



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Tese de Doutorado

**Aplicações de Métodos de Química Quântica:
Adsorção de H₂ em Pd e um Modelo para Nucleons**

JOACY VICENTE FERREIRA

ORIENTADOR: Prof. Antonio Carlos Pavão

Recife – Junho/2008

Aplicações de Métodos de Química Quântica:
Adsorção de H₂ em Pd e um Modelo para Nucleons

JOACY VICENTE FERREIRA

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental, como pré-requisito para a obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Antonio Carlos Pavão

Recife – Junho/2008

Ferreira, Joacy Vicente

Aplicações de métodos de química quântica: adsorção de H_2 em Pd e um modelo para nucleons / Joacy Vicente Ferreira. - Recife : O Autor, 2008.

113 folhas : il., fig., tab.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2008.

Inclui bibliografia e apêndices.

1. Física-química. 2. Adsorção. 3. Cálculo de orbitais moleculares. 4. Quarks

. I. Título.

541.3

CDD (22.ed.)

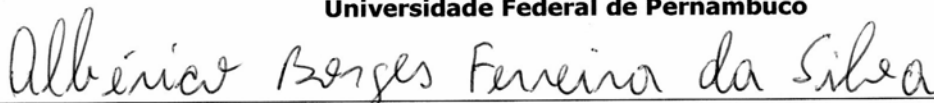
FQ2009-09

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

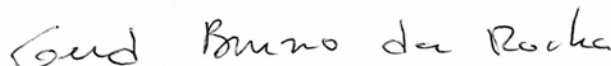
Aprovada:



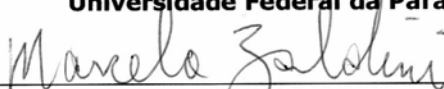
Prof. Antonio Carlos Pavão
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



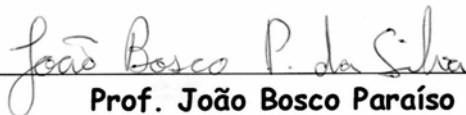
Prof. Albérico Borges Ferreira da Silva
Instituto de Química de São Carlos
Universidade Estadual de São Paulo



Prof. Gerd Bruno da Rocha
Departamento de Química
Universidade Federal da Paraíba



Prof. Marcelo Zaldini Hernandez
Departamento de Ciências Farmacêuticas
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. João Bosco Paraíso da Silva
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

"Aplicações de Métodos da Química Quântica: Adsorção de H₂ em Pd e um Modelo Molecular para Nucleons"

por

JOACY VICENTE FERREIRA

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
10 Junho de 2008

*Este trabalho é dedicado à memória de
Silvânia Maria de O. V. Ferreira, por tudo
que essa pessoa maravilhosa representou na
minha vida. Te amo Sil.*

Agradecimentos

A Deus por tudo.

Ao Professor Antônio Carlos Pavão, do Departamento de Química Fundamental da UFPE, pelo incentivo, amizade, confiança e orientação na realização deste trabalho.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação do DQF por terem contribuído para minha formação acadêmica, em especial ao Professor Ricardo Longo.

Ao meu orientador na graduação Professor Valberes Bernardo do Nascimento do Departamento de Química da UFRPE com quem dei os meus primeiros passos no trabalho científico.

Aos companheiros do grupo Cristiano, Jorge, Ribamar, Zé Carlos, Gerson, Wilson e Cheila Bedor, pelos agradáveis momentos de convívio na sala do Prof. Pavão.

A todos os funcionários do DQF, em especial o secretário da Pós-Graduação Maurílio, amigo de boas resenhas.

A todos os colegas do DQF e do Laboratório de Química Teórica e Computacional (LQTC).

A toda minha família, em especial minha mãe, meu pai e ao meu grande irmão, o verdadeiro Joás Vicente Ferreira pelo apoio que sempre me foi dado.

A Silvânia Maria de Oliveira Vicente Ferreira pelo carinho, força, companheirismo, paciência e amor em todos os momentos juntos.

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

SUMÁRIO

1 Química Quântica para tudo?	13
1.1 Adsorção de H ₂ em Pd.....	15
1.2 Modelos Moleculares de Quark-Boson	20
2. Procedimento Teórico.....	27
2.1 Equação de Schrödinger Independente do Tempo	27
2.2 Métodos de Química Quântica	27
2.2.1 Método de Hartree-Fock.....	28
2.2.2 Teoria do Funcional da Densidade	30
2.2.2.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn	31
2.2.2.4 Equações de Kohn-Sham e aproximações para o funcional troca-correlação	34
2.3 Modelo RVB	40
2.4 Superfície de Pd e o Modelo de Cluster	42
2.5 Potencial Efetivo do Caroço	45
2.6 População Eletrônica	47
2.7 Teorema Virial.....	48
2.8 Funções de Base	51
2.8.1 Funções Gaussianas.....	53
3. Resultados: H ₂ /Pd.....	56
3.1 Estrutura eletrônica do Pd e Pd ₂	56
3.2 PdH ₂	61
3.3 Pd ₂ H ₂	72
3.4 Pd ₅ H ₂	76
4 Resultados: Um modelo molecular para o próton e o nêutron	79
4.1 Curvas de energia potencial para nucleons.....	80
4.2 Diferença de Massa Nêutron-Próton	88
5. Conclusões.....	93
5.1 Adsorção de H ₂ em Pd.....	93
5.2 Modelo Molecular para Prótons e Nêutrons.....	94
Referências Bibliográficas.....	95
Resonating valence bond mechanism of the H ₂ dissociation on Pd surface. FERREIRA, J. V.; PAVÃO, A. C. Surface Science 602 (2008) 1964–1967.....	104
Electronic Structure of Fractionally Nuclear Charged Atoms. PAVÃO, A. C.; BASTOS, C. C.; FERREIRA, J. V. Journal of the Brazilian Chemical Society. 19, 308, 2008.....	108
Quark–Boson Molecular Orbital Calculations. PAVÃO, A. C.; FERREIRA, J. V. International Journal of Quantum Chemistry. 106, 2578, 2006.	111

LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS

Figura 1. Partículas fundamentais que compõem o átomo	22
Figura 2. Modelo de Quarks para o próton e o nêutron	23
Figura 3. Modelos moleculares para o próton e o nêutron	25
Esquema 1. Procedimento autoconsistente para resolver a equação de Kohn-Sham	35
Esquema 2. Estrutura de ressonância de ligações	40
Figura 4. Estados ressonantes da dissociação da molécula de H_2 em uma superfície de Pd	41
Figura 5. Representação esquemática de superfícies de paládio fcc	42
Figura 6. Adsorção de H_2 na superfície de Pd	62
Figura 7. Energia para diferentes orientações da molécula de H_2 na superfície de Pd - B3LYP/lanl2	63
Figura 8. Energia para diferentes orientações da molécula de H_2 na superfície de Pd - B3LYP/lanl1	63
Figura 9. Curva de energia potencial para o sistema Pd- H_2 - B3LYP/B3PW91 – lanl1	66
Figura 10. Curva de energia potencial para o sistema Pd- H_2 – MP2/HF – lanl2	67
Figura 11. Curva de energia potencial para o sistema Pd- H_2 – B3LYP/B3PW91 – lanl2	69
Figura 12. Curva de energia potencial para o sistema Pd- H_2 – MP2/HF – lanl2	69
Figura 13. Adsorção de H_2 na superfície de Pd_2	73
Figura 14. Energia para diferentes orientações da molécula de H_2 na superfície de Pd_2	73
Figura 15. Adsorção de H_2 na superfície de Pd_5	76
Figura 16. Energia para diferentes orientações da molécula de H_2 na superfície de Pd_5	77
Figura 17. Curvas de energia potencial utilizando o expoente $1,32 \times 10^{10}$ para o próton e $8,65 \times 10^{10}$ para o nêutron	81
Figura 18. Curvas de energia potencial para o próton e o nêutron utilizando o mesmo expoente ($1,0 \times 10^{10}$)	82
Figura 19. Curvas de energia potencial para o próton e o nêutron utilizando o mesmo expoente ($5,27 \times 10^{10}$)	83

Figura 20. Curvas de energia potencial para o próton utilizando três funções de base	85
Figura 21. Curvas de energia potencial para o nêutron com as funções $8,65 \times 10^{10}$ e $8,65 \times 10^{10} / 1,32 \times 10^{10}$	86
Figura 22. Curva de energia potencial para o nêutron com quatro funções de base	87
Figura 23. Variação da diferença de massa nêutron-próton com a distância q-q e com a densidade nuclear média	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades dos quarks	21
Tabela 2. População de Mulliken para o bulk e os átomos de paládio da superfície	43
Tabela 3. Output do cálculo da força clássica cartesiana no programa Gaussian 98	50
Tabela 4. Output do cálculo da força clássica cartesiana no programa Gaussian modificado	50
Tabela 5. Cálculo da diferença de energia ($^3D - ^1S$) para o átomo de paládio	57
Tabela 6. Energia de dissociação, com e sem correção BSSE, comprimento e frequência de estiramento da ligação Pd–Pd no dímero de Pd nos estados singlete e tripleto	59
Tabela 7. População de Mulliken para os átomos de Pd do dímero nos estados singlete e tripleto	60
Tabela 8. Geometria otimizada e transferência de carga $Pd \rightarrow H_2$ – B3LYP/Lan12	64
Tabela 9. Geometria otimizada e transferência de carga $Pd \rightarrow H_2$ – B3LYP/Lan11	65
Tabela 10. Geometrias otimizadas e energias de ligação com o ECP/lan11	68
Tabela 11. Geometrias otimizadas e energias de ligação com o ECP lan12	70
Tabela 12. Geometria otimizada para os estados perpendicular e inclinado da molécula de H_2 no sistema Pd_2H_2	74
Tabela 13. Cargas atômicas NBO do Pd_2 , H_1 e H_2 e energia de ligação do sistema Pd_2H_2 nos estados perpendicular e inclinado	75
Tabela 14. Geometria otimizada para os estados perpendicular e inclinado da molécula de H_2 no sistema Pd_5H_2	77
Tabela 15. Cargas atômicas NBO do Pd_2 , H_1 e H_2 e energia de ligação do sistema Pd_5H_2 nos estados perpendicular e inclinado	78
Tabela 16. Expoentes obtidos a partir da dimensão do próton e do nêutron	80
Tabela 17. Expoente obtido para descrever interação da ordem de fermi	83
Tabela 18. Expoentes obtidos para o próton	84
Tabela 19. Expoentes obtidos para o nêutron	86

Resumo

A Química Quântica tem oferecido marcantes e variadas contribuições na descrição e previsão de inúmeros fenômenos da natureza. Referendando tal potencialidade, utilizamos neste trabalho os métodos de química quântica para abordar dois temas bastante distintos: adsorção de H_2 em Pd e a descrição de nucleons através de um modelo molecular.

Baseado na teoria do funcional da densidade e na teoria da ressonância não-sincronizada de Pauling descrevemos os estados moleculares envolvidos no mecanismo de adsorção e dissociação de H_2 em superfície de paládio. Apesar de utilizarmos modelos de cluster extremamente simples (a superfície foi representada por um, dois e cinco átomos de Pd), os resultados foram bastante úteis para explicar a adsorção da molécula de hidrogênio e para mostrar, de forma inédita, que o estado pré-dissociativo corresponde à molécula adsorvida numa geometria inclinada em relação à superfície.

Além desse estudo de adsorção, também mostramos a utilidade da química quântica na descrição de sistemas exóticos envolvendo quarks. Elaboramos um modelo molecular quark-boson bastante original para descrever o próton e o nêutron. Através de cálculos *ab initio* Hartree-Fock obtivemos curvas de energia potencial muito bem comportadas para os sistemas quark-boson propostos. Assim, foi possível calcular as dimensões dos nucleons e reproduzir a diferença de massa nêutron-próton em excelente concordância com o valor experimental.

Palavras-chave: Adsorção; Cálculos de Orbitais Moleculares; Quarks

Abstract

Quantum Chemistry has provided significant and varied contributions in describing and predicting different phenomena of nature. In this study we are using the quantum chemistry methods to address two very distinct themes: the H_2 adsorption in Pd and description of the nucleons through a molecular model.

Based on the density functional theory and the theory of unsynchronized resonance of Pauling the molecular states involved in the mechanism of adsorption and dissociation of H_2 on the palladium surface is described. Although employing simple cluster models (the surface was represented by one, two and five atoms), the results were very useful to explain the adsorption of the hydrogen molecule and show, by the first time, that the pre-dissociative state corresponds to a molecule adsorbed in a geometry inclined relative to the surface.

In addition to this study of adsorption, we also show the usefulness of quantum chemistry in the description of systems involving exotic quarks. We have proposed an original quark-boson molecular model to describe the proton and the neutron. Through *ab initio* Hartree-Fock calculations we obtained well-behaved potential energy curves for the quark-boson systems studied. It was possible to calculate the correct dimensions of the nucleons and predict the neutron-proton mass difference in very good agreement with the experiments.

Keywords: Adsorption; Molecular Orbital Calculations; Quarks

1 Química Quântica para tudo?

A Química Quântica tem mostrado marcantes e variadas aplicações na descrição e previsão de inúmeros fenômenos da natureza. Em nosso grupo de pesquisa, por exemplo, ela tem sido utilizada com sucesso em catálise heterogênea [1-4]; ferromagnetismo [5]; supercondutividade [6], estabilidade da estrutura da molécula de O_4 [7-8], carcinogênese química [9-11] e quarks [12-14]. Em nosso Departamento de Química Fundamental, o campo de aplicação já se alarga ainda mais. E quando extrapolamos os limites de nossa casa, essa amplitude chega a ser impressionante.

Em catálise heterogênea, os métodos de química quântica têm desempenhado um papel essencial na obtenção de diversas propriedades associadas a este fenômeno. Eles são fundamentais na determinação de geometrias e energias de adsorção de espécies tanto no estado fundamental como em estados excitados, como ilustram nossos cálculos *ab initio* Hartree-Fock (HF) com e sem correlação eletrônica usados para descrever a quimissorção de N_2 e CO em superfícies de metais de transição [1-3]. Neste trabalho de tese mostraremos uma outra aplicação de sucesso de métodos da química quântica em *catálise heterogênea*. Baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) e na teoria da ressonância não-sincronizada de Pauling (RVB), descreveremos os estados moleculares envolvidos no mecanismo de adsorção e dissociação de H_2 em superfície de Pd (apêndice 1) [4].

Além da catálise heterogênea, também mostraremos a utilidade da química quântica na descrição de sistemas exóticos envolvendo quarks [12-14]. Em um dos trabalhos nessa linha de pesquisa, o nosso grupo de pesquisa utilizou o método de interação de configuração (CI) para sugerir um procedimento de identificação de quarks livres

considerando a existência de núcleos atômicos com cargas fracionárias. Nesse trabalho também analisamos uma possível estabilização do par quark-antiquark quando em presença da matéria atômica (apêndice 2) [13]. Prosseguindo nessa linha de *química de quarks*, propomos aqui um modelo molecular bastante original para descrever o próton (apêndice 3) [14]. É nosso o primeiro trabalho publicado na literatura que utilizou métodos de química quântica para descrever hadrons. Tal modelo foi estendido ao nêutron e com isso foi possível, através de cálculos *ab initio* HF, obter a diferença de massa nêutron-próton, uma quantidade até então determinada apenas por modelos baseados na Cromodinâmica Quântica (QCD). Diferente do estudo da catálise heterogênea, em que boa parte dos procedimentos em química quântica e computacional são bem conhecidos e estabelecidos, neste segundo estudo, alguns desafios teóricos tiveram que ser enfrentados, como por exemplo, a inexistência de funções de base adaptadas a sistemas com dimensões da ordem de Fermi.

A experiência do grupo de pesquisa liderado pelo professor Antonio Carlos Pavão demonstra que de fato é possível utilizar as ferramentas da química quântica para abordar diversos temas. Nesta tese, como exemplo, iremos apresentar os progressos que se pode obter com os métodos da química quântica em dois campos bastante distintos: adsorção de H_2 em superfície de Pd e descrição de nucleons como sistemas moleculares.

1.1 Adsorção de H₂ em Pd

Uma boa descrição das reações químicas que ocorrem na superfície de sólidos é essencial para entender o funcionamento de uma gama variada de processos importantes, entre eles, os inúmeros procedimentos catalíticos [15]. Estudos nesta área de química de superfícies deram o prêmio Nobel de química de 2007 ao cientista alemão Gerhard Ertl. Seus estudos sobre os mecanismos da interação com a superfície e os processos catalíticos a nível atômico e molecular tentam caracterizar o percurso de cada átomo desde os reagentes aos produtos e as interações específicas com os átomos da superfície sólida. Para isso ele recorre a técnicas experimentais capazes de fornecer informação detalhada ao nível das partículas atômicas e das superfícies sólidas (difração de elétrons de baixa energia, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X ou microscopia de efeito de tunelamento) e também a estudos de química computacional por métodos de mecânica quântica, que permitem prever a estrutura e propriedades dos agregados à superfície do sólido.

Quando uma molécula gasosa se aproxima de uma superfície sólida, diferentes processos podem ocorrer: ela pode ser refletida sem perder energia, pode perder energia para a superfície, provocando sua excitação vibracional e eletrônica, e ser espalhada inelasticamente ou ficar ligada à superfície [15]. Quando perde energia suficiente para ficar presa na superfície, ocorre o fenômeno chamado de adsorção. Em seguida pode ocorrer a dessorção ou a reação de superfície.

Tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, a adsorção tem um papel muito importante em diversos processos de interesse tecnológico como a catálise heterogênea e a corrosão. Experimentalmente são utilizadas técnicas como espectroscopia

de termo-dessorção (TDS), difração eletrônica de baixa-energia (LEED), espectroscopia fotoeletrônica ultravioleta e raios-X (UPS e XPS), microscopia de tunelamento e varredura (STM). Do ponto de vista teórico destaca-se a utilização de diversos métodos de química quântica: Hartree-Fock (HF), interação de configuração (CI) teoria do funcional da densidade (DFT), teoria de perturbação de muitos corpos Møller-Plesset (MBPT), método de campo autoconsistente multiconfiguracional com espaço ativo completo (CAS-MCSCF), interação de configuração multi-referência simples e duplas (MRSDCI), etc.

No processo de adsorção inicialmente ocorre a adsorção fraca, também chamada de *adsorção física*. Neste caso, a espécie adsorvida é ligada à superfície através de uma interação do tipo Van der Waals. Essa interação não envolve transferência de carga entre o substrato e a espécie adsorvida, portanto, não se trata especificamente da formação de uma ligação química. A força atrativa provém da interação do sólido polarizável com as flutuações quânticas dipolares da distribuição de carga dos átomos [16]. As energias de ligação para moléculas *fisioissorvidas* são geralmente baixas, da ordem de 6 kcal/mol [17].

Quando a molécula adsorvida troca elétrons com a superfície ocorre uma adsorção química, ou *quimissorção*, com a formação de uma ligação química. A ligação é formada quando os elétrons responsáveis pela ligação se movem em orbitais formados entre o substrato e o adsorvido [18]. A força dessa ligação química governa a estabilidade dos intermediários reativos da superfície e, em muitos casos, controlam os próximos passos (se eles *dessorvem*, difundem ou reagem). Através de uma análise da distribuição eletrônica sobre os fragmentos dos orbitais ligantes e/ou antiligantes do complexo adsorbato-superfície, obtêm-se uma idéia da força da interação e da reatividade do adsorbato. A quimissorção envolve energias de ligação no intervalo de 10 a 191 Kcal/mol, bem mais elevadas do que aquelas da adsorção física.

A energia de ligação entre a molécula adsorvida e a superfície, chamada de energia de adsorção (ΔH_{ads}), é um valor sempre positivo, já que é a energia liberada durante a formação de uma ligação com a superfície [19]. Experimentalmente existem várias dificuldades para se medir o ΔH_{ads} com confiança:

- A energia de adsorção, também chamada de calor de quimissorção pode variar significativamente com a cobertura;
- A superfície é heterogênea, portanto, existem muitos sítios onde a espécie adsorvida teria diferentes energias de ligação;
- O adsorbato pode variar sua ligação com a superfície em função da temperatura.

Do ponto de vista teórico ΔH_{ads} é calculado como:

$$\Delta H_{ads} = [E(\text{Superfície}) + E(M)] - E(\text{Superfície-M}) \quad (1)$$

onde $E(\text{Superfície})$ é a energia total do modelo de superfície, $E(M)$ é a energia total da molécula que será adsorvida e $E(\text{Superfície-M})$ a energia total do sistema ligado superfície-molécula adsorvida.

Na grande maioria das reações em catálise heterogênea o ciclo catalítico consiste de uma etapa inicial de adsorção seguida por uma reação na superfície (dissociação e recombinação), finalizando por uma dessorção dos produtos. Dois modelos são usados para explicar o mecanismo de dissociação de uma molécula na superfície: o modelo direto e modelo com estado precursor [20]. Na quimissorção dissociativa direta a molécula incidente dissocia em fragmentos adsorvidos imediatamente após a colisão com a superfície. Com o modelo que prevê um estado precursor a molécula é adsorvida intacta e

em seguida se dissocia. O estado precursor ocorre como resultado da menor energia cinética da molécula incidente na colisão com a superfície. A molécula permanece nesse estado, até que a energia seja suprida pelo sólido para reorientá-la numa configuração energeticamente mais favorável para a dissociação ou difusão ou, alternativamente, até que energia suficiente seja fornecida pelo sólido para dessorvê-la sem dissociá-la. Se houver poucas orientações da molécula incidente ou menos sítios na superfície, o que favoreceria energeticamente a dissociação direta, a orientação da molécula incidente pode determinar praticamente se a reação ocorrerá por dissociação direta ou adsorção molecular.

Desde os trabalhos pioneiros de Fritz Haber na síntese da amônia, os metais de transição tem sido muito utilizados em processos catalíticos, destacando-se Fe, Ni, Pd e Pt. O Pd, objeto de estudo nesta tese, também possui uma enorme capacidade de absorção de hidrogênio, o fenômeno responsável pelo que se pode caracterizar como a última grande controvérsia científica mundial, provocada pela possibilidade de ocorrência da denominada “fusão nuclear a frio”, decorrente da publicação do trabalho de Fleischman e Pons em 1989 [21]. Como catalisador, ele tem sido muito usado em reações de hidrogenação, como por exemplo, na reação conversão de acetileno em etileno [22]. Uma etapa crítica dessas reações de hidrogenação é a adsorção dissociativa de hidrogênio na superfície metálica de paládio. Os primeiros trabalhos que abordaram essa capacidade catalítica do paládio foram realizados por Baetzold [23-24]. Nestes artigos o autor apresenta uma explicação a nível molecular da função catalítica do paládio em um grande de número de reações.

Do ponto de vista teórico o sistema paládio-hidrogênio tem servido como um modelo clássico para investigar diferentes aspectos da adsorção e a dissociação. Apesar do grande número de estudos envolvendo a dissociação do H_2 em paládio, este assunto ainda não foi esgotado e algumas questões ainda não estão convenientemente esclarecidas. É

necessário descrever de forma correta os estados moleculares que são envolvidos neste mecanismo de dissociação.

Nos últimos anos, cálculos computacionais têm sido realizados com o objetivo de conhecer intimamente as características da interação de hidrogênio atômico e molecular em superfície de paládio [21-24]. Apesar das dificuldades de realização desses cálculos envolvendo um elemento pesado, o desenvolvimento de algoritmos eficientes e computadores mais potentes têm permitido, a partir de cálculos *ab initio*, determinar a superfície de energia potencial de reações. Esses cálculos têm sido geralmente focados na obtenção de geometria de equilíbrios, frequências vibracionais e mecanismos de ligação.

Nosso trabalho sobre o mecanismo de interação da molécula de H_2 na superfície de paládio está baseado na teoria da ressonância não-sincronizada das ligações covalentes de Pauling, descrita na secção 2.3, e em cálculos DFT considerando diferentes modelos de cluster para representar a superfície. Inicialmente, realizamos o estudo do átomo e do dímero de Pd. Em seguida estudamos a adsorção da molécula de H_2 na superfície descrita por um (Pd), dois (Pd_2) e por cinco átomos (Pd_5) de paládio. Esses pequenos clusters representam um fragmento da matéria sólida e servem como modelos que fornecem informações significativas sobre as interações fundamentais no processo catalítico.

Nos estudos da quimissorção de H_2 em paládio, dada a dificuldade em obter a hipersuperfície de energia potencial, geralmente se compara apenas dois extremos das geometrias de adsorção: a perpendicular e a paralela à superfície, variando o número de átomos no cluster e o número de coordenação dos sítios de adsorção para uma dada orientação da molécula num dado plano cristalográfico. Neste trabalho analisamos essas geometrias, mas também os estados intermediários de adsorção da molécula na superfície

que, como mostraremos, são importantes para compreender todo o processo e identificar corretamente os estados moleculares de adsorção e dissociação.

1.2 Modelos Moleculares de Quark-Boson

Aproveitando a larga aplicabilidade dos métodos de química quântica, vamos utilizá-la agora para tratar sistemas que são tradicionalmente objetos de estudo de física nuclear e de partículas. A primeira vista pode parecer algo inusitado, mas os resultados que obtivemos são bastante promissores e justificam plenamente tal *ousadia*.

O desenvolvimento dos aceleradores de partículas de altas energias, a partir da década de 30, contribuiu significativamente para a descoberta de novas partículas elementares. No início dos anos 60 já se conheciam dezenas delas, e era grande a descrença neste elevado número de partículas como entidades fundamentais da matéria. Partículas como prótons e nêutrons, até então consideradas fundamentais, segundo M. Gell'man e G. Zweig seriam compostas de unidades mais elementares chamadas de quarks, partículas com spin $\frac{1}{2}$ e carga elétrica $\pm 2/3e$ ou $\pm 1/3e$, como descritos na Tabela 1 [25].

Tabela 1. Propriedades dos quarks

Gerações	Sabor	Carga elétrica	Massa de Corrente (MeV)
<i>Primeira</i>	u (<i>up</i>)	+2/3e	1,5 – 3,0
	d (<i>down</i>)	-1/3e	3,0 – 7,0
Segunda	s (<i>strange</i>)	-1/3e	90 ± 25
	c (<i>charmed</i>)	+2/3e	1250 ± 90
<i>Terceira</i>	b (<i>bottom</i>)	-1/3e	4200 ± 70
	t (<i>top</i>)	+2/3e	174200 ± 3300

Segundo a Cromodinâmica Quântica (QCD), considera-se que existam seis variedades (ou sabores) de quarks, subdivididos em três grupos (também chamados de gerações) de dois quarks cada. O termo geração indica a estabilidade dessas partículas, sendo que as mais estáveis estão presentes na primeira geração, e, portanto, com maior probabilidade de serem encontradas na matéria nuclear. Além dos quarks, os léptons (partículas de massa leve) também são partículas fundamentais. Logo, toda a matéria existente é formada apenas por esses dois grupos de partículas elementares (Fig. 1).

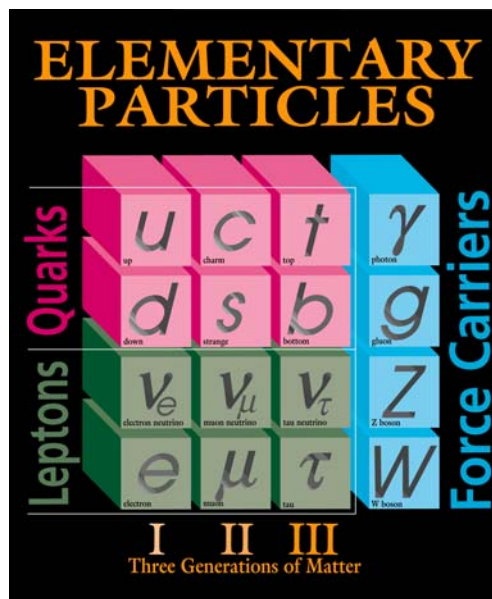


Figura 1. Partículas fundamentais que compõem o átomo [26].

O conhecimento atual acerca dos quarks é proveniente da análise do comportamento dos hadrons (partículas nucleares formadas por um estado ligado de quarks) em experimentos de espalhamento a altas energias, que de fato têm comprovado que prótons e nêutrons possuem estruturas internas (Fig. 2).

Entre 1967 e 1973, usando o Acelerador Linear de Stanford (SLAC), J. I. Friedman, H. W. Kendall e R. E. Taylor acelerando elétrons com energia acima de 20 GeV para uma colisão com o próton, observaram que o espalhamento de elétrons indicava que os prótons eram constituídos por partículas com cargas do tipo $+2/3$ (u) e $-1/3$ (d) da carga eletrônica. Os três receberam o prêmio Nobel de Física em 1990 pela descoberta.

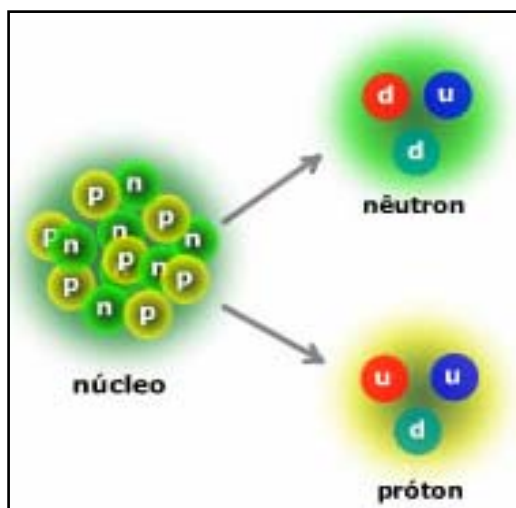


Figura 2. Modelo de Quarks para o próton e o nêutron [27].

Uma grande importância do modelo de quarks é que ele nos permite obter todos os números quânticos e boa parte das propriedades dos hadrons, como por exemplo, momento magnético, paridade, entre outras. Outra característica relevante dos quarks, além das cargas fracionárias, é o fato de nunca terem sido isolados. No entanto todos já foram identificados através da análise das propriedades dos hadrons.

Devido ao fato dos quarks ainda não terem sido detectados isoladamente, suas massas não podem ser medidas experimentalmente. Na construção e execução dos modelos de interação pode-se optar pelas massas de correntes, que são estimadas através de modelos de potenciais ou pelas massas constituintes, obtidas da análise dos momentos magnéticos dos barions (tipo de hadron) [28], adequadas aos modelos de quarks constituintes. A massa constituinte é igual à massa de corrente somada à massa dinâmica [29]. Em geral as massas dos quarks variam conforme o modelo [30].

A interação entre os quarks é algo que parece contradizer o bom senso. A força que os une aumenta com a distância, em vez de diminuir. Essa teoria foi proposta em 1973, por

Gross e Wilczek, trabalhando em parceria [31], e Politzer [32], sozinho. Segundo os três cientistas, quando juntos, os quarks agem como se estivessem soltos, mas, ao tentar separá-los, uma força muito intensa começa a agir, impedindo que se separem. Esta propriedade é chamada de liberdade assintótica. Esse trabalho rendeu ao trio o prêmio Nobel de Física em 2004.

A interação confinante entre quarks em um estado ligado é descrita como:

$$U = U_{\text{confinamento}} + U_{\text{troca-gluon}} \quad (2)$$

Na qual o potencial de confinamento ($U_{\text{confinamento}}$), não é obtido analiticamente de uma teoria quântica de campos, e sim fenomenologicamente com subsídios teóricos indicados pela QCD. Logo, é comum descrever as interações entre quarks através de um hamiltoniano relacionado à QCD. O termo $U_{\text{troca-gluon}}$ representa o termo de troca de um glúon (coulombiano).

Diversas metodologias teóricas são utilizadas para descrever a interação entre os quarks, como os modelos de potenciais, cálculos na rede, regras de soma da QCD, *Bag Model*, etc. Uma maneira direta de se elaborar um modelo para a dinâmica de cor é através da utilização de modelos fenomenológicos de quarks e gluons. Nesses modelos os efeitos relativísticos em quarks são tratados de diversas maneiras: equação de Klein-Gordon [33], equação de Dirac [34], equação de Bethe-Salpeter [35], etc. Em relação aos modelos de potenciais, são bastante claros na interpretação física do fenômeno que ocorre na interação entre os quarks. Em 1975, De Rújula, Georgi e Glashow foram os primeiros a propor um modelo de potencial para sistemas quarkônicos [36] onde a interação quark-quark é baseada

na troca de um gluon, sugerida pela QCD, e deveria ter uma certa semelhança com interação elétron-elétron pela troca de um fóton (QED).

Na proposição do modelo molecular para prótons e nêutrons assumiremos que o quark $d(-1/3)$ é um gluon b^- acoplado ao quark u , isto é:

$$d(-1/3e) = u(+2/3e) + b(-1e) \quad (3)$$

Essa expressão que utilizamos está embasada, por exemplo, na explicação do decaimento beta da pg. 196 do livro “Quarks” de Y. Nambu [37].

Como consequência desta suposição, o próton uud e o nêutron udd podem ser descritos como um estado constituído por três quarks u acoplados a bosons:

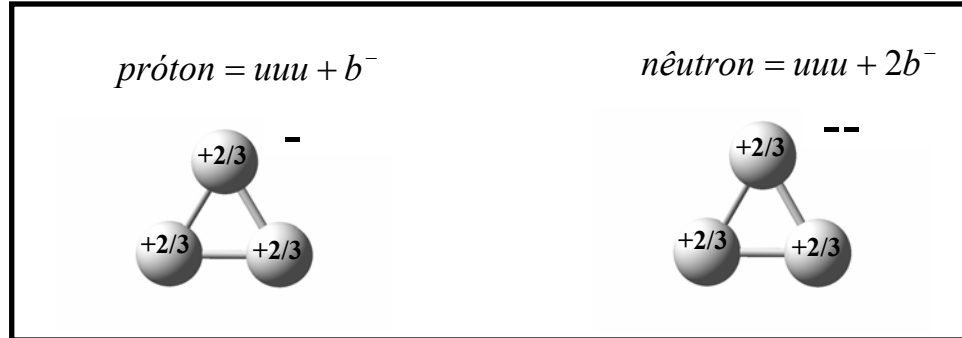


Figura 3. Modelos moleculares para o próton e o nêutron.

Sistemas similares a estes são as moléculas com simetria D_{3h} : H_3^+ , isoeletrônica com o nêutron, e H_3^{++} , isoeletrônica com o próton. Cálculos *ab initio* usando funções de bases gaussianas já têm sido realizados há bastante tempo para estas moléculas de hidrogênio [38]. Estas moléculas diferem dos nossos modelos quark-boson tanto nas dimensões e como nas cargas nucleares, inteiras no sistema convencional, enquanto que nos

hadrons aqui considerados (próton e nêutron) elas são fracionárias do tipo $+2/3$. A comparação também implica que a aproximação Born-Oppenheimer é implicitamente adotada, isto é, o movimento do caroço dos três quarks relativo ao movimento do bóson é tratado separadamente dos termos de energia cinética do bóson.

É necessário destacar que o bóson b^- não é o bóson W^- observado no decaimento beta ($n \rightarrow p + W^-$), uma partícula com tempo de vida muito curto, muito maciça (aproximadamente 80 GeV) e com interação de curto alcance. Aqui b^- é tratado meramente como uma partícula real com carga elétrica -1, interagindo somente através de interação eletromagnética, e com uma massa desconhecida. Além disso, o bóson b^- (spin inteiro) permite descrever corretamente as propriedades de spin do próton (um férmion), consistente com as propriedades estabelecidas no modelo padrão da física de partículas.

2. Procedimento Teórico

2.1 Equação de Schrödinger Independente do Tempo

Propriedades eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares podem ser estudadas através de funções matemáticas que descrevem o comportamento dos elétrons em torno de núcleos atômicos. Este formalismo matemático baseia-se na resolução da equação de Schrödinger. A energia e muitas outras propriedades de um sistema qualquer no estado estacionário podem ser obtidas pela resolução dessa equação independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(R,r) = E\Psi(R,r) \quad (4)$$

onde R e r representam, respectivamente, as coordenadas dos M núcleos e N elétrons, o operador $\hat{H}$ (Hamiltoniano) contém os operadores referentes aos termos de energia cinética e potencial do sistema, E representa a energia total e Ψ a função de onda, solução da equação diferencial.

2.2 Métodos de Química Quântica

A equação de Schrödinger não possui solução exata para sistemas com muitos corpos. Uma maneira de se resolver esta equação de forma aproximada, é através dos

métodos de química quântica. Dois deles serão abordados neste capítulo: Método Hartree-Fock (HF) e a teoria do funcional da densidade (DFT).

2.2.1 Método de Hartree-Fock

O método Hartree-Fock (HF) fornece uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de muitos elétrons considerando apenas um determinante de Slater. Para obter a melhor aproximação possível nessa forma monodeterminantal é preciso desenvolver um critério de escolha das funções de estado de uma partícula, isto é, dos spins-orbitais, que irão compor o determinante de Slater. Esse critério de escolha é feito usando o Teorema Variacional [39].

Assim, o método HF consiste em combinar o teorema variacional com a suposição de que a função de onda que descreve o sistema molecular é um determinante de Slater [39]. No qual, pode-se dizer que a função de onda mais próxima da solução exata é aquela que conduz a um mínimo valor médio do operador Hamiltoniano, que é um funcional dos spins-orbitais moleculares.

Apesar do método HF fornecer uma solução aproximada, ele tem a vantagem de ser o ponto de partida para outros métodos, em que à solução HF são acrescentadas correções a fim de se aproximar da solução exata, como por exemplo, no método DFT que será visto no próximo tópico.

O método HF introduz a aproximação de campo médio que fornece as equações de um-elétron:

$$\hat{F}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (5)$$

Onde F é o operador de Fock, ψ_i os orbitais moleculares, ε_i suas energias e $i = 1, \dots, n$ elétrons.

Expandindo-se ψ_i num conjunto de funções de base $\{\chi_\mu\}$,

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (6)$$

Temos a equação matricial de Hartree-Fock-Roothaan

$$FC = SC E \quad (7)$$

Onde F é a matriz de Fock, C é a matriz que contém os coeficientes dos orbitais moleculares e S a matriz de recobrimento $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$. Os elementos da matriz de Fock são expressos como:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\nu | \lambda\sigma) \right] \quad (8)$$

onde $h_{\mu\nu}$ são os elementos de matriz de caroço (um elétron) que contém as contribuições das energias cinéticas dos elétrons e das interações atrativas elétron-núcleo. A matriz densidade P tem os seguintes elementos para sistemas com camada fechada:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \quad (9)$$

2.2.2 Teoria do Funcional da Densidade

O outro método que utilizaremos para resolver de forma aproximada a equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons é a teoria do funcional da densidade (DFT), e assim transformá-lo em um problema possível de ser resolvido. Nesta aproximação, a equação de Schrödinger (sem considerar o spin) de N elétrons com a função de onda com $3N$ variáveis pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis [40].

Alguns trabalhos iniciais foram importantes e decisivos na formulação desta teoria. Como exemplo, o funcional de Thomas-Fermi-Dirac e a interpretação do termo de troca por Slater. Uma discussão mais detalhada, desses dois tópicos é apresentada na referência [40]. Sem dúvida a maior contribuição no desenvolvimento da teoria do funcional da densidade foi dada por Walter Kohn. Em 1964 Hohenberg e Kohn publicam o trabalho “*Inhomogeneous electron gas*” [41] no qual demonstram um teorema importante: a densidade eletrônica exata do estado fundamental de uma molécula determina, de forma unívoca, todas as propriedades do estado fundamental desta molécula. Em um trabalho posterior, “*Self-consistent equations including exchange and correlation effects*”, Kohn e Sham deduzem as equações necessárias para calcular a densidade eletrônica $\rho(r)$ utilizando procedimentos baseados no método variacional [40]. Esta metodologia ficou conhecida como teoria do funcional da densidade.

2.2.2.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn

O Hamiltoniano de um sistema eletrônico molecular, com M núcleos e N elétrons na aproximação de Born-Oppenheimer, desprezando-se os efeitos relativísticos, é dado, em unidades atômicas, por:

$$\hat{H}_{BO} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (10)$$

em que i e j representam elétrons; A e B , representam os núcleos atômicos; r_i e R_A , as coordenadas, respectivamente, do elétron i e do núcleo A ; e Z_A o número atômico do átomo A . O primeiro termo do lado direito desta equação é o operador de energia cinética; o segundo é potencial de atração elétrons-núcleo; o terceiro termo é o operador de repulsão elétron-elétron, que inclui a repulsão coulombiana e todos os termos não-clássicos (troca e correlação) por fim, o último termo da equação representa a repulsão entre os núcleos.

A densidade eletrônica é definida por esta equação:

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (11)$$

em que $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano. A energia total do sistema é dada por:

$$E_0 = \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \hat{H}_{BO} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N = \langle \Psi | \hat{H}_{BO} | \Psi \rangle \quad (12)$$

O potencial de atração elétrons-núcleo $[v(r)]$ pode ser separado em um funcional trivial da densidade eletrônica e, nesse caso, a energia total vai ser escrita desta forma:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr. \quad (13)$$

Fica claro com a equação 13 que o sistema é definido pelo número de elétrons, N , e pelo potencial em que estes elétrons se movem $[v(r)]$.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK) estabelece que o potencial $v(r)$ sentido pelos elétrons é determinado, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica $\rho(r)$. Essa densidade eletrônica determina o hamiltoniano, a função de onda e todas as outras propriedades eletrônicas do sistema.

Sabendo que a energia do sistema é calculada através da resolução da equação de Schrödinger,

$$\hat{H}_{BO} \Psi = E \Psi, \quad (14)$$

A energia de um sistema eletrônico é determinada pela densidade eletrônica $\rho(r)$:

$$E = E_v[\rho] \quad (15)$$

De acordo com o segundo teorema proposto por Hohenberg-Kohn (HK), a energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(r)$ exata,

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle. \quad (16)$$

Em que $\rho(r)$ é a densidade de um estado ψ , não necessariamente a densidade proveniente de $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, que é ρ_0 . Então:

$$\rho \neq \rho_0 \Rightarrow \psi \neq \psi_0, \text{ ou seja } E > E_0$$

$$\rho = \rho_0 \Rightarrow \psi = \psi_0, \text{ ou seja } E = E_0$$

Esse teorema expressa que $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(r)$, cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

A equação 16 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (17)$$

ou

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (18)$$

Em que $F[\rho]$ é um funcional universal, válido para qualquer sistema coulombiano e o termo $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$ depende do sistema em questão. Analogamente para o estado fundamental temos

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle, \quad (19)$$

Onde ψ_0 é a função do estado fundamental. Como ρ_0 determina ψ_0 e ρ determina ψ , assumindo que tanto ρ_0 como todos os ρ são determinados por algum potencial externo, então podemos aplicar o teorema variacional, isto é:

$$E[\Psi_0] < E[\Psi] \quad (20)$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (21)$$

$$F[\Psi_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < F[\Psi] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (22)$$

ou

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (23)$$

2.2.2.4 Equações de Kohn-Sham e aproximações para o funcional troca-correlação

A Eq. 16 pode ser reescrita, tornando explícita a repulsão elétron-elétron de Coulomb e definindo uma nova função universal $G[\rho]$:

$$E[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r) dr, \quad (24)$$

Em que

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (25)$$

Onde $T_s[\rho]$ é energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(r)$ e $E_{xc}[\rho]$ contém a energia de troca e energia de correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(r)$ e também a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem. A fórmula exata do funcional $E_{xc}[\rho]$ não é simples, e nem mesmo conhecida.

De acordo com Kohn e Sham, é possível utilizar-se um sistema de referência de elétrons que não interagem com um Hamiltoniano que tenha um potencial local efetivo, $v_{ef}(r)$.

$$H^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (26)$$

A função de onda, Ψ^{KS} no estado fundamental é obtida utilizando a mesma aproximação empregada no método Hartree-Fock, ou seja, ela é aproximada por um

produto anti-simetrizado de N funções de onda de um elétron, $\psi_i(r_i)$, representado pelo determinante de Slater.

Portanto os orbitais de Kohn-Sham, ψ_i^{KS} , são obtidos a partir da Schrödinger de um elétron:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i \psi_i^{KS} \quad (27)$$

ou

$$\hat{H}^{KS}\psi_i^{KS} = \varepsilon_i \psi_i^{KS} \quad (28)$$

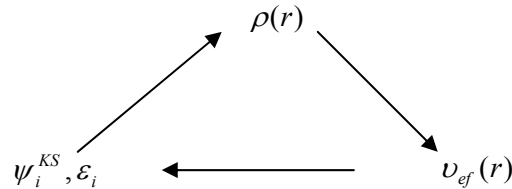
O potencial efetivo de Kohn-Sham é dado por:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{xc}(r) \quad (29)$$

Em que

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (30)$$

O processo para resolver a equação de Kohn-Sham é similar ao aplicado o método Hartree-Fock, um procedimento autoconsistente, como pode ser visto no esquema abaixo:



Esquema 1: Procedimento autoconsistente para resolver a equação de Kohn-Sham [42]

As equações de Kohn-Sham, assim como as equações de Hartree-Fock, geram equações de um elétron que descrevem sistemas de muitos elétrons. Além disso, essas equações, em princípio podem ser consideradas exatas, uma vez que incorporam totalmente os efeitos da correlação eletrônica (troca e correlação). O esquema KS permite calcular a densidade eletrônica do estado fundamental. Todas as outras propriedades dos sistemas podem ser igualmente calculadas, desde que os funcionais da densidade eletrônica sejam devidamente conhecidos.

Para se obter o v_{ef} é necessário escolher o funcional de troca-correlação, $E_{XC}[\rho]$. Embora os teoremas de Hohenberg e Kohn estabeleçam que existe um funcional da densidade eletrônica, este é completamente desconhecido. Os que criticam a metodologia DFT, consideram o fato de que não há uma forma clara e consistente neste formalismo para melhorar ou tornar o cálculo mais exato. Segundo os pesquisadores que trabalham no desenvolvimento de funcionais de troca e correlação, há um consenso de que vários desses funcionais devem ser adequados para cálculos de determinadas propriedades. Com isso a escolha do funcional de troca e correlação deve estar associada com a propriedade que se deseja calcular. Existem várias aproximações utilizadas na determinação deste funcional, que discutiremos em seguida.

A aproximação da densidade de spin local (LSDA) baseia-se na teoria do gás de elétrons homogêneo, para gerar funcionais de troca e correlação aproximados. Nesta aproximação, um sistema real, molécula ou átomo, é tratado aproximando-se $E_{XC}[\rho]$ pelo valor correspondente ao gás de elétrons homogêneo com a densidade eletrônica igual a $\rho(r)$.

Considerando que o funcional E_{XC} pode ser separado em dois termos: o de troca e o de correlação, temos:

$$E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_X[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_C[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (31)$$

Incorporando ao modelo DFT o funcional de troca para um gás de elétrons homogêneo proposto por Dirac, a fórmula para o termo de troca será dado por:

$$E_X[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{1/3} C_X \int \left[(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3} \right] dr, \quad (32)$$

Em que

$$C_X = 3/4(3/\pi)^{1/3} \quad (33)$$

O termo de correlação, $E_C[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, contém a correlação eletrônica não incluída no termo de Coulomb, e na energia de troca, além da contribuição da diferença entre T e T_s . Mesmo no modelo do gás de elétrons homogêneo, esse termo é complexo e não pode ser determinado exatamente. Volsko, Wilk e Nusair [43] apresentam uma discussão detalhada das várias formas de se aproximar um gás de elétrons spin-polarizados homogêneo. Com esse trabalho eles propuseram a descrição do funcional de correlação no limite de um gás homogêneo:

$$E_c^{VWN}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(r) \epsilon_c[\rho, \xi] dr, \quad (34)$$

Em que a função de polarização de spin é definida como

$$\xi = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta}. \quad (35)$$

No esquema de Kohn-Sham essas equações fazem parte da aproximação da densidade de spin local. Para um sistema não-polarizado em que ρ^α é igual a ρ^β , a aproximação é chamada de aproximação da densidade local (LDA).

Apesar de nos sistemas reais, átomos, moléculas, etc, possuírem densidade eletrônica não homogênea, a utilização da aproximação LSDA obteve sucesso na predição de estruturas, em particular para os complexos de metais de transição e para sistemas no estado sólido. Com isso, atraiu a atenção de muitos pesquisadores, na busca de novos funcionais de troca e correlação [42].

Uma maneira de se melhorar o método LSDA a fim de se aplicar em sistemas reais, é expressar o funcional $E_{xc}[\rho]$ em termos do gradiente da densidade de carga total. Essa aproximação conhecida como expansão generalizada em termos de gradientes (GGA) tem a seguinte fórmula funcional:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla \rho(r)) d^3 r. \quad (36)$$

Existem várias propostas para o funcional E_{xc}^{GGA} . Os de troca mais populares são os devidos a Perdew e Wang (PW91-MPW91) [44-45], Becke 88 (B) [46] e Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE-MPBE) [47-48]. Em relação aos funcionais de correlação GGA, os mais importantes são os propostos por Lee, Yang e Parr (LYP) [49], Becke (B95) [50], Perdew (P86) [51], Perdew e Wang (PW91) [44] e Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE-MPBE) [47-48] que propuseram um funcional de troca e correlação sem parâmetros empíricos.

Alguns dos funcionais são chamados de híbridos. A idéia deste funcional é misturar uma parte do termo de troca exato do método de Hartree-Fock no funcional GGA. Como exemplo a energia troca-correlação para o funcional híbrido B3PW91 é determinada assim:

$$E_{xc}^{B3PW91} = E_{xc}^{LSDA} + a(E_{xc}^{\lambda=0} - E_x^{LSDA}) + bE_x^B + cE_c^{PW91} \quad (37)$$

Onde a , b e c são coeficientes semi-empíricos, $E_{xc}^{\lambda=0}$ é a energia de troca exata (HF), E_x^B é a correção de gradiente para a troca de Becke [52] e E_c^{PW91} é a correção de gradiente para a correlação de Perdew-Wang 91. O 2º termo substitui alguma parte de troca local (LDA) pela troca exata e captura o comportamento apropriado para $\lambda \rightarrow 0$. O coeficiente a reflete a relativa importância de um sistema com caráter de partículas independentes, ou equivalentemente, a taxa de contribuição da correlação quando λ aumenta a partir de 0. Os terceiros e quartos termos permitem uma mistura ótima das correções de gradiente de troca e de correlação. No funcional híbrido B3LYP implementado no Gaussian 2003 [53] a energia de troca correlação é determinada assim:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{\lambda=0(HF)} + bE_x^B + cE_c^{LYP} + E_c^{VWN} \quad (38)$$

Os coeficientes a , b e c são sugeridos por Becke, E_x^B é a correção de gradiente para a troca de Becke [52] e E_c^{LYP} a correção de gradiente para a correlação. Como este último termo não possui caráter local destacado, logo é adicionada a correlação local VWN.

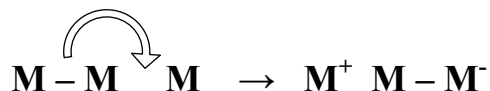
Outra maneira de se melhorar os funcionais de troca e correlação é estender a expansão do gradiente generalizado para gradientes de segunda ordem, e levar em conta a densidade da energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem. Esses funcionais são chamados, coletivamente, de meta-GGA. Um dos primeiros funcionais meta-GGA propostos foi o funcional de correlação LAP [54]. Outro que também tem sido utilizado é o meta-GGA-PKZB [55].

Percebe-se no procedimento de construção de alguns funcionais a utilização de dados experimentais de sistemas moleculares bem conhecidos e, portanto contam

parâmetros ajustáveis, constituindo uma forma semi-empírica de tratar o problema. Por isso, muitos pesquisadores argumentam que o DFT é um método semi-empírico. Por outro lado, os funcionais PW91 e PBE são funcionais puros, que não contêm nenhum parâmetro semi-empírico, e por isso, devem ser considerados métodos *ab initio*. Diante desse impasse, o que vai fazer com que o método DFT seja considerado *ab initio* ou não, dependerá do funcional de troca-correlação escolhido.

2.3 Modelo RVB

O modelo que propomos para a adsorção e dissociação da molécula de hidrogênio na superfície de paládio, consiste em um processo de transferência de elétron $\text{Pd} \rightarrow \text{H}_2$ e $\text{H}_2 \rightarrow \text{Pd}$ através de estados ressonantes. Este modelo se baseia na Teoria da Ressonância não-sincronizada das ligações covalentes (RVB) desenvolvida por Linus Pauling em 1948 [56]. Esta teoria foi utilizada por Pauling para explicar o movimento da carga negativa no metal como uma ressonância das ligações covalentes de uma posição a outra através de sucessivas mudanças da ligação simples:



Esquema 2. Estrutura de ressonância de ligações

Segundo Pauling, a ligação metálica está diretamente relacionada à ligação covalente comum. Nos átomos de metais de transição a maioria dos elétrons externos (elétrons d e s) contribui para a formação da ligação química. Os elétrons de cada átomo

estão envolvidos com elétrons dos átomos vizinhos numa interação que pode ser descrita pela formação de uma ligação covalente, ligações essas, ressonantes entre as posições disponíveis [56]. Para a ocorrência da ressonância não-sincronizada entre as ligações químicas, Pauling introduziu o conceito de *orbital metálico* e, baseado principalmente em argumentos empíricos, pode fornecer explicações simples para a condutividade elétrica, o magnetismo em metais 3d e a supercondutividade a altas temperaturas nos óxidos do tipo 123 [57].

A teoria RVB é aceita pelos químicos desde a década de 50, e sempre foi considerada uma ferramenta bastante satisfatória na discussão de aspectos como estrutura molecular. Com o trabalho realizado por Mohallem, Pavão e McWeeny [58] com o cluster Li_4 foi possível submeter as aproximações RVB a rigorosos testes não-empíricos, com generalizações suficientes para incluir estruturas do tipo não-sincronizada proposta por Pauling [59]. Neste trabalho [59] os cálculos *ab initio* de ligação de valência (VB) realizados pelos autores mostraram que a ressonância envolvendo essas estruturas determina a estabilidade e a conformação do cluster Li_4 .

Utilizando o modelo RVB, apresentamos um mecanismo para a adsorção de H_2 em superfície de Pd, no qual os estados ressonantes podem ser esquematizados assim:

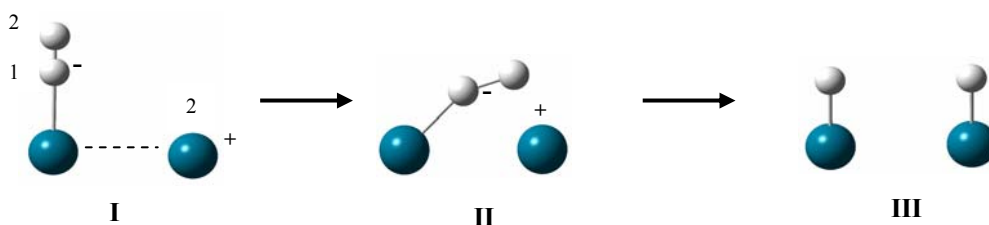


Figura 4. Estados ressonantes da dissociação da molécula de H_2 em uma superfície de Pd.

Na primeira etapa do mecanismo, a ligação Pd-Pd é transferida para o átomo H(1) com o preenchimento do orbital metálico (σ^* vazio) da molécula H_2 . Com o preenchimento desse orbital antiligante, a ligação H-H é enfraquecida. Porém, esse elétron doado da superfície deve retornar. Nessa etapa, a ligação H-H é transferida para o átomo de Pd(2). A inclinação resulta numa configuração mais favorável para a doação da ligação, devido ao aumento gradual da carga negativa do H(2), tornando-o mais atraído pelos átomos de Pd, que possuem carga formal positiva.

2.4 Superfície de Pd e o Modelo de Cluster

Não apenas a natureza do metal, mas também o tipo de sítio de superfície podem ser importantes para a dissociação molecular [60]. A Figura 5 mostra a estrutura de três superfícies de paládio. Enquanto cada átomo de paládio no bulk possui 12 vizinhos mais próximos, nas superfícies (111), (100) e (110) há 3, 4 e 5 átomos vizinhos, respectivamente.

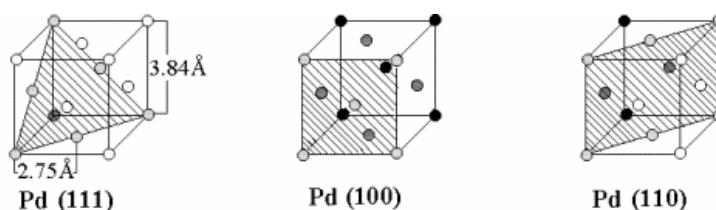


Figura 5. Representação esquemática de superfícies de paládio fcc [61].

A Tabela 2 mostra como a ocupação orbital do átomo de Pd na superfície depende da estrutura de superfície mostrada na Figura 5.

Tabela 2. População de Mulliken para o bulk e os átomos de paládio da superfície [61].

	Ocupação orbital		
Superfície	5s	5p	4d
Bulk	0,136	0,118	9,754
Pd (111)	0,107	0,089	9,802
Pd (100)	0,098	0,082	9,816
Pd (110)	0,090	0,072	9,835

Pode se constatar ao observar a Tabela 2 que a configuração de camada mais aberta ocorre no *bulk*. Quanto menor é a perturbação na estrutura eletrônica do átomo de paládio, menos densidade eletrônica é partilhada para a formação da ligação Pd-Pd. O átomo de paládio da superfície (110) é a que apresenta configuração de camada mais fechada. As mudanças na estrutura eletrônica dos átomos da superfície determinam variações na estrutura geométrica, propriedades magnéticas, energia de superfície, estrutura de bandas e reatividades da superfície. A relação entre a estrutura dessas superfícies metálicas de Pd e a atividade ou seletividade de reações de hidrogenação de moléculas insaturadas é uma questão de grande interesse, tanto do ponto de vista fundamental quanto tecnológico [62].

O modelo de cluster tem sido extensivamente usado para simular a superfície metálica desses catalisadores. Clusters são agregados finitos que exibem uma dependência entre o tamanho e as propriedades físicas e químicas. A estrutura eletrônica e a dinâmica destes materiais, em particular os clusters de metal de transição têm atraído muito a atenção dos cientistas, tanto do ponto de vista teórico, quanto experimental [63-67]. O conhecimento em nível molecular da reatividade dessas espécies é essencial para desvendar o segredo de suas atividades catalíticas, o que ultimamente tem levado ao design de novos e eficientes catalisadores.

O tamanho finito dos clusters simplifica fortemente o problema, o que permite uma caracterização mais detalhada das reações químicas na superfície metálica. Além disso, a capacidade de variar o número de átomos no cluster nos permite observar como as suas propriedades eletrônica estrutural e dinâmica evoluem com o tamanho, a partir da molécula isolada em fase gasosa ao limite do bulk. Como exemplos de aplicação de clusters metálicos podemos citar Pt_n [68], Pd_n [69], Fe_n^+ [70], Co_n^+ [71] and Nb_n^+ [72] que têm sido usados como catalisadores na ativação da ligação química em pequenos hidrocarbonetos.

No modelo de cluster, o local da quimissorção é representado por um número limitado de átomos e descreve fundamentalmente as propriedades mais localizadas, fornecendo uma descrição qualitativa e quantitativa do mecanismo de interação entre a molécula adsorvida e a superfície metálica. Cálculos de química quântica com modelos de cluster têm demonstrado que as interações de quimissorção são de fato suficientemente localizadas [73].

Um aspecto positivo relacionado ao modelo de cluster é que, devido ao pequeno tamanho relativo do sistema, ele pode ser tratado com cálculos de alto nível de teoria. Entretanto, a saturação das ligações na fronteira do cluster (as chamadas *dangling bonds*) leva a um aumento da densidade de distribuição eletrônica. Isso pode causar problemas de convergência, que resultam de um grande número de estados quase degenerados, típico de sistemas de metais de transição e da alta densidade de distribuição eletrônica na fronteira do cluster.

Alternativo ao modelo de cluster é o modelo periódico, onde os elétrons podem ser transferidos através de distâncias consideradas grandes. Entretanto este modelo também apresenta desvantagens. A modelagem das irregularidades e os defeitos da superfície, que são muito importantes no processo catalítico requer uma célula muito grande, o que leva a

um aumento considerável no custo computacional. Além disso, torna-se difícil modelar mudanças na geometria do substrato ao longo da coordenada da reação, especialmente em superfície plana.

Provavelmente o modelo periódico, conduz a resultados mais exatos para o cálculo da geometria e da energia da superfície no estado fundamental, enquanto o modelo de cluster permite uma visão mais profunda na estrutura e na natureza dos estados moleculares na superfície de energia potencial.

2.5 Potencial Efetivo do Caroço

Para se obter a energia total de um sistema o mais próximo possível do valor experimental é necessário considerar os efeitos relativísticos. Os efeitos relativísticos podem ser negligenciados em muitos casos para os átomos leves, mas devem ser incluídos quando se trabalha com metais pesados. Na mecânica quântica não-relativística a velocidade da luz pode ser assumida como infinita, de modo que qualquer velocidade finita das partículas é muito pequena e a massa da partícula pode ser aproximada pela sua massa de repouso [74]. Para os elementos leves da tabela periódica, a mecânica quântica não-relativística é suficiente, visto que a velocidade de um elétron é pequena quando comparada à velocidade da luz. Para os elementos mais pesados a história é totalmente diferente. Como um exemplo da considerável influência dos efeitos relativísticos, a expansão radial do orbital 6s do átomo de césio é reduzida em 10 %, devido a estes efeitos [75].

Visto que nos átomos pesados os elétrons internos atingem velocidades muito altas comparadas com a velocidade da luz, a mecânica quântica não-relativística é insuficiente

para tratar este problema. A diferença entre os resultados não-relativísticos e relativísticos surge da “verdadeira” velocidade da luz. Em geral, podemos definir efeitos relativísticos como a diferença nos resultados obtidos com a “verdadeira” velocidade da luz e com a velocidade infinita. Entre eles, temos: correção massa-velocidade, correção de Darwin, correção spin-órbita, interação spin-spin e interação de Breit, etc [74].

O método de pseudo-potencial é uma aproximação que inclui alguns efeitos relativísticos, além de diminuir o custo computacional de cálculos envolvendo metais pesados [76]. O objetivo deste método é avaliar o que acontece se os elétrons do caroço forem separados dos elétrons de valência. Assim, os elétrons de valência são tratados como se estivessem se movendo em um potencial efetivo gerado pelo caroço de elétrons e núcleo (ECP). Este procedimento utiliza o fato que apenas os elétrons de valência são os mais importantes para a formação da ligação química. Desta forma, os cálculos são realizados usando apenas as funções de base para os elétrons de valência. O caroço (os elétrons internos e o núcleo atômico) de átomos individuais são aproximados através de um potencial efetivo não local, o pseudo-potencial. Este potencial deve satisfazer o princípio de Pauli, o que significa que os orbitais atômicos de valência devem ser ortogonais aos orbitais atômicos do caroço:

$$\langle \Psi^v | \Psi^c \rangle = 0 \quad (39)$$

A separação dos elétrons de valência do caroço leva ao hamiltoniano eletrônico (H^v), que descreve apenas os elétrons de valência. As funções de base para os orbitais ortonormais pertencentes ao sub-espço do caroço devem agora serem determinados. Este problema é reduzido para a minimização da energia funcional:

$$E^V = \langle \Psi^V | H^V | \Psi^V \rangle \quad (40)$$

Os cálculos para o estudo da adsorção da molécula de hidrogênio em superfície de paládio foram realizados com os ECPs lanl1 e lanl2 e conjuntos de funções de base lal1dz e laln2 dz (double-zeta) [77-78]. O que diferencia um ECP do outro é o número de elétrons no caroço. Para o átomo de paládio que possui a configuração do estado fundamental: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0 4d^{10}$, o conjunto lanl1dz considera o caroço com 36 elétrons: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$, que são tratados por um pseudo-potencial, e os elétrons de valência: 4d, 5s e 5p descritos pelo esquema de contração (3s/3p/4d) $\rightarrow$ (2s2p2d). Já o conjunto lanl2dz considera o caroço com 28 elétrons: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, e os elétrons de valência (4s4p4d) são tratados pelo esquema de contração (8s/6p/4d) $\rightarrow$ (341/321/31). Comparando os dois ECPs percebe-se, que o lanl1 embute no caroço uma maior quantidade de elétrons. Os elétrons $4s^2$ e $4p^6$ que são considerados como caroço no lanl1, no lanl2 fazem parte da camada de valência. Assim, os pseudo-potenciais lanl1 e lanl2 descrevem a camada de valência do átomo de paládio de maneira diferente, o que pode interferir na formação da ligação química envolvendo este átomo.

2.6 População Eletrônica

Em cálculos de química quântica um dos objetivos principais é a determinação da configuração eletrônica e da carga líquida associada ao átomo. Dentre os numerosos esquemas propostos para a análise de população atômica, a de Mulliken [79-80] é que tem sido mais usada. A análise da população natural (NBO) [81], baseado na construção de um

conjunto de bases de orbitais atômicos naturais (NAOs) para uma dada molécula, é uma alternativa à análise da população convencional de Mulliken. A NBO fornece uma descrição satisfatória das moléculas, produzindo um tratamento unificado das ligações covalentes e iônicas a um baixo custo computacional.

A população atômica total distribui os elétrons quase perfeitamente nos orbitais atômicos dos vários átomos do sistema. Vamos considerar o nosso estudo da interação de uma molécula com uma superfície metálica. É através desses dados que se obtém um quadro definido da quantidade de transferência de carga de cada átomo do metal para os átomos da molécula, da transferência de carga intermolecular e dos átomos da molécula na superfície. A população total da sobreposição para qualquer par de átomos fornece o caráter ligante e antiligante da ligação. O estudo da população de sobreposição calculada pelos coeficientes da combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO) indica, além da distribuição eletrônica de cada átomo da molécula, a distribuição eletrônica nos diferentes orbitais atômicos. Todas essas informações serão muito úteis para a correta descrição da evolução dos estados moleculares no processo de adsorção e dissociação na superfície metálica.

2.7 Teorema Virial

Este teorema será muito útil no tratamento de nossos sistemas quark-boson. Nos modelos moleculares quark-boson propostos, a massa do bóson b^- , que aparece no termo de energia cinética do hamiltoniano (Eqs. 54 e 55), é desconhecida. Para superar essa dificuldade iremos utilizar o teorema virial para calcular a energia cinética do bóson b^- .

O teorema virial é uma ferramenta muito utilizada para se adquirir um profundo conhecimento dos sistemas físicos, como demonstrou Fock em 1930, aplicando o teorema a um átomo não relativístico [82]. Este tratamento pode ser facilmente estendido também para moléculas, como demonstrou Slater [83] em 1933 ao observar que o teorema virial é um princípio geral também muito útil no estudo de estrutura molecular. O teorema virial não está restrito apenas a sistemas não relativísticos, mas pode ser aplicado também ao estudo de átomos e moléculas relativísticas [82].

O teorema virial tem uma relação direta com uma transformação de escala [84]. Uma transformação da escala permite um melhor ajuste da função de onda ao domínio do espaço que realmente é ocupado pelo sistema considerado. Na prática, o procedimento de transformação de escala é uma ferramenta simples, mas de grande importância para melhorar a energia na solução da equação de Schrödinger para átomos e moléculas com muitos elétrons [84]. No tratamento dado ao átomo de hélio, Hylleraas introduziu um procedimento de transformação de escala através do uso de um fator de escala como um parâmetro variável [83]. Por sua vez, Fock forneceu uma dedução simples do teorema virial usando o princípio variacional (citado em referência 84) e Slater o aplicou em sistemas moleculares considerando os núcleos fixos:

$$2T + V + \sum R \cdot dE/dR = 0 \quad (41)$$

A expressão acima para o teorema virial pode ser dada em termos da força com relação à uma escala uniforme da estrutura nuclear. Este fator escalar pode ser facilmente relacionado à força clássica cartesiana no caroço dos três quarks $u(+2/3)$:

$$F(R)=-dE/dR \quad (42)$$

De início não foi possível obter $F(R)$ no programa Gaussian 98 [85] devido às distâncias tão pequenas (10^{-5} Å) não previstas no programa original (Tab. 3).

Tabela 3. Output do cálculo da força clássica cartesiana no programa Gaussian 98.

Center Number	Forces (Hartrees/Bohr)		
	X	Y	Z
1	*****	0.000000000	*****
2	*****	0.000000000	*****
3	*****	0.000000000	0.040335401

Após alterar o formato de escrita do programa, foi possível ler $F(R)$ como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4. Output do cálculo da força clássica cartesiana no programa Gaussian 98 modificado.

Center Number	Forces (Hartrees/Bohr)		
	X	Y	Z
1	-.486203E+16	0.000000E+00	-.842129E+16
2	-.486203E+16	0.000000E+00	0.842129E+16
3	0.972407E+16	0.000000E+00	0.540268E+00

O teorema virial eletrônico molecular pode então ser escrito em função da força cartesiana.

$$2T + V - \sum R \cdot F(R) = 0 \quad (43)$$

Na mecânica quântica não relativística a energia total consiste em dois termos, a energia cinética e a energia potencial:

$$E = T + V \quad (44)$$

Sendo ambas, com a ajuda do teorema virial, obtidas apenas através da energia total e da derivada dela em relação à distância internuclear (no caso de uma molécula):

$$E = \frac{V - \sum R \cdot F(R)}{2} \quad (45)$$

Dessa forma foi possível obter as energias necessárias para a análise de nossos sistemas quark-boson.

2.8 Funções de Base

Além das metodologias de cálculos apropriadas para se obter soluções aproximadas da equação de Schrödinger, a escolha adequada do conjunto de funções de base também é um fator essencial para obtenção de resultados satisfatórios. No modelo Hartree-Fock descrito na secção 2.2.1, J.J. Roothaan [86] foi responsável por uma importante contribuição no que diz respeito à escolha das funções matemáticas utilizadas para representar os orbitais atômicos. Ele formulou a técnica conhecida como Combinação

Linear de Orbitais Atômicos (CLOA). Os orbitais moleculares podem ser obtidos a partir das combinações de M funções matemáticas (ϕ) que representam os orbitais atômicos:

$$\psi(i) \approx \sum_{j=1}^M c_{ij} \phi(j) \quad (46)$$

Os termos c_{ij} representam os coeficientes de combinação e fornecem a contribuição do j -ésimo orbital atômico para o i -ésimo orbital molecular. Estes orbitais atômicos são obtidos através da combinação de K funções matemáticas também conhecidas por conjunto de funções de base (X):

$$\phi(i) = \sum_{j=1}^K d_{ij} X(j) \quad (47)$$

Todos os coeficientes desta combinação linear são parâmetros que podem ser otimizados com o objetivo de minimizar a energia do sistema. No entanto, não apenas os coeficientes da combinação linear são ajustáveis variacionalmente. A escolha das funções matemáticas utilizadas como conjuntos de base e quantas funções de base devem ser utilizadas na representação do sistema químico a ser estudado, são questões que também precisam ser resolvidas para que o modelo Hartree-Fock-Roothaan possa ser utilizado de maneira adequada. Essas questões são discutidas, por exemplo, por Davidson e Feller [87], que apresentam sugestões de escolha dos “melhores” conjuntos de bases. Estudos encontrados na literatura comprovam que três aspectos norteiam a escolha do tipo e número de funções de base [87]:

- A facilidade de ajuste com relação ao sistema em que está sendo utilizado, propiciando a obtenção de propriedades físicas compatíveis com os resultados experimentais;
- O número de funções de base a ser utilizado deve corresponder ao de uma série completa, ou tão próximo desta quanto possível;
- Aspecto computacional: a determinação de todas as integrais necessárias ao cálculo de qualquer propriedade do sistema.

Há outros parâmetros que também podem ser otimizados a fim de minimizar a energia do sistema. Como exemplo o expoentes α das funções gaussianas (definido em seguida).

2.8.1 Funções Gaussianas

As funções gaussianas são usualmente muito utilizadas como funções de base em cálculos de orbitais moleculares (OM). Foram introduzidas em cálculos computacionais de OM em 1950 por Boys [88] e atualmente são bastante empregadas em cálculos *ab initio* devido sua relativa facilidade na resolução das integrais. Sua representação em termos de coordenadas cartesianas é:

$$G_{lmn}(x, y, z; \alpha) = N(l, m, n; \alpha) x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (48)$$

Em que:

- N é a constante de normalização
- x, y e z são as coordenadas eletrônicas cartesianas.

- l, m, n são conjuntos de números inteiros ou iguais a zero, caracterizam a simetria das funções de base.
- α o expoente.

Apesar das funções gaussianas serem muito usadas em cálculos de átomos e moléculas, não são encontrados na literatura conjuntos de funções base gaussianas ajustados a sistemas, onde a distribuição eletrônica ocorre em distâncias muito pequenas, da ordem 10^{-5} Å (1 fm).

Funções que localizam a distribuição eletrônica em regiões mais próximas do núcleo devem possuir expoentes elevados. Esse aspecto será aqui considerado para construir as funções de base que serão utilizadas nos cálculos dos modelos quark-boson. Duas metodologias foram utilizadas para obter expoentes α funções gaussianas adaptados a sistemas com dimensão da ordem de fermi: Aproximação de Frost [89] e a utilização de séries geométricas.

Na representação de orbitais localizados, A. Frost utilizou funções gaussianas do tipo:

$$\phi_i = (2\alpha_i/\pi)^{3/4} \exp\left[-\alpha_i (r - R_i)^2\right] \quad (49)$$

Onde o expoente orbital α_i e os componentes de vetor do centro do orbital R_i , são parâmetros variáveis. Substituindo na equação acima o parâmetro α_i por $1/\rho_i^2$:

$$\alpha_i = 1/\rho_i^2 \quad (50)$$

obtém-se

$$\phi_i = (2\alpha_i/\pi)^{3/4} \exp\left[-(r-R_i)^2/\rho_i^2\right] \quad (51)$$

O novo parâmetro ρ_i tem dimensões de comprimento e pode ser chamado de “raio do orbital”.

Este procedimento nos será muito útil na construção das funções de base nos cálculos dos sistemas quark-boson.

Os expoentes alfa das funções gaussianas podem ser otimizados a partir de séries geométricas. Custódio e Goddard [90] em 1993 apresentaram uma maneira simplificada de obter e expandir expoentes e funções gaussianas:

$$\alpha_{i+1}(k) = \frac{\alpha_i^2(k)}{\alpha_{i-1}(k)} \quad (52)$$

Em que: $\alpha_i(k)$ e $\alpha_{i-1}(k)$ são os menores expoentes de um determinado tipo de função de base k , sendo $\alpha_i(k) > \alpha_{i-1}(k)$ e $\alpha_{i+1}(k)$ o expoente da função a ser adicionado.

Caso seja necessário incluir mais termos para a função de simetria k , pode-se utilizar a mesma expressão empregando-se os dois menores expoentes desta espécie considerando-se também o expoente da função determinado previamente. Este processo pode, em princípio ser repetido indefinidamente e gerar um maior número de funções. Em nosso caso, iremos extrapolar os expoentes até o limite correspondente às dimensões hadrônicas.

3. Resultados: H₂/Pd

3.1 Estrutura eletrônica do Pd e Pd₂

Inicialmente, faremos uma discussão da estrutura eletrônica e reatividade do átomo de paládio. Uma descrição correta do sistema atômico é fundamental, pois, suas características têm grande influência sobre as propriedades dos clusters. Um grande número de estudos teóricos e experimentais tem apontado que o átomo de paládio possui diferentes estados eletrônicos e por consequência reatividade química distintas [91-92].

Do ponto de vista experimental já é bem conhecido que no estado fundamental, ele possui configuração de camada fechada (d^{10}), estado singlete (1S). O estado tripleto (3D), que corresponde a uma configuração de camada aberta (d^9s^1), é 21,92 Kcal/mol acima [91]. Outra configuração eletrônica observada no átomo de paládio é 3F (d^8s^2), com energia muito mais alta que os estados 3D e 1S [92].

A tabela 5 mostra os resultados para o cálculo da diferença de energia entre os estados tripleto e o singlete ΔE (D^3-S^1) do átomo de paládio com diversos níveis de cálculo: HF, MP2, DFT-B3LYP, DFT-B3PW91, DFT-MPW1PW91, DFT-PBEPBE e DFT-PBE1PBE. Os ECPs lanl1 e lanl2 foram usados para representar a estrutura eletrônica do átomo de Pd. Os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 2003.

Tabela 5. Cálculo da diferença de energia ($^3D - ^1S$) para o átomo de paládio.

Método	lanl2dz	lanl1dz
HF	1,73	-2,84
MP2	22,42	21,34
B3LYP	19,98	48,45
B3PW91	21,25	49,60
MPW1PW91	20,09	48,45
PBEPBE	20,86	58,67
PBE1PBE	19,66	48,45
Experimental	21,92 kcal/mol	

Observa-se na tabela 5 que independente do ECP usado, o método MP2 foi o que proporcionou o melhor resultado para o ΔE , em excelente concordância como o obtido experimentalmente. Para ser mais preciso o resultado MP2/lanl2dz foi o que apresentou menor erro (2,28%). Em relação aos métodos DFT, o ECP lanl2 foi que apresentou os melhores resultados, enquanto o ECP lanl1 gerou resultados superestimados. Com destaque para o cálculo B3PW91/lanl2 que apresentou um erro de apenas 3,05%. Os piores resultados, como esperado, foram obtidos com o método HF. O cálculo HF/lanl1, por exemplo, foi o único que indicou o estado tripleto como o fundamental. Os erros obtidos com o método Hartree-Fock estão associados à falta de correlação eletrônica relacionado a este nível de cálculo.

No caso do dímero, as configurações tripleto ($^3\Sigma_u^+$) e singleto ($^1\Sigma_g^+$) são apontadas como as possíveis estruturas de mais baixa energia para esse sistema [91-92].

A tabela 6 mostra os resultados do cálculo da distância de equilíbrio, frequência de estiramento da ligação Pd–Pd e a energia de dissociação, que inclui a correção de Counterpoise [93-94]. Essa correção é uma forma de se estimar o erro devido à superposição do conjunto de bases (BSSE), que consiste em superestimar a estabilidade energética devido à utilização da função de base de um monômero pelo outro monômero. Nesta aproximação, calcula-se a energia de um átomo de paládio na presença das funções de base do outro, que tem seus átomos substituídos por átomos “fantasmas”. A energia de dissociação foi calculada com o dímero nos estados singlete e tripleto e o átomo no seu estado fundamental (singlete).

$$D_e = 2 E(Pd) - E(Pd_2) \quad (53)$$

Onde $E(Pd)$ e $E(Pd_2)$ são as energias totais do produto e do reagente, respectivamente. Todos os cálculos foram realizados com o ECP Lanl2, visto que o seu desempenho foi melhor que Lanl1 no cálculo da diferença de energia ($^3D - ^1S$) no átomo de paládio.

Como encontrado em outros estudos teóricos [91, 95-98], os nossos cálculos da energia de dissociação do dímero de paládio mostram que no estado fundamental ele possui configuração $^3\Sigma_u^+$ (tripleto), com exceção do cálculo MP2, que indicou o estado singlete mais estável que o tripleto.

Tabela 6. Energia de dissociação, com e sem correção BSSE, comprimento e frequência de estiramento harmônico da ligação Pd–Pd no dímero de Pd nos estados singleto e tripleto.

Método	Multiplicidade	D _e (Kcal/mol)	D _e (BSSE) (Kcal/mol)	R _e (Å)	Freq (cm ⁻¹)
MPW1PW91	3	20,79	20,78	2,50	212,44
MPW1PW91	1	13,15	13,15	2,75	113,24
PBEPBE	3	33,45	33,45	2,51	206,74
PBEPBE	1	24,55	24,55	2,71	89,98
B3LYP	3	22,13	19,06	2,53	204,54
B3LYP	1	14,21	11,14	2,76	130,36
B3PW91	3	21,13	21,13	2,50	211,13
B3PW91	1	13,64	13,63	2,74	132,56
PBE1PBE	3	21,65	21,65	2,50	212,44
PBE1PBE	1	13,73	13,72	2,75	130,80
HF	3	3,09	1,70	2,74	143,53
HF	1	1,76	0,37	3,26	41,70
MP2	3	-3,94	-9,80	2,46	236,14
MP2	1	7,69	1,84	2,94	95,25
Experimental	D _e = 23,7 ± 3,6 Kcal/mol R _e = 2,48 Å Freq = 200±15 cm ⁻¹				

Observa-se ainda na tabela 6 que se a correção BSSE não tivesse sido incluída, a energia de dissociação (22,13 Kcal/mol) obtida com o funcional B3LYP seria apontada como mais próximo do valor experimental (23,7 kcal/mol). Entretanto, a inclusão da correção mostra que o resultado está superestimado em aproximadamente 3 Kcal/mol.

O resultado que mais se aproximou do valor experimental para a energia de dissociação foi obtido com o funcional PBE1PBE (21,65 kcal/mol). Este resultado está em melhor concordância com o experimental que o valor de 19,8 Kcal/mol obtido por cálculos MRSDCI de Balasubramanian [99]. A distância de ligação Pd-Pd calculada no estado singlete é em média 2,84 Å. No estado tripleto essa distância é ligeiramente menor, 2,53 Å, visto que uma redução na densidade eletrônica do orbital 4d do átomo de Pd diminui a distância de ligação Pd–Pd, como pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7. População de Mulliken para os átomos de Pd do dímero nos estados singlete e tripleto.

Método	Spin	População	População
MPW1PW91	3	$s^{0,58} p^{0,07} d^{9,37}$	$s^{0,58} p^{0,07} d^{9,37}$
MPW1PW91	1	$s^{0,11} p^{0,07} d^{9,85}$	$s^{0,11} p^{0,07} d^{9,85}$
PBEPBE	3	$s^{0,58} p^{0,07} d^{9,37}$	$s^{0,58} p^{0,07} d^{9,37}$
PBEPBE	1	$s^{0,26} p^{0,06} d^{9,70}$	$s^{0,26} p^{0,06} d^{9,70}$
B3LYP	3	$s^{0,59} p^{0,07} d^{9,37}$	$s^{0,59} p^{0,07} d^{9,37}$
B3LYP	1	$s^{0,14} p^{0,06} d^{9,82}$	$s^{0,14} p^{0,06} d^{9,82}$
B3PW91	3	$s^{0,58} p^{0,07} d^{9,37}$	$s^{0,58} p^{0,07} d^{9,37}$
B3PW91	1	$s^{0,13} p^{0,07} d^{9,83}$	$s^{0,13} p^{0,07} d^{9,83}$
PBE1PBE	3	$s^{0,58} p^{0,07} d^{9,37}$	$s^{0,58} p^{0,07} d^{9,37}$
PBE1PBE	1	$s^{0,11} p^{0,07} d^{9,85}$	$s^{0,11} p^{0,07} d^{9,85}$
MP2	3	$s^{0,69} p^{0,09} d^{9,24}$	$s^{0,69} p^{0,09} d^{9,24}$
MP2	1	$s^{0,00} p^{0,06} d^{9,97}$	$s^{0,00} p^{0,06} d^{9,97}$

O cálculo da análise populacional de Mulliken (Tab. 7) mostra a diferença na estrutura eletrônica dos átomos de paládio que formam o dímero nos estados singlete e tripleto. Como esperado, todos os nossos cálculos indicam que quando o dímero está no estado singlete os átomos de paládio são compostos praticamente da configuração d^{10} . Quando ocorre a formação do estado de mais baixa energia, o tripleto, há uma saída de elétrons do orbital d para o orbital s, como pode ser observado na tabela 7. Isso explica por que no singlete a ligação é mais fraca. Neste estado os elétrons de valência ocupam o orbital molecular $dz^2 \sigma^*$ do dímero. Na formação do tripleto ocorre a transferência de um elétron do orbital $dz^2 \sigma^*$ para o $5s \sigma$, fazendo com a ligação fique mais forte.

O cálculo da frequência de estiramento da ligação Pd–Pd (tabela 6) mostra a mesma dependência do estado de spin com o nível de cálculo, semelhante ao que foi verificado no cálculo das distâncias de ligações.

3.2 PdH₂

Inicialmente vamos descrever a superfície de paládio com apenas um átomo. Trata-se de um caso extremo de modelo de cluster. Antes de qualquer julgamento acerca da adequação deste modelo para representar a superfície, vamos verificar os resultados obtidos. A molécula de H₂ foi adsorvida nesta superfície metálica conforme mostra a Figura 6.

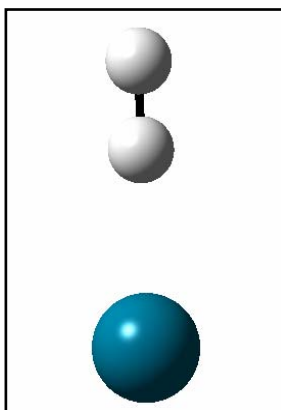


Figura 6. Adsorção de H_2 na superfície de Pd.

As curvas de energia potencial (figuras 7 e 8) comparam as energias para diferentes orientações da molécula de H_2 na superfície de Pd. Neste cálculo foi utilizado o funcional B3LYP, os ECPs Lanl2 (figura 7) e Lanl1 (figura 8) para o paládio e função de base cc-pVDZ [100] para o átomo de hidrogênio.

É possível observar claramente nas figuras 7 e 8 a existência de um estado de mais baixa energia, em que a molécula de hidrogênio está inclinada em relação à superfície, formando um ângulo H–H–Pd de 75° e 78° e distância H–H de $0,88 \text{ \AA}$ e $0,80 \text{ \AA}$, respectivamente. Nos dois cálculos a distância de ligação H–H pouco difere do valor para a molécula livre ($0,74 \text{ \AA}$), o que demonstra que ela não está dissociada. Veremos mais adiante que cálculos da frequência vibracional de estiramento dessa ligação, mostram que de fato este estado não se caracteriza como dissociado.

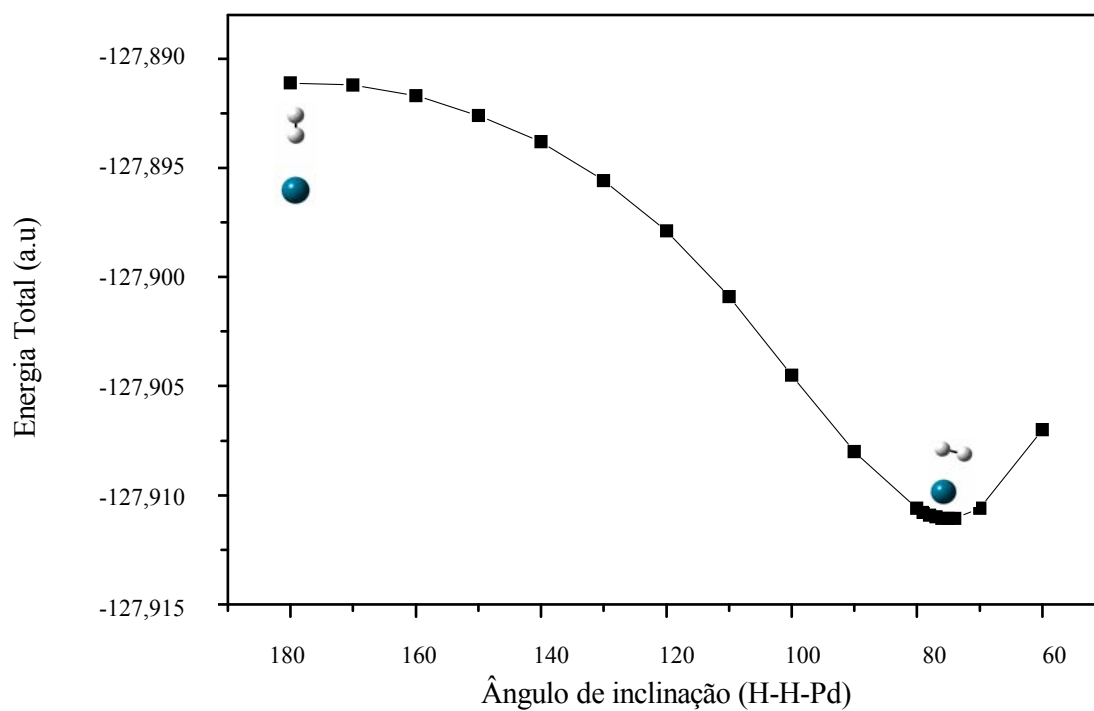


Figura 7. Energia para diferentes orientações da molécula de H₂ na superfície de Pd - B3LYP/lanl2

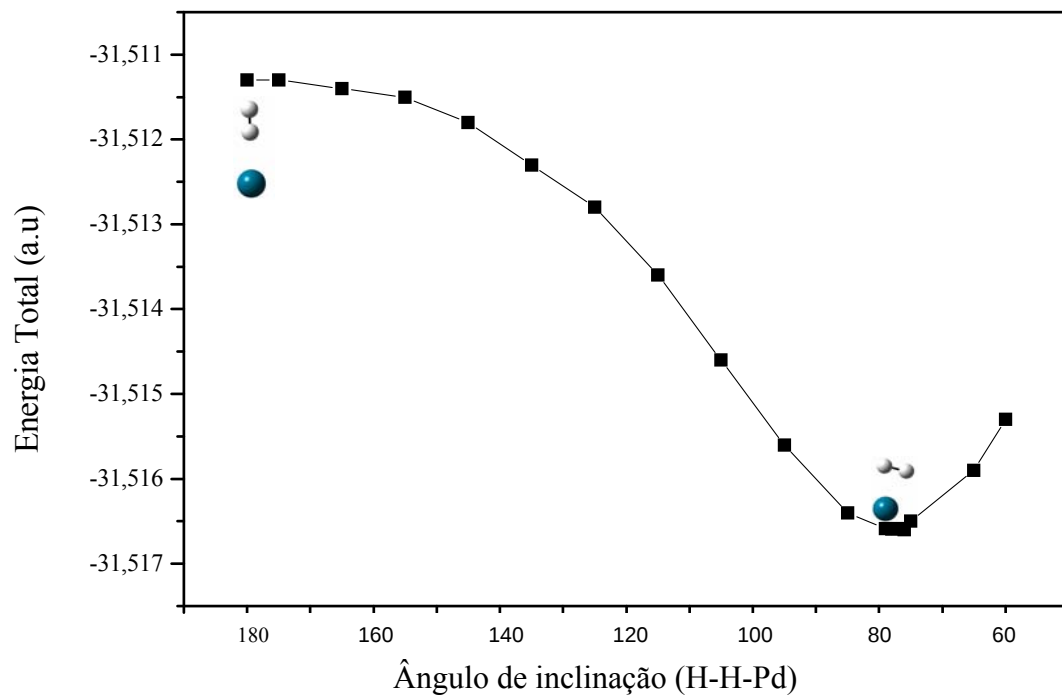


Figura 8. Energia para diferentes orientações da molécula de H₂ na superfície de Pd - B3LYP/lanl1.

O mecanismo de interação corresponde a um ciclo de transferência de carga e foi descrito através de ressonâncias não sincronizadas das ligações covalentes. A superfície representada aqui pode, de forma simples e satisfatória, modelar a adsorção do H₂, analisando todo o processo de transferência de carga e geometria de adsorção. As tabelas 8 e 9 mostram a geometria otimizada, cargas atômicas NBO (análise da população do orbital natural) para os estados moleculares como previstos no modelo RVB. Os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 2003.

Tabela 8. Geometria otimizada e transferência de carga Pd → H₂ – B3LYP/Lan12

Ângulo (H–H–Pd)	d(H–H) (Å)	d(Pd–H1) (Å)	qPd	qH1	qH2
180	0,7933	1,7717	0,0455	-0,0928	0,0473
170	0,7939	1,7675	0,0460	-0,0929	0,0469
160	0,7945	1,7580	0,0470	-0,0926	0,0456
150	0,7952	1,7426	0,0486	-0,0917	0,0431
140	0,7975	1,7229	0,0507	-0,0898	0,0390
130	0,8007	1,7006	0,0528	-0,0859	0,0330
120	0,8050	1,6774	0,0543	-0,0793	0,0249
110	0,8130	1,6566	0,0548	-0,0695	0,0147
100	0,8257	1,6426	0,0538	-0,0568	0,0030
90	0,8447	1,6403	0,0513	-0,0424	-0,0088
80	0,8711	1,6578	0,0489	-0,0294	-0,0195
79	0,8733	1,6616	0,0487	-0,0283	-0,0204
78	0,8754	1,6659	0,0486	-0,0273	-0,0213
77	0,8774	1,6706	0,0485	-0,0262	-0,0222
76	0,8793	1,6758	0,0484	-0,0253	-0,0231
75	0,8810	1,6816	0,0484	-0,0244	-0,0240

Analisando a tabela 8 verifica-se que na primeira etapa do mecanismo de adsorção, a posição perpendicular (180°) resulta em uma carga positiva no átomo de Pd enquanto que o átomo de H1 (hidrogênio mais próximo da superfície) torna-se negativo. A inclinação da molécula de H₂ até um ângulo H–H–Pd de 75° deixa o átomo H2 menos positivo (0,0473

→ -0,0240) devido à transferência de carga $H_2 \rightarrow$ superfície. Essa transferência de carga faz com que a ligação H–H seja enfraquecida ($0,7933 \text{ \AA} \rightarrow 0,8810 \text{ \AA}$) e a ligação Pd–H1 é fortalecida ($1,7717 \text{ \AA} \rightarrow 1,6816 \text{ \AA}$).

Tabela 9. Geometria otimizada e transferência de carga $Pd \rightarrow H_2$ – B3LYP/LanI1

Ângulo(H–H–Pd)	d(H–H) (Å)	d(Pd–H1) (Å)	qPd	qH1	qH2
180	0,7816	1,8655	0,0345	-0,0439	0,0094
175	0,7818	1,8658	0,0345	-0,0438	0,0094
165	0,7818	1,8630	0,0345	-0,0429	0,0085
155	0,7819	1,8574	0,0349	-0,0418	0,0069
145	0,7822	1,8491	0,0357	-0,0401	0,0043
135	0,7828	1,8384	0,0369	-0,0376	0,0007
125	0,7839	1,8267	0,0386	-0,0344	-0,0042
115	0,7858	1,8161	0,0405	-0,0305	-0,0100
105	0,7893	1,8113	0,0425	-0,0265	-0,0160
95	0,7930	1,8185	0,0440	-0,0232	-0,0208
85	0,7974	1,8472	0,0449	-0,0221	-0,0228
79	0,7992	1,8783	0,0449	-0,0224	-0,0226
78	0,8000	1,8846	0,0450	-0,0225	-0,0225

Na tabela 9 observa-se que também a posição perpendicular (180°) resulta em uma carga positiva no átomo de Pd e uma carga negativa no átomo de H1. A inclinação da molécula de H_2 até um ângulo H–H–Pd de 78° também deixa o átomo H2 menos positivo ($0,0094 \rightarrow -0,0225$), devido à transferência de carga $H_2 \rightarrow$ superfície. Essa transferência de carga enfraqueceu a ligação H–H ($0,7816 \text{ \AA} \rightarrow 0,8000 \text{ \AA}$), entretanto diferentemente do cálculo B3LYP/lanI2, também enfraqueceu a ligação Pd–H1 ($1,8655 \text{ \AA} \rightarrow 1,8846 \text{ \AA}$).

Como foi visto, a interação da molécula de hidrogênio com esta superfície (um átomo de Pd) gerou um estado de mais baixa energia que não corresponde a um estado

dissociado. Com o objetivo de identificar se realmente este estado é o de mais baixa energia, e então verificar se esta superfície é ou não capaz de catalisar a ligação H-H, calculamos a energia em função da distância H-H. Para estes cálculos incluímos também o funcional B3PW91 e os métodos HF e MP2, e mantivemos os mesmos conjuntos de funções de base para o átomo de hidrogênio (cc-Pvdz) e paládio (lanl1dz/lanl2dz).

As curvas de energia potencial ilustradas nas figuras 9 e 10 foram obtidas com ECP lanl1.

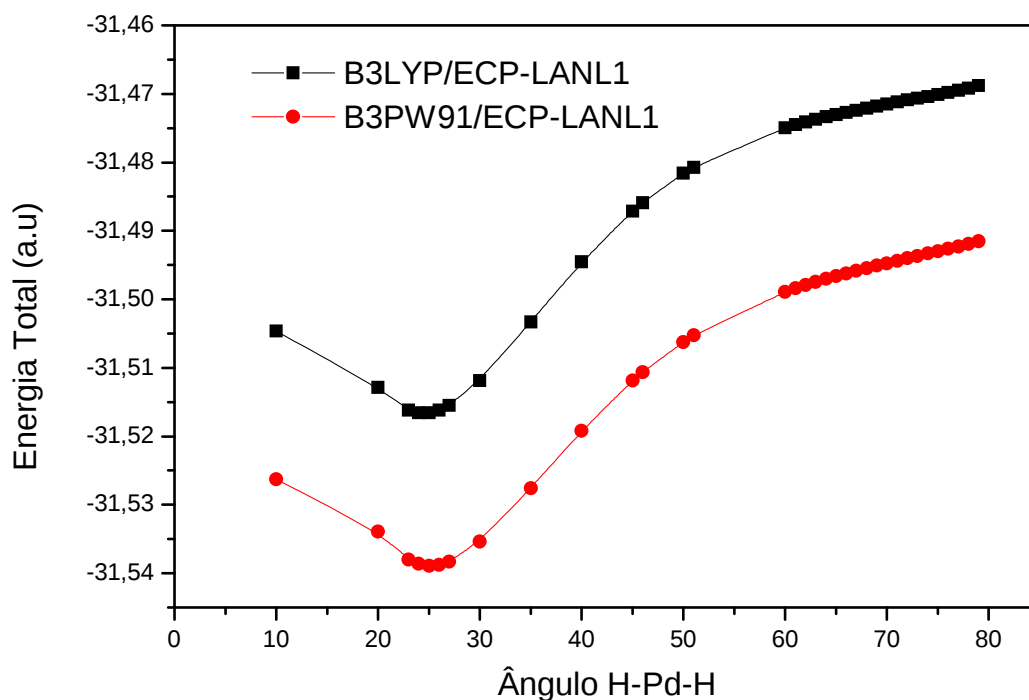


Figura 9. Curva de energia potencial para o sistema Pd-H₂ - B3LYP/B3PW91 – lanl1

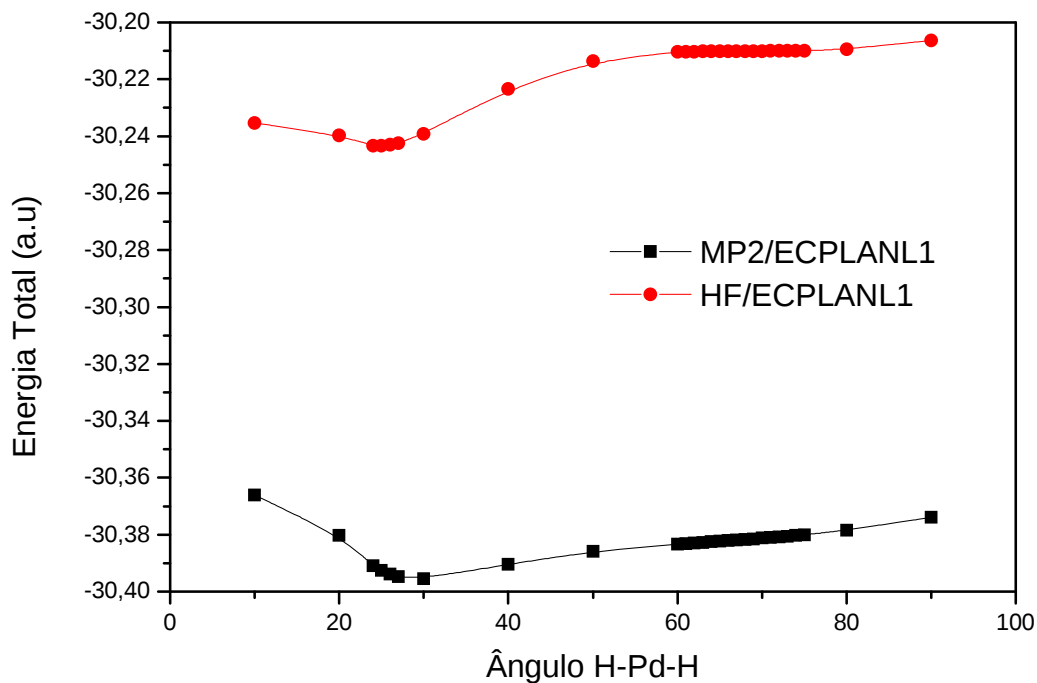


Figura 10. Curva de energia potencial para o sistema Pd-H₂ – MP2/HF – lanl1

As curvas de energia potencial obtidas em todos os níveis de cálculos mostram claramente a existência de apenas um estado de energia mais baixa, com ângulo de ligação H–Pd–H entre 24° e 30°. Esse estado molecular, também foi observado com outros níveis de teoria: CASSCF, MRSDCI E GVB-CI [99-100]. As geometrias otimizadas desses estados estão presentes na tabela 10, que apresenta também o cálculo das frequências de estiramento e das energias de ligação nos estados de mínimo de energia obtido em cada cálculo. Os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 2003.

Tabela 10. Geometrias otimizadas e energias de ligação com o ECP/lanl1.

Nível de cálculo	d(H-H) (Å)	Freq. de estiramento (H-H) (cm ⁻¹)	Ângulo H-Pd-H (graus)	d(Pd-H) (Å)	E _{lig} (kcal/mol)
B3LYP	0,80	3751,15	24,0	1,89	7,53
B3PW91	0,81	3680,94	25,0	1,85	8,02
HF	0,79	3923,95	30,0	1,84	5,02
MP2	0,86	3058,24	30,0	1,68	18,70
GVB-CI [100]	0,81	-----	26,0	1,51	-----
	1,73	-----	73,0	1,83	-----

Vimos que neste estado de mais baixa energia, a distância de ligação e a frequência de estiramento da ligação H-H diferem razoavelmente do valor experimental da molécula de H₂ no seu estado livre (0,74 Å e 4395 cm⁻¹), o que não se caracteriza como estado dissociado, na verdade corresponde a uma adsorção molecular. Apesar dos nossos resultados com o ECP lanl1 não indicarem a presença de outro estado de mais baixa energia, que correspondesse a um estado pré ou dissociado, observa-se com o método GVB-CI [100] que isto é possível. A distância de ligação H-H de 1,73 Å obtida pelos autores, indica que neste estado a molécula de fato está dissociada. Além das geometrias analisamos também a estabilidades dos estados encontrados. Os resultados mostram que todos os sistemas são estáveis. O melhor resultado para a energia de adsorção foi obtida com o método MP2 (18,70 Kcal/mol), em razoável concordância com a energia de adsorção experimental (24,4 - 28,8 Kcal/mol) [101].

As curvas de energia potencial mostradas nas figuras 11 e 12 foram obtidas com os mesmos níveis de cálculo usados nas figuras 9 e 10, mas com ECP lanl2.

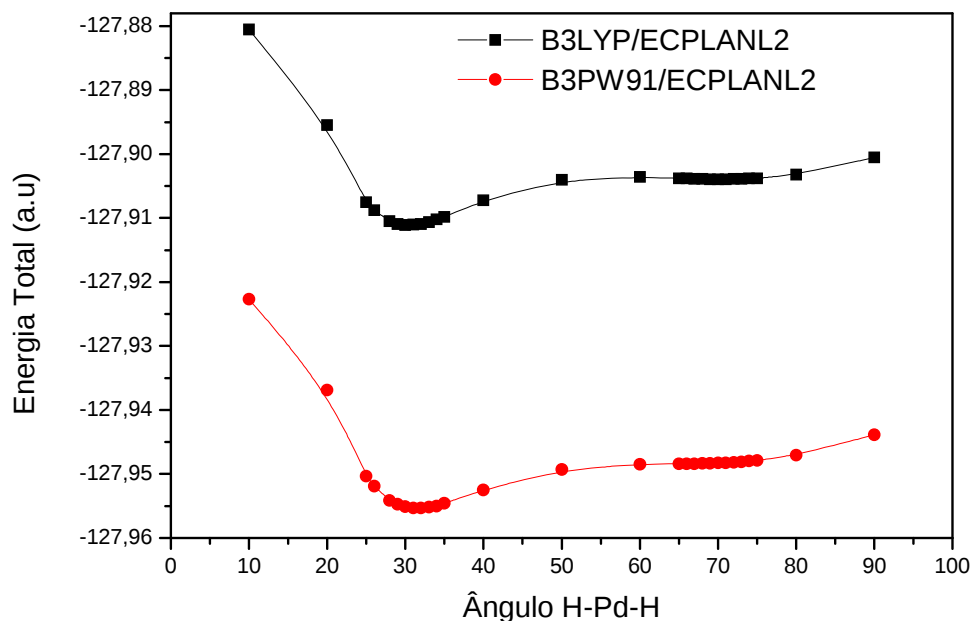


Figura 11. Curva de energia potencial para o sistema Pd-H₂ – B3LYP/B3PW91 – lanl2

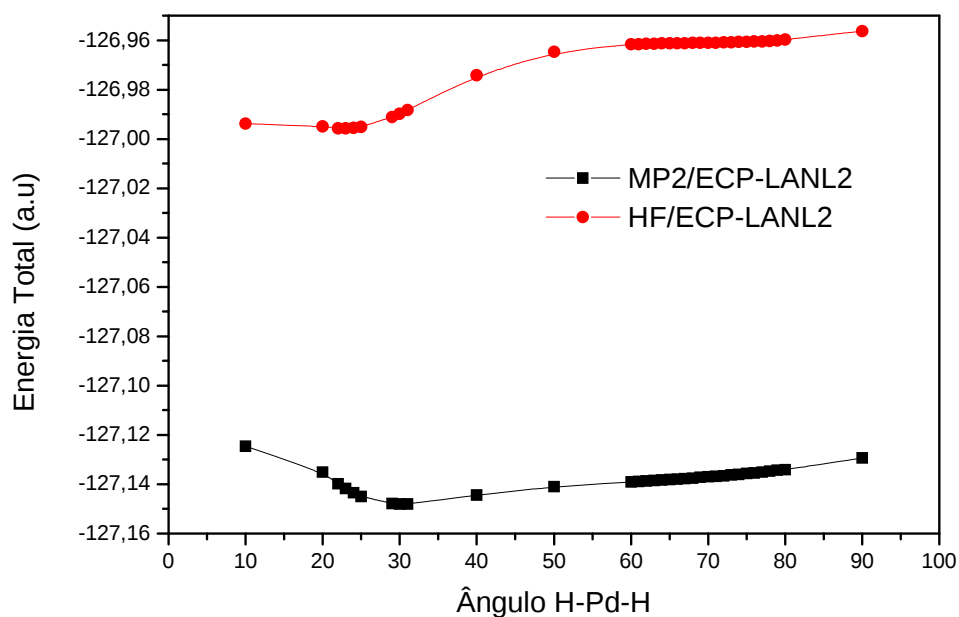


Figura 12. Curva de energia potencial para o sistema Pd-H₂ – MP2/HF – lanl2

Semelhante às curvas obtidas com o ECP lanl1, as curvas mostradas nas figuras 11 e 12 também indicam como estado de mais baixa energia um complexo molecular com ângulo de ligação H–Pd–H entre 23° e 32°. Os cálculos da geometria, frequência de

estiramento da ligação H–H e energia de ligação com o ECP lanl2 (tabela 11) também indicaram que este mínimo não representa o estado dissociado da molécula de H₂. No entanto, diferente do cálculo B3LYP/lanl1, a curva de energia potencial com B3LYP/lanl2 indicou a presença de um segundo mínimo de energia.

Tabela 11. Geometrias otimizadas e energias de ligação com o ECP lanl2.

Nível de cálculo	d(H–H) (Å)	Freq (cm ⁻¹)	Ângulo (H–Pd–H) (graus)	d(Pd–H) (Å)	E _{lig} (kcal/mol)
B3LYP	0,88	2819,62	30,0	1,69	19,26
	1,74	476,59	70,0	1,52	14,75
B3PW91	0,90	2705,79	32,0	1,65	20,58
HF	0,77	4122,12	23,0	1,95	1,35
MP2	0,87	2924,54	30,0	1,67	14,87
CASSCF [99]	0,83	-----	28,0	1,72	-----
	1,73	-----	69,0	1,53	-----
MRSDCI [99]	0,86	-----	30,0	1,67	-----
	1,54	-----	62,0	1,50	-----

A ocorrência deste segundo mínimo de energia também pode ser observada nos cálculos CASSCF [99] e MRSDCI [99], realizados com o mesmo ECP LANL2, em boa concordância com os nossos. Este segundo estado corresponde ao produto da reação de adição oxidativa. A estabilidade deste estado pode ser observada através do cálculo da energia de ligação. O método B3PW91 foi o que apresentou o melhor resultado, 20,58 Kcal/mol, em razoável concordância com a energia de adsorção experimental (24,4 - 28,8 Kcal/mol). Comparando as duas tabelas, o método HF foi o que apresentou os piores resultados para a energia de ligação, independente do ECP usado, o que pode ser atribuído à falta de correlação eletrônica do método HF.

Comparando as tabelas 10 e 11 observa-se ainda que entre os nossos cálculos realizados, apenas o cálculo B3LYP/lanl2 gerou um segundo mínimo na curva de energia potencial, com energia de ligação de 14,75 Kcal/mol. Obviamente, por se tratar de um estado com energia mais alta, está mais afastado do valor experimental. A distância da ligação (1,74 Å) e a frequência de estiramento (476,59 cm⁻¹) da ligação H-H se afastam muito do valor experimental 0,74 Å e 4395 cm⁻¹ da molécula de H₂ livre, indicando que este estado corresponde a um estado de adsorção dissociativa. É, portanto estabelecido um equilíbrio entre o estado de adsorção dissociativa e molecular (estado de mais baixa energia), no qual este último é mais estável, por 4,48 Kcal. A ocorrência do estado de adsorção dissociativa também foi observada com os cálculos GVB-CI/lanl1 [100], CASSCF/lanl2 [99] e MRSDCI/lanl2 [99]. Para a ocorrência desse mínimo local, o sistema PdH₂ passa por um estado de transição. O cálculo B3LYP/lanl2 identificou esse estado com distância Pd-H de 1,533 Å, H-H de 1,563 Å e energia de ligação, 14,68 Kcal/mol, bem maior que 1,55 Kcal/mol, previsto no estudo teórico da reação de eliminação redutiva PdH₂ → Pd + H₂ realizado por Low e Goddard III [100].

Uma outra questão que ainda merece ser comentada neste estudo é o fato de alguns cálculos não conseguirem identificar a presença do segundo estado de mais baixa energia. Dois fatores são atribuídos: a correlação eletrônica dos métodos e os efeitos relativísticos dos potenciais efetivos do caroço. De fato o cálculo com o método que possui um menor grau de correlação eletrônica, HF, não gerou o segundo mínimo na curva, o que também foi verificado nos cálculos HF realizados por Backvall *et al* [102]. Observamos também que apesar dos métodos B3PW91 e MP2 possuírem correlação eletrônica, não foi possível identificar o mínimo local na curva de energia potencial.

Além dos efeitos de correlação eletrônica, os efeitos relativísticos também podem influenciar na obtenção ou não do estado dissociativo. Os cálculos com o ECP lanl1 não identificaram o segundo mínimo na curva de energia potencial. Isso pode estar atribuído ao fato de o ECP Lanl1dz possuir poucos efeitos relativísticos, o que impede a ocorrência deste estado. Este mesmo comportamento foi observado nos cálculos B3LYP/LANL1 realizados por Irena Efremenko [103]. No entanto no cálculo GVB-CI/lanl1 realizados por Low e Goddard III [100], foi possível obter o segundo mínimo na curva. Nesse caso, o efeito de correlação eletrônica do método CI superou o fato do ECP lanl1 não possuir efeitos relativísticos suficientes. Segundo Brandemark *et al* [104], a escolha adequada das funções de base que descrevem o hidrogênio, também pode influenciar na identificação do mínimo na local na curva de energia potencial.

3.3 Pd₂H₂

O segundo modelo de cluster usado para representar a superfície de paládio foi o dímero (Pd₂). Também é um sistema aparentemente muito limitado para descrever a superfície, mas iremos comentar sobre isso depois de apresentarmos os resultados obtidos.

A adsorção da molécula de H₂ na superfície descrita pelo dímero é mostrada na figura 13.

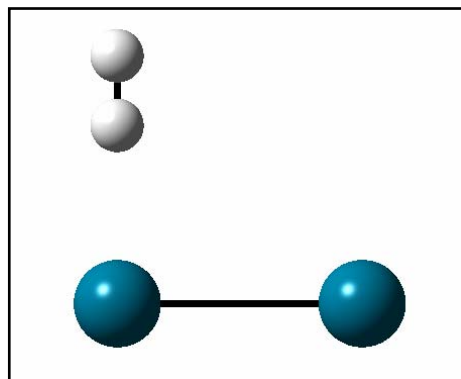


Figura 13. Adsorção de H_2 na superfície de Pd_2 .

Para realização dos cálculos a distância Pd-Pd foi mantida fixa em 2,751 Å, derivada da constante de rede (3,91 Å) da estrutura cristalina *fcc* (100) do paládio [105]. Foi utilizado o funcional B3LYP, o ECP lanl2 para o átomo de paládio e função de base cc-pVDZ para o átomo de hidrogênio. A figura 14 mostra a curva de energia potencial para a orientação da molécula de H_2 em relação à superfície de Pd.

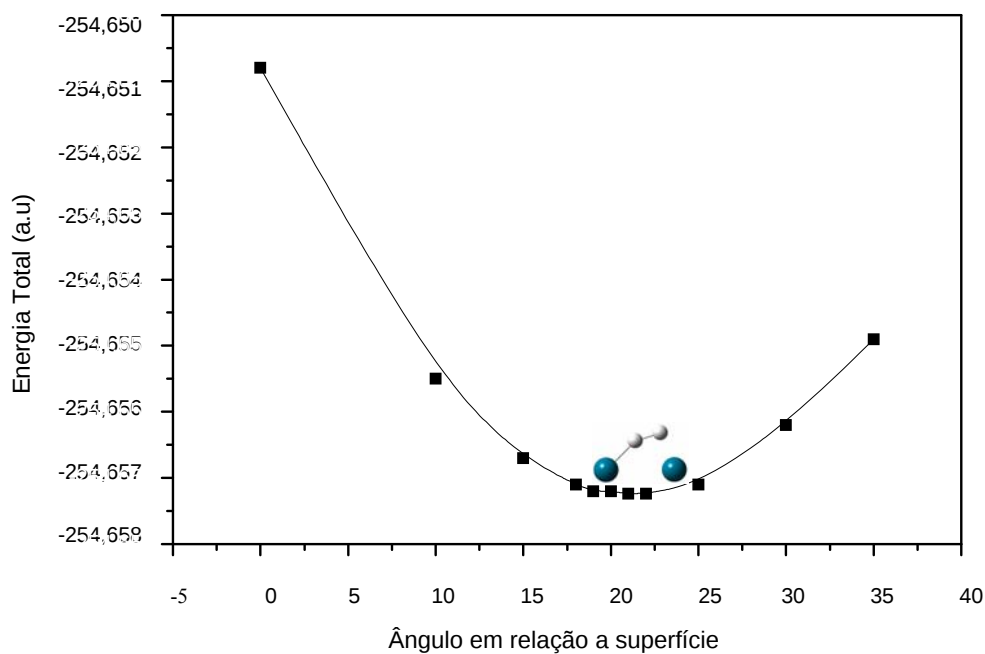


Figura 14. Energia para diferentes orientações da molécula de H_2 na superfície de Pd_2

Inicialmente a molécula de hidrogênio se aproxima perpendicularmente sobre o átomo de paládio. Na seqüência ela é inclinada em relação à superfície. Observamos na figura 14 que no estado de mais baixa energia, a molécula de hidrogênio não está totalmente paralela à superfície, mas forma um ângulo de 18° com a superfície metálica. Para cada geometria de adsorção (inclinada e perpendicular) calculamos o comprimento da ligação $d(\text{H-H})$ e $d(\text{Pd-H1})$ e os ângulos entre o eixo de ligação H-H e a superfície.

Tabela 12. Geometria otimizada para os estados perpendicular e inclinado da molécula de H_2 no sistema Pd_2H_2 .

Orientação de H_2	Ângulo entre o eixo da ligação (H-H) e a superfície	$d(\text{H-H})$ (Å)	$d(\text{Pd-H1})$ (Å)
Perpendicular	90°	0,801	1,771
Inclinada	18°	1,048	1,501

Apesar da distância de ligação H-H de 1,048 Å no estado inclinado ser maior que a distância de equilíbrio da molécula livre (0,74 Å), este estado também não pode ser considerado como dissociativo. A frequência de estiramento harmônico, $1262,68 \text{ cm}^{-1}$, também não caracteriza este estado como dissociado. Não há registros na literatura da existência desse estado de adsorção (inclinado), como o mais estável. É muito comum representar a configuração paralela da molécula de H_2 como sendo o estado mais estável e precursor da dissociação. Como exemplo, outros cálculos B3LYP [103] e CASSCF [106] apontam como a estrutura mais estável, um complexo planar trapezoidal. Também, livros textos comumente representam como estado pré-dissociativo a configuração paralela. Entretanto, nosso resultado identifica claramente a existência do estado inclinado com

energia 4,0 Kcal/mol abaixo do paralelo (0°). O interessante é que a existência desse estado quase paralelo pode ser compreendida em termos da teoria qualitativa RVB do grande Linus Pauling. A tabela 13 mostra a geometria otimizada e cargas atômicas NBO (análise da população do orbital natural) para os estados moleculares como previstos no modelo RVB.

Tabela 13. Cargas atômicas NBO do Pd2, H1 e H2 e energia de ligação do sistema Pd₂H₂ nos estados perpendicular e inclinado.

Orientação de H ₂	Carga do Pd2	Carga do H1	Carga H2	Energia de ligação (kcal/mol)
Perpendicular	0,020	-0,109	0,056	6,59
Inclinada	0,037	0,026	-0,104	29,8

Como previamente discutido no modelo RVB, na primeira etapa do mecanismo de adsorção, a interação na posição perpendicular (90°) resulta em uma carga positiva no átomo de Pd2, enquanto o átomo de H1 (mais próximo da superfície) torna-se negativo. A inclinação da molécula de H₂ até um ângulo de 18° com relação a superfície deixa o átomo H2 menos positivo (0,056 $\rightarrow$ -0,104), devido à transferência de carga H₂ $\rightarrow$ superfície. Essa transferência de carga faz com que haja um acréscimo de da distância H–H (0,801 Å $\rightarrow$ 1,048 Å) e redução da distância Pd–H1 (1,771 Å $\rightarrow$ 1,501 Å). A redução da distância de interação Pd–H1 com correspondente acréscimo do comprimento de ligação H–H indicam que a ligação Pd–H1 foi fortalecida enquanto a ligação H–H enfraquecida. Tudo isso conforme as previsões da RVB.

3.4 Pd₅H₂

Para verificar o efeito de outros átomos de paládio na estrutura eletrônica dos estados de adsorção representamos agora a superfície de paládio pelo cluster Pd₅ com estrutura planar. A figura 15 foi a geometria de partida para estes cálculos. Novamente a distância Pd–Pd foi mantida fixa (2,751 Å) e foi utilizado o funcional B3LYP, o ECP lanl2 para o átomo de paládio e função de base cc-pVDZ para o átomo de hidrogênio.

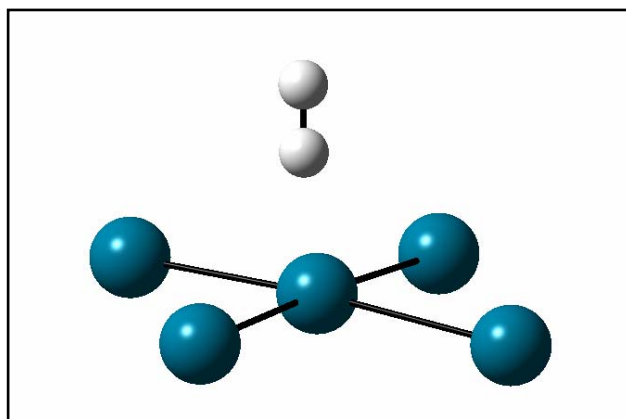


Figura 15. Adsorção de H₂ na superfície de Pd₅.

A figura 16 mostra a variação da energia total do sistema Pd₅H₂ em relação ao ângulo formado entre a ligação H–H e a superfície plana.

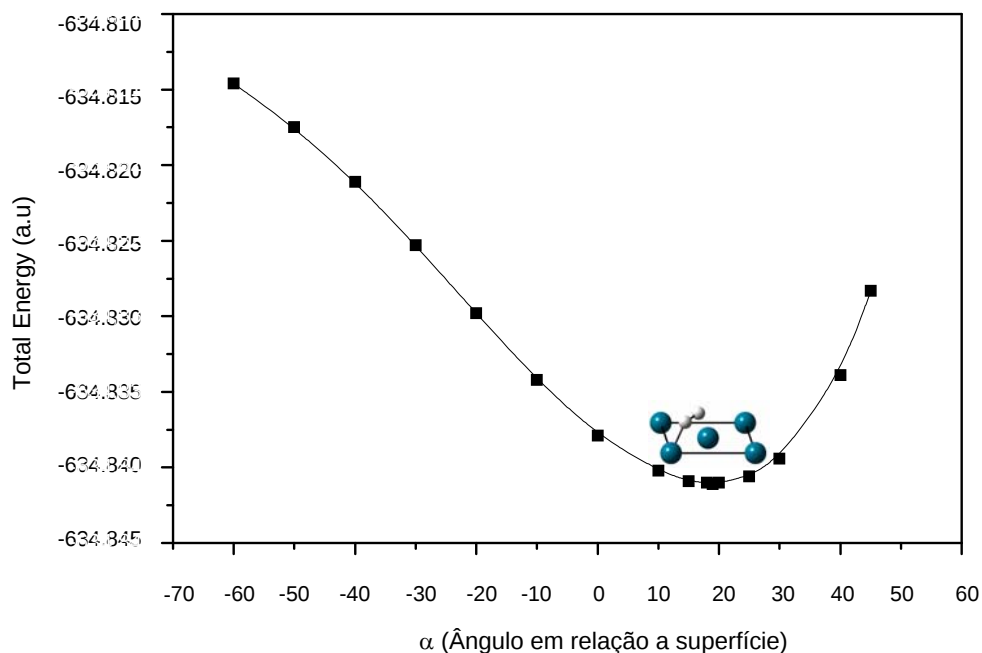


Figura 16. Energia para diferentes orientações da molécula de H_2 na superfície de Pd_5 .

Observamos na figura 16 que o estado de adsorção mais estável corresponde à molécula de hidrogênio em uma posição inclinada, formando um ângulo de 19° em relação à superfície. A tabela 14 mostra a geometria de adsorção do H_2 na superfície do Pd (100) modelada com o cluster Pd_5 . Para cada geometria de adsorção calculamos os comprimentos da ligação $d(H-H)$ e $d(Pd-H1)$ e o ângulo entre o eixo de ligação $H-H$ e a superfície.

Tabela 14. Geometria otimizada para os estados perpendicular e inclinado da molécula de H_2 no sistema Pd_5H_2 .

Orientação de H_2	α (ângulo em relação a superfície)	$d(H-H)$ (Å)	$d(Pd-H1)$ (Å)
Perpendicular	90°	0,833	1,767
Inclinada	19°	1,055	1,534

De forma semelhante ao sistema Pd_2H_2 , a distância de ligação (1,055 Å) e a frequência de estiramento (1260 cm^{-1}) calculadas para ligação H–H no sistema Pd_5H_2 , caracteriza este estado inclinado, como o pré-dissociativo.

O mecanismo RVB para existência desse estado pode ser previsto através dos cálculos das cargas atômicas. Na tabela 15, temos as cargas atômicas NBO e as energias de ligação correspondentes às geometrias apresentadas na tabela 14.

Tabela 15. Cargas atômicas NBO do Pd2, H1 e H2 e energia de ligação do sistema Pd_5H_2 nos estados perpendicular e inclinado.

Orientação de H_2	Carga do Pd2	Carga H1	Carga do H2	Energia de ligação (Kcal/mol)
90°	0,051	-0,112	0,078	10,29
19°	0,086	0,045	-0,039	14,75

A geometria de adsorção na posição inclinada, com o eixo H–H quase paralelo à superfície formando um ângulo de 19° com relação à superfície, foi a geometria mais estável, com energia de ligação de 14,75 Kcal/mol, uma estrutura com maior estabilidade que o estado paralelo (5,20 Kcal/mol) previsto como sendo o mais estável nos cálculos DFT realizados por Bartezaik e Stawowska [107].

A inclinação da posição vertical, até um ângulo de 19° com relação à superfície, é realizada com um aumento da transferência de carga da superfície para a molécula de hidrogênio, pelo decréscimo da carga positiva no H2 (0,078 $\rightarrow$ -0,039), com o acréscimo de da distância H-H (0,833 $\rightarrow$ 1,055) e redução da distância Pd–H1 (1,767 $\rightarrow$ 1,534 Å). O

enfraquecimento da ligação H–H e o fortalecimento da ligação Pd–H1 estão em pleno acordo com o modelo RVB proposto.

As conclusões finais deste trabalho estão presentes na secção 5.1.

4 Resultados: Um modelo molecular para o próton e o nêutron

Conforme relatamos na introdução, descreveremos as partículas nucleares próton e nêutron como sistemas compostos de quarks e bósons. O próton (uud) será descrito como um sistema composto de três quarks u rodeado por um bóson negativo ($uuu + b^-$) enquanto que o nêutron pelo mesmo caroço de três quarks, mas rodeado por dois bosons ($uuu + 2b^-$). Nos cálculos utilizaremos o método HF, que para o próton não há nenhuma restrição em usar funções antissimétricas HF, uma vez que a função de onda determinantal tem somente um termo. Já para o nêutron, em que dois estados de spin são possíveis, utilizamos o acoplamento singlete, que é o estado fundamental HF.

Os hamiltonianos dos sistemas quark-boson aqui propostos são descritos respectivamente por:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 - \sum_{A=1}^3 \frac{(2/3)e^2}{r_A} + \sum_{A,B>A=1}^3 \frac{(2/3)^2 e}{R_{AB}} \quad (54)$$

$$H = -\sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 - \sum_{i=1}^2 \sum_{A=1}^3 \frac{(2/3)e^2}{r_{iA}} + \sum_{A,B>A=1}^3 \frac{(2/3)^2 e}{R_{AB}} + \sum_{i,j>1}^2 \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (55)$$

onde A e B são os centros dos quarks u e M a massa do bóson b^- .

Diferentemente dos cálculos realizados nos sistemas paládio-hidrogênio, em que há uma vasta quantidade de funções de base que podem ser usadas, não há na literatura funções de base que descrevam interações de quarks em distâncias da ordem de 10^{-5} Å (1 fm). Para resolver este problema, duas metodologias de construção de funções de base foram usadas: a aproximação de Frost e a expansão de séries geométricas.

4.1 Curvas de energia potencial para nucleons

Como já vimos na secção 2.8.1 o expoente α da função gaussiana pode ser obtido a partir do parâmetro ρ_i : $\alpha = 1/\rho_i^2$ (aproximação de Frost). Consideramos o parâmetro ρ_i como a dimensão do próton e do nêutron que experimentalmente são obtidas a partir da distribuição de carga dessas partículas [24]. Do ponto de vista teórico podem ser obtidas, por exemplo, utilizando o modelo de Bag [108-109]. A tabela 16 apresenta os expoentes α obtidos a partir dos valores experimentais e do modelo de Bag.

Tabela 16. Expoentes obtidos a partir da dimensão do próton e do nêutron.

	Nucleon	Tamanho (fm)	α
Distribuição de carga	Próton	0,87	$1,32 \times 10^{10}$
	Nêutron	0,34	$8,65 \times 10^{10}$
Modelo de Bag	Próton	1,0	$1,0 \times 10^{10}$
	Nêutron		

A figura 17 mostra as curvas de energia potencial obtidas para os dois modelos (próton e nêutron), com os seus respectivos expoentes gerados a partir da distribuição de carga, $1,32 \times 10^{10}$ e $8,65 \times 10^{10}$ respectivamente.

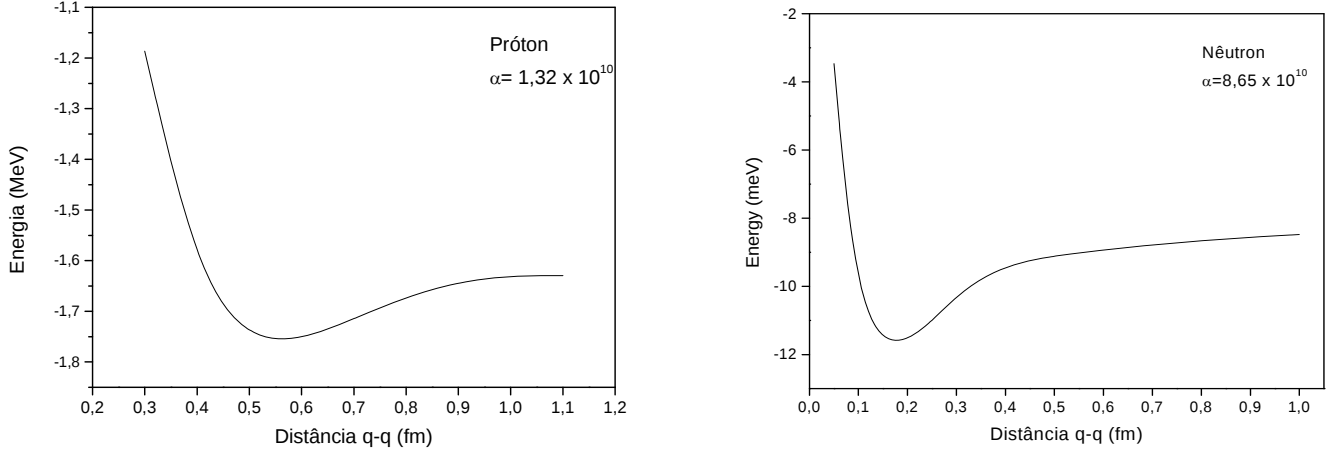


Figura 17. Curvas de energia potencial utilizando o expoente $1,32 \times 10^{10}$ para o próton e $8,65 \times 10^{10}$ para o nêutron.

É notável como as curvas de energia potencial para os dois sistemas são bem comportadas e muito semelhantes às dos sistemas moleculares convencionais, como por exemplo a Figura 16.

Para o próton, o mínimo na curva de energia potencial correspondente a uma distância entre os quarks de 0,55 fm (na geometria D_{3h}), em boa concordância com o raio experimental (0,87 fm) e com o obtido através do modelo chiral (0,84 fm) [110]. No caso do nêutron, o mínimo na curva está em 0,23 fm, também em boa concordância com o resultado experimental (0,34 fm) e com o obtido no modelo chiral (0,21 fm) [110]. Além dessa concordância, vale destacar que os nossos resultados mostram de forma correta que o próton é uma partícula maior que o nêutron. É importante também ressaltar que as distâncias entre os quarks, obtidas no estado de mínimo das curvas de energia potencial,

estão relacionadas à propriedade eletromagnética estática do raio de carga e, portanto, não significam exatamente o raio destas partículas, mas dá uma idéia da dimensão delas.

A Fig. 18 mostra uma comparação entre as curvas de energia potencial construídas para o próton e o nêutron utilizando o mesmo expoente ($1,0 \times 10^{10}$) obtido a partir do raio de Bag para o nucleon livre (neste modelo próton e nêutron possuem o mesmo raio de 1 fm).

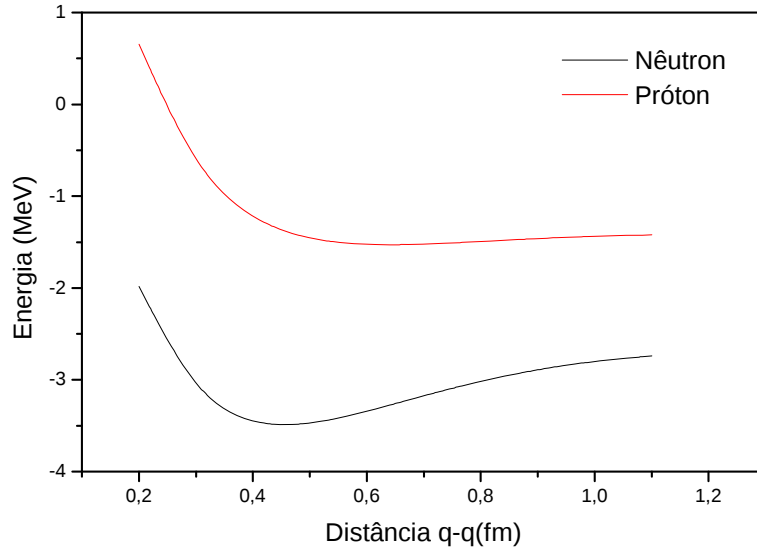


Figura 18. Curvas de energia potencial para o próton e o nêutron utilizando o mesmo expoente ($1,0 \times 10^{10}$)

Apesar de utilizar o mesmo expoente, novamente as curvas obtidas mostram que as dimensões calculadas para o próton (0,6 fm) e para o nêutron (0,4 fm) estão em boa concordância com os resultados experimentais e teóricos.

Outra maneira de obter expoentes α de funções de base gaussiana é a utilização da eq. 52 escrita em detalhes na secção 2.8.1.

$$\alpha_{i+1}(k) = \frac{\alpha_i^2(k)}{\alpha_{i-1}(k)}$$

Através desta metodologia dois tipos de funções de base foram construídas: base mínima (com apenas um expoente α) e base estendida (mais de um expoente α). A utilização da aproximação de Frost mostrou que neste sistema são necessários expoentes α da ordem de 10^{10} . Expoentes com esta ordem de grandeza (Tab. 17) também foram construídos a partir de uma expansão das funções de bases mínimas STO-3G do átomo de hidrogênio.

Tabela 17. Expoente obtido para descrever interação da ordem de fermi.

Função de base	α	α – Expansão
STO-3G	3,4252 0,6239 0,1688	$5,2740 \times 10^{10}$

Com o expoente $5,27 \times 10^{10}$ construímos as curvas de energia potencial para o próton e o nêutron mostradas na Fig. 19.

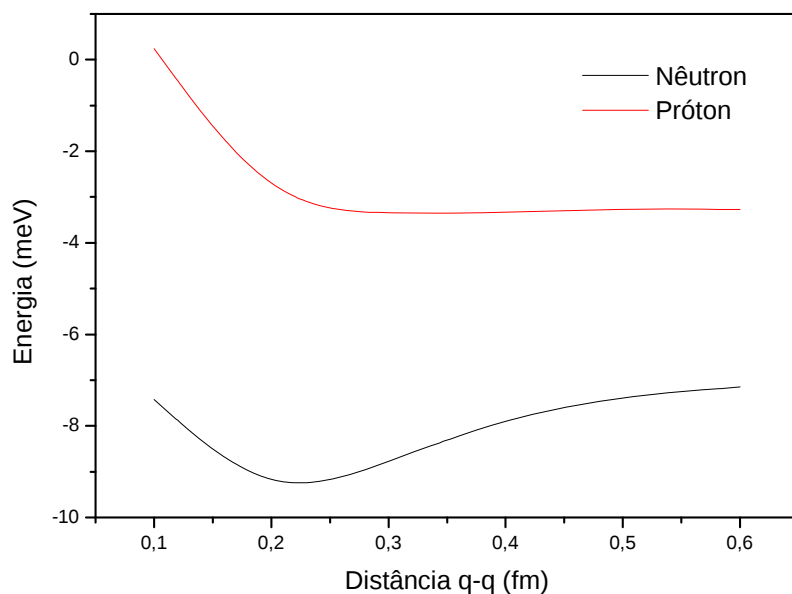


Figura 19. Curvas de energia potencial para o próton e o nêutron utilizando o mesmo expoente ($5,27 \times 10^{10}$)

Observa-se na Fig. 19 que foi possível obter boas curvas de energia potencial com este expoente, oferecendo distâncias de 0,3 fm e 0,2 fm para o próton e o nêutron, respectivamente. A distância para o próton foi bem menor quando comparada às obtidas com os outros expoentes utilizados anteriormente ($1,32 \times 10^{10} \rightarrow 0,55$ fm e $1,0 \times 10^{10} \rightarrow 0,6$ fm). Portanto, expoentes mais elevados não caracterizam bem o estado de mínimo na curva de energia potencial e, mantida essa tendência, valores mais elevados irão gerar estados não ligados.

A série geométrica também foi utilizada para obter funções de base com mais de um termo. A primeira função de base estendida utilizada foi resultante de uma combinação dos expoentes obtidos a partir dos raios de carga do nêutron e próton: $8,65 \times 10^{10} / 1,32 \times 10^{10}$. Com esta função de base o próton não apresentou mínimo na curva de energia potencial. Realmente a função de base acima apresenta um termo bem elevado ($8,65 \times 10^{10}$), que é inadequado para descrever o próton. Tomando como ponto de partida essa função de base e utilizando a Eq. 52, duas funções com dois (2s) e três expoentes (3s) foram construídas para descrever de forma adequada o próton (Tabela 18).

Tabela 18. Expoentes obtidos para o próton

Nº de expoentes α	Funções de Base
2s	$1,67 \times 10^{10}$ $1,32 \times 10^{10}$
3s	$1,67 \times 10^{10}$ $1,32 \times 10^{10}$ $1,04 \times 10^{10}$

A Fig. 20 apresenta as curvas de energia potencial para o próton com as três funções de base: 1s, 2s e 3s. A função 1s, trata-se da função de base mínima ($1,32 \times 10^{10}$).

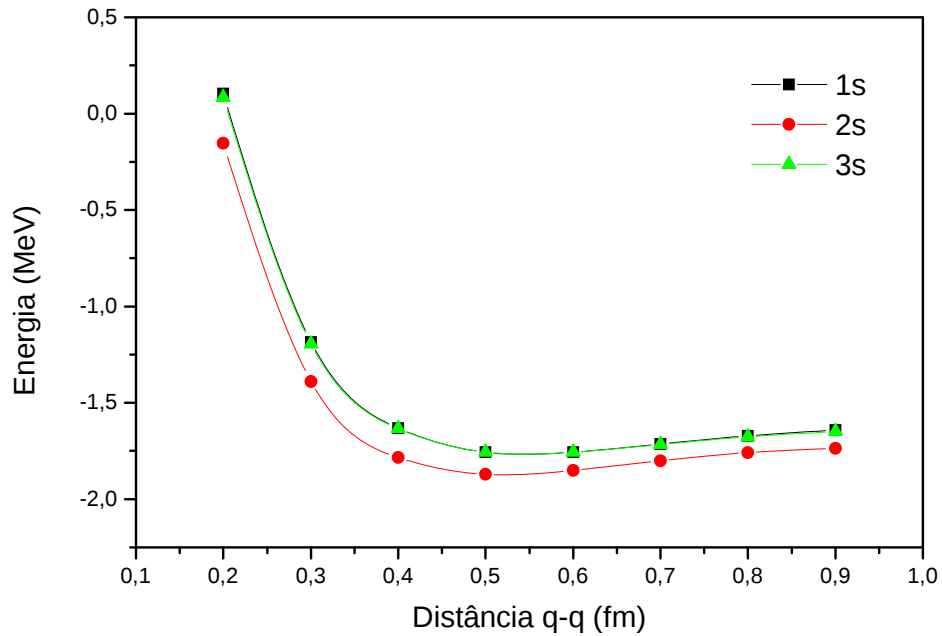


Figura 20. Curvas de energia potencial para o próton utilizando três funções de base

A inclusão de dois e três expoentes gerou boas curvas de energia potencial. A distância entre os quarks com as três funções foi a mesma, 0,55 fm, em boa concordância com o resultado experimental (0,87 fm). Observa-se também que a substituição do expoente $8,65 \times 10^{10}$ por $1,67 \times 10^{10}$ na função de base com dois termos (2s) originou um estado ligado entre as partículas, confirmando que o termo $8,65 \times 10^{10}$ é realmente inadequado para descrever este sistema.

Em relação ao nêutron a função de base estendida $8,65 \times 10^{10} / 1,32 \times 10^{10}$ conseguiu descrever bem essa partícula (Figura 21). No entanto, do ponto de vista variacional, está com uma menor estabilidade do que a obtida com a função de base de apenas um termo. Portanto, o termo $1,32 \times 10^{10}$ não é adequado para o nêutron, sendo necessária uma função de base estendida contendo termos mais próximos a $8,65 \times 10^{10}$.

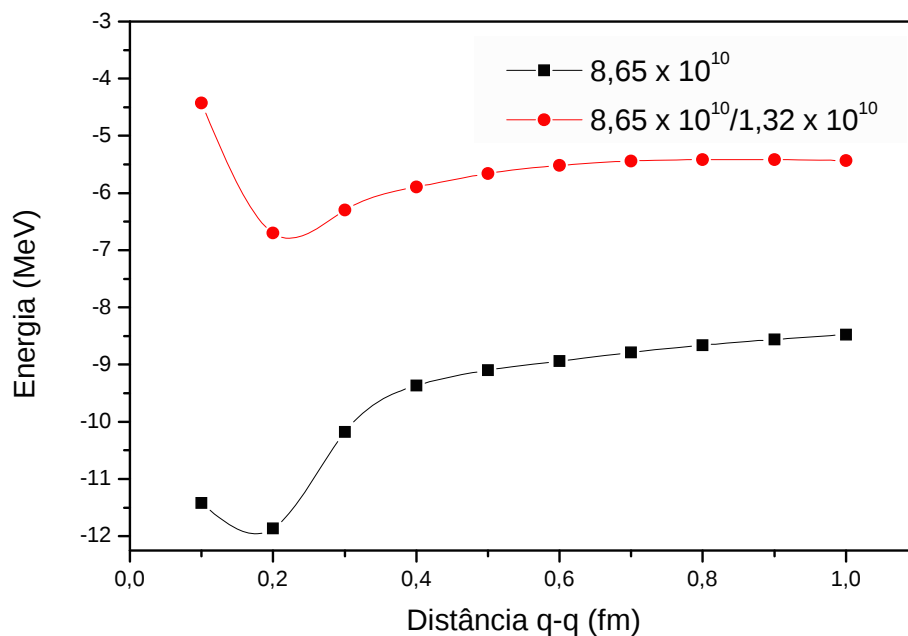


Figura 21. Curvas de energia potencial para o nêutron com as funções $8,65 \times 10^{10}$ e $8,65 \times 10^{10} / 1,32 \times 10^{10}$

Novamente utilizando a Eq. 52, vamos então procurar construir funções de base mais adequadas para descrever o nêutron (Tabela 19).

Tabela 19. Expoentes obtidos para o nêutron.

Nº de expoentes α	Funções de Base
2s	$8,65 \times 10^{10}$ $6,84 \times 10^{10}$
3s	$8,65 \times 10^{10}$ $7,69 \times 10^{10}$ $6,84 \times 10^{10}$
4s	$9,73 \times 10^{10}$ $8,65 \times 10^{10}$ $7,69 \times 10^{10}$ $6,84 \times 10^{10}$

A Fig. 22 mostra as curvas de energia potencial para o nêutron com as quatro funções de base: 1s, 2s, 3s e 4s. A função de base com um termo (1s) refere-se ao expoente $8,65 \times 10^{10}$.

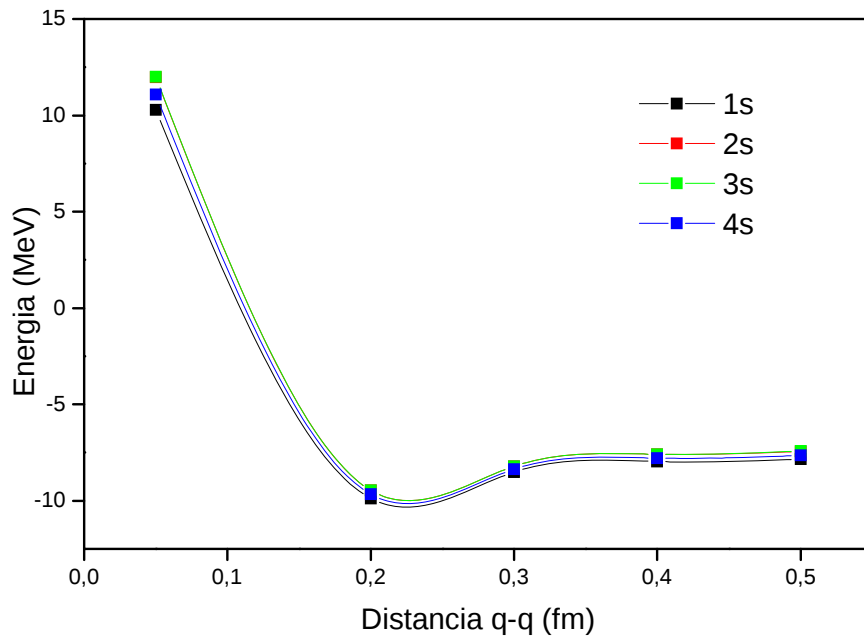


Figura 22. Curva de energia potencial para o nêutron com quatro funções de base

Observa-se claramente na Fig. 22, uma boa concordância entre as quatro curvas. A inclusão de mais termos na função conseguiu de forma satisfatória também reproduzir o nêutron. A distância entre os quarks foi a mesma nas quatro curvas, 0,23 fm, consistente com o valor experimental (0,34 fm) [24].

4.2 Diferença de Massa Nêutron-Próton

Os cálculos da diferença de massa nêutron-próton $\Delta M = M_n - M_p$ (valor experimental = 1,29 MeV) [24] são fortemente dependentes do modelo específico assumido. No modelo chiral, ΔM resulta da diferença das massas de corrente dos quarks up e down (Δm_{d-u}) e também da diferença de distribuição de carga do nêutron e do próton ($\Delta M^{e.m.}$), chamada de energia eletromagnética,

$$\Delta M = \Delta m_{d-u} + \Delta M^{e.m.} \quad (61)$$

Uma estimativa precisa da contribuição eletromagnética para a diferença de massa neutron-próton pode ser obtida por um conjunto completo de correções do *modelo Nambu-Jona-Lasinio* para o núcleon e também pelo *modelo sigma linear* que fornece uma contribuição eletromagnética pura de -0,77 MeV, em boa concordância com o valor experimental -0,76 MeV [111-112]. Já os cálculos da contribuição forte para a diferença de massa nêutron-próton ($\Delta m_{d-u} = \Delta M - \Delta M^{e.m.} = 2,05$ MeV) não são muito bons. Por exemplo, o método de quantização de coordenadas coletivas aplicado ao *modelo Skyrme* $SU(3) \times SU(3)$, resulta em uma contribuição forte da ordem de 1 MeV [114].

A diferença de massa neutron-próton pode ser obtida também através do *modelo cromodielétrico*, que inclui o quark s (estranho) e os efeitos de curto alcance que levam em conta explicitamente o quark no campo de gluon [115]. No entanto, a diferença de massa neutron-próton é extremamente dependente da densidade nuclear média, que está relacionada com a expansão do raio do nucleon. Esta dependência pode ser investigada

usando um modelo combinado ao modelo constituinte a fim de estimar o *efeito Nolen-Schiffer* e verificar que a diferença de massa nêutron-próton vai a zero em densidades nucleares típicas [116-117]. O *efeito Nolen-Schiffer* é a discrepância entre a diferença de massa nêutron-próton quando eles estão isolados e quando eles estão inseridos na matéria nuclear [118].

O modelo de Bag [108-109] também propõem uma maneira de se calcular a diferença de massa nêutron-próton, além de estimar o efeito Nolen-Schiffer. Outro modelo também usado no cálculo de ΔM é baseado na massa constituinte no oscilador harmônico [119]. Diferente do modelo de Bag, este modelo é caracterizado por dois parâmetros dimensionais: a constante de força do oscilador e o valor médio da massa constituinte do quark (0,33 GeV). Outra forma de calcular a diferença de massa nêutron-próton pode ser obtida com o *modelo acoplado quark-meson*, que combina a diferença entre densidade escalar dos quarks nos próton e nêutrons com a diferença de massa u-d [120]. Mais recentemente, a diferença de massa nêutron-próton foi precisamente calculada usando o *modelo quântico vortex* de mésons e barion [121]. Também cálculos em relatividade geral tem sido realizados, confirmando que a diferença de massa nêutron-próton deve ser da ordem de magnitude de $3m_e$, ou igual a 1,5 MeV, onde m_e é a massa de repouso do elétron (0,51 MeV).

A novidade apresentada nesse trabalho foi calcular a diferença de massa nêutron-próton, através de um modelo molecular quark-boson completamente diferente dos demais descritos na literatura.

As massas dos nucleons são geralmente identificadas com a energia de estados ligados de um sistema quark-boson. Segundo o *modelo constituinte* a massa dos barions

(próton e nêutron) é devido à massa dos quarks que os constituem. Essa massa é a soma da *massa de corrente* com a *massa dinâmica* e corresponde aproximadamente a 1/3 da massa total do bárion [28]. Visto que os bárions são formados por três quarks, a massa total dessa partícula é descrita como:

$$M_B = 3 \cdot m_c \quad (58)$$

onde m_c é a massa contituente do quark.

Considerando nossa hipótese ($d = u + b^-$), à equação 58 será acrescido um termo relacionado à interação eletromagnética quark-bóson (E_{b-q}/c^2):

$$M_B = 3 \cdot m_c^q + E_{b-q}/c^2 \quad (59)$$

Admitindo que a interação quark-quark nas duas partículas é a mesma, visto que o caroço de quarks (uuu) é o mesmo, a diferença de massa entre o nêutron e próton pode ser calculada pela diferença de energia de ligação quark-bóson:

$$\Delta M = [E_{b-q}/c^2(N) - E_{b-q}/c^2(P)] + m(b^-) \quad (60)$$

No modelo constituinte, a massa de repouso do bóson b^- é a massa do elétron (0,51 MeV), tal como aparece no decaimento beta. Assim, utilizando a Eq. 60 e o procedimento de construção dos expoentes das funções de base descritos anteriormente, é possível calcular a diferença de massa nêutron-próton. Quando a distância entre os quarks é de 1,4 fm, o expoente $0,15 \times 10^{10}$ reproduz exatamente o valor experimental (1,29 MeV). Entretanto, este valor teórico refere-se às partículas isoladas. O comportamento de ΔM

dentro matéria nuclear é um assunto que ainda está sob grande debate [121]. Sabe-se que esta quantidade está associada ao tamanho do nucleon dentro da matéria nuclear [123]. A mudança na escala de confinamento depende apenas da densidade nuclear média e pode ser identificada com a expansão do raio do nucleon [123-125]. Em nosso modelo nós assumimos que a expansão do raio do nucleon é a mudança na distância entre os quarks (D_{q-q}), com isso a dependência na densidade pode ser aproximada por [123]:

$$D_{q-q} = (1 + 2,6\rho^{4/3}), \quad \rho \text{ in fm}^{-3} \quad (61)$$

Com o auxílio da Eq. 61, a variação de ΔM em relação à distância D_{q-q} pode ser convertida para dependência em relação à densidade nuclear ρ . A figura 23 mostra como a diferença de massa nêutron-próton é alterada em função do aumento do tamanho do nucleon (D_{q-q}) e da densidade nuclear (ρ) com os expoentes de funções de base $0,15 \times 10^{10}$, $0,2 \times 10^{10}$, $0,25 \times 10^{10}$ e $0,3 \times 10^{10}$.

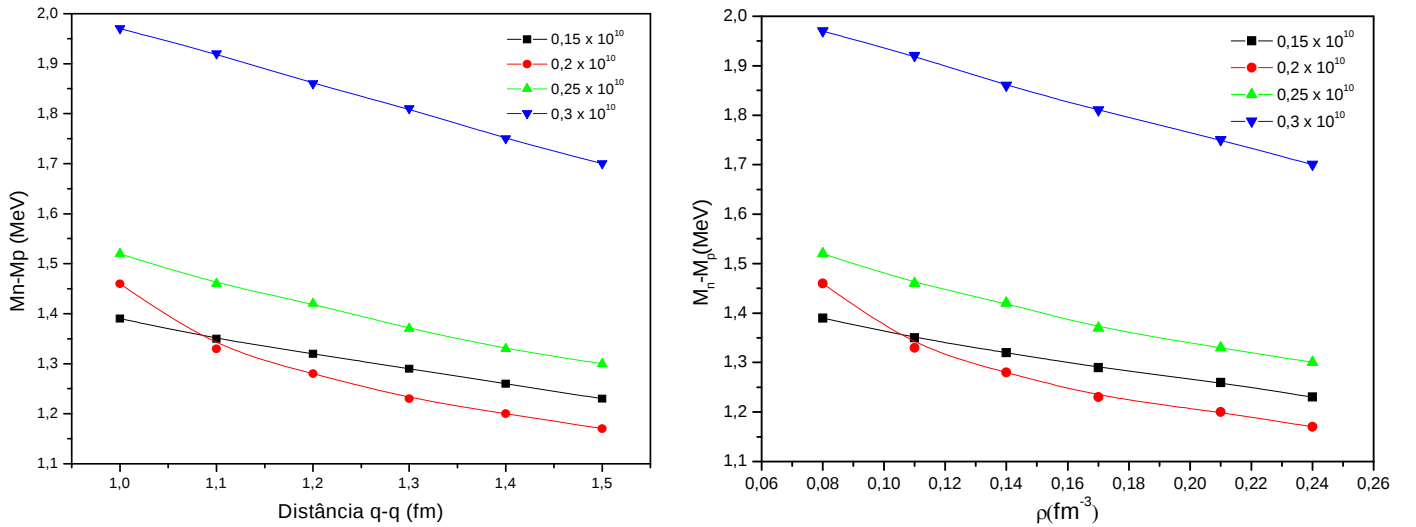


Figura 23. Variação da diferença de massa nêutron-próton com a distância q-q e com a densidade nuclear média.

Esses expoentes foram otimizados visando reproduzir a diferença de massa experimental nêutron-próton. Como dito, quando a distância entre os quarks em cada nucleon é de 1,4 fm, o expoente $0,15 \times 10^{10}$ reproduz exatamente o valor experimental. Este resultado também foi reproduzido no modelo de Bag com os nucleons em dimensão de 1 fm. Além de conseguir reproduzir a diferença de massa nêutron próton, os expoentes otimizados também conseguiram prever o comportamento de ΔM a partir de uma mudança no tamanho e na densidade nuclear. A expansão do nucleon e o aumento na densidade nuclear conduzem a uma diminuição na diferença de massa nêutron-próton. Este resultado é bastante promissor pois está em excelente concordância com a previsão do modelo de Skyrme [122] e com o modelo acoplado quark-meson [120].

5. Conclusões

Nesta tese exploramos duas aplicações da química quântica em campos bem distintos: a adsorção da molécula de H_2 na superfície de Pd e a proposição de um modelo molecular quark-boson para prótons e nêutrons. Na sequência apresentaremos as conclusões gerais relacionadas a esses dois problemas.

5.1 Adsorção de H_2 em Pd

O mecanismo proposto para a interação de H_2 na superfície de paládio baseado na teoria da ressonância não sincronizada das ligações covalentes e nos cálculos DFT foi bastante útil para se entender o processo de adsorção. Destacamos que todas as previsões teóricas ou experimentais sempre se referem ao estado paralelo da molécula de H_2 como o pré-dissociativo. Neste trabalho mostramos pela primeira vez que a molécula de H_2 adsorvida numa geometria inclinada em relação à superfície é o estado precursor da dissociação. Apesar de os nossos resultados serem baseados em um modelo de superfície extremamente simples a metodologia usada explicou com sucesso a redução observada nas frequências de estiramento da molécula de H_2 quando adsorvida em sítios de átomos metálicos. Nosso estudo mostrou mais uma vez o valor da teoria da ressonância das ligações covalentes (RVB). Com ela foi possível prever qualitativamente o estado inclinado, sem a necessidade de construir uma complexa hipersuperfície de potencial. Além disso, todo o processo de transferência de carga no ciclo catalítico é explicado com grande simplicidade pela RVB.

5.2 Modelo Molecular para Prótons e Nêutrons

Os resultados obtidos sugerem fortemente e de forma inédita, que cálculos de Química Quântica também podem ser utilizados para descrever propriedades de hadrons, partículas conhecidas por estarem ligados através de forças fortes. É claro que isso pode causar estranheza, especialmente para quem vem trabalhando na perspectiva das interações de cor. Embora nossa perspectiva se limite, ainda, apenas a mostrar a versatilidade dos métodos da química quântica, também apostamos uma abertura e ampliação da visão atual acerca das interações fortes. Porém, a história tem mostrado que mudanças de paradigmas nunca são tranquilas e aceitas imediatamente.

Os modelos moleculares quark-bóson aqui utilizados para descrever nêutrons e prótons levam a curvas de energia potencial (inéditas) muito bem comportadas, semelhantes às conhecidas para descrever sistemas moleculares convencionais. Essas curvas mostram que partículas de cargas fracionárias (quarks) e bósons podem formar estados ligados apenas por interação eletromagnética. Os elevados expoentes das funções de base gaussianas aqui construídos descrevem bem os sistemas quark-bóson propostos, incluindo as distâncias de interação que são todas bastante coerentes com as dimensões das partículas estudadas. Além disso, reproduzimos exatamente a diferença de massa nêutron-próton experimental (1,29 MeV), um resultado inédito e até surpreendente. Verificamos também que essa diferença de massa é fortemente dependente do tamanho do nucleon. Nossos resultados mostraram que a expansão nuclear conduz a uma diminuição na diferença de massa nêutron-próton, em concordância com outros estudos baseados em modelos da QCD.

Referências Bibliográficas

- [1] PAVÃO, A. C.; BRAGA, M.; TAFT, C. A.; HAMMOND, B. L.; LESTER, W. A. Phys. Rev. B 44, 1910, 1991.
- [2] GUIMARÃES, T. C.; PAVÃO A. C.; TAFT, C. A.; LESTER Jr, W. A. Phys. Rev. B 56 7001, 1997.
- [3] PAVÃO, A. C.; GUIMARÃES, T. C.; LIE, S. K.; TAFT C. A.; W. LESTER, W. A. Journal of Molecular Structure (Theochem). 458, 99, 1999.
- [4] FERREIRA, J. V.; PAVÃO, A. C. Surface Science xxx (2008) xxx–xxx. (publicado online – <http://www.sciencedirect.com/science>).
- [5] PAVÃO, A. C.; TAFT, C. A.; HAMMOND, B. L.; LESTER, W. A. Physical Review B - Condensed Matter. 40, 2879, 1989.
- [6] ROCHA, J. A. M. R.; PAVÃO, A. C. Physica C – Superconductivity. 411, 148, 2004.
- [7] PAVÃO, A. C.; PAULA, J. C. F.; CUSTÓDIO, R.; TAFT, C. A. Chemical Physics Letters. 370, 789, 2003.
- [8] PAULA, J. C. F.; PAVÃO, A. C.; TAFT, C. A. Journal of Molecular Structure (Theochem). 713, 33, 2005.
- [9] LEÃO, M. B. C.; PAVÃO, A. C.; International Journal of Quantum Chemistry. 62, 323, 1997.
- [10] LEÃO, M. B. C.; PAVÃO, A. C.; Journal of Molecular Structure (Theochem). 539, 297, 2001.
- [11] LEÃO, M. B. C.; SOUZA, F. N.; TAFT, C. A.; PAVÃO, A. C. Journal of Molecular Structure (Theochem). 640, 163, 2003.

- [12] PAVÃO, A. C.; CRAW, J. S.; NASCIMENTO, M. A. C. International Journal of Quantum Chemistry. 48, 219, 1993.
- [13] PAVÃO, A. C.; BASTOS, C. C.; FERREIRA, J. V. Journal of the Brazilian Chemical Society. 19, 308, 2008.
- [14] PAVÃO, A. C.; FERREIRA, J. V. International Journal of Quantum Chemistry. 106, 2578, 2006.
- [15] Pedro Augusto de Paula Nascente, Adsorção e ordenamento moleculares sobre paládio (111), Tese de doutorado, Unicamp, 1991, orientador: Sandra G. Carnicero de Castro.
- [16] LANDMAN, U.; KLEIMAN, G. C. in Surface and Defect Properties of Solids. v-6, the chemical society press, Londres, 1977.
- [17] PRUTTON, M. in Surface Physics, 2nd edition, Oxford university press, Oxford, 1983.
- [18] PTUSHINSKII, Y. G. Low temperature physics, v-30, 2004.
- [19] SOMORJAI, G. A.; VAN HOVE, M. A. in Solid Surfaces – Structure and Bonding. 38, 1, 1978.
- [20] CEYER, S.T. Ann. Rev. Phys. Chem. 39, 479, 1988.
- [21] FLEISCHMAN, M.; PONS, S. J. Electroanal. Chem. 261, 301, 1989.
- [22] WOOD, B. J.; WISE, H. J. Catal. 5, 135, 1966.
- [23] BAETZOLD, R. C. J. Chem. Phys. 55, 4355, 1971.
- [24] BAETZOLD, R. C. J. Chem. Phys. 55, 4363, 1971.
- [25] YAO, W. M.; *et al.* (Particle Data Group), J. Phys. G **33**, 1, 2006, (URL: <http://pdg.lbl.gov>).
- [26] Disponível: <http://www.visualmedia.fnal.gov/VMS_Site/gallery/stillphotos/1995/0700/95-0759D.hr.jpg>. acesso em 13 de maio de 2008.

- [27] Disponível:<http://www.aventuradasparticulas.ift.unesp.Br/chart_frame.html>. acesso em 15 de agosto de 2001.
- [28] HALZEN, F.; MARTIN, A. D. in Quarks and Leptons, An introductory Course in Modern Particle Physics, World Scientific, New York, 1984.
- [29] WEINBERG, S. in The Quantum Theory of Fields, Cambridge University Press, New York, 1955.
- [30] LUCHA, W.; GROMES, D.; SHBERL, F. Phys. Rep. 200, 127, 1991.
- [31] GROSS, D. J.; WILCKZEK, F. Phys. Rev. Lett. 30, 1343, 1973.
- [32] POLITZER, H. D. Phys. Rev. Lett. 30, 1346, 1973.
- [33] GUNION, J. F.; LEE, L. F.; Phys. Rev. D 12, 3583, 1975.
- [34] GOLDMAN, T.; YANKIELOWICKZ, T. Phys. Rev. D 12, 2910, 1975.
- [35] MITRA, A. N. Z. Phys. C 8, 25, 1981.
- [36] DE RÚJULA, A.; GEORGI, H.; GLASHOW, S. Phys. Rev. Lett. 37, 785 (1975).
- [37] NAMBU, Y. in the Quarks “Frontiers in Elementary Particle Physics”, World Scientific, Philadelphia, USA. 1985. English version by R. Yoshida.
- [38] SCHWARTZ, M. E.; SCHAAD, L. J. Journal Of Chemical Physics. 47, 12, 5325, 1967.
- [39] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. Modern Quantum Chemistry - Introduction to advanced Electronic Structure Theory, Macmillian Publishing co, Nova Iorque, 1982.
- [40] VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos – Simulação Computacional, Ed. Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [41] HOHEMBERG, P.; KOHN, W. Phys. Rev. B. 136, 864, 1964.
- [42] MORGON, N. H.; COUTINHO, K.; Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. Editora livraria da física, São Paulo, 2007.

- [43] VOLSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. *Canadian Journal of Physics*, **58**, 1200, 1980.
- [44] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; WANG, Y. *Phys. Rev. B* **54**, 16533, 1996.
- [45] ADAMO, C.; BARONE, V. *J. Chem. Phys.* **108**, 664, 1998.
- [46] BECKE, A. D. *Phys. Rev. A* **38**, 3098, 1988.
- [47] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865, 1996.
- [48] ADAMO, C.; BARONE, V. *J. Chem. Phys.* **116**, 5933 (2002).
- [49] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G.; *Phys. Rev. B* **37**, 785, 1988.
- [50] BECKE, A. D. *J. Chem. Phys.* **104**, 1040, 1996.
- [51] PERDEW, J. P. *Phys. Rev. B* **33**, 8822, 1986.
- [52] BECKE, A. D. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648, 1993.
- [53] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY JR., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.;

PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A.; *Gaussian 03, Revision B.04*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[54] PROYNOV, E. I.; VELA, A.; SALAHUB, D. R. Chemical Physics Letters 230, 419, 1994.

[55] PERDEW, P.; KURTH, S.; ZUPAN, A.; BLAHA, P. Phys. Rev. Lett. 82, 12, 2544, 1999.

[56] PAULING, L. Nature, 161, 1019, 1948.

[57] PAULING, L. Phys. Rev. Lett. 59, 225, 1987.

[58] MOHALLEN, J. R.; VIANNA, R. O.; QUINTÃO, A. D.; PAVÃO, A. C.;

MCWEENY, R. C. Z. Phys. D. 1, 1997.

[59] PAULING, L. Journal of Solid State Chemistry, 54, 297, 1984.

[60] LOFFREDA, D.; SIMON, D.; SAUTET, P. Journal of Catalysis, 213, 211, 2003.

[61] EFREMENKO, I. Journal of Molecular Catalysis A: chemical 173, 19, 2001.

[62] DONG, W.; LEDENTU, V.; SAUTET, P.; EICHLER, A.; HAFNER, J. Surface Science, 411, 123, 1998.

[63] STAVE, M. S.; DEPRISTO, A. E. J. Chem. Phys. 97 3386, 1992.

[64] REY, C.; GALLEG0, L. J.; RODEJA, J. G.; ALONSO, J. A.; INIGUEZ, M. P. Phys. Rev. B. 48, 8253, 1993.

[65] RODEJA, J. G.; REY, C.; GALLEG0, L. J.; ALONSO, J. A. Phys. Rev. B 49, 8495 , 1994.

[66] PARKS, E. K.; ZHU, L.; HO, J.; RILEY, S. J. J. Chem. Phys. 100, 7206, 1994.

[67] EFREMENKO, I.; SHEINTUCH, M. Surface Science. 414, 148, 1998.

- [68] TREVOR, D. J.; COX, D. M.; KALDOR, A. J. *Am. Chem. Soc.* 112, 3742, 1990.
- [69] FAYET, P.; KALDOR, A.; COX, D. M. *J. Chem.* 92, 254, 1990.
- [70] SCHNABEL, P.; IRION, M. P.; BUNSENGES, B. *Phys. Chem.* 96, 1101, 1992.
- [71] GUO, B. C.; KERNS, K. P.; CASTLEMAN, A. W. *J. Chem. Phys.* 96, 6931, 1992.
- [72] JIAO, C. Q.; FREISER, B. S. *J. Chem.* 99, 10723, 1995.
- [73] EFREMENKO, I.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 173, 19, 2001.
- [74] CHRISTIANSEN, A.; ERMLER, W. C.; PITZER, K. S. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 36, 407, 1985.
- [75] FUENTEALBA, P.; STOLL, H.; SZENTPALY, L. V.; SCHWERTFEGER, P. H. *PREUSS. J. Phys. B.*, 16, 323, 1983.
- [76] FUENTEALBA, P.; REYES, O.; STOLL, H.; PREUSS, H. *J. Chem. Phys.*, 87, 5338, 1987.
- [77] HAY, P. J.; WADT, W. R. *J. Chem. Phys.* 82, 270, 1985.
- [78] HAY, P. J.; WADT, W. R. *J. Chem. Phys.* 82, 299, 1985.
- [79] MULLIKEN, R. S. *J. Chem. Phys.* 23, 1833, 1955.
- [80] MULLIKEN, R. S. *J. Comput. Chem.* 14, 1504, 1993.
- [81] RED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. J. *J. Chem. Phys.* 83 735, 1985.
- [82] RUTKOWSKI, A.; SCHWARZ, W. H. E.; KOSLOWSKI, R. *Theoret. Chim. Acta.* 87, 75, 1993.
- [83] SLATER, J.C. *J. Chem. Phys.* 1, 687, 1933.
- [84] LÖWDIN, P.O. *J. Mol. Spec.* 3, 46, 1959.
- [85] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; ZAKRZEWSKI, V. G.; MONTGOMERY, J. A.; STRATMANN R. E.; BURANT, J. C.; DAPPRICH, S.; MILLAM, J. M.; DANIELS, A. D.; KUDIN, K.

N.; STRAIN, M. C.; FARKAS, Ö.; TOMASI, J.; BARONE, V.; M. COSSI; CAMMI, R.; MENNUCCI, B.; POMELLI, C.; ADAMO, C.; CLIFFORD, S.; OCHTERSKI, J. G. A.; PETERSSON.; AYALA, P. Y.; CUI Q.; MOROKUMA, K.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; CIOŚŁOWSKI, J.; ORTIZ, J. V.; BABOUL, A. G.; STEFANOV, B. B.; Liu, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMÁROMI, I.; GOMPERTS, R.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; Al-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; ANDRES, J. L.; GONZALEZ, C.; GORDON, M. H.; REPLOGLE, G, E. S.; POPLE, J. A., Gaussian 98, Revision A.6", Gaussian (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998).

[86] ROOHTAAN, C. C. J. Rev. Mod. Phys. 23, 2, 69, 1951.

[87] DAVIDSON, E.R.; FELLER, D. Chem. Rev. 86(4), 681, 1986.

[88] BOYS, S. F.; Proc. Roy. Soc. A201, 125, 1950.

[89] FROST, A. A. J. Chem. Phys. 47, 3707, 1967.

[90] CUSTODIO, R.; GODDARD, J. D. Journal of Molecular Structure (Theochem), 281, 75, 1993.

[91] CUI, Q.; MUSAEV, D. G.; MOROKUMA, K. Journal of Chemical Physics, **108**, 20, 8418, 1998.

[92] SHIM, I.; GINGERICH, K. A. J. Chem. Phys. 80, 10, 5107, 1984.

[93] BOYS, S. F.; BERNARDI, F. Mol. Phys., 19, 53, 1970

[94] SIMON, S.; DURAN, M. J. Chem. Phys. 105, 24, 1996

[95] NAKAO, T.; DIXON, D. A.; CHEN, H. J. Phys. Chem. 97, 12665, 1993.

[96] HARADA, M.; DEXPERT, H. ibid. 100, 565, 1996.

- [97] GOURSOT, A.; PAPAI, I.; SALAHUB, D. R. J. Am. Chem. Soc. 114, 7452, 1992.
- [98] VALÉRIO, G.; TOULHOAT, H. *ibid.* 101, 1969, 1997.
- [99] BALASUBRAMANIAN, K. J. Chem. Phys. 89, 6310, 1988
- [100] LOW, J. J.; GODDARD III, W. A. J. Am. Chem. Soc. 8321, 1984.
- [101] (a) CONRAD, H.; ERTL, G.; LATTA, E.E. Surf. Sci. 41, 435, 1974; (b) BEHM, R.J.; CHRISTMANN, K.; ERTL, G. Surf. Sci. 99, 320, 1980; (c) NYBERG, C.; TENGSTAL, C.G. Surf. Sci. 126, 1983.
- [102] BACKVALL, J.; BJORKMAN, E. E.; PETTERSON, L.; SIEGBAHN, P. J. Am. Chem. Soc. 107, 7265. 1985.
- [103] EFREMENKO, I.; GERMAN, E. D.; SHEINTUCH, M. J. Phys. Chem. A. 14, 8089, 2000.
- [104] BRANDEMARK, U. B.; BLOMBERG, M. R. A.; PETTERSON, L. G. M; SIGBAHN, P. E. M. J. Phys. Chem. 88, 4617, 1984.
- [105] HANDBOOK of CHEMISYTRY and PHYSICS; CRC Press; Cleveland, Ohio, F-167, 1984-1985.
- [106] NAKATSUJI, H.; HADA, M.; YONEZAWA, T. J. Am. Chem. Soc. 109, 1902, 1987.
- [107] BARTCZAK, W. M.; STAWOWSKA, J. Structural Chemistry, 15, 5, 447, 2004.
- [108] N. DESHPANDE et al., Phys. Rev. D15, 1855, 1977.
- [109] BICKERSTAFF, R. P.; THOMAS, A. W. Phys. Rev. D25, 1869, 1982.
- [110] GUTSCHE. T.; LYUBOVITSKIJ, V.; FAESSLER, A. Prog. Part. Nucl. Phys. 50, 235, 2003.
- [111] GASSER J.; LEUTWYLER, H. Phys. Rep. **87**, 77, 1982.
- [112] KVINIKHIDZE, A. N.; B. BLANKLEIDER. Nuc. Phys. A **670**, 210, 2000.

- [113] FIOLHAIS, M.; CHRISTOV, C.; NEUBER, T.; BERGMANN, M.; GOEKE, K.
Phys. Lett. B **269**, 43, 1991.
- [114] CLÉMENT, G.; STERN, J.; Nucl. Phys. A **539**, 685, 1992.
- [115] NEUBER, T.; FIOLHAIS, M. Europhys. Lett. **25**, 571, 1994.
- [116] ADAMI, C.; BROWN, G. E.; Z. Phys. A **340**, 93, 1991.
- [117] LUTZ, M.; LEE, H. K.; WEISE, W. Z. Phys. **340**, 393, 1991.
- [118] NOLEN, J. A.; SCHIFFER, J. P. Ann. Rev. Nucl. Sci. 19, 471, 1969.
- [119] ISGUR, N. Phys. Rev. D21, 779, 1980.
- [120] SAITO, K.; THOMAS, A. W. Phys. Lett. B **335**, 17, 1994.
- [121] OLSON, A. P. Phys. Essays **10**, 586, 1997.
- [122] MEIßNER, U. G.; RAKHIMOV, A. M.; WIRZBA, A.; YAKHSHIEV, U. T. Eur.
Phys. J. A. 31, 357, 2007.
- [123] EICH, E.; SEHGAL, L. M. Physics Letters 159B, 2, 1985.
- [124] ARNOLD, R.G. et al.; Phys. Rev. Lett. 52, 727, 1984.
- [125] CLOSE, E. E.; JAFFE, R. L.; ROBERTS, R. G.; ROSS, G. G.; Phys. Rev. D31 1004,
1985.



Resonating valence bond mechanism of the H₂ dissociation on Pd surface

Joacy V. Ferreira *, Antonio C. Pavão

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE 50740-540, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 August 2007

Accepted for publication 27 March 2008

Available online 1 April 2008

Keywords:

Hydrogen chemisorption

Palladium surface

DFT calculations

ABSTRACT

Resonating valence bond theory combined with DFT calculations permit to build a simple model for the dissociation of H₂ on palladium surface. Based on analysis of the electron transfer and total energy for different geometries of the Pd₂–H₂ and Pd₅–H₂ systems it is found that the predissociative state corresponds to a tilted molecule adsorbed on the surface.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In describing adsorption and dissociation of molecules on metal surfaces is quite useful to employ a molecular treatment since chemical knowledge and experience with orbitals, bonds, and charge transfer can serve as tools for characterization of the molecular states involved in the surface interactions. Comparing orbital interactions of the isolated molecule with those of the molecule on a surface, one discovers that for the later it is possible to assume that a small set of frontier orbitals dominates the interaction [1]. Within a one-electron picture, for both molecule and surface, the controlling interactions are likely to be the two-orbital, two-electron stabilizing interactions for which, depending on the relative energies of the orbitals and the magnitude of the overlap, each of these interactions will involve charge transfer from one system to another [2–5]. Several studies have suggested that small cluster of metal atoms could be useful as model systems for chemisorption of molecules on transition metal surfaces [6–8]. The representation of a transition metal surface in terms of an individual atom or a small group of atom is based on the supposition that surface atoms retain much of their atomic character and those adsorption properties, being strongly influenced by local site effects and band effects are secondary. This may be a reason to consider here a small number of atoms to represent the surface. Such procedure follows our previous work of the CO and N₂ chemisorption on 3d surfaces in which good results are obtained with small cluster models [9–12].

Because palladium is one preferred catalyst in hydrogenation, chemisorption of H₂ molecule on the Pd surface has been intensively investigated, both from experimental and theoretical point

of view. Despite considerable knowledge on this system, there are still unanswered questions regarding molecular states involved in the dissociation process, reaction path and local minima [13]. Let us consider the H₂ molecule approaching the Pd surface. Initially, repulsion grows as the molecule approaches the surface, but when the bonding combination of wave function of the adsorbate and adsorbant overlaps significantly, the interaction becomes attractive. To solve the problem with some accuracy we have performed density functional calculations (DFT) on the manageable size systems Pd₂–H₂ and Pd₅–H₂. Furthermore, to identify the molecular states involved in the hydrogen dissociation on Pd surface we have applied the resonating valence bond theory (RVB) [14]. Two resonating states are found: the first one corresponds to the molecule adsorbed in a perpendicular orientation and the other state, in which the molecule is adsorbed almost parallel in relation to the surface, can be identified as the predissociative state.

2. Computational details

DFT theory implemented in Gaussian program [15] is employed for calculations of the Pd₂–H₂ and Pd₅–H₂ systems. The Pd–Pd distances, derived from of the lattice constant (3.91 Å) of the bulk palladium crystal faces (100), are fixed in all calculations. The remaining distances and angles are optimized. It is used the B3LYP functional that combines Becke's three-parameter hybrid exchange potential (B3) [16] with the Lee–Yang–Parr (LYP) correlation functional [17]. Dunning's cc-pVDZ basis set [18] was used for hydrogen. The effective core potential (ECP) LANL2DZ basis set was employed for Pd atom, in which relativistic effects can be automatically included and 4s4p4d5s valence electrons been treated explicitly by the contraction scheme (8s/6p/4d)/[341/321/31] [19].

* Corresponding author. Tel.: +55 81 212684440.

E-mail address: joacy@ufpe.br (J.V. Ferreira).

3. The RVB mechanism of H₂ adsorption on the palladium surface

In contrast to more complex, computationally expensive and conventional calculations of two and three dimensional trajectories we employ a simple model for the mechanism of H₂ adsorption and dissociation on the palladium surface. It is a two-step Pd → H₂ and H₂ → Pd electron transfer process via RVB resonant states (Fig. 1).

According the RVB theory [14], electron transfer occurs as covalent bonds resonate from one position to another whereas the electrons tend to move from atom to atom by a succession of shifts by single bonds. Unsynchronized resonance requires that the atom receiving a bond (A⁺ or A) have an orbital available for its reception (occupied in A⁻). It is the existence of this orbital – the so-called metallic orbital – in addition to the orbitals required for occupancy by unshared electrons that permits the unsynchronized resonance of covalent bonds (A–A → A⁺ A–A⁻). The first step of our RVB dissociation model is the surface → H₂ donation, that is, the electron transfer from d_{z²} orbital of Pd to the 2σ antibonding orbital of H₂ molecule in the perpendicular orientation. In the framework of RVB theory this electron transfer corresponds to a bond transfer from the surface to the H1 atom (hydrogen next to the surface) of the H₂ molecule and would contribute to creating the positive and negative (Pd⁺, H⁻) states required for the unsynchronized resonance of the covalent bonds. The second step of the mechanism is the H₂ → surface back-donation that restores electroneutrality of the catalyst. This corresponds to transfer H–H bond toward the surface. In this step the molecule incline in relation to the surface, which corresponds to a more favorable configuration for bond

Table 1

RVB molecular states of the Pd₂H₂ system

Angle	D (H–H) (Å)	Atomic charge Pd2	Atomic charge H1	Atomic charge H2
90°	0.801	0.020	–0.109	0.056
18°	1.048	0.037	0.026	–0.104

transfer, and the H–H bond length is enlarged. The reduction of symmetry for the bent molecule is often related to the increase of activity of the process due to a lifting of degeneracy or an increase of entropy. Dissociation occurs as the H–H bond is donated to the surface. Then, in the present mechanism the electron traverses a closed loop while dissociating the H₂ molecule. In spite of considering two metal atoms to describe the RVB dissociation model, the present calculations also take into account a more extended surface model.

4. Results

Two surface models are considered. The simplest one has two Pd atoms representing the surface. In addition, in order to have an idea on the influence of the Pd neighbors, the surface is represented by five Pd atoms. Both surface models support predictions of the RVB mechanism.

4.1. Pd₂H₂ system

Fig. 2 shows variation of total energy of the Pd₂–H₂ system versus the angle between the H–H axes and the surface plane.

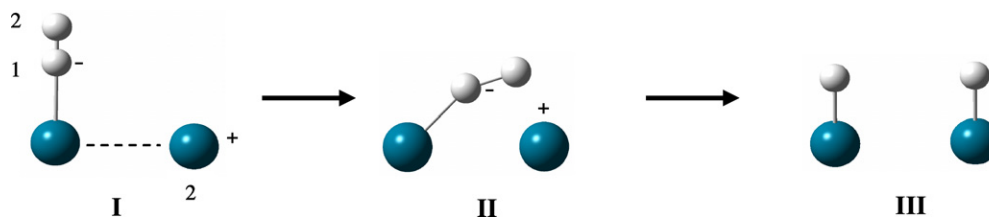


Fig. 1. Resonating valence bond mechanism of H₂ dissociation on Pd surface.

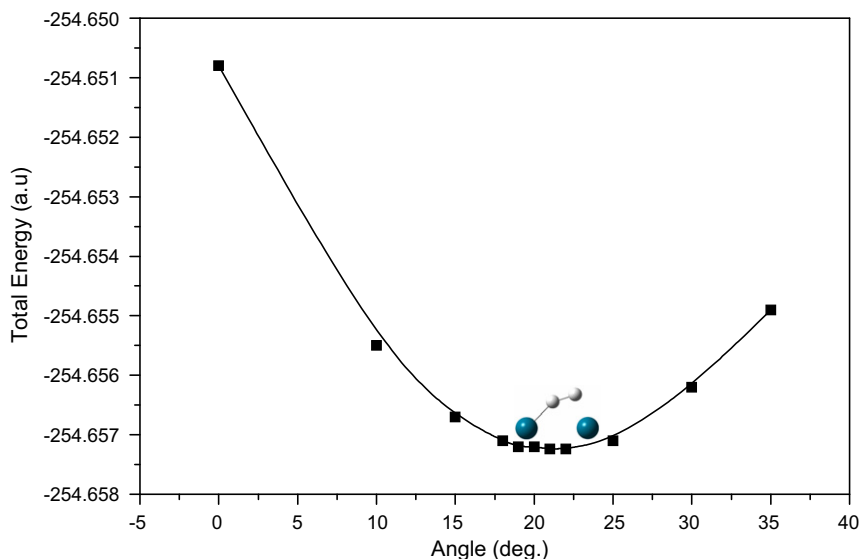


Fig. 2. Energy for different orientation of the H₂ molecule on Pd₂ surface.

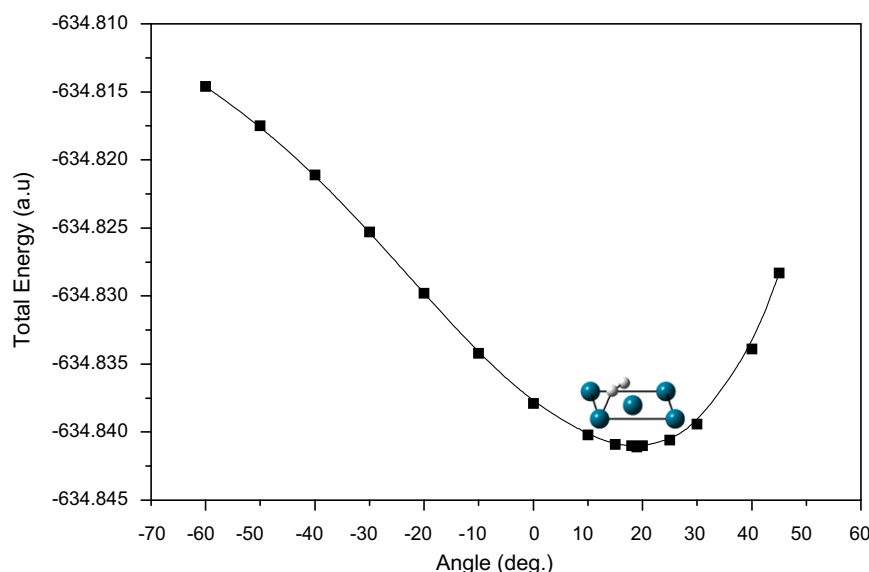


Fig. 3. Energy for different orientation of the H_2 molecule on Pd_5 surface.

Table 2
RVB molecular states of the Pd_5H_2 system

States	D (H–H) (Å)	Atomic charge Pd2	Atomic charge H1	Atomic charge H2
90°	0.833	0.051	−0.112	0.078
19°	1.055	0.086	0.045	−0.039

Fig. 2 indicates that the most stable adsorption state corresponds to the molecule forming an angle of 18° relative to the surface. There is no reference to this adsorption state in the literature, which frequently quotes the parallel configuration of the H_2 molecule as the precursor state of the dissociation. For example, B3LYP calculations with Lanl2dz basis set of Efremenko et al. [20] indicates the planar trapezoidal complex with binding energy 29.7 kcal/mol and bond length H–H 1.033 Å as the most stable state. Also in the CASSCF calculation of Nakatsuji et al. [21] the side on orientation (angle = 0°) is seen to be most favorable. Also, textbooks commonly represent the predissociative state as the parallel configuration. However, the present results clearly identify a state with 4.0 Kcal/mol below the parallel state. The existence of this almost parallel state can be understood in terms of the RVB theory. Table 1 shows optimized geometries and NBO (natural bond orbital) [22] atomic charges for the molecular states as predicted by the proposed RVB dissociation model.

As previously discussed, in the first step of the dissociation mechanism the perpendicular adsorption results a positive Pd atom charge while H1 atom becomes negative. Inclination of the molecule toward surface increases $Pd \rightarrow H_2$ charge transfer by decreasing positive charge on the H2 atom. Due to charge transfer to H2, the H1 atomic charge becomes less negative with inclination of the molecule.

4.2. Pd_5H_2 system

In the Pd_2H_2 calculations there is a lack of information on the Pd environment. To verify the effect of other Pd atoms on the electronic structure of the adsorption states we now represent the surface by five Pd atoms. For (100) surface each palladium has four nearest neighbors as represented in our Pd_5H_2 system. Fig. 3 shows variation of total energy of the Pd_5-H_2 system versus the angle between the H–H axes and the surface plane.

Fig. 3 shows that the most stable adsorption corresponds to a tilted state, with the molecule forming an angle of 19° relative to the surface and with 2.0 kcal/mol below the parallel state. It is the same conclusion of the Pd_2H_2 calculations in favor the existence of the bent state. The Pd_5H_2 system is a simple improvement of our surface model, but it gives a better idea on the influence of the neighbor atoms in the interaction of the surface with H_2 . Table 2 shows optimized geometries and NBO atomic charges for the RVB molecular states.

Similarly to the Pd_2H_2 system, the first step the perpendicular adsorption results a positive Pd2 atomic charge and a negative H1 atom. Inclination of the molecule, as predicted in the second step of the RVB mechanism, increases the surface to molecule charge transfer by decreasing positive charge on the H2 atom. The inclusion of neighbor atoms in the surface model changes the interaction of the surface with H_2 . The calculated heat of adsorption is 29.8 kcal/mol for the Pd_2H_2 system, in a good agreement with the experimental value, 24.4–28.8 kcal/mol, for the bulk Pd surface [23]. By increasing atoms in the surface model, the H_2 adsorption energy decreases to 6.4 kcal/mol. In addition, we found that in the 5-atom surface model the molecule is not aligned along the Pd–Pd bond. However, it leads to the same conclusion in favor the existence of a bent state.

5. Conclusions

Resonating valence bond theory combined with DFT calculations mechanism gives a simple and useful picture of H_2 dissociation on the Pd surface in which the adsorption and dissociation process is described via donation and back-donation as primary interactions. Previous theoretical and experimental studies refer to the parallel state of the H_2 molecule as the predissociative state. However, in the present study we have found a tilted molecule as the precursor state of dissociation. Our results are based on simple representations of the surface using two and five atoms, therefore, it would be interesting to do additional work employing larger clusters and periodic models to verify in details the influence of other Pd atoms on the electronic structure of the molecular adsorption states and to investigate possible coverage and thermodynamic effects. Also, even that the present molecular orbital calculations give appropriated energies and atomic charges for

analysis of the RVB dissociation mechanism, this electron transfer mechanism could be studied quantitatively through valence bond calculations. Efforts in such directions are in progress.

Acknowledgements

The authors thank the CNP_q and CAPES agencies for financial support.

References

- [1] R. Hoffmann, *Surfaces and Solids*, VCH Publishing, New York, 1988.
- [2] P.S. Bagus, C.J. Nelin, C.W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* 28 (1983) 5423.
- [3] C.W. Bauschlicher, P.S. Bagus, C.J. Nelin, B.O. Roos, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 354;
C.W. Bauschlicher Jr., *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 3250.
- [4] G. Pacchioni, P.S. Bagus, F. Parmigiani (Eds.), *Cluster models for surface and bulk phenomena*, NATO ASI Series, vol. 283, Plenum Press, New York, 1992.
- [5] G. Pacchioni, P.S. Bagus, in: R. Joyner, R. Vanin Santen (Eds.), *Elementary reaction steps in heterogeneous catalysis*, NATO ASI Series C, Kluwer, Dordrecht, 1993.
- [6] M.C. Zonnevylle, J.J.C. Geerlings, A. van Santen, *J. Catal.* 148 (1994) 417.
- [7] G. Pacchioni, N. Röschi, *Surf. Sci.* 306 (1994) 169.
- [8] H. Gröbeck, A. Rosén, *Comput. Mater. Sci.* 2 (1994) 607.
- [9] A.C. Pavão, M. Braga, C.A. Taft; B.L. Hammond, W.A. Lester Jr., *Phys. Rev. B* 44 (1991) 1910.
- [10] T.C. Guimarães, A.C. Pavão, C.A. Taft, W.A. Lester Jr., *Phys. Rev. B* 56 (1997) 7001.
- [11] A.C. Pavão, T.C. Guimarães, S.K. Lie, C.A. Taft, W.A. Lester Jr., *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 458 (1999) 99.
- [12] O. El Akramine, W.A. Lester Jr., X. Krokidis, C.A. Taft, T.C. Guimarães, A.C. Pavão, R. Zhu, *Mol. Phys.* 101 (2003) 277.
- [13] I. Efremenko, E.D. German, M. Sheintuch, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 8091.
- [14] L. Pauling, *Solid State Chem.* 54 (1984) 297.
- [15] M.J. Frisch et al., *Gaussian 98, Revision A.6*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [16] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [17] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [18] D.E. Woon, T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1358.
- [19] P. Durand, J.P. Malrieu, *Adv. Chem. Phys.* 67 (1987) 321.
- [20] I. Efremenko, E.D. German, M. Sheintuch, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 8089.
- [21] H. Nakatsuji, M. Hada, T.J. Yonezawa, *Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1902.
- [22] A.E. Red, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735.
- [23] (a) H. Conrad, G. Ertl, E.E. Latta, *Surf. Sci.* 41 (1974) 435;
(b) R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, *Surf. Sci.* 99 (1980) 320;
(c) C. Nyberg, C.G. Tengstal, *Surf. Sci.* 126 (1983) 163.

Electronic Structure of Fractionally Nuclear Charged Atoms

Antonio C. Pavão, Cristiano C. Bastos and Joacy V. Ferreira*

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife-PE, Brazil

Diferentes propriedades da química de quarks são estudadas por cálculos *ab initio* Hartree-Fock em átomos com carga nuclear fracionária. Os estados fundamental e excitado de átomos de sódio com quarks ligados ao núcleo são obtidos usando cálculos de interação de configuração. Este estudo sugere que a transição eletrônica ${}^2\text{P} \rightarrow {}^2\text{S}$ no sódio pode ser usada como guia para observação de quarks não confinados. A variação da energia de ligação eletrônica com a carga nuclear para a série isoeletrônica de átomos com carga nuclear fracionária $A^{\pm 2/3}$ e $A^{\pm 1/3}$ ($A = \text{H, Li, Na, P and Ca}$) foi analisada. Os cálculos apresentados sugerem, que os quarks não confinados preferem se ligar a núcleos pesados, e que o par quark-antiquark poderia ser estabilizado na presença da matéria atômica.

Different properties of quark chemistry are studied by performing accurate *ab initio* Hartree-Fock calculations on fractionally nuclear charged atoms. Ground and first excited states of sodium atoms with quarks attached to the nucleus are obtained using CI calculations. It is suggested that the sodium ${}^2\text{P} \rightarrow {}^2\text{S}$ electronic transition can be used as a guide in searching for unconfined quarks. Also, the variation of the binding electronic energy with nuclear charge in the isoelectronic series of fractionally nuclear charged atoms $A^{\pm 2/3}$ and $A^{\pm 1/3}$ ($A = \text{H, Li, Na, P and Ca}$) is analyzed. The present calculations suggest that unconfined colored particles have large appetite for heavy nuclei and that quark-antiquark pairs could be stabilized in presence of the atomic matter.

Keywords: *ab initio* calculations, fractionally nuclear charged atoms, quark chemistry

Introduction

Quantum chromodynamics (QCD) gives a correct phenomenological description of the strong and electroweak interactions, however experimental evidence for quarks is only indirect, being obtained from the properties of hadrons.¹ There are theoretical and experimental evidence that particles having color cannot exist as free entities, but are confined to the interior of hadrons. Although no laboratory experiment has so far liberated a quark from a nucleon, this is not a statement that unconfined quarks do not exist in a stable matter. There may be, e.g., a tiny concentration of primordial quarks that have not found their partners in the expanding Big Bang universe.² Several experiments have been carried out to look for unconfined quark in matter.²⁻⁹ In these search quark experiments, it is important to know the behavior of unconfined quarks in the stable matter, that is, the so-called *quark chemistry*.² By applying quantum mechanics to describe the interaction of a $\pm 1/3e$ or $\pm 2/3e$ electrical charge with the atomic matter,

it is possible to get some useful information on this quark chemistry. In addition, there is the inherent interest to study these exotic systems, which poses new and stimulating questions in computational quantum chemistry.

The hypothesis of unconfined quarks raises the question of where they reside in the real world. A conjecture is that the quark is surrounded by an electron cloud interacting with atoms and molecules or crystals.^{2,9-12} Another possibility is that quarks will absorb baryons from ordinary matter forming quark nucleon complexes.² In this case, atoms with fractionally nuclear charge can be formed.^{2,3,5,11,12} Indeed, it is argued that unconfined quarks must have large nuclear appetite,¹⁰ which may be a reason to consider them as being associated with nuclei. The fractional quark charge in the nucleus of an atom modifies their electronic structure and an appropriated spectroscopic technique should be able to detect this change and assign transitions between quark-atom energy levels. In this paper, the ${}^2\text{P} \rightarrow {}^2\text{S}$ electronic transition (the D yellow sodium lines) is used as a guide in searching anomalous electronic transitions due to the presence of quarks attached to the nucleus. Total energy calculations of the fractionally nuclear charged H, Li, Na,

*e-mail: joacy@ufpe.br.

P and Ca atoms indicate that quarks prefer to be bound with nucleus of heavy atoms. The variation of the binding energy with the nuclear charge and some other aspects of the quark chemistry are also discussed in results and discussions section.

Computational Details

Electronic structure calculations of fractionally nuclear charge atoms requires an appropriated choice of wavefunctions in order to take into account the peculiarities of these exotic systems. Here we use the generator coordinate method¹³ to design new basis set for the atomic systems. We maintain the 6-311G set of contracted basis in internal regions and include diffuse¹⁴ and polarization¹⁵ functions in external regions. In sodium case the purpose is to reproduce exactly the first D line (5896 Å). Electronic correlation effects are included by performing configuration interaction (CI) calculations with single, double, triple and quadruple excitations. For calculation of electronic transitions, where we consider differences in total energy, the so-called differential correlation effects are considered. The GAUSSIAN 98 program is used in all calculations.¹⁶

Results and Discussions

Total energies for the systems $\text{Na}^{+2/3}$, $\text{Na}^{+1/3}$, Na , $\text{Na}^{-1/3}$ and $\text{Na}^{-2/3}$ are given in Table 1. The fractional ionic charges in these systems reflect the quark (or antiquark) $\pm 1/3e$ or $\pm 2/3e$ charge added to the sodium nuclei. Each system contains 11 electrons and corresponds to a bound state.

Table 1. Total energy and $^2\text{P} \rightarrow ^2\text{S}$ transition for sodium and quark-sodium systems

Z	State ^2S (a.u.)	State ^2P (a.u.)	$^2\text{P} \rightarrow ^2\text{S}$ transition (Å)
11.666	-185.7585139	-189.3493139	3453
11.333	-173.2188732	-174.7132732	4411
11.000	-161.1172950	-163.2200950	5896
10.666	-149.4535019	-150.9479019	8297
10.333	-138.2260326	-139.2148326	12539

CI calculations of the $^2\text{P} \rightarrow ^2\text{S}$ electronic transition yield a wavelength of 5896 Å, which reproduces exactly the first sodium D line and is 6 Å away from the second yellow line, *i.e.*, an error about 0.1% (as relativistic effects such as spin-orbit coupling are not included in the calculations, only one transition energy is obtained). The accurate wavelengths calculated here can be a guide in search-for-quarks spectroscopic experiments. For example, the D line of the $\text{Na}^{+1/3}$ system lies in the violet region (4411 Å) and the

observance of this line would be indication of a $+1/3$ -quark attached to the nucleus.

Table 1 shows that the wavelength increases by decreasing the nuclear charge, indicating that the energy levels of the same principal quantum number (3s, 3p, 3d) approach each other for the negative $\text{Na}^{-1/3}$ and $\text{Na}^{-2/3}$ systems. Table 1 also shows that the variation of total energy is larger for the positive quark as compared to the corresponding negative quark. This is consistent with the fact that the total binding energy varies as $E = -kZ^\alpha$ (Z is the total nuclear charge, not just the number of protons) with $\alpha \geq 2$ (for Hydrogen $\alpha = 2$). Considering electronic binding energy for atoms from $Z = 1$ to 20, including $Z \pm 1/3$ and $Z \pm 2/3$ nuclei, we obtain $\alpha = 2.39$ (Figure 1).

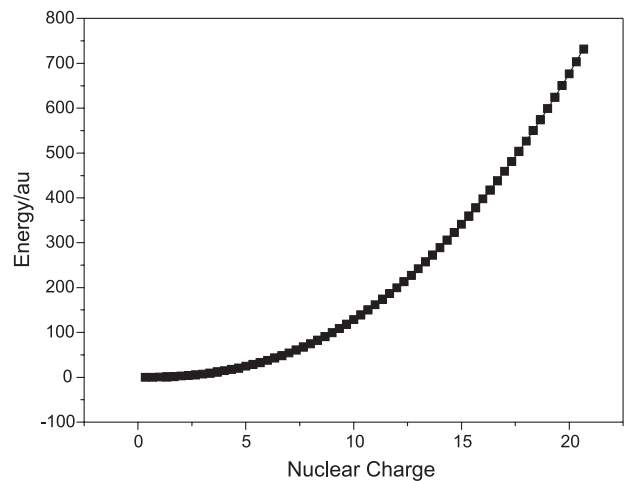


Figure 1. Electronic binding energy versus nuclear charge.

There are other consequences of the nonlinear dependence of the binding energy with the nuclear charge. In QCD, the vacuum state can be described as the lowest energy condensate state of gluons and quark-antiquark pairs. A primary creation process occurs when a quark-antiquark pair is produced by a gluon:



As the pair separates and becomes energetically favorable, another pair is created. This process goes until the hadron limit, where quarks are confined. When the mean separation between these particles exceeds the hadron limit, quarks are free. In this circumstance, if atomic matter is present we can consider formation of quark atoms according the equation:



where A is a neutral atom, Aq and A $\bar{q}$ are fractionally nuclear

charged atoms with opposite ion charge. Considering the Z^α dependence, the reaction for the Aq and $A\bar{q}$ formation (equation 2) will be an exothermic process. Here we are neglecting the color interaction, which overwhelms all the energies considered here. However, our purpose is to analyze only the atom-quark electronic interaction and consequences of the Z non-linear dependence of binding energy. Table 2 shows the amount of energy liberated (ΔE) when the quark-antiquark pair interacts with H, Li, Na, P and Ca atoms.

Table 2. Energy released in equation 2 for different atoms

System	ΔE (eV) u, $\bar{u}$	ΔE (eV) d, $\bar{d}$
H	-12.09	-3.02
Li	-25.90	-6.56
Na	-47.65	-11.91
P	-54.51	-13.63
Ca	-66.07	-14.23

We can observe that ΔE increases from Hydrogen to Calcium. Then, more energy is released as the nuclear charge is increased, indicating that quarks prefer to bound with nuclei of heavy atoms, in agreement with predictions of De Rújula *et al.*¹⁰ Another consequence of the negative signal of ΔE is that atomic matter stabilizes the quark-antiquark pair in relation to the condensate gluon state, which favors the hadron formation process.

Conclusions

The electronic structure of fractionally nuclear charged atoms is investigated using CI calculations. Even though more sophisticated calculation could affect the present numerical results and interpretations, our calculated ${}^2P \rightarrow {}^2S$ electronic transition for quark-sodium atoms illustrates how usual methods of quantum chemistry can be useful in searching for unconfined quarks. In addition, the electronic energy calculations of fractionally nuclear charged atoms produce new information on the interaction of quarks with the atomic matter, not generally considered by researchers in this area. Our results suggest the possibility that unconfined quarks have preference for heavy nuclei and that quark-antiquark pairs could be stabilized in the interaction with the atomic matter.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge Professor Ricardo Ferreira for his incentive to continue our research

on exotic systems. The financial support is from CNPq and CAPES Brazilian agencies.

References

1. Nambu, Y.; *Quarks*; Word Scientific: Philadelphia, PA, 1985.
2. Lackner, K. S.; Zweig, G.; *Phys. Rev. D* **1983**, 28, 1671.
3. Barbosa, A. G. H.; Nascimento, M. A. C.; *Mol. Phys.* **2002**, 100, 1677.
4. Halyo, V.; Kim, P.; Lee, E. R.; Lee, I. T.; Loomba, D.; Perl, M. L.; *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 2576.
5. Tamassy-Lentei, I.; Szanislo, J.; *Acta Physica Hungarica New Series-Heavy Ion Physics* **1998**, 8, 123.
6. Sen, K. D.; Mayer, B.; Schmidt, P. C.; Garza, J.; Vargas, R.; Vela, A.; *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, 90, 491.
7. Hendricks, C. D.; Shaw, G. L.; *Phys. Lett. B* **1998**, 421, 360.
8. Fairbairn, M.; Kraan, A. C.; Milstead, D. A.; Sjostrand, T.; Skands, P.; Sloan, T.; *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* **2007**, 438, 1.
9. Perl, M. L.; Loomba, D.; *Mod. Phys. Lett.* **2004**, 35, 2595.
10. De Rújula, A.; Giles, R. C.; Jaffe, R. L.; *Phys. Rev. D* **1978**, 17, 285.
11. Pavão, A. C.; Craw, J. S.; Nascimento, M. A. C.; *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, 48, 219.
12. Schaad, L. J.; Hess, B. A.; Wikswo, J. P.; Fairbank, W. M.; *Phys. Rev. A* **1981**, 23, 1600.
13. Custodio, R.; Goddard, J. D.; Santos, M. G.; Morgon, N. H.; *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 411, 42.
14. Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R.; *J. Comp. Chem.* **1983**, 4, 294.
15. Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S.; *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3265.
16. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*. [A.9]. 1998. Pittsburgh PA, Gaussian, Inc.

Received: September 2, 2007

Published on the web: February 27, 2008

Quark–Boson Molecular Orbital Calculations

ANTONIO C. PAVÃO, JOACY V. FERREIRA

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brazil 50.670-901

Received 6 December 2005; accepted 31 March 2006

Published online 26 June 2006 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

DOI 10.1002/qua.21078

ABSTRACT: Ab initio molecular orbital calculations are performed on the system composed of a static three $u(+2/3)$ quark core coupled to a b^- boson cloud. Using appropriated Gaussian basis set functions to describe interactions at Fermi distances, this quark–boson system can be used as a proton model. © 2006 Wiley Periodicals, Inc. *Int J Quantum Chem* 106: 2578–2580, 2006

Key words: quark–boson system; proton and neutron structure; molecular orbital calculations

Introduction

In the present work, we report molecular orbital calculations on the system formed by a core of three $u(+2/3)$ quarks surrounded by a negative particle. Besides the inherent interest in studying this exotic system, which poses new and stimulating questions in computational quantum chemistry, we propose that it can model the proton. This model is based on the assumption that the $d(-1/3)$ quark is a gluon b^- coupled to the u -quark, that is, $d = u + b^-$. This composite view of the d -quark does not mean there is no d -quark at all, and consequently there is no contradiction with the modern understanding of hadron physics [1]. An interesting consequence in using this d -quark composition is that the proton (uud) can be described as a bound

state of three u -quarks coupled to one boson ($uuu + b^-$). Taking into account that it is a system formed by three positive centers surrounded by one negative particle, it can be compared to the H_3^{++} molecule. With this comparison, the adiabatic Born–Oppenheimer approximation [2] is implicitly employed, i.e., to neglect the three-quark core motion relative to the bosons and treat the boson kinetic energy terms of that of the quarks separately. Of course, b^- is not the observed W^- weak boson in the beta decay: $n \rightarrow p + W^-$ (or $d \rightarrow u + W^-$), which is a very short-lived and very massive particle (~ 80 GeV) with interactions that are very short ranged [1]. Here b^- is merely a real particle with the electric charge -1 , interacting only through electromagnetic interaction, and with an unknown mass. Considering the b^- boson properly, we correctly take into account the spin properties of the proton (a fermion), in agreement with the established prop-

Correspondence to: A. C. Pavão; e-mail pavao@ufpe.br

erties of known interactions in the standard model of particle physics.

Computational Procedure

Our purpose is to describe the electromagnetic interactions of the b^- boson field in the presence of the three-quark core by performing self-consistent molecular orbital calculations. It is well established that this theory successfully describes molecular systems (see, e.g., Ref. [3]).

The Hamiltonian used in the present study is

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 - \sum_{A=1}^3 \frac{(2/3)e^2}{r_A} + \sum_{A,B>A=1}^3 \frac{(2/3)^2 e^2}{R_{AB}}, \quad (1)$$

where A and B denote the u -quark centers and M is the b^- boson mass.

Our first problem is to calculate the boson kinetic energy. Since the b^- mass is unknown, the kinetic energy will be calculated using the virial theorem. This theorem has been studied in great detail by several authors in both the relativistic and nonrelativistic cases [4]. It can be derived from the variation principle by considering the scale factor as a variable parameter. A scale transformation gives a better fit of the trial function to the domain of space, which is actually occupied by the system under consideration. The scaling procedure is of great practical importance because it is a simple tool for improving energy when solving the Schrödinger equation for atoms and other more complicated many-particle systems of molecular, solid-state, or nuclear type. For the present purpose, we will employ the Slater's form [5] of the virial theorem when the nuclei have given fixed positions:

$$2T + V + R dE/dR = 0. \quad (2)$$

In modeling the proton using a molecular structure, a new and interesting problem emerges. Different from molecular systems, in which a variety of optimized basis set functions is known, there is no appropriate basis set functions to describe interactions at Fermi distances. In common molecular orbital calculations, with dimensions of Ångström, the Gaussian functions ($\exp -\alpha r^2$) are generally used to design a optimized basis set for systems. Some investigators have commented on the correlation between the distance r and the α parameter,

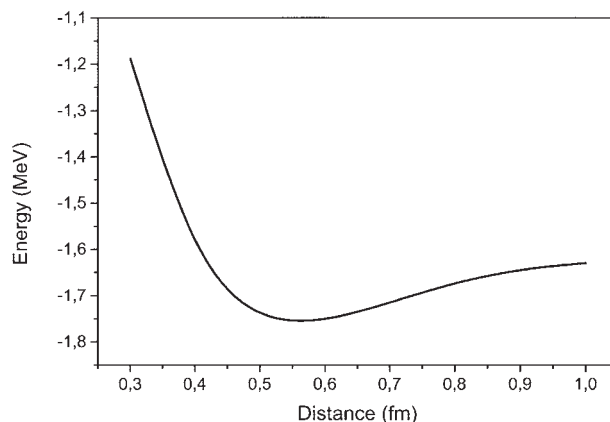


FIGURE 1. Potential energy curve for the three u -quark core surrounded by a b^- boson. The abscissa represents the distance between two quarks in the D_{3h} geometry.

i.e., based on a dimensional analysis, the α parameter should be related to the so-called orbital radius [6,7] as:

$$\alpha = 1/\langle r^2 \rangle. \quad (3)$$

Actually, such a correlation can be observed in atomic and molecular calculations. For example, the inverse of the square root of α exponents of the well-known STO-3G basis set of the hydrogen s orbital (3.42525091, 0.62391373, and 0.16885540, as used in the Gaussian program [8]), leads to the typical distances of molecular systems (0.54, 1.27, and 2.43 Å, respectively). Even though there is no argument defining an absolute scale of α versus $1/\langle r^2 \rangle$, findings reveal that this idea can be useful.

Results and Discussion

Using $\alpha = 1.32 \times 10^{10}$, which corresponds to the experimental proton radius of 0.87 fm [Eq. (3)], it is possible to obtain a well-behaved potential energy curve, as showed in Figure 1.

The determined value of the mass of b^- is ~ 124 GeV, indicating that the relativistic effect is very large. The distance axis in Figure 1 represents the separation of two u -quarks with the three u -quark core in the D_{3h} symmetry. Nucleons are extended objects with dimensions that can be compared to the distance between two u -quarks. A significant finding shown in Figure 1 is that the calculated quark equilibrium distance (0.55 fm) is consistent

with the experimental proton radius (0.87 fm). The calculated value can be improved by using a larger basis set, since the present study considers a single primitive Gaussian function placed at each quark site, which is too simple for describing a wave function bound by Coulomb-type potentials. For example, by adding two terms with exponents 1.04×10^{10} and 0.82×10^{10} , respectively, the calculated quark equilibrium distance proton radius is 0.65 fm, in better agreement with the experimental value.

Conclusions

Two results are interesting in the present study: the reliable profile of the potential energy curve of the quark–boson molecular system and the good agreement in calculating the proton dimension. In addition, it must be observed that the proposed proton model is completely consistent with the modern concepts of particle physics. This quark–boson molecular system certainly poses new interesting questions involving, for example, the structure of the excited states and ionization continuum, the importance of more extended basis set functions, or the need to explicitly take into account the relativistic effects. These extensions are important, but a more fundamental question is to apply the present model to neutrons, the three *u*-quark core coupled to two *b*[−] bosons. Efforts in such directions are in progress.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Dr. R. Custodio from IQ-UNICAMP, SP, Brazil, for his helpful discussions during our calculations.

References

1. Nambu, Y. *Quarks*; World Scientific: Philadelphia, PA, 1985; p 196.
2. Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann Phys* 1927, 84, 458.
3. (a) Pavão, A. C.; Taft, C. A.; Guimarães, T. C. F.; Leão, M. B. C.; Mohallem, J. R.; Lester, W. A., Jr. *J Phys Chem* 2001, 105, 5; (b) Paula, J. C. F.; Pavão, A. C.; Taft, C. A. *J Mol Struct (Theochem)* 2005, 713, 33.
4. Löwdin, P. O. *J Mol Spectrosc* 1959, 3, 46.
5. Slater, J. C. *J Chem Phys* 1933, 1, 687.
6. Custodio, R.; Goddard, J. D. *J Mol Struct (Theochem)* 1993, 281, 75.
7. Frost, A. A. *J Chem Phys* 1967, 47, 3707.
8. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98; Revision A.6*; Gaussian: Pittsburgh, PA, 1998.