.

O orbital molecular HOMO-4 (Figuras 42c e 42d) é caracterizado por:

- orbital *5s* (0,3962);
- orbital $5dx^2$ (0,1074);
- orbital $5dy^2$ (0,1074) do Ouro;
- orbital *3pz* (0,3788) do Enxofre;
- Energia de 6,27 eV.

O orbital molecular HOMO-5 (Figuras 42e e 42f) é caracterizado por:

- orbital *5dxz* (0,3026);
- orbital *5dyz* (0,3026);
- orbital $5dx^2$ (0,0444);
- orbital $5dy^2$ (0,0444);
- orbital *5xy* (0,0887) do Ouro;
- orbital *3px* (0,1015);
- orbital *3py* (0,1015) do Enxofre;
- Energia de -8,52 eV.

4.4 Aspectos Energéticos das Moléculas

Nessa seção serão apresentados os valores de energia total, a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO (*GAP*) para os sistemas estudados.

4.4.1 Energia Mínima

A energia total calculada para cada sistema é apresentada abaixo (Tabela 14), nas diferentes metodologias empregadas nesse trabalho.

Tabela 14 – Energia mínima de cada molécula.

	ENERGIA (eV)			$\frac{\text{ZORA}}{\text{DHF} - \text{AE}}$
	Nwchem (HF-NR)	**Nwchem (ZORA)**	**DIRAC (DHF-SO)**	
Au	-485553,89	-485551,99	-518045,93	0,9373
Au_2	-971108,06	-971104,52	-1036092,68	0,9373
Au_3	-1456661,95	-1456656,51	-1554137,80	0,9373
Au_4	-1942216,12	-1942209,05	-2072185,64	0,9373
Au_5	-2427770,29	-2427761,31	-2590228,31	0,9373
AuO^-	-487587,40	-487585,22	-520082,43	0,9375
AuO_2^-	-489606,22	-489618,19	-522119,75	0,9378
AuS^-	-496371,51	-496369,34	-528894,85	0,9385
AuS_2^-	-507160,29	-507185,05	-539742,67	0,9397

Portanto, da análise da tabela, nota-se que a energia obtida para a metodologia DHF-SO é menor que a energia obtida tanto pela metodologia ZORA quanto pela HF-NR.

Nos sistemas onde apenas o átomo de Ouro se faz presente, ou seja, de *Au* até Au_5, a redução percentual aparentemente constante, foi da ordem de aproximadamente 6,27 % aos compararmos os valores da metodologia ZORA com a DHF-SO.

Nos sistemas de (di)Óxido de Ouro e (di)Sulfeto de Ouro a redução não parece ser constante, sendo de 6,25% para o Óxido de Ouro e de 6,23 % para o Dióxido de Ouro. Mesma situação ocorre entre o Sulfeto e o Dissulfeto de Ouro, pois a redução da energia passa de 6,15 % para 6,03 %. Isso corrobora o fato de que à

medida que átomos menores são inclusos, os efeitos relativísticos tendem a apresentarem menor intensidade.

Entretanto, uma tendência fica explicita: com o aumento da quantidade de átomo, a sua energia diminui, ou seja, as ligações químicas entre os átomos constituintes desse sistema tornam-se mais estáveis, por exemplo: a energia do AuO_2^- é menor que AuO^-.

Pode-se concluir também que, a contribuição devida ao acoplamento spin-órbita aumenta a estabilidade dos sistemas, pois tende a reduzir a intensidade dos termos repulsivos e/ou aumentar a intensidade dos termos atrativos da função de onda.

4.4.2 *GAP* HOMO-LUMO

A seguir são apresentados (Tabela 15) os dados referentes ao *GAP* energético entre o orbital molecular ocupado mais alto (*Highest Occupied Molecular Orbital* – HOMO) e o orbital molecular desocupado mais baixo (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – LUMO), fornecendo uma indicação da menor energia necessária para se excitar o elétron mais externo para o primeiro orbital desocupado.

Tabela 15 – GAP HOMO-LUMO para cada sistema.

ENERGIA (eV)			
	Nwchem (HF-NR)	**Nwchem (ZORA)**	**DIRAC (DHF-SO)**
Au	8,98	8,71	9,80
Au_2	7,35	6,80	7,62
Au_3	7,62	5,17	8,16
Au_4	6,26	4,90	5,99
Au_5	6,53	3,27*	6,53
AuO^-	8,16	2,72*	8,16
AuO_2^-	5,44	0,00*	9,52
AuS^-	7,07	2,99*	6,80
AuS_2^-	5,17	0,00*	5,99

Os resultados assinalados com o símbolo “*” indicam que o programa Nwchem emitiu uma mensagem de aviso de inconsistências durante o cálculo dos *GAPs*, pois os orbitais envolvidos são degenerados e sua consideração deve ser

relativizada. No entanto, além de indicarem uma tendência clara, tanto os aspectos geométricos e energéticos das moléculas concordam com os demais resultados, não inviabilizando as análises decorrentes desses valores.

Com relação ao nanofios de Ouro, podemos perceber que o *GAP* apresenta o mesmo tipo de comportamento alternado apresentado pelas distâncias de ligação, assim ao se acrescentar o segundo átomo formando um dímero, o *GAP* diminui. Ao se acrescentar o terceiro átomo, o *GAP* aumenta, com o acréscimo do quarto átomo, o *GAP* volta a diminuir novamente, aparentando um comportamento cíclico, porém de modo geral o valor da energia do *GAP* tende a tornar-se menor com o acréscimo de mais átomos.

No entanto, é observada uma inversão de comportamento do sistema AuS_2^- em relação ao sistema AuO_2^-, pois nos Óxidoss ocorre o aumento do *GAP* quando n aumenta de 1 para 2 enquanto que, nos Sulfetos ocorre o contrário, ou seja, uma redução no *GAP* com o aumento de n.

Por outro lado, ao comparar os resultados das diversas metodologias empregadas nesse trabalho, nota-se que não há uma diferença significativa entre os *GAPs*. Acreditamos que isso decorre do fato que os efeitos relativísticos atuam de modo semelhante reduzindo os níveis energéticos dos orbitais, assim tanto o *HOMO* quanto o *LUMO* são afetados de modo semelhante e, portanto, a diferença entre os *GAPs* não sofre alterações significativas.

5 CONCLUSÕES

Iniciamos a pesquisa utilizando a metodologia DHF *all electron* investigando o átomo de Ouro, particularmente a contribuição dada pela ação acoplamento spin-órbita sobre os orbitais atômicos do átomo, constatamos que, conforme as previsões teóricas sobre átomos pesados, esse acoplamento é efetivo ao promover a quebra da degenerescência dos orbitais. Na análise dos dados obtidos (Tabela 1) é possível perceber que os orbitais dos tipos *p*, *d* e *f* tiveram a sua degenerescência quebrada, ou seja, se no modelo não relativístico da matéria todos orbitais de um mesmo nível e tipo apresentavam o mesmo valor de energia. O mesmo não ocorreu no modelo quântico-relativístico onde esses orbitais passaram a apresentar diferentes valores de energia, por exemplo, o orbital molecular 5p no estado degenerado apresenta energia de -74,52 eV quando os efeitos spin-órbita não são computados e de -86,60 eV para o orbital 5p mais estável e de -69,43 eV para o orbital 5p menos estável quando esses efeitos são computados. Constatamos, também, que o efeito spin-órbita afeta os orbitais externos mais intensamente que os orbitais mais internos.

Passamos a analisar as propriedades eletrônicas desse átomo, comparando os resultados da metodologia DHF com a metodologia DFT relativística e com os valores experimentais. A primeira propriedade analisada foi a Energia de Ionização (Tabela 2) na qual a metodologia DFT relativística apresentou melhores resultados com os valores experimentais do que a metodologia DHF, pois o valor de energia determinado diferiu 13,01 % na metodologia DFT e 17,03 % na metodologia DHF. A Afinidade Eletrônica (Tabela 3) apresentou resultados extremamente favoráveis à metodologia DFT relativística, pois o valor de energia nessa metodologia foi superestimado em 26,95 % enquanto que na metodologia DHF o erro foi de 87,39 % aquém do valor experimental. Terminamos a análise das propriedades com a Afinidade Protônica (Tabela 4), que apresenta valores muito próximos para as duas metodologias, no entanto, a metodologia DHF apresentou resultado pior do que a metodologia DFT relativística, com erro de 4,86 % nessa e de 5,80 % naquela.

Portanto, pode-se afirmar que as metodologias relativísticas possuem boa aproximação em relação aos valores experimentais para o estudo de propriedades

eletrônicas, no entanto, devemos ter em conta que os efeitos de correlação eletrônica são de extrema importância e devem ser considerados, assim a metodologia DFT relativística deve ser preferencialmente utilizada.

Os nanofios (Au_2, Au_3, Au_4 e Au_5) e os compostos de Ouro (AuO^-, AuO_2^-, AuS^- e AuS_2^-) foram estudados em seguida nos seus aspectos geométricos e energéticos onde utilizamos a metodologia relativística DHF, a metodologia *quasi* relativística ZORA e a metodologia não relativística HF. Na análise dos resultados da distância de ligação referentes aos nanofios de Ouro (Tabela 5 – Tabela 8 e Figura 15), chamamos atenção para o resultado referente à molécula Au_2, pois os resultados teóricos foram comparados ao resultado experimental fornecido por HUBER e HERZBERG[77] apresentando excelente concordância de valores com erro de apenas 4,05 %. Assim, de toda a revisão bibliográfica esse valor é o que mais se aproxima do valor experimental. Para as demais moléculas de nanofios, a metodologia DHF sempre forneceu as menores distâncias de ligação e, também, os menores tamanhos de molécula.

Com relação aos compostos (Tabela 9 – Tabela 12), podemos concluir que a inclusão dos efeitos relativísticos foi fundamental, pois o erro apresentado pela metodologia DHF é de 0,53 % para o ânion AuO^- e de 1,80% para o ânion AuS^- se comparado ao estudo de Zhai et al[70] e de modo semelhante aos resultados obtidos para os nanofios, os tamanhos totais dos ânions (AuO_2^- *e* AuS_2^-) foram os menores se comparados às outras metodologias.

Assim, os resultados que incluem os efeitos relativísticos obtidos nesse estudo, que são condizentes com a previsão teórica, são os mais adequados para a descrição das propriedades geométricas, pois a estabilização da ligação química e a consequente redução da distância de ligação descrevem as interações desses sistemas com melhor precisão do que os resultados obtidos tanto na modelagem *quasi* relativística ZORA quanto na modelagem não relativística HF, com erros de com erros de até 34,54 %, para a primeira e de até 33,26 % para a segunda.

Com relação aos aspectos energéticos (Tabela 15), determinamos os valores de energia mínima e do *GAP* HOMO-LUMO dos sistemas. Com relação aos valores de energia mínima, notamos que a metodologia DHF apresentou os menores valores para cada sistema, se comparados aos valores apresentados tanto pela metodologia *quasi* relativística ZORA quanto pela metodologia não relativística HF, tais metodologias forneceram uma fração de aproximadamente 93 % do valor

determinado pela metodologia DHF. Com relação ao *GAP* HOMO-LUMO (Tabela 16) para os nanofios, a divergência de valores é pequena (DHF x ZORA), usualmente menor que 10 %, com tendência de redução à medida que o tamanho do nanofio aumenta. Com relação aos ânions, percebemos um comportamento similar, ou seja, com a adição do segundo átomo, a divergência de valores, entre a metodologia HF e DHF, diminui.

Logo, a descrição quântico-relativística da matéria fornece resultados que, embora numericamente maiores, descreve o comportamento do *GAP* HOMO-LUMO com igual precisão que a descrição não relativística HF.

Para todas as propriedades: eletrônicas, energéticas e geométricas estudadas, os resultados apresentados foram favoráveis à abordagem quântico-relativística (DHF e DFT) em detrimento às metodologias não relativísticas (HF) e *quasi* relativística (ZORA), *a*lém disso, as metodologias relativísticas permitem o tratamento direto do acoplamento spin órbita contrariamente às outras metodologias que podem incluir esses efeitos através de métodos perturbativos ou via ECP.

Assim, a relatividade realmente exerce um papel preponderante nesses sistemas e não pode ser desconsiderada, pois o efeito de acoplamento spin-órbita, conforme demonstrado, altera substancialmente tanto a energia quanto a geometria dos sistemas. A descrição dada pelas metodologias relativísticas (DHF e DFT) são as que mais se aproximam de um modelo que representa, com maior detalhamento, a estrutura eletrônica dos átomos e moléculas, a natureza das ligações e das reações para esses tipos de sistemas.

Portanto, as metodologias relativísticas devem ser a primeira opção no estudo de átomos com elevado número atômico devido ao seu alto grau de precisão e detalhamento.

6 REFERÊNCIAS

1. VERA, A. A. **Metodologia da pesquisa científica**. Porto Alegre: Globo, 1976.

2. VIANA, R. B.; et al. **Molecular properties of the PCO radical: heat of formation and the isomerization pathways**. Journal of Molecular Modeling, v. 24, p. 2074, 2014.

3. MACEDO, L. G. M.; et al. **All electron fully relativistic Dirac–Fock calculation for darmstadtium carbide using prolapse free basis set**. Chemical Physics Letters, v. 440, p. 367, 2007.

4. MACEDO, L. G. M.; et al. **Fully relativistic prolapse-free Gaussian basis sets: The actinides and Tl 81 – Ra 88**. The Journal of Chemical Physics, v.129, p.106101, 2008.

5. MACEDO, L. G. M.; et al. **Fully Relativistic 4-Components DFT Investigation on Bonding and Dissociation Energy of HgO**. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, v. 8, p. 38-42, 2011.

6. MACEDO, L. G. M.; et al. **Ab Initio Correlated All Electron Dirac-Fock Calculations for Eka-Francium Fluoride (E119F)**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 23, n. 6, p. 1104, 2012.

7. ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

8. AHUJA, R.; et al. **Relativity and the Lead-Acid Battery**. Physical Review Letters, v. 106, p. 018301, 2011.

9. BALASUBRAMANIAN, K. **Relativistic effects in chemistry – Part A**. New York: John Wiley & Sons, 1997.

10. LAERDAHL, J. K. **Development and Application of Relativistic Quantum Chemical Methods**. Dissertação (Doutorado). Departamento de Química. Oslo. 1997.

11. LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 7th ed. New Jersey: Prentice Hall, 2013.

12. GORDON, W. **Der Comptoneffekt nach der Schrödingerschen Theorie**. Zeitschrift für Physik, v. 40, p. 117, 1926.

13. KLEIN, O. **Elektrodynamik und Wellenmechanik vom Standpunkt des Korrespondenzprinzips.**. Zeitschrift für Physik, v. 41, p. 407, 1926.

14. DIRAC, P.A.M. **The Quantum Theory of the Electron**. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, v. 117, n. 778, p. 610, 1928.

15. DIRAC, P.A.M. **The Quantum Theory of the Electron (Part II)**. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, v. 118, n. 779, p. 351, 1928.

16. REIHER, M.; WOLF, A. Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

17. BJORKEN, J.D.; DRELL, S.D. **Relativistic Quantum Fields**. New York: McGraw-Hill, 1965,

18. PAULI, W. **Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons**. Zeitschrift für Physik, v. 37, p. 263, 1926.

19. ANDERSEN, C. D.; NEDDERMEYER, S. **Cloud Chamber Observations of Cosmic Rays at 4300 Meters Elevation and Near Sea-Level**. Physical Review, v.50, p. 263, 1936.

20. SCHIFF, L. I. **Quantum Mechanics**. 3ª ed. Tokyo: McGraw-Hill Book Company, 1968.

21. CANOVA, A. L. F. **H-H$^+$ e HE-H$^+$ confinados via método Hartree-Fock**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), POSMAT-UNESP. Bauru, 2008.

22. HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas**. Physical Review, v. 136, nº 3B, p. B864.

23. SWIRLES, B. **The relativistic interaction of two electrons in the self-consistent field method**. Proceedings of the Royal Society of London, series A, v. 157, nº. 892, p. 680-696, 1936.

24. GRANT, I. P. **Relativistic calculation of atomic structures.** Advances in Physics, v. 19, nº 82, p.747-811, 1970.

25. DESCLAUX, J. P. **Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with Z=1 to Z=120**. Atomic Data and Nuclear Data Tables, v. 12, nº 4, p. 311-406, 1973.

26. ****HAMILTONIAN – Dirac 12.6 documentation**. Disponível em <http://www.diracprogram.org/doc/release-12/manual/hamiltonian.html#index-0> Acesso em 15 de mar. 2014.

27. DRAKE, G. W. F. (Ed.). **Atomic Spectroscopy.** In: **Springer Handbook of Atomic, Molecular and Optical Physics**.New York: Springer. p. 183. 2006.

28. WANG, L. S. **Covalent Gold**. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 12, p. 8694, 2010.

29. PYYKKÖ, P. **Relativistic Effects in Structural Chemistry**. Chemical Reviews, v. 88, p. 563-594, 1988.

30. PYYKKÖ, P. **Theoretical Chemistry of Gold**. Angewandte Chemie International Edition, v. 43, p. 4412-4456, 2004.

31. PYYKKÖ, P. **Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought**. Annual Reviews. Physical Chemistry, v. 63, p. 45-64, 2012.

32. MACEDO, C. P. **Estudo Teórico das Propriedades Químicas e Físicas envolvendo o Elemento 118**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), POSMAT-UNESP. Bauru, 2008.

33. JENSEN, H. J. A.; et al. **DIRAC: a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC12**. Disponível em <http://www.diracprogram.org>. Acesso em 15 de mar. 2014.

34. **LVCORR HAMILTONIAN – Dirac 12.6 documentation**. Disponível em <http://www.diracprogram.org/doc/release-12/manual/hamiltonian.html#lvcorr>. Acesso em 15 de mar. 2014.

35. DYALL, K. G. **Relativistic Double-Zeta, Triple-Zeta, and Quadruple-Zeta Basis Sets for the 4s, 5s, *6s*, and 7s Elements**. Journal of Physical Chemistry A, v. 113, p. 12638, 2009.

36. DUNNING Jr., T. H. **Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations**. Journal of Chemical Physics,. v. 90, p. 1007, 1989.

37. BECKE, A. D.; EDGECOMBE, K. E. **A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems**. Journal of. Chemical Physics, v. 92, p. 5397, 1990.

38. DYALL, K. G. **An exact separation of the spin-free and spin-dependent terms of the Dirac-Coulomb-Breit hamiltonian**. The Journal of Chemical Physics, v. 100, 2118, 1994.

39. VALIEV, M.; et al. **Nwchem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations**. Computer Physics Communications. v. 181, p. 1477, 2010. Disponível em <http://www.Nwchem-sw.org>. Acesso em 15 de mar. 2014.

40. LENTHE, E..; BAERENDS, E. J.; SNIJDERS, J. G. **Relativistic total energy using regular approximations**. The Journal of Chemical Physics, v. 99, p. 4597, 1993.

41. PANTAZIS, D. A.; et al. **All-electron scalar relativistic basis sets for third-row transition metal atoms**. Journal of Chemical Theory and Computation, v. 4, p. 908, 2008.

42. SAUE, T.; HELGAKER, T. **Four-Component Relativistic Kohn–Sham Theory**. Journal of Computational Chemistry v. 23, n. 7, p. 814–823, 2002.

43. YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. **A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)**. Chemical Physics Letters, v. 393, p.51–57, 2004.

44. CANOVA, A. L. F. et all. RELATIVISTIC DFT. Disponível em: https://groups.google.com/forum/#!searchin/dirac-users/relativistic$20dft/dirac-users/YvPUR4pNg7A/rLb4tyCsKxAJ. Acessado em: 15 de março de 2014.

45. HARUTA, M.; et al. **Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide**. Journal of Catalysis, v. 115, p. 301-309, 1989.

46. WANG, Y. J.; WANG, C. Y.; WANG, S. Y. **CO adsorption on small Au_n (n = 1 - 7) clusters supported on a reduced rutile TiO2(110) surface: a First-principles study**. Chinese Physical B, v. 20, n. 3, p. 036801, 2011.

47. LANG, S. M.; et al. **Copper doping of small gold cluster: Influence on geometric and electronic structure**. The Journal of Chemical Physics, v. 135, p. 224305, 2011.

48. ZHAO, Y. R.; et al. **Equilibrium Geometries, Stabilities, and Eletronic Properties of the Bimetallic M_2-doped Au_n (M = Ag, Cu; n = 1 -10) Clusters: Comparison with Pure Gold Cluster**. The Journal of Physical Chemistry A, v. 115, p. 569, 2011.

49. MOSKALEVA, L. V.; et al. **CO oxidation by co-absorbed atomic O on the Au(321) surface with Ag impurities: A mechanistic study from first-principles calculations**. Chemical Physics Letters, v. 525-526, p. 87, 2012.

50. WANG, A. Q.; CHANG, C. M.; MOU, C. Y. **Evolution of Catalytic Activity of Au-Ag Bimetallic Nanoparticles on Mesoporus Support for CO oxidation**. The Journal of Physical Chemistry B, v. 109, p. 18860, 2005.

51. WESENDRUP, R.; LAERDAHL, J.K.; SCHWERDTFEGER, P. **Relativistic effects in gold chemistry. VI. Coupled cluster calculations for the isoelectronic series $AuPt^-$, Au_2, and $AuHg^+$**. Journal of Chemical Physics, v. 110, n. 19, p 9457, 1999.

52. GRÖNBECK, H.; ANDREONI, W. **Gold and platinum microclusters and their anions: comparison of structural and electronic properties**. Chemical Physics, v. 262, p. 1, 2000.

53. SONG, C.; GE,Q.; WANG, L. **DFT Studies of Pt/Au Bimetallic Clusters and Their Interactions with the CO Molecule**. The Journal of Physical Chemistry B, v. 109, p. 22341, 2005.

54. YUAN, D.; GONG, X.; WU, R. **Peculiar distribution of Pd on Au nanocluster: First-principles studies**. Physical Review Letters B, v. 78, p. 035441, 2008.

55. ZANTI, G.; PEETERS, D. **DFT study of Bimetallic Palladium-Gold Clusters Pd_nAu_m of Low Nuclearities (n + m ≤ 14)**. The Journal of Physical Chemistry A, v. 114, p. 10345, 2010.

56. YUAN, D. W.; LIU, Z. R. **Catalytic activity of Pd ensembles incorporated into Au nanocluster for CO oxidation: A first-principles study**. Physical Letters A, v. 375, p. 2405, 2011.

57. XU, S.; et al. **First-principles study of hydrogen permeation in palladium-gold alloys**. Applied Physics Letters, v.99, p. 181901, 2011.

58. ZHANG, H.; et al. **Catalytically highly active top gold atom on palladium nanocluster**. Nature Materials, v.11 p. 49, 2012.

59. CHEM, H. L.; SU, C. H.; CHEN, H. T. **Catalytic CO oxidation by Au-Pd core-shell nanoparticles: A first-principles study**. Chemical Physical Letters, v.536, p. 100, 2012.

60. HARUTA, M. **Size- and support-dependency in the catalysis of gold**. Catalysis Today, v. 36, p. 153, 1997.

61. MENDIZABEL, F. **Theorical Study of Gold-Carbonyls Interaction in $Au(CO)_n$ (n = 1-3) Complexes**. Organometallics, v. 20, p. 261, 2001.

62. PHALA, N. S.; KLATT, G.; van STEEN, E. **A DFT study of hydrogen and carbon monoxide chemisorptions onto small gold clusters.** Chemical Review Letters, v. 395, p. 33, 2004.

63. WELLS Jr.; D. H., DELGASS, N.; THOMSON. K. T. **Formation of hydrogen peroxide from H_2 and O_2 over neutral gold trimer: a DFT study**. Journal of Catalysis, v. 255, p. 69, 2004.

64. FERNÁNDEZ, E. M.; ORDEJÓN, P.; BALBÁS, L. C. **Theorical study of O_2 and CO adsorption on Au_n clusters (n = 5 – 10)**. Chemical Physics Letters, v. 408, p. 252, 2005.

65. DING, X.; et al. **Theorical study of molecular nitrogen adsorption on Au clusters**. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, v. 755, p. 9, 2005.

66. CHEM, M. S.; GOODMAN, D. W. **Structure-activity relationships in supported Au calalysts**. Catalysis Today, v. 111, p. 22, 2006.

67. WANG, Y.; GONG, X. G. **First-principles study of interaction of cluster Au_{32} with CO, H_2 and O_2**. The Journal of Chemical Physics, v. 125, p. 124703, 2006.

68. GORIN, D. J.; TOSTE, F. D. **Relativistic effects in homogeneous gold catalysis**. Nature, v. 446, p. 395, 2007.

69. MOLINA, L. M.; ALONSO, J. A. **Chemical Properties of Small Au Clusters: An Analysis of the Local Site Reactivity**. The Journal of Physical Chemistry C, v. 111, p. 6668, 2007.

70. ZHAI, H. J.; et al. **Probing Electronic Structure and Chemical Bonding of Gold Oxides and Sulfides in AuO_n^- and AuS_n^- (n = 1, 2)**. Journal of the American Chemical Society, v. 130, p. 9156, 2008.

71. LIEN, M.; et al. **Homogeneous Gold Catalysis: Mechanism and Relativistic Effects of the Addition of Water to Propyne**. Organometallics, v. 29, p. 2206, 2010.

72. XIE, Y. P.; GONG, X. G. **First-principles studies for CO and O_2 on gold nanocluster**. The Journal of Chemical Physics, v. 132, p. 244302, 2010.

73. SUN, L.; et al. **Molecular simulation of interaction between passivated gold nanoparticles in supercritical CO_2**. The Journal of Chemical Physics, v. 135, p. 204703, 2011.

74. LEE, Y. S.; et al. **Ab initio effective core potentials including relativistic effects. III Ground state Au_2 calculations**. The Journal of Chemical Physics, v. 70, p. 288, 1979.

75. BRAVO-PEREZ, G.; GARZÓN, I. L. **Ab initio study of small Au_nS, (n = 1 – 5), and Au_nS_2, (n = 1 – 4), clusters**. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, v. 619, p. 79, 2002.

76. GIMENO, M. C. **The Chemistry of Gold**. In: LAGUNA, A. editor. **Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications**. Republic of Germany. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2008. p. 1-63.

77. HUBER, K. P. e HERZBERG, G. **Constants of Diatomic Molecules**. In: **Molecular Spectra an Molecular Structure**. Van Nostrand Reinhold. Nova Iorque. 1979.

78. **NIST CEMISTRY WEBBOOK**. Disponível em <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7440575&Units=SI&Mask=20#Ion-Energetics>. Acesso em 23 de jun. de 2014.

79. TECMER, P. et al., **Electronic spectroscopy of UO_2^{2+}, NUO^+ and NUN: an evaluation of time-dependent density functional theory for actinides**. Physical Chemistry Chemical Physics, v. **13**, p. 6249, 2011. Chemical Physics Letters, v. 393, p 51–57, 2004.

APÊNDICE A – EQUIPAMENTOS E PROGRAMAS UTILIZADOS

Para a realização deste trabalho foram utilizados diversos sistemas computacionais diferentes, visando tanto a redução de tempo computacional quanto a racionalização dos procedimentos. Abaixo descrevemos os equipamentos e os programas utilizados.

Agradecemos o Laboratório de Simulação Computacional (LSM) do Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista em Bauru da pela utilização de sua infraestrutura computacional (A.1, A.2 e A.3) e científica.

Agradecemos o Núcleo de Computação Científica (NCC) da Universidade Estadual Paulista Computacional pela utilização da estrutura computacional disponibilizada pelo GridUNESP[a] (A.4).

A.1 Cluster LSM I (lsm-dq)

Esse cluster computacional, com 2 computadores, foi utilizado para testes de arquivos de entrada e, também, para a execução de cálculos em sistemas de baixa complexidade.

- Nó principal (firewall, acesso, arquivos e cálculos):
  - Processador Intel Core2 Quad a 2.66GHz (Q6700);
  - 4 GB de memória RAM Kingston (KVR533D2N4/1G);
  - 80 GB de HD SATA (SAMSUNG HD080HJ).
- Nó secundário (cálculos):
  - Processador AMD Athlon64X2 DualCore 4200+ a 2.2GHz;
  - 4 GB de memória RAM Kingston (KVR533D2N4/1G);
  - 80 GB de HD SATA (SAMSUNG HD080HJ).
- Roteador D-link DIR-505.

[a] Um Grid é um sistema distribuído de computação com um sistema de gerenciamento central que permite o seu gerenciamento e aferição da qualidade dos serviços em execução, orientado para execução de grande quantidade de cálculos e/ou transferência de dados.

Com relação ao sistema operacional e demais programas, utilizamos:

- Sistema operacional: Mageia[a] versão 2;
- Compiladores: Intel[b] versão 13.0.1-20121010;
- Biblioteca de paralelização: OpenMPI[c] versão 1.6.3;
- Programa de química quântica relativística: DIRAC versão 12.6.

A.2 Cluster LSM II (feynman-dq)

Cluster utilizado para execução dos cálculos de otimização de estrutura, composto por nove computadores idênticos, sendo:

- Nó principal composto por 1 computador (firewall, acesso, arquivos e cálculos):
  - Processador AMD Athlon64X2 DualCore 4200+ a 2.2GHz;
  - 4 GB de memória RAM Kingston (KVR533D2N4/1G);
  - 80 GB de HD SATA (SAMSUNG HD080HJ).
- Nós secundários composto por 8 computadores (cálculos):
  - Processador AMD Athlon64X2 DualCore 4200+ a 2.2GHz;
  - 4 GB de memória RAM Kingston (KVR533D2N4/1G);
  - 80 GB de HD SATA (SAMSUNG HD080HJ).
- Roteador 3COM Baseline Switch 2428 (3C16479).

Os programas utilizados são os que seguem:

- Sistema operacional: Mageia versão 2;
- Compiladores: Intel versão 13.0.1-20121010;
- Biblioteca de paralelização: OpenMPI versão 1.6.3;
- Programa de química quântica relativística: DIRAC versão 12.6.

[a] http://www.mageia.org.
[b] http://software.intel.com/en-us/non-commercial-software-development.
[c] http://www.open-mpi.org.

A.3 Desktop (enterprise-dq)

Esse computador foi utilizado para cálculos de densidade eletrônica, tais como função ELF, a densidade eletrônica planar e espacial.

- Processador Intel Core i7-2600 à 3.40GHz;
- 16 GB de memória RAM Kingston (KVR1333D3N9/4G);
- 500 GB de HD SATAII (Seagate ST500DM002-1BD142).

Nesse computador foram utilizados seguintes programas.

- Sistema operacional: Mageia versão 3;
- Compiladores: Intel versão 13.0.1-20121010;
- Biblioteca de paralelização: OpenMPI versão 1.6.4;
- Programa de química quântica relativística: DIRAC versão 12.6;
- Programa de análise de dados: Molekel[a] versão 5.4.0.8.

A.4 GridUNESP (gridunesp)

A infraestrutura computacional do GridUNESP é listada abaixo:

- 256 servidores SUN X4150;
- 2048 cores (Intel Xeon 2.83 GHZ);
- 4096 GB de memória RAM (2 GB por core);
- Inteconexão Infiniband 4X DDR (20 Gbps).

No GridUNESP são disponibilizados os seguintes programas:

- Sistema operacional: CentOS[a] versão 6.4;

[a] http://molekel.cscs.ch.

- Compiladores: Intel versão 11.1-20091012;
- Biblioteca de paralelização: Intel MPI versão 1.6.3-20090312;
- Programa de química quântica relativística: DIRAC versão 12.6.

[a] http://www.centos.org.

APÊNDICE B – ARQUIVOS DE ENTRADA PARA A EXECUÇÃO DO DIRAC

Abaixo apresentamos os arquivos de entrada utilizados.

B.1 Inicialização Atômica

Arquivo de configuração para a inicialização atômica (Figura 1), observamos o uso do comando ACMOUT.

Figura 1 – Arquivo de input para o átomo de Ouro nas condições de inicialização atômica.

```
**DIRAC
.WAVE FUNCTION
.ANALYZE
**GENERAL
.ACMOUT
**INTEGRALS
*READIN
.UNCONTRACT
**WAVE FUNCTIONS
.SCF
*SCF
.CLOSED SHELL
 40 38
.OPEN SHELL
 1
 1/2,0
**ANALYZE
.MULPOP
*END OF INPUT
```

Para o átomo de Ouro a configuração inicial da geometria (Au.mol) é apresentada abaixo (Figura 2).

Figura 2 – Configuração inicial da geometria para o átomo de Ouro (Au.mol).

```
DIRAC
Au ATOMIC START generator
Relativistic system
C   1            A
     79.     1
Au     0.0000000000       0.0000000000       0.0000000000
LARGE BASIS dyall.v2z
FINISH
```

A execução do programa é feita conforme apresentada abaixo (Figura 3) e o arquivo de coeficientes dos orbitais atômicos (DFACMO) será utilizado com ponto de partida para a realização do teste de convergência, que se apresentar inconsistências deverá ter sua estrutura eletrônica analisada e rearranjada até que a convergência ocorra.

Figura 3 – Obtenção do arquivo de coeficientes dos orbitais atômicos.

```
pam-dirac --mol=Au.mol --inp=Au.inp --get=DFACMO
```

B.2 Teste de Convergência

Abaixo (Figura 4) apresentamos o arquivo de configuração para o teste de convergência.

Figura 4 – Arquivo de entrada para o teste de convergência.

```
**DIRAC
.TITLE
Convergence test in relativistic mode
.WAVE FUNCTION
.ANALYZE
**INTEGRALS
*READIN
.UNCONTRACT
**WAVE FUNCTION
.SCF
*SCF
.ATOMST
AFAUXX 2
1..39
1.00
40
0.5
AFSXXX 2
1..6
1.00
7..9
0.6667
**ANALYZE
.MULPOP
*END OF INPUT
```

A população eletrônica de Mulliken (MULPOP) é impressa para análise.

Exibimos a configuração inicial do íon de Dissulfeto de Ouro em seguida (Figura 5).

Figura 5 – Configuração inicial da geometria para o íon Dissulfeto de Ouro.

```
DIRAC
AuS2-
Relativistic system
C   2 -1
     79.     1
Au     0.0000000000       0.0000000000       0.0000000000
LARGE BASIS dyall.v2z
     16.     2
S2     0.0000000000       0.0000000000      -4.1149797088
S1     0.0000000000       0.0000000000       4.1149797088
LARGE BASIS aug-cc-pCVDZ
FINISH
```

Podemos observar que a carga do íon é definida pelo parâmetro -1 na quarta linha do arquivo de configuração de geometrias.

Assim, utilizando-se dos coeficientes atômicos (DFACMO) serão obtidos os coeficientes moleculares (DFCOEF), conforme apresentado abaixo (Figura 6), que por sua vez serão utilizados como ponto de partida para todos os cálculos que serão realizados nas etapas seguintes.

Figura 6 – Obtenção do arquivo de coeficientes dos orbitais moleculares.

```
pam-dirac --mol=AuS2.mol --inp=SCF.inp --copy="DFACMO*" –get="DFCOEF"
```

B.3 Otimização de Estrutura e Cálculo de Energia de Ligação

A execução do programa para a otimização de estrutura é realizada conforme indicado (Figura 7), observamos que o arquivo de coeficientes moleculares (DFCOEF) gerado na etapa anterior é passado ao programa como um parâmetro de execução.

Figura 7 – Obtenção das estruturas moleculares otimizadas.

```
pam-dirac --mol=AuS2.mol --inp=OPT.inp --copy="DFCOEF"
```

Abaixo (Figura 8) mostramos um exemplo do arquivo de entrada.

Figura 8 – Obtenção das estruturas moleculares otimizadas.

```
**DIRAC
.TITLE
Structure otimization in relativistic mode
.WAVE FUNCTION
.OPTIMIZE
*OPTIMIZE
**INTEGRALS
*READIN
.UNCONTRACT
**WAVE FUNCTION
.SCF
*SCF
.CLOSED SHELL
56 56
*END OF INPUT
```

B.4 Densidade Eletrônica Planar

A seguir (Figura 9), arquivo utilizado para a geração da densidade.

Figura 9 – Obtenção da densidade eletrônica no plano xy com origem (0, 0, 0).

```
**DIRAC
.TITLE
HOMO-0 gerator plot
.WAVE FUNCTION
**INTEGRALS
*READIN
.UNCONTRACT
**WAVE FUNCTION
.SCF
*SCF
.CLOSED SHELL
 80 78
**VISUAL
.2D
 -6.0 -6.0  0.0
  6.0 -6.0  0.0
 500
 -6.0  6.0  0.0
 500
.DENSITY
 DFCOEF
.OCCUPATION
 1
 1 40 1.0
*END OF INPUT
```

Obtemos o arquivo com as densidades (plot.2d.scalar) conforme abaixo (Figura 10).

Figura 10 – Obtenção do arquivo de densidade planar.

```
pam-dirac --inp=HOMO-"$i".inp --mol="$DIR".mol --put=DFCOEF --get=plot.2d.scalar
```

B.5 Densidade Eletrônica Espacial

O arquivo de entrada (Figura 11) para a geração da densidade espacial.

Figura 11 – Obtenção da densidade eletrônica espacial.

```
**DIRAC
.TITLE
HOMO-0 gerator plot
.WAVE FUNCTION
**INTEGRALS
*READIN
.UNCONTRACT
**WAVE FUNCTION
.SCF
*SCF
.CLOSED SHELL
 40 38
.OPEN SHELL
 1
 1/2,0
**VISUAL
.3D
 100 100 100
.3D_ADD
 15.0
.DENSITY
 DFCOEF
.OCCUPATION
 1
 1 21 0.5
.3D_INT
*END OF INPUT
```

Obtemos o arquivo de densidade espacial (plot.3d.scalar) conforme abaixo (Figura 12).

Figura 12 – Obtenção do arquivo de densidade espacial.

```
pam-dirac --inp=HOMO-"$i".inp --mol="$DIR".mol --put=DFCOEF --get=plot.3d.cube
```

B.6 Função de Localização do Elétron (ELF)

Assim a geração do arquivo (plot.3d.cube) com os dados para a confecção do gráfico da ELF é obtido conforme representado (Figura 13).

Figura 13 – Obtenção do arquivo de densidade espacial.

```
pam-dirac --inp=HOMO-"$i".inp --mol="$DIR".mol --put=DFCOEF --get=plot.3d.cube
```

Em seguida (Figura 14) apresentamos um exemplo para a geração do arquivo de dados da função ELF.

Figura 14 – Obtenção da função de localização do elétron.

```
**DIRAC
.TITLE
ELF gerator plot
.WAVE FUNCTION
**INTEGRALS
*READIN
.UNCONTRACT
**WAVE FUNCTION
.SCF
*SCF
.CLOSED SHELL
 80 78
**VISUAL
.ELF
 DFCOEF
.3D
 100 100 100
.3D_ADD
 15.0
*END OF INPUT
```