

**Defeitos FeN₄ em nanoestruturas de carbono:
um estudo comparativo com as moléculas
Fe-porfirina e Fe-ftalocianina**

Ingrid Carolina Ibagón Pardo

Março de 2010

Defeitos FeN₄ em nanoestruturas de carbono: um estudo comparativo com as moléculas Fe-porfirina e Fe-ftalocianina

Ingrid Carolina Ibagon Pardo

Orientador: Prof. Hélio Chacham

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Março de 2010

Agradecimentos

Ao professor Hélio Chacham pela orientação e acolhimento.

Ao professor Mario Sergio Mazzoni pela ajuda com os cálculos e o SIESTA.

A mis papás, Orlando y Judith por el cariño y apoyo incondicional en estos 7 años de Física.

A mis hermanas Viviana y Jimena por el cariño y la compañía en la distancia.

Ao Thiago pelo amor, paciência e ajuda incalculável para melhorar meu português.

Aos muitos amigos feitos no Brasil, pelo acolhimento e pelos vários momentos de diversão.

A mis amigos de Choachí, por el apoyo, el cariño y los reencuentros anuales.

A Verónica por la amistad incondicional, los buenos momentos estudiando física y/o comiendo las delicias que ella prepara.

Aos professores da UNAL e da UFMG pela formação acadêmica.

A mis amigos de la UNAL.

À família do Thiago, Kátia, Rogério e Sophia pelo acolhimento.

Ao Departamento de Física da UFMG pelo acolhimento e os serviços prestados.

À FAPEMIG e o CNPq, pelo suporte financeiro.

Índice

RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
Introdução	1
1 Metodologia	3
1.1 Sistemas Multieletrônicos	3
1.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer	3
1.3 Método Variacional	5
1.4 Aproximações de Hartree e de Hartree-Fock	5
1.5 Teoria do Funcional da Densidade	7
1.5.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	7
1.5.2 Equações de Kohn-Sham	10
1.5.3 Aproximações para o funcional de troca-correlação	12
1.6 Bases	14
1.7 Pseudopotenciais	15
1.8 O Método SIESTA	20
2 Estudo Comparativo entre as moléculas Fe-porfirina e Fe-ftalocianina e nanoestruturas de carbono com defeitos FeN₄	25
2.1 Introdução	25
2.2 Metodologia	28

2.3	Resultados	28
2.3.1	Estabilidade dos Sistemas	29
2.3.2	Estado de oxidação e carga do metal de transição	30
2.3.3	Fator de Hibridização	35
2.4	Resumo e Conclusões	36
3	Ligação da molécula de O₂ à Fe-porfirina e ao fulereno com defeito FeN₄	38
3.1	Introdução	38
3.2	Resultados	39
3.2.1	Energia de Ligação	41
3.3	Defeito de N ₄ H ₂ no fulereno C ₆₀	44
3.4	Resumo e Conclusões	45
	Conclusão	46

Resumo

Nesta dissertação realizamos um estudo comparativo entre as moléculas Fe-porfirina e Fe-ftalocianina e nanoestruturas de carbono com defeitos FeN_4 através de cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Para todos os sistemas, fizemos cálculos variando a carga total. No caso da Fe-porfirina e da Fe-ftalocianina estudamos os sistemas neutros e os resultantes da adição ou remoção de um elétron e , no caso das nanoestruturas de carbono, colocamos uma quantidade de carga por átomo de carbono equivalente a cada caso estudado para as moléculas. Observamos que existe uma tendência do ferro a manter sua carga constante quando a carga total do sistema muda, enquanto o momento magnético de spin nos sistemas varia com a carga total. Os sistemas têm momento magnético de spin igual a $2\mu_B$ quando estão neutros, mas esse momento aumenta (diminui) quando elétrons são retirados (adicionados) do (ao) sistema.

Devido à importância para a bioquímica de hemoproteínas e para a fabricação de células de combustível, estudamos também a ligação da molécula de O_2 à Fe-porfirina e ao fulereno C_{60} com defeito FeN_4 . Observamos que para as duas moléculas o estado fundamental do complexo ligado à molécula de O_2 é um singlete. Este se caracteriza pelo acoplamento antiferromagnético entre um elétron localizado no ferro e outro localizado na molécula de O_2 , e por uma ligação sigma resultante da combinação dos orbitais d_{z^2} do ferro e π anti-ligante da molécula de O_2 . Após a ligação ao fulereno ou à Fe-porfirina, a molécula de O_2 pode ser dissociada através de uma segunda interação com uma outra molécula de fulereno ou Fe-porfirina, respectivamente.

A ligação da molécula de O_2 a um defeito tipo N_4H_2 no fulereno também foi estudada. Observamos que, neste caso, a energia de ligação da molécula de O_2 é 0.9 eV menor que a encontrada no caso do defeito FeN_4 e que a molécula de O_2 é dissociada após uma segunda interação com outro fulereno, formando duas moléculas de água com os hidrogênios retirados dos defeitos N_4H_2 .

Abstract

In this dissertation we conducted a comparative study between the Fe-porphyrin and Fe-phthalocyanine molecules and carbon nanostructures with FeN₄ defects using first-principles calculations based on the Density Functional Theory. For all systems, we performed calculations varying the total charge. In the case of Fe-porphyrin and Fe-phthalocyanines we studied the neutral systems and those resulting from the addition or removal of one electron and, in the case of the carbon nanostructures we added a quantity of charge per carbon atom equivalent to each case studied for the molecules. We observed a tendency of the iron atom to maintain its charge constant when the total charge of the system changes, while the spin magnetic moment of the system changes with the total charge. The systems have spin magnetic moment equal to $2\mu_B$ when they are neutral, but it increases (decreases) when electrons are removed (added) from (to) the system.

Due to the importance to the biochemistry of hemoproteins and to the fabrication of fuel cells, we also studied the binding of the O₂ molecule to Fe-porphyrin and to C₆₀ fullerene with the FeN₄ defect. We observed that for both molecules the ground state of the complex bound to the O₂ molecule is a singlet. It is characterized by the antiferromagnetic coupling between one electron localized in the iron atom and another localized in the O₂ molecule, and a sigma bond resulting from the combination of the d_{z²} orbital from the iron and the π antibonding orbital from the O₂ molecule. After binding to the fullerene or to the Fe-porphyrin, the O₂ molecule can be dissociated by a second interaction with another fullerene or a Fe-porphyrin molecule, respectively.

The binding of the O₂ molecule to N₄H₂ defect in the fullerene was also studied. We observed that, in this case, the binding energy of the O₂ molecule is 0.9 eV less than that of the FeN₄ defect, and that the O₂ molecule dissociates after a second interaction with another fullerene, producing two water molecules with the hydrogen atoms from the N₄H₂ defects.

Introdução

Com o surgimento da Mecânica Quântica, novos paradigmas foram introduzidos na Física e novas áreas de pesquisa começaram a se desenvolver, dentre elas o cálculo de estrutura eletrônica, que consiste na determinação de estados de energia eletrônica em átomos, moléculas e sólidos. Este campo de pesquisa fornece informações importantes para o entendimento de propriedades óticas, elétricas, magnéticas e de transporte, além de permitir a antecipação e interpretação de resultados experimentais.

Nas últimas décadas, devido principalmente ao rápido crescimento do desempenho dos computadores, aliado à disponibilidade de programas eficientes, os cálculos de estrutura eletrônica têm se desenvolvido rapidamente, gerando benefícios para diversas áreas da Física, Química e Biologia. Este fato, associado ao sucesso de teorias como a Teoria do Funcional da Densidade na descrição de sistemas reais, tem permitido um entendimento mais profundo de sistemas conhecidos e tornado o cálculo de estrutura eletrônica uma ferramenta capaz de auxiliar no desenvolvimento de novos materiais, prevendo suas propriedades e possíveis aplicações.

Nesta dissertação aplicaremos um método computacional baseado na Teoria do Funcional de Densidade, ao estudo de nanoestruturas de carbono com defeitos FeN_4 e das moléculas de Fe-porfirina e Fe-ftalocianina. No Capítulo 1 descreveremos algumas das metodologias de cálculos de primeiros princípios, com especial ênfase à Teoria do Funcional da Densidade e à aproximação de pseudopotenciais, nas quais está baseado o programa SIESTA, que foi utilizado para realizar todos os cálculos que apresentamos nesta dissertação.

No Capítulo 2 compararemos os resultados obtidos através de cálculos de otimização da geometria para nanoestruturas de carbono com defeitos FeN_4 e as moléculas Fe-porfirina e Fe-ftalocianina. Estudamos as propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas destes sistemas quando sua carga total varia. Como será mostrado, nossos cálculos indicam uma tendência do ferro a manter sua carga constante quando a carga total do sistema varia. Entretanto, será mostrado que o momento magnético de spin varia com a carga total do sistema. Este resultado indica que a densidade de spin em nanotubos com defeitos FeN_4 pode ser modificada em dispositivos eletrônicos pela aplicação de potenciais elétricos.

No Capítulo 3 investigaremos a ligação da molécula de O_2 à molécula de Fe-porfirina a ao fulereno C_{60} com defeitos FeN_4 . Mostraremos que esta ligação se caracteriza pela

formação de um orbital sigma ligante entre o orbital d_{z^2} do ferro e π antiligante da molécula de O_2 . Mostraremos também que a molécula de O_2 pode ser dissociada através de uma segunda interação com um fulereno com defeito ou uma Fe-porfirina. Investigaremos também neste capítulo a ligação da molécula de O_2 ao fulereno C_{60} com defeito N_4H_2 e será mostrado que a molécula de O_2 também é dissociada por este defeito, formando duas moléculas de água com os hidrogênios dos defeitos N_4H_2 .

Finalmente, no último capítulo apresentaremos as principais conclusões dos trabalhos considerados nesta dissertação.

Capítulo 1

Metodologia

1.1 Sistemas Multieletrônicos

A equação de Schrödinger independente do tempo não-relativística para um sistema de M núcleos e N elétrons é

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.1)$$

onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda do sistema, sendo $\vec{r} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$ o conjunto das posições dos elétrons, $\vec{R} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M\}$ o conjunto das posições dos núcleos e \hat{H} o operador hamiltoniano do sistema, o qual, na ausência de perturbações externas e restringindo as interações entre partículas à interação de Coulomb, é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{1}{2m_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}. \quad (1.2)$$

Aqui, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância elétron-elétron, $r_{iI} = |\vec{r}_i - \vec{R}_I|$ a distância elétron-núcleo, $R_{IJ} = |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ a distância núcleo-núcleo, $Z_I (Z_J)$ é o número atômico do núcleo $I (J)$ e m_I é a razão entre a massa do núcleo e a de um elétron.

Note que em (1.2) foram usadas unidades atômicas, nas quais $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$, a unidade de comprimento é o raio de Bohr, $a_0 \approx 0.520\text{Å}$, e a unidade para a energia é o Hartree que é igual a 27.2116 eV.

1.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger (1.1) não pode ser resolvida analiticamente, mesmo para átomos e moléculas simples, e para superar esta dificuldade é preciso fazer algumas aproximações. A primeira delas é a aproximação de Born-Oppenheimer [1] que

leva em conta a diferença na ordem de grandeza das massas do elétron e do núcleo ($M_{\text{núcleo}} \approx (10^4 \text{ a } 10^5)m_{\text{elétron}}$). A razão entre essas massas é suficientemente pequena de forma que os núcleos não acompanham a mudança rápida dos elétrons e suas posições podem ser consideradas fixas. Assim, ao invés de se resolver a equação de Schrödinger para todas as partículas de forma simultânea, resolve-se a mesma para os elétrons no campo gerado pelos núcleos num arranjo particular.

Com esta aproximação o segundo termo na equação (1.2), que corresponde à energia cinética nuclear, pode ser desprezado e o último termo da mesma, a repulsão núcleo-núcleo, é constante. Os termos da equação (1.2) que permanecem constituem o chamado hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.3)$$

resultando na equação de Schrödinger para o hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H}_{ele} \Phi_{ele}(\vec{r}; \vec{R}) = E_{ele} \Phi_{ele}(\vec{r}; \vec{R}), \quad (1.4)$$

onde E_{ele} é a energia eletrônica e $\Phi_{ele}(\vec{r}; \vec{R})$ a função de onda eletrônica que depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos, isto é, para diferentes arranjos dos núcleos, $\Phi_{ele}(\vec{r}; \vec{R})$ é uma função diferente das coordenadas dos elétrons. A energia total do sistema, E_T , no hamiltoniano de núcleos fixos, dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}, \quad (1.5)$$

inclui a constante de repulsão nuclear, isto é

$$E_T = E_{ele} + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}. \quad (1.6)$$

Para o movimento dos núcleos mostra-se [2] que $E_T = E_T(\vec{R})$, obtida a partir da solução do problema eletrônico, é o potencial efetivo para o problema nuclear e o hamiltoniano nuclear é dado por:

$$\hat{H}_{nucl} = \sum_{I=1}^M \frac{1}{2m_I} \nabla_I^2 + E_T(\vec{R}). \quad (1.7)$$

Desta forma, obtém-se a equação de Schrödinger para o movimento dos núcleos,

$$\hat{H}_{nucl} \Phi_{nucl} = E_{nucl} \Phi_{nucl}. \quad (1.8)$$

Daqui em diante, só o problema eletrônico será tratado e os subscritos “*ele*” serão omitidos. Porém, antes de continuar será revisado um método de aproximação muito útil para se estimar a energia do estado fundamental: o método variacional.

1.3 Método Variacional

Com o método variacional é possível estimar a energia do estado fundamental de um sistema com hamiltoniano \hat{H} , usando uma função de onda tentativa, $|\tilde{\psi}\rangle$. Isto pode ser feito através do princípio de que o valor esperado do hamiltoniano \hat{H} , em $|\tilde{\psi}\rangle$, é um limite superior para a energia exata do estado fundamental E_0 , isto é,

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle} \geq E_0, \quad (1.9)$$

onde se considera que a função $|\tilde{\psi}\rangle$ pode não ser normalizada. O sinal da igualdade é válido somente para a função de onda exata do estado fundamental.

Na prática escolhe-se uma função de onda tentativa aceitável, dependente de certos parâmetros ajustáveis $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, calcula-se $\langle \hat{H} \rangle$ como função destes parâmetros e minimiza-se seu valor. Desta forma, encontram-se os valores ótimos para os parâmetros e conseqüentemente a função de onda e a energia do estado fundamental aproximadas para o sistema.

1.4 Aproximações de Hartree e de Hartree-Fock

Uma das complicações nos cálculos de estrutura eletrônica é a presença do potencial de interação elétron-elétron dado pelo terceiro termo na equação (1.3). Para lidar com ele existem aproximações como a de Hartree e a de Hartree-Fock que resultam em formas diferentes para a função de onda eletrônica.

A aproximação de Hartree consiste em supor que o hamiltoniano total de um sistema de N elétrons (equação 1.3) pode ser escrito de forma desacoplada, isto é,

$$\hat{H} = \sum_i^N h_i, \quad (1.10)$$

onde h_i é o hamiltoniano de um elétron. Esta equação para N elétrons pode ser separada em N equações para um elétron e a função de onda eletrônica pode ser escrita como um produto de N funções de onda monoelétrônicas, isto é,

$$\Phi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_2). \quad (1.11)$$

A função de onda escrita nesta forma é conhecida como produto de Hartree. As autofunções $\phi_i(\vec{r}_i)$, conhecidas como orbitais espaciais, satisfazem à condição de normalização $\int d\vec{r}_i |\phi_i(\vec{r}_i)|^2 = 1$ e obedecem à seguinte equação, conhecida como equação de Hartree:

$$h_i \phi_i(\vec{r}_i) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{iI}} + V_H \right) \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i), \quad (1.12)$$

onde V_H é o potencial de Hartree dado por

$$V_H = \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|}. \quad (1.13)$$

Também se pode chegar à equação de Hartree usando o método variacional com (1.11) como função tentativa.

Pode-se notar que o produto de Hartree resulta em uma função totalmente não-correlacionada, isto é, a probabilidade de se encontrar um elétron em um ponto particular do espaço é independente da probabilidade de se encontrar qualquer outro elétron neste mesmo ponto, apesar de se saber que os movimentos dos elétrons são correlacionados. É importante notar também que não se considerou o spin nem a indistinguibilidade dos elétrons.

A consideração do spin é feita introduzindo as funções ortonormais $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, correspondentes a spin *up* (\uparrow) e spin *down* (\downarrow) respectivamente. A função de onda que descreve o elétron é então o spin-orbital $\psi_i(q_i)$, onde q representa tanto as coordenadas espaciais quanto as de spin. Para cada orbital $\phi(\vec{r})$ podemos formar dois spin-orbitais:

$$\psi_i(q_i) = \begin{cases} \phi(\vec{r}_i)\alpha(\omega) \\ \phi(\vec{r}_i)\beta(\omega) \end{cases}. \quad (1.14)$$

Devido ao fato dos elétrons serem férmions e portanto obedecerem ao princípio de exclusão de Pauli, a função de onda total do sistema deve ser construída como um produto anti-simétrico dos spin-orbitais. Este produto pode ser escrito na forma de um determinante de Slater, ou seja:

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_2(q_1) & \cdots & \psi_N(q_1) \\ \psi_1(q_2) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_N(q_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(q_N) & \psi_2(q_N) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix}. \quad (1.15)$$

Usando o determinante de Slater como função tentativa no método variacional, chega-se a um novo conjunto de equações, conhecidas como equações de Hartree-Fock:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \right) \phi_i(\vec{r}) - \sum_{j \neq i} \left[\int d\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \right] \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (1.16)$$

A diferença desta equação para a equação de Hartree está no último termo, definido como potencial de troca, que surge da anti-simetria da função de onda. Esse é um termo não-local e indica a correlação entre elétrons de spins paralelos.

O método de Hartree-Fock é insuficiente devido ao fato de que, usando um único determinante de Slater para a descrição da função de onda, a correlação eletrônica não é descrita corretamente. É comum se definir a contribuição da energia de correlação como a diferença entre a energia exata não-relativística e a energia de Hartree-Fock [3]:

$$E_{corr} = \langle \hat{H} \rangle_{exata} - \langle \hat{H} \rangle_{HF}$$

A inclusão da contribuição da correlação eletrônica é a principal preocupação dos métodos *ab initio*. Por isso, o seu tratamento tem sido um forte campo de pesquisa, no qual se tem desenvolvido uma grande variedade de métodos, denominados comumente métodos pós-Hartree-Fock: interação de configurações (CI), Hartree-Fock multiconfiguracional (MCSCF), teoria de perturbações de Moller-Pleset (MPPT), entre outros [4]. Porém, estes procedimentos requerem um alto custo computacional e podem ser usados somente para sistemas simples.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT-*Density Functional Theory*) é uma alternativa a estes métodos pois inclui os efeitos de correlação eletrônica, porém com um custo computacional menor.

1.5 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT é um dos métodos mais populares e eficientes no cálculo das propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas multieletrônicos. A idéia básica do método é o uso da densidade eletrônica total, $\rho(\vec{r})$, como objeto fundamental na descrição do sistema que, diferentemente da função de onda dos N elétrons que depende de 3N variáveis (ou 4N se o spin é considerado), só depende do conjunto de variáveis (x, y, z) .

O uso da densidade eletrônica para a descrição do sistema foi a base de trabalhos anteriores à DFT tais como a aproximação de Thomas-Fermi, proveniente dos trabalhos independentes de Thomas (1927)[5] e Fermi (1928)[6]. Este trabalho teve pouco sucesso na descrição de sistemas reais. Porém, a idéia foi retomada em 1964 quando P. Hohenberg e W. Kohn [7] mostraram que a energia, assim como as demais propriedades do estado fundamental são univocamente determinadas pela densidade eletrônica. Pouco depois, em 1965, Kohn e Sham [8] deram um avanço importante na aplicabilidade do método com a derivação de um conjunto de equações de partícula independente a partir das quais se pode obter a densidade.

Nesta seção serão expostos os teoremas de Hohenberg-Kohn, as equações de Kohn-Sham e algumas das aproximações para o funcional de troca-correlação.

1.5.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas base da DFT, devidos a Hohenberg e Kohn [7], mostram que:

- Cada observável do estado fundamental de um sistema eletrônico, incluindo a energia, pode ser calculado de forma exata a partir da densidade eletrônica, isto é, cada observável é um funcional da densidade.
- A densidade do estado fundamental pode ser calculada usando argumentos do tipo variacional.

Como foi visto nas seções anteriores o hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V},$$

onde $\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$ é a energia cinética dos elétrons e $\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$ é a interação coulombiana entre elétrons. Note que estes dois operadores são os mesmos para qualquer sistema não-relativístico de partículas interagindo via potencial de Coulomb.

O operador \hat{V} pode ser escrito como $\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i)$. No caso considerado na seção 1.1, um sistema com N elétrons e M núcleos (uma molécula ou um sólido), $v(\vec{r}_i)$ é dado por:

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_I^M \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}, \quad (1.17)$$

enquanto que, se o sistema fosse um átomo, $v(\vec{r}_i)$ seria dado por:

$$v(\vec{r}_i) = \frac{Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}|}, \quad (1.18)$$

ou seja, o potencial $v(\vec{r}_i)$ fixa completamente o hamiltoniano eletrônico. Assim, uma vez que se fixa o referido potencial, todas as propriedades do estado fundamental do sistema, incluindo a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, encontram-se determinadas. Pode-se dizer então que as propriedades do sistema são funcionais de $v(\vec{r})$. Hohenberg e Kohn demonstraram que o inverso também é verdade: o potencial $v(\vec{r})$ é um funcional único de $\rho(\vec{r})$, de forma que a densidade eletrônica determina todas as propriedades do estado fundamental, uma vez que o número de elétrons do sistema é dado por, $N[\rho] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$. Isto é conhecido como o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn.

Este teorema é provado por absurdo. Para isto, assume-se que existe uma densidade eletrônica, $\rho_0(\vec{r})$, única para o estado fundamental e que o estado é não-degenerado (porém a prova pode ser estendida para sistemas degenerados). Sejam, $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$, dois potenciais externos correspondentes a dois hamiltonianos diferentes, \hat{H} e \hat{H}' , que resultam em duas funções de onda para o estado fundamental do sistema, ψ_0 e ψ'_0 , respectivamente. Por hipótese os dois potenciais levam à mesma densidade $\rho_0(\vec{r})$.

Calculando o valor esperado do hamiltoniano \hat{H} usando a função ψ' e aplicando o método variacional descrito na seção 1.3, temos:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle &= \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' + \hat{H}' | \psi' \rangle \\ &= \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \\ &= E'_0 + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Lembrando que

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle \quad \text{e} \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (1.20)$$

temos:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \cdots \int d^3 r_N \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \cdots \int d^3 r_i v(\vec{r}_i) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \int d^3 r_{i+1} \cdots \int d^3 r_N \psi^* \psi \quad (1.21) \\ &= \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r. \end{aligned}$$

Utilizando o resultado da equação (1.21) na expressão (1.19), obtém-se:

$$E_0 < E'_0 + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3 r. \quad (1.22)$$

Repetindo o procedimento para $\langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle$, tem-se:

$$E'_0 < E_0 + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3 r. \quad (1.23)$$

Somando as equações (1.22) e (1.23), chega-se a

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (1.24)$$

Assim, obtém-se uma contradição e portanto dois potenciais que diferem em mais de uma constante não podem ter associada a mesma densidade, $\rho_0(\vec{r})$, para o estado fundamental. Como $\rho(\vec{r})$ determina tanto N quanto $v(\vec{r})$, também determinará as demais propriedades do estado fundamental, já que o valor esperado de cada operador será um único funcional da densidade. Isto inclui a energia cinética dos elétrons, $T[\rho(\vec{r})]$, e a interação elétron-elétron, $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$, de forma que é possível escrever a energia do estado fundamental como:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] \\ &= F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r. \end{aligned} \quad (1.25)$$

O funcional $F[\rho(\vec{r})]$ é universal, no sentido de que sua forma não depende do sistema em consideração, ou seja, é válido para qualquer sistema coulombiano não-relativístico.

O segundo teorema fornece o método variacional correspondente à teoria, isto é, para uma densidade tentativa $\tilde{\rho}(\vec{r})$, tal que, $\int \tilde{\rho}(\vec{r})d^3r = N$, temos:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}(\vec{r})]. \quad (1.26)$$

Em outras palavras a energia é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata do estado fundamental .

Para provar este teorema partimos do método variacional tradicional que afirma que $\langle \psi_0|H|\psi_0\rangle \leq \langle \tilde{\psi}|H|\tilde{\psi}\rangle$. Como ρ_0 determina ψ_0 e $\tilde{\rho}$ determina $\tilde{\psi}$, podemos escrever:

$$\langle \psi_0|H|\psi_0\rangle = E_0[\rho_0(\vec{r})] \leq \langle \tilde{\psi}|H|\tilde{\psi}\rangle = E[\rho(\vec{r})] \quad (1.27)$$

ou

$$E_0[\rho_0(\vec{r})] \leq E[\tilde{\rho}(\vec{r})]. \quad (1.28)$$

Os teoremas de Hohenberg-Kohn são então uma justificativa formal para se trabalhar com a densidade eletrônica ao invés da função de onda e fornecem um método para se calcular as propriedades do estado fundamental, apesar do método não poder ser usado se a forma $F[\rho(\vec{r})]$ não for conhecida explicitamente.

O seguinte grande passo no desenvolvimento da DFT foi a derivação das equações de Kohn-Sham [8], que serão discutidas a seguir.

1.5.2 Equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham propuseram em 1965 um método para lidar com o funcional desconhecido, $F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$, no qual, a densidade de carga pode ser obtida através de um conjunto de funções de onda de um elétron (orbitais) que obedecem, usando o princípio variacional de Hohenberg-Kohn, a um conjunto autoconsistente de equações de uma partícula. Vejamos em detalhe como isto é feito.

A energia total do estado fundamental de um sistema de N elétrons pode ser obtida a partir do mínimo do funcional da energia (equação 1.25) com relação à densidade $\rho(\vec{r})$. Porém, é preciso conhecer o funcional $F[\rho(\vec{r})]$ e, para tratá-lo, Kohn-Sham propuseram separar o funcional da energia cinética, $T[\rho(\vec{r})]$, em duas partes: $T_s[\rho(\vec{r})]$, que representa a energia cinética de partículas não-interagentes de densidade $\rho(\vec{r})$, e $T_c[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]$, que representa a contribuição devida à interação elétron-elétron. Desta forma, $T_s[\rho(\vec{r})]$ pode ser escrita em termos de funções de onda de uma partícula, $\psi_i(\vec{r})$, isto é,

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}). \quad (1.29)$$

Pode-se também separar do funcional $F[\rho(\vec{r})]$ a interação de Coulomb clássica, que é escrita em termos da densidade como:

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (1.30)$$

Desta forma, o funcional da energia é escrito como

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (1.31)$$

onde se introduz o funcional de troca-correlação:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (V_{ee}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]).$$

O problema de se encontrar a energia do estado fundamental é resolvido através do método variacional, isto é, $\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = 0$ com o vínculo $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$,

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= \mu, \end{aligned} \quad (1.32)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange associado ao requerimento de número constante de partículas.

A definição de derivada funcional é dada por [9]:

$$\delta F[f(\vec{r})] = \int \frac{\delta F}{\delta f(\vec{r})} \delta f(\vec{r}) d^3r. \quad (1.33)$$

Dessa forma, pode-se mostrar que:

$$\frac{\delta V[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = v(\vec{r}), \quad \frac{\delta V_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r', \quad \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{xc}(\vec{r}). \quad (1.34)$$

Assim, a equação (1.32) pode ser escrita como:

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) = \mu. \quad (1.35)$$

Comparando esta equação com a equação correspondente para um sistema com potencial efetivo $v_s(\vec{r})$, mas sem interação elétron-elétron,

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) = \mu, \quad (1.36)$$

vemos que matematicamente os problemas são equivalentes se

$$v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}). \quad (1.37)$$

Desta forma, a densidade do sistema, $\rho(\vec{r})$, é obtida solucionando-se o problema de partículas não-interagentes no potencial $v_s(\vec{r})$. A equação de Schrödinger para este sistema é

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (1.38)$$

ou

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (1.39)$$

cujas soluções, os orbitais $\psi_i(\vec{r})$, reproduzem a densidade do sistema original,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (1.40)$$

As equações (1.38) e (1.40) são as equações de Kohn-Sham e para resolvê-las é necessário fazer aproximações para o termo $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, que serão discutidas na próxima seção. A partir disso, as equações são resolvidas de forma autoconsistente, ou seja, assume-se uma densidade eletrônica inicial, calcula-se $v_s(\vec{r})$ (equação (1.37)) e resolve-se a equação (1.38); dessa forma uma nova densidade é obtida através de (1.40) e o processo continua até que a autoconsistência seja alcançada.

1.5.3 Aproximações para o funcional de troca-correlação

O problema principal da DFT agora é a obtenção de um bom funcional de troca-correlação, já que este não fica especificado na teoria. Uma das aproximações mais populares é a Aproximação de Densidade Local (LDA¹)[10], na qual se despreza o caráter não-local do funcional $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, que é aproximado por um funcional local,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (1.41)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$. Este funcional está relacionado com o potencial $v_{xc}(\vec{r})$ através da derivada funcional,

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc} + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial \rho(\vec{r})}. \quad (1.42)$$

Assim, a aproximação é local já que o potencial no ponto \vec{r} só depende da densidade no ponto \vec{r} .

O termo $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ pode ser escrito como

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})), \quad (1.43)$$

¹Do inglês, *Local Density Approximation*

onde ε_x é o funcional de troca que pode ser obtido exatamente para o gás de elétrons homogêneo [2],

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3}, \quad (1.44)$$

e ε_c é o funcional de correlação que costuma ser tomado das equações de Perdew e Zunger [11], que reproduzem os resultados estatísticos para um gás homogêneo de elétrons interagentes obtidos por Ceperley e Alder [12].

Contudo a LDA não é boa quando a densidade $\rho(\vec{r})$ é fortemente não-uniforme ou varia rapidamente. Porém, fornece bons resultados em cálculos de estrutura de bandas e energias totais em sólidos isolantes ou metais.

No caso de sistemas com polarização de spin é usada a Aproximação de Densidade de Spin Local (LSDA²),

$$E_{xc}^{LSDA} = \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow], \quad (1.45)$$

onde $\varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ é a energia de troca-correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo, polarizado por spin, com densidades de spin *up* e spin *down*, ρ_\uparrow e ρ_\downarrow , respectivamente. As equações de Kohn-Sham resultam de dois hamiltonianos, um para spin *up* e outro para spin *down*,

$$H^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}^\sigma(\vec{r}), \quad \sigma = \uparrow, \downarrow, \quad (1.46)$$

onde

$$v_{xc}^\sigma(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\sigma(\vec{r})}. \quad (1.47)$$

Um refinamento do método LDA consiste em incluir informação da densidade de carga na vizinhança do ponto em consideração. Isto é feito na Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA³) que tem a seguinte fórmula funcional [13]:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3r. \quad (1.48)$$

Vários funcionais com esta forma tem sido propostos. Porém, atualmente os mais usados são PBE, que denota a aproximação proposta em 1996 por Perdew, Burke e Erzenhof [14], e BLYP que denota a combinação do funcional de troca de Becke [15] com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [16].

Outros funcionais amplamente usados na química quântica são os chamados funcionais híbridos. Em geral, estes misturam uma fração do funcional de troca de Hartree-Fock ao funcional de troca da DFT (outras misturas também são possíveis) [17]. A construção dos mesmos envolve parâmetros ajustáveis, constituindo uma forma semi-empírica de se tratar o problema. Um exemplo destes funcionais é o funcional híbrido de Becke, B3, [18].

²Do inglês, *Local Spin Density Approximation*

³Do inglês, *Generalized Gradient approximation*

1.6 Bases

Nas seções anteriores o problema de muitos corpos foi substituído, através da aproximação de Born-Oppenheimer e da DFT, por um problema de partículas independentes movendo-se em um potencial externo efetivo para um arranjo de núcleos fixos. O problema agora é desenvolver um método prático para solucionar as equações de Kohn-Sham. Para isto, usa-se o método de Roothaan [19] no qual, introduzindo um conjunto de funções base conhecidas, a equação diferencial de Schrödinger pode ser transformada em um conjunto de equações algébricas que podem ser resolvidas por vários métodos numéricos bem conhecidos.

Introduzindo um conjunto de K funções base conhecidas, ϕ_μ , expandem-se os orbitais desconhecidos $\psi(\vec{r})$ linearmente:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_\mu. \quad (1.49)$$

Se o conjunto $\{\phi_\mu\}$ é completo ($K = \infty$) esta será uma expansão exata. Porém, devido às limitações computacionais, é preciso fazer uso de conjuntos base finitos, o que torna importante a escolha de funções ϕ_μ tais que a combinação linear (1.49) forneça uma boa aproximação dos orbitais de Kohn-Sham.

Substituindo-se a expansão (1.49) na equação de Schrödinger, tem-se

$$\hat{H} \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_\mu = \varepsilon_i \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_\mu, \quad (1.50)$$

multiplicando à direita por ϕ_ν^* e integrando em todo espaço, obtém-se

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} H_{\nu\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu} c_{i\mu} S_{\nu\mu}, \quad (1.51)$$

onde

$$H_{\nu\mu} = \int d^3r \phi_\nu^* H \phi_\mu$$

é um elemento de matriz do hamiltoniano, e

$$S_{\nu\mu} = \int d^3r \phi_\nu^* \phi_\mu.$$

Usando notação matricial a equação (1.51) pode ser escrita de forma compacta como

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (1.52)$$

onde \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes da expansão, $c_{\mu i}$, e ε é a matriz diagonal dos autovalores, ε_i . O problema tem solução não-trivial quando

$$\det(\mathbf{H} - \varepsilon\mathbf{S}) = 0. \quad (1.53)$$

A equação (1.53) fornece os autovalores ε_i com os quais se pode obter os coeficientes, $c_{\mu i}$, usando a equação (1.51).

Dois tipos de funções base amplamente usadas na solução das equações de Kohn-Sham são os orbitais atômicos e as ondas planas. A escolha de ondas planas se deve ao fato de que o teorema de Bloch [20] permite que a função de onda eletrônica seja expandida em um conjunto discreto de ondas planas. Porém, uma escolha mais intuitiva é uma base de orbitais atômicos. Desta forma os orbitais de Kohn-Sham são expandidos em uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO ⁴) localizados sobre sítios atômicos do sistema. Estas funções fornecem uma descrição satisfatória da estrutura eletrônica e são amplamente usadas nos métodos *ab initio*.

As funções base na LCAO tem a seguinte forma:

$$\phi_{\mu}(\vec{r}) = R_{ln}(r)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (1.54)$$

onde R_l é a dependência radial, e $Y_l^m(\theta, \phi)$ é um harmônico esférico. A função está centrada em um átomo I , localizado em \vec{R}_I , e as coordenadas r , θ e ϕ referem-se às coordenadas do vetor $\vec{r} - \vec{R}_I$. O número de funções base para um dado centro é arbitrário tanto no número de funções para um valor de l quanto para o número de valores de l .

Como ponto de partida na construção da base, podem ser usadas as soluções para o átomo isolado. Desta forma teremos uma função base para cada valor de l . Esta base é conhecida como base mínima ou *single-zeta* (SZ) e fornece apenas resultados qualitativos. Para obter resultados quantitativos satisfatórios é preciso acrescentar mais funções base, de forma que a base ganha flexibilidade radial e angular. Para incluir flexibilidade radial acrescenta-se uma segunda função base para cada l , de forma que se obtenha a base conhecida como *double-zeta* (DZ) e para incluir flexibilidade angular acrescentam-se funções de polarização, isto é, funções que tem momento angular l maior que o último orbital atômico ocupado. Este tipo de funções garante que os orbitais possam se deformar e se adaptar melhor à vizinhança química [21]. Quando a base *double-zeta* é combinada com uma função de polarização obtém-se a base DZP.

1.7 Pseudopotenciais

Cálculos que incluem todos os elétrons continuam sendo computacionalmente custosos. Para resolver este problema usa-se a aproximação do pseudopotencial, a qual se fundamenta no fato de que as propriedades físicas e químicas de moléculas e sólidos, em uma boa aproximação, dependem somente dos elétrons de valência, podendo-se substituir a contribuição dos elétrons do caroço pelos chamados pseudopotenciais.

Phillips e Kleinman [22], propuseram um formalismo para obter pseudopotenciais baseado no método de ondas planas ortogonalizadas (OPW⁵) de Herring [23]. O

⁴Do inglês, *Linear Combination of Atomic Orbitals*

⁵Do inglês *Orthogonalized Plane Waves*

método consiste em dividir a função de onda em uma função de variação suave que corresponde aos elétrons de valência, e outra localizada em torno do caroço, o que resulta em equações para os estados de valência que envolvem um potencial efetivo mais “fraco”.

Para um átomo, o pseudopotencial é obtido através de uma transformação dos estados de valência. Se a estrutura eletrônica do átomo é descrita pelo hamiltoniano monoelétrônico,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}),$$

podemos escrever a equação de autovalores

$$\hat{H}|\psi_i\rangle = \varepsilon_i|\psi_i\rangle$$

na forma

$$\begin{aligned}\hat{H}|\psi_c\rangle &= \varepsilon_c|\psi_c\rangle \\ \hat{H}|\psi_v\rangle &= \varepsilon_v|\psi_v\rangle\end{aligned}\tag{1.55}$$

onde se considera que os estados de caroço, $|\psi_c\rangle$, e os estados de valência, $|\psi_v\rangle$, são autoestados do hamiltoniano \hat{H} , com autovalores ε_c e ε_v respectivamente.

Define-se o operador projeção

$$\hat{P} = \sum_c |\psi_c\rangle\langle\psi_c|,\tag{1.56}$$

que projeta no espaço dos orbitais de caroço e o operador $(1 - \hat{P})$ que projeta no espaço dos orbitais de valência. Desta forma, o orbital $|\psi_v\rangle$, pode ser escrito como

$$|\psi_v\rangle = (1 - \hat{P})|\phi\rangle.\tag{1.57}$$

Os novos orbitais $|\phi\rangle$ são chamados pseudoestados de valência.

Aplicando o hamiltoniano em $|\phi\rangle$ tem-se

$$\begin{aligned}\hat{H}|\phi\rangle &= \varepsilon_v|\psi_v\rangle + \sum_c \varepsilon_c|\psi_c\rangle\langle\psi_c|\phi\rangle \\ &= \varepsilon_v \left[(1 - \hat{P})|\phi\rangle \right] + \sum_c \varepsilon_c|\psi_c\rangle\langle\psi_c|\phi\rangle \\ &= \varepsilon_v|\phi\rangle - \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c)|\psi_c\rangle\langle\psi_c|\phi\rangle,\end{aligned}\tag{1.58}$$

que, reescrito na forma

$$\left[\hat{H} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c)|\psi_c\rangle\langle\psi_c| \right] |\phi\rangle = \varepsilon_v|\phi\rangle,\tag{1.59}$$

mostra que os estados transformados, $|\phi\rangle$, são autoestados do hamiltoniano transformado, $\hat{H}' = \hat{H} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c)|\psi_c\rangle\langle\psi_c|$.

O potencial $V(\vec{r})$ é transformado em um pseudopotencial:

$$V_{ps} = V(\vec{r}) + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|. \quad (1.60)$$

O pseudopotencial tem dois termos: o potencial $V(\vec{r})$ que possui caráter atrativo e o operador de projeção dos estados de caroço. Como $\varepsilon_v > \varepsilon_c$ o projetor possui caráter repulsivo. Desta forma, como consequência do sinal oposto das duas componentes de V_{ps} , obtém-se uma descrição do sistema em termos de um pseudopotencial “fraco”. O pseudoestado $|\phi\rangle$ é tal que não possui nós na região de caroço.

Para construir os pseudopotenciais há vários métodos e os pseudopotenciais resultantes podem ser divididos em dois grandes grupos:

- (1) Pseudopotenciais empíricos, os quais são ajustados através de um conjunto de parâmetros com o objetivo de reproduzir algum conjunto de dados experimentais.
- (2) Pseudopotenciais *ab initio*, os quais são construídos de maneira que se obtenha a solução da equação de Schrödinger ou de Dirac para o átomo isolado.

Atualmente os pseudopotenciais *ab initio* são mais utilizados, principalmente os chamados “pseudopotenciais de norma conservada” dentre os quais se destacam as formulações de Troullier e Martins [24] e Bachelet, Hamann e Schlüter [25] que fazem parte dos enfoques mais usados nos cálculos de DFT.

Os pseudopotenciais *ab initio* são gerados a partir de um cálculo *all-electron* para uma configuração atômica de referência. Dentro da DFT isto é feito assumindo densidade eletrônica e potencial efetivo esféricamente simétricos de forma que os orbitais de Kohn-Sham podem ser separados,

$$\psi_i(\vec{r}) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi),$$

e a equação de Kohn-Sham(1.38) se reduz a uma equação radial,

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - \varepsilon_{nl} \right] r R_{nl}(r) = 0. \quad (1.61)$$

Para se obter o pseudopotencial escreve-se uma equação para as pseudofunções de onda de valência, $\phi_{lm}^{ps}(\vec{r}) = R_l^{ps}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$, com a mesma forma funcional da equação (1.61),

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(r) - \varepsilon_l^{ps} \right] r R_l^{ps}(r) = 0, \quad (1.62)$$

onde $V^{ps}(r)$ é um potencial que atua somente nas pseudofunções de onda de valência e é obtido com a inversão da equação (1.62),

$$V^{ps}(r) = \varepsilon_l^{ps} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} (r R_l^{ps}(r)). \quad (1.63)$$

Hamann, Schlüter e Chiang (HSC) [26] propuseram um conjunto de requerimentos para a pseudofunção de onda e o pseudopotencial:

- (1) Os autovalores da pseudofunção de onda, $\phi_{lm}^{ps}(\vec{r})$, e da função de onda real, $\psi_{lm}(r)$, devem ser iguais para a configuração atômica de referência escolhida, $\varepsilon_{ln} = \varepsilon_l^{ps}$.
- (2) A pseudofunção de onda e a função de onda real devem coincidir acima de um raio de corte escolhido r_c :

$$\psi_{lm}(r) = \phi_{lm}^{ps}(r) \quad \text{para } r \geq r_c$$

- (3) A integral de 0 até R da densidade de carga deve ser igual para a pseudofunção de onda e a função de onda real (conservação da norma):

$$\int_0^R |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^R |R_l^{ps}(r)|^2 r^2 dr \quad \text{para } R > r_c$$

- (4) A derivada logarítmica da pseudofunção de onda e a sua primeira derivada com respeito à energia devem coincidir com as respectivas derivadas da função de onda real para $r > r_c$.

As condições (3) e (4) estão relacionadas através da seguinte identidade:

$$-\frac{1}{2} \left[(r |R_l^{ps}(r)|)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln |r R_l^{ps}| \right]_R = \int_0^R |R_l^{ps}|^2 r^2 dr,$$

e garantem a “transferibilidade” do pseudopotencial, o que significa que o mesmo pseudopotencial será adequado para um átomo em todos os possíveis entornos químicos. Esta propriedade é especialmente importante quando uma mudança no entorno é esperada durante a simulação.

HSC também propuseram um método para gerar pseudopotenciais com estas propriedades. Partindo da equação (1.61), escolhe-se uma função de corte analítica, $f(x)$, que vai a zero quando x vai a infinito e vai a um quando x vai a zero. Para cada l escolhe-se um raio de corte r_c , tipicamente de 0.5 a 1.0 vez o raio do pico mais externo de $u_l(r) = rR_l(r)$. Usando estas funções escreve-se um novo potencial que converge para $V(r)$ para $r > r_{cl}$,

$$V_{1l}^{ps} = [1 - f(r/r_{cl})] V(r) + c_l f(r/r_c). \quad (1.64)$$

Substituindo V_{1l}^{ps} na equação radial de Schrödinger (equação 1.61) chega-se a

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{1l}^{ps}(r) - \varepsilon_{1l} \right] w_{1l}(r) = 0, \quad (1.65)$$

onde w_{1l} é uma solução sem nós. A constante c_l do potencial $V_{1l}^{ps}(r)$ é então ajustada para que w_{1l} forneça uma energia ε_{1l} igual à energia original ε_{nl} . Desta maneira, a condição (1) fica satisfeita.

Comparando as equações (1.61) e (1.65), é claro que w_{1l} e u_l satisfazem à mesma equação para $r > r_c$, com as mesmas condições de contorno. Portanto, nessa região as duas diferem apenas por uma constante multiplicativa:

$$\gamma_l w_{1l}(r) \xrightarrow{r > r_c} u_l(r).$$

Para satisfazer às condições (2)-(4) a pseudofunção de onda w_{1l} é modificada e assume a forma

$$w_{2l}(r) = \gamma_l [w_{1l}(r + \delta_l g_l(r/r_c))], \quad (1.66)$$

onde a função $g_l(x)$ se comporta como x^{l+1} para x pequeno. A constante δ_l é a menor solução para a equação que garante a normalização de $w_{2l}(r)$,

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty [w_{1l}(r + \delta_l g_l(r/r_c))]^2 dr = 1. \quad (1.67)$$

O pseudopotencial final $V_{2l}^{ps}(r)$ é obtido invertendo-se a equação radial de Schrödinger que tem como solução a função sem nós w_{2l} , isto é

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{2l}^{ps}(r) - \varepsilon_{1l} \right] w_{2l}(r) = 0. \quad (1.68)$$

O pseudopotencial que substitui o caroço do átomo, conhecido como pseudopotencial iônico, é obtido subtraindo-se os potenciais de Hartree e troca-correlação devidos aos elétrons de valência,

$$V_{ion,l}^{ps} = V_{2l}^{ps}(r) - V_H[\rho_v] - V_{xc}[\rho_v]. \quad (1.69)$$

As funções de corte escolhidas por HSC foram: $f(x) = \exp(-x^4)$ e $g(x) = x^{l+1} \exp(-x^4)$.

Kerker [27] propôs um formalismo para gerar pseudopotenciais com as condições HSC no qual, ao invés de usar as funções de corte $f(x)$ e $g(x)$, a pseudofunção de onda é gerada a partir da função de onda para todos os elétrons. Isto é feito substituindo a função de onda real na região $r \leq r_c$ por uma função analítica suave que deverá coincidir com a função real para $r \geq r_c$. As condições HSC são então transformadas em equações para os parâmetros da função analítica.

A forma proposta por Kerker foi:

$$\psi_l(r) = r^{l+1} e^{p(r)}, \quad (1.70)$$

com $p(r) = \alpha r^4 + \beta r^3 + \gamma r^2 + \delta$. O termo linear com r não é usado para evitar singularidades na origem.

O método de Kerker foi generalizado por Troullier e Martins [24] para polinômios de ordem maior. A razão é que, usando mais parâmetros é possível construir pseudopotenciais mais suaves. A pseudofunção proposta por Troullier e Martins tem a mesma

forma que a proposta por Kerker, equação (1.70), com $p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}$.

Com os métodos descritos anteriormente é possível construir pseudopotenciais que dependem do momento angular. Esta dependência com relação a l significa que em geral o pseudopotencial é um operador não-local que pode ser escrito como

$$\hat{V}_{ion}^{ps}(r) = \sum_{l,m} V_{ion,l}^{ps} |lm\rangle\langle lm|, \quad (1.71)$$

devido ao fato de que o operador projeção, $|lm\rangle\langle lm|$, atua somente sobre as componentes de momento angular, o pseudopotencial V_{ion}^{ps} é um operador local no raio r e, por esta razão, o potencial na forma da equação (1.71) é chamado potencial semilocal.

O potencial iônico, $V_{ion,l}^{ps}$ costuma ser separado em uma parte local independente de l e uma parte não-local, isto é

$$V_{ion,l}^{ps} = V_{ion,loc}^{ps}(r) + \delta V_l(r). \quad (1.72)$$

A parte local do pseudopotencial, $V_{ion,loc}^{ps}(r)$, inclui todos os efeitos de longo alcance do potencial e deve coincidir com $V_{ion,l}^{ps}$ para $r > r_c$. Isto é, $\delta V_l(r) = 0$ para $r > r_c$. Finalmente, o operador semilocal (1.71), pode ser escrito como

$$\hat{V}_{ion}^{ps}(r) = V_{ion,loc}^{ps}(r) + \sum_{l,m} \delta V_l |lm\rangle\langle lm|. \quad (1.73)$$

Para se ter uma boa eficiência computacional é desejável ter um pseudopotencial em uma forma totalmente não-local e separável. Isto pode ser feito usando um procedimento proposto por Kleinman e Bylander [28]:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{ion}^{ps} &= V_{ion,loc}^{ps}(r) + \hat{V}^{KB} \\ \hat{V}^{KB} &= \sum_{lm} \frac{|\delta V_l(r) \Phi_{lm}^{ps,0}(r)\rangle \langle \Phi_{lm}^{ps,0}(r) \delta V_l(r)|}{\langle \Phi_l^{ps,0}(r) | \delta V_l(r) | \Phi_l^{ps,0}(r) \rangle}, \end{aligned} \quad (1.74)$$

onde $\Phi_l^{ps,0}(r)$ é a pseudofunção de onda de momento angular l na configuração atômica de referência.

1.8 O Método SIESTA

Todo o formalismo descrito anteriormente encontra-se implementado no programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) o qual foi usado para realizar os cálculos de estrutura eletrônica contidos neste trabalho. O SIESTA é baseado na DFT e pode usar tanto a aproximação LDA/LDSA [10] quanto a GGA [14] para o potencial de troca-correlação. O método usa pseudopotenciais

de norma conservada [24] escritos na forma completamente não-local proposta por Kleinman e Bylander [28] e uma base LCAO. Nesta seção descrevem-se as principais características do SIESTA.

Como vimos na seção 1.5.2 a equação Kohn-Sham para um elétron é

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\vec{r}) + v(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (1.75)$$

que dentro da aproximação de pseudopotenciais escritos na forma não-local, pode ser escrita como:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_I \left[V_{I,loc}^{ps}(r) + \hat{V}_I^{KB} \right] + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (1.76)$$

Para solucionar esta equação deve-se definir a base na qual serão expandidos os orbitais $\psi_i(\vec{r})$. No SIESTA usam-se pseudofunções de onda de valência, $\phi_{lm}^{ps} = R_l^{ps}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$, obtidas da solução da equação de Kohn-Sham com a aproximação de pseudopotencial para o átomo isolado [29]. Porém, para diminuir o número de elementos das matrizes \mathbf{H} e \mathbf{S} a serem calculados, estas funções são confinadas, o que significa que são zero além de um determinado raio de corte r_l^c [30].

Para este tipo de base é conveniente ter um procedimento sistemático para se obter o raio de corte das pseudofunções. O procedimento implementado no SIESTA consiste em definir o referido raio usando um único parâmetro (*energy shift*). Isto é feito usando a seguinte equação

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(r) \right] \phi_l(r) = (\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l) \phi_l(r), \quad (1.77)$$

onde $\delta\varepsilon_l$ é o acréscimo de energia sofrido pelo orbital quando este é confinado e $\phi_l(r_l^c) = 0$. Com o objetivo de obter bases nas quais o efeito do confinamento é semelhante para todos os orbitais, usa-se o mesmo valor para $\delta\varepsilon_l$ (*energy shift*) para todos os átomos e momentos angulares l .

Usando uma única função $\phi_l(r)$, para cada l tem-se uma base mínima (SZ). Como já foi discutido na seção 1.6 esta base pode ser melhorada acrescentando-se mais uma função para cada l . No SIESTA esta segunda função é gerada a partir de uma função auxiliar que tem a mesma forma que a primeira função, $\phi_l^{1\zeta}(r)$, além de um certo raio r_l^s , e tem a forma de um polinômio para $r < r_l^s$, isto é

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{se } r < r_l^s \\ \phi_l^{1\zeta}(r) & \text{se } r \geq r_l^s \end{cases} \quad (1.78)$$

onde os valores de a_l e b_l são determinados exigindo-se a continuidade da função e de sua derivada em r_l^s . O raio r_l^s é obtido fixando-se a norma de $\phi_l^{1\zeta}(r)$ para $r > r_l^s$. Finalmente, ao invés de se usar $\phi_l^{2\zeta}(r)$ como segunda função, usa-se $\phi_l^{1\zeta}(r) - \phi_l^{2\zeta}(r)$,

a qual é zero para $r > r_l^s$. Desta forma reduz-se o número de elementos não-nulos da matriz. Com estas duas funções tem-se uma base DZ.

As funções de polarização são obtidas polarizando-se a pseudofunção atômica de valência $\phi_{lm}(\vec{r}) = \phi_l(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ tal que não exista outra com momento angular $l + 1$. Para isto, aplica-se um campo elétrico fraco, ϵ , na direção z . Este orbital é somado à base DZ formando a base DZP.

Com o objetivo de eliminar os termos de longo alcance do hamiltoniano (equação 1.76), a densidade eletrônica se escreve como

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho, \quad (1.79)$$

onde $\rho_0 = \sum_I \rho_I^{\text{átomo}}$ é uma densidade eletrônica construída colocando em cada orbital da base a ocupação dos orbitais de valência do átomo neutro isolado.

Usando esta decomposição, o potencial de Hartree é escrito como

$$v_H(\rho(\vec{r})) = v_H(\rho_0(\vec{r})) + v_H(\delta\rho) = v_H(\rho_0(\vec{r})) + \delta v_H. \quad (1.80)$$

Define-se o potencial de átomo neutro, $V_I^{AN} \equiv V_{I,loc}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I) + v_H(\rho_0(\vec{r}))$, que é zero para $r > r_l^c$, já que os orbitais da base são zero para $r \geq r_l^c$.

Desta forma, o hamiltoniano pode ser reescrito como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \sum_I V_I^{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \delta v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}). \quad (1.81)$$

Os elementos de matriz dos dois primeiros termos envolvem integrais de dois centros, que são calculadas no espaço recíproco e tabuladas em função das distâncias interatômicas. Os demais termos envolvem potenciais que são calculados numa malha (*grid*) no espaço real tridimensional. Estes procedimentos, assim como outros detalhes do método, são tratados com detalhe na referência [31].

A energia total do sistema é a soma da energia eletrônica mais a interação núcleo-núcleo (equação 1.6). Partindo das equações de Kohn-Sham (1.38) e (1.40), pode-se obter a energia eletrônica em função dos autovalores ε_i . Considere a equação de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (1.82)$$

Multiplicando à esquerda por ψ_i^* , integrando em todo espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados, obtém-se

$$T_s[\rho(\vec{r})] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \int \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (1.83)$$

Comparando (1.83) com o funcional da energia dado por:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int \varepsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r, \quad (1.84)$$

obtém-se

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int [\varepsilon_{xc}(\vec{r}) - v_{xc}(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r. \quad (1.85)$$

Finalmente, a energia total de Kohn-Sham pode ser escrita como

$$E_T^{KS} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int [\varepsilon_{xc}(\vec{r}) - v_{xc}(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}, \quad (1.86)$$

onde $R_{IJ} \equiv |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ e Z_I, Z_J são as pseudocargas atômicas de valência. O último termo da equação anterior é de longo alcance. Para torná-lo de curto alcance, pode-se escrevê-lo como [31]:

$$\sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} = \frac{1}{2} \sum_{IJ} U_{IJ}^{local}(R_{IJ}) + \sum_{I<J} \delta U_{IJ}^{local}(R_{IJ}) - \sum_I U_I^{local} \quad (1.87)$$

onde

$$U_{IJ}^{local}(R_{IJ}) = \int V_{I,local}^{ps} \rho_J^{local}(\vec{r} - \vec{R}) d^3r \quad (1.88)$$

é a interação entre as cargas iônicas $\rho_I(\vec{r})$ e $\rho_J(\vec{r})$ dos átomos I e J , cujo potencial eletrostático é igual a $V_{I(J),local}^{ps}$, isto é

$$\rho(\vec{r})_{I(J)} = -\frac{1}{4\pi} \nabla^2 V_{I(J),local}^{ps}.$$

$\delta U_{IJ}(R)$ é uma interação de curto alcance para corrigir uma possível sobreposição das cargas iônicas, definida como

$$\delta U_{IJ}(R) = \frac{Z_I Z_J}{R} - U_{IJ}^{local}(R), \quad (1.89)$$

e

$$U_I^{local} = \frac{1}{2} U_{II}^{local}(0) \quad (1.90)$$

é a auto-interação fictícia de uma carga iônica que deve ser subtraída devido ao fato de que a primeira somatória na equação (1.87) inclui os termos $I=J$.

Escrevendo $\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}(\vec{r})$, tem-se

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \phi_{\nu}^*(\vec{r}) \phi_{\mu}(\vec{r}), \quad (1.91)$$

e

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}. \quad (1.92)$$

Usando as equações (1.87), (1.92) e o hamiltoniano (1.81), a equação (1.86) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} E_T^{KS} = & \sum_{\mu\nu} [T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu\kappa B}] \rho_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{IJ} U_{IJ}^{AN}(R_{IJ}) \\ & + \sum_{I<J} \delta U_{IJ}^{local}(R_{IJ}) - \sum_I U_I^{local} + \int V_I^{AN} \delta\rho(\vec{r}) d^3r \\ & + \frac{1}{2} \int \delta V_H(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d^3r + \int \varepsilon_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (1.93)$$

A equação (1.93) é usada pelo SIESTA para o cálculo da energia total e, diferenciando-se a mesma em relação às posições nucleares \vec{R}_I , são obtidas as forças atômicas. O cálculo da energia total e as forças atômicas é feito normalmente na mesma parte do código. Isto garante que todas as contribuições para a força são incluídas [31], inclusive a correção de Pulay, devida ao fato de que a base depende das posições atômicas. A configuração nuclear mais estável é obtida quando as forças atuantes sobre os átomos forem nulas.

Capítulo 2

Estudo Comparativo entre as moléculas Fe-porfirina e Fe-ftalocianina e nanoestruturas de carbono com defeitos FeN₄

2.1 Introdução

As porfirinas, principalmente em suas formas metálicas, são moléculas que têm um papel importante em uma ampla variedade de processos biológicos que vão desde o transporte de oxigênio no sangue até a fotossíntese. Sua estrutura básica é um macrociclo formado por quatro anéis pirrólicos ligados por metinos (CH) (Figura 2.1), que pode ligar átomos metálicos no seu centro formando as metaloporfirinas. Existem vários exemplos de metaloporfirinas na natureza, entre os quais podemos citar a clorofila, que tem um átomo central de magnésio e é responsável pela transformação de dióxido de carbono e água em oxigênio molecular e carboidratos, e a Fe-porfirina (Figura 2.2a.) que é o centro ativo das hemoproteínas, um grupo de proteínas e enzimas que controlam processos como: transporte e armazenamento de oxigênio (hemoglobina e a mioglobina), transporte de elétrons (citocromos) e biocatálise (catalase, peroxidase, citocromos) [32]. Devido à capacidade de se ligar ao oxigênio molecular e de atuar como catalisadores em vários processos bioquímicos, estas moléculas têm sido objeto de estudos teóricos e experimentais que buscam entender melhor os processos vitais de que elas participam e ajudar no desenvolvimento de sistemas modelo capazes de reproduzir as funções das mesmas [32, 33]. A partir destes estudos surgiram várias aplicações para as metaloporfirinas como por exemplo: sensores de gás, sensores eletroquímicos, catalisadores e materiais com aplicações em optoeletrônica, entre outras.

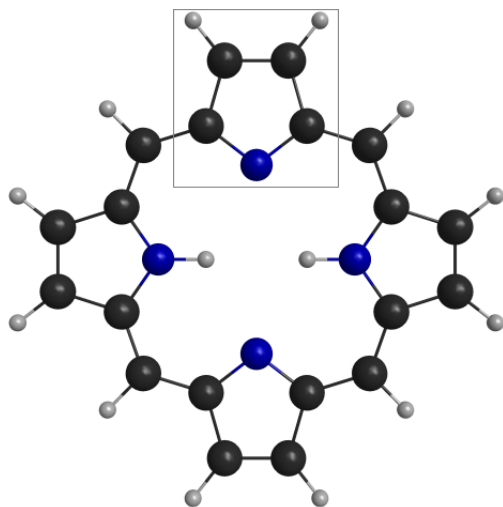


Figura 2.1: Macroциclo de porfirina. A estrutura entre o quadrado cinza corresponde a um anél pirrólico. As esferas brancas, pretas e azuis representam átomos de hidrogênio, carbono e nitrogênio, respectivamente.

Estruturalmente semelhantes às porfirinas, as ftalocianinas consistem em um macrociclo formado por quatro anéis pirrólicos ligados por nitrogênios, cada um fundido a um anel de benzeno. Seu centro pode acomodar átomos metálicos formando metalofthalocianinas como a Fe-ftalocianina (Figura 2.2b.), que tem aplicações similares às já citadas para as porfirinas [34, 35].

Tanto as metalofthalocianinas como as metaloporfirinas têm atividade catalítica para a redução de oxigênio [32, 36], uma reação que possui grande interesse industrial por ser um dos processos mais importantes para o desempenho das células de combustível [37]. Atualmente o catalisador mais efetivo para esta reação é feito a base de platina. Porém, devido ao alto custo deste material, é preciso encontrar materiais eficientes e de baixo custo para substituí-lo já que uma redução nos custos das células de combustível permitiria sua utilização em grande escala. Catalisadores de metaloporfirinas e metalofthalocianinas suportadas em carbono representam um possível substituto para a platina, especificamente nanotubos de carbono alinhados produzidos por pirólise de Fe-ftalocianina e pelo método de deposição química em fase vapor (CVD) usando ferroceno e HN_3 , tem mostrado atividade para a redução de oxigênio [38, 39]. No trabalho de Yang et al. [39], esta atividade foi atribuída a defeitos de FeN_4 na estrutura do nanotubo, e a Fe-ftalocianina foi usada como composto de referência na caracterização do nanotubo. Já Gog et al. [38] mostraram que nanotubos produzidos por pirólise de Fe-ftalocianina continuam tendo atividade catalítica, inclusive depois de remover o ferro por purificação eletroquímica.

Motivados por sua grande importância e ampla aplicabilidade, neste capítulo estudamos comparativamente as propriedades eletrônicas e estruturais da Fe-porfirina (Figura 2.2 a.), Fe-ftalocianina (Figura 2.2 b.), fulereno C_{60} e nanotubo de carbono

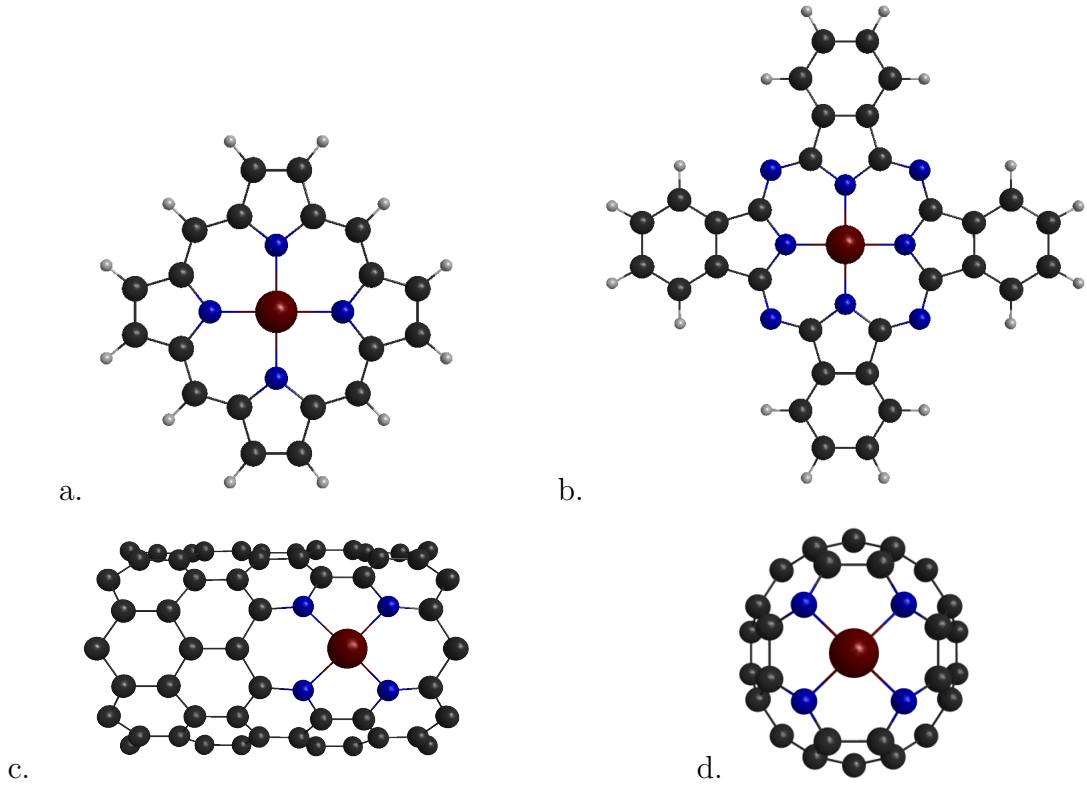


Figura 2.2: Estruturas usadas para os cálculos de otimização da geometria. a) Fe-porfirina. b) Fe-ftalocianina. c) Nanotubo de Carbono com defeito FeN_4 . d) Fulereno C_{60} com defeito FeN_4 . Por clareza, mostramos só a metade da superfície que contém o defeito para o nanotubo e o fulereno. As esferas brancas, pretas, azuis e vermelhas representam os átomos de Hidrogênio, Carbono, Nitrogênio e Ferro, respectivamente.

(10,0) com defeito de FeN_4 (Figuras 2.2 c. e 2.2d.). Ao longo do trabalho chamaremos estes dois últimos sistemas de fulereno e nanotubo, respectivamente.

Para a Fe-porfirina e a Fe-ftalocianina, estudamos os estados de carga¹ $Q = 0, \pm 1e$, onde e é a carga de um elétron, e, no caso do fulereno e do nanotubo, estudamos estados onde a carga por átomo de carbono é equivalente, o que significa que para compararmos com os estados de carga $Q = \pm 1e$ das moléculas colocamos no nanotubo ou no fulereno uma carga Q dada por

$$Q = \frac{N_c}{n_c} Q_{por}, \quad (2.1)$$

onde N_c é o número de carbonos da célula do nanotubo (114), ou o número de carbonos no fulereno (54). Q_{por} e $n_c = 20$ são a carga e o número de carbonos da Fe-porfirina, respectivamente. Desta forma os estados de carga $Q = \pm 1e$ das moléculas serão comparados com os estados $Q = \pm 5.7$ do nanotubo e $Q = \pm 3e$ do fulereno. No caso

¹Aqui estado de carga refere-se à carga líquida do sistema

do fulereno, por se tratar de um sistema molecular, escolhemos o inteiro mais próximo do valor calculado com a equação 2.1.

2.2 Metodologia

Para o estudo dos sistemas descritos anteriormente realizamos cálculos de primeiros princípios baseados na DFT [7], usando o programa SIESTA [31]. Para o funcional de troca-correlação foi usada a aproximação GGA, especificamente o funcional proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof [11], e pseudopotenciais de norma conservada de Troullier e Martins [24] escritos na forma não-local de Kleinman e Bylander [28]. No caso específico do átomo de ferro, a correção não-linear de caroço [40] foi incorporada na construção do pseudopotencial. A base utilizada foi uma DZP que consiste em duas funções para cada orbital de valência mais uma de polarização, ou seja, para os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio teremos 13 funções: 2 do tipo 2s, 6 do tipo 2p e 5 de polarização do tipo 3d; para o átomo de ferro teremos 15: 2 do tipo 4s, 10 do tipo 3d e 3 de polarização do tipo 4p. O raio de corte de cada orbital é determinado por o parâmetro associado a energia de confinamento (*energy shift*), cujo valor foi fixado em 0.002 Ry. Essa escolha é justificada por uma superestimação da energia de ligação entre duas moléculas para valores maiores deste parâmetro. Isto ficará mais claro no capítulo 3 onde será discutida a ligação entre alguns dos sistemas da Figura 2.2 e a molécula O₂. As geometrias dos sistemas foram consideradas otimizadas quando as forças remanescentes eram menores que 0.04 eV/Å.

No caso dos sistemas moleculares (Figura 2.2 a., b. e d.), usamos condições de contorno periódicas e uma supercélula grande o suficiente para que estes sistemas pudessem ser considerados isolados. Já no caso do nanotubo (Figura 2.2 c.), as condições de contorno foram escolhidas de tal forma que o tubo fosse infinito na direção do seu eixo. Para o cálculo da densidade de carga no nanotubo, consideramos uma amostra de cinco pontos k igualmente espaçados dentro da primeira zona de Brillouin.

2.3 Resultados

O primeiro passo no estudo dos sistemas foi determinar o estado fundamental dos mesmos. Para isto, fizemos cálculos de otimização da geometria para os 4 sistemas. No caso dos sistemas moleculares, Fe-porfirina, Fe-ftalocianina e fulereno, o cálculo foi feito para os possíveis estados de spin. Ou seja, para os sistemas neutros fizemos cálculos para spin $S = 0, 1$ e 2 , e, para os sistemas carregados, cálculos para spin $S = 1/2$ e $3/2$. Já no caso do nanotubo, por tratar-se de um sistema infinito e portanto não necessariamente com valores semi-inteiros de spin por célula unitária, o momento magnético de spin foi obtido como sendo o resultante da autoconsistência. A Tabela 2.1 mostra os resultados obtidos para os quatro sistemas. Para os sistemas moleculares neutros o estado fundamental tem spin $S = 1$, o que está de acordo com o

observado experimentalmente no caso da Fe-porfirina e a Fe-ftalocianina [41, 42, 43]. Para os estados de carga $Q = -1e$ (Fe-ftalocianina, Fe-porfirina) e $Q = -3e$ (fulereno) encontramos que o estado fundamental tem spin $S = 1/2$. Por outro lado, os estados de carga $Q = +1e$ (Fe-ftalocianina, Fe-porfirina) e $Q = +3e$ (fulereno) têm spin $S = 3/2$. Dos resultados também podemos observar que o momento magnético de spin do nanotubo tem um comportamento similar ao obtido para os sistemas moleculares. Como a densidade de carga em nanotubos pode ser modificada em dispositivos eletrônicos por meio de dopagem eletrostática, estamos portanto prevenido que a densidade de spin em nanotubos com defeitos FeN_4 pode ser modificada nestes dispositivos pela aplicação de potencias elétricos (um efeito magneto-elétrico).

	Fe-porfirina			Fe-ftalocianina		
	Q=-1	Q=0	Q=+1	Q=-1	Q=0	Q=+1
Fe-N (Å) (calc.)	1.994	1.994	1.981	1.922	1.928	1.927
Fe-N (Å) (exp.)	-	1.972(4)	-	-	1.926(1)	-
Momento magnético (μ_B)	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0
	Fulereno			Nanotubo		
	Q=-3	Q=0	Q=+3	Q=-5.7	Q=0	Q=+5.7
Fe-N (Å)	1.915	1.918	1.934	1.935	1.943	1.962
Fe-N (Å) (exp.)	-	-	-	-	1.95	-
Momento magnético (μ_B)	1.0	2.0	3.0	1.186	2.003	2.630

Tabela 2.1: Comprimento da ligação Ferro-Nitrogênio e momento magnético de spin para os 4 sistemas estudados. Os valores experimentais correspondem a difração de raios X para Fe-ftalocianina [44], Fe-tetrafenilporfirina (FeTPP) [42] e nanotubos de carbono caracterizados por espectroscopia de absorção de raios X [39].

Os valores para o comprimento da ligação Fe-N (Tabela 2.1) estão de acordo com os valores experimentais reportados na literatura obtidos com difração de raios-X. Para Fe-ftalocianina [44] e para $[\text{Fe-ftalocianina}]^-$ [34]. Já no caso da Fe-porfirina, tomamos como referência o valor experimental reportado para um cristal de Fe-tetrafenilporfirina (FeTPP) [42]. Finalmente, o valor de 1.943 Å encontrado para o nanotubo é próximo do valor de 1.95 Å encontrado para nanotubos de carbono com defeitos FeN_4 caracterizados por espectroscopia de absorção de raios-X [39].

2.3.1 Estabilidade dos Sistemas

A estabilidade dos sistemas teóricos, nanotubo e fullereno, foi estudada usando uma comparação da energia necessária para ligar o átomo de ferro aos sistemas neutros. Para isto, ao invés de calcular a energia de ligação ou a energia de formação usando alguma referência, calculamos a diferença entre a energia do sistema com ferro e a do

sistema com 2 átomos de hidrogênio substituindo o ferro (Figura 2.1),

$$E_F = E_{FeN_4-sistema} - E_{H_2N_4-sistema},$$

e usamos o menor valor desta diferença como energia de referência. A Tabela 2.2 mostra a energia de formação relativa ao menor valor encontrado para E_F que foi obtido para a Fe-ftalocianina. É importante observar que a diferença da energia de formação entre a Fe-porfirina e o nanotubo é de 0.48 eV, que está muito próxima da diferença de 0.45 eV encontrada para as moléculas Fe-ftalocianina e Fe-porfirina, que já foram sintetizadas [32, 34], o que sugere que nanotubos com defeitos FeN_4 poderiam ser sintetizados.

	E_F (eV)
Fe-ftalocianina	0.0
Fe-porfirina	0.45
Nanotubo	0.936
Fulereo	1.246

Tabela 2.2: Energia de formação relativa.

2.3.2 Estado de oxidação e carga do metal de transição

Complexos de metais de transição podem sofrer processos redox nos quais adquirem diferentes estados de carga. Para descrever esse comportamento associa-se um estado de oxidação ao metal de transição que aumenta quando há perda de elétrons e diminui quando há ganho. Por esta razão o ganho ou perda de um elétron em um processo redox costuma ser associado a uma mudança na carga do metal de transição. Porém, na definição de estado de oxidação [45], uma associação direta com carga real não é explícita. O estado de oxidação costuma ser relacionado também com outras propriedades do átomo, tais como magnetismo, cor, raio atômico e disposição espacial dos complexos formados pelo metal [46, 47].

Dos cálculos DFT para os sistemas estudados é possível obter a carga do metal de transição através de uma análise de população de Mulliken, com a qual podemos estudar se existe uma correlação entre estado de oxidação e carga no metal. A Figura 2.3 mostra a população de Mulliken para os orbitais de valência do ferro como função da carga por número de carbonos do sistema, $Q(e)/N_C$. Para a Fe-porfirina neutra, considera-se que o ferro tem estado de oxidação +2 [48]. Assim os estados de carga $Q=+1$ e -1 correspondem a estados de oxidação +3 e +1, respectivamente. A Fe-ftalocianina tem estados de oxidação equivalentes para os três estados de carga, devido a sua semelhança estrutural com a Fe-porfirina. As curvas para a Fe-porfirina e a Fe-ftalocianina mostram uma pequena dependência da carga no átomo de ferro com o estado de oxidação. Nos dois casos a carga no átomo varia em torno de 0.1e quando

um elétron é adicionado ou removido dos sistemas. Isto mostra que não existe uma relação direta entre o estado de oxidação e a carga do metal de transição para estes sistemas. Por outro lado, para o fulereno e para o nanotubo uma relação direta entre os estados de carga ± 3 para o fulereno e ± 5.7 para o nanotubo e o estado de oxidação do metal não é clara, porém pode-se observar uma tendência do ferro a manter sua carga constante quando elétrons são adicionados ou removidos dos sistemas. Nos quatro casos, o resultado está de acordo com o princípio de eletroneutralidade de Pauling [49] que estabelece que “a estrutura eletrônica de substâncias é tal que a carga elétrica resultante em cada átomo é essencialmente zero”.

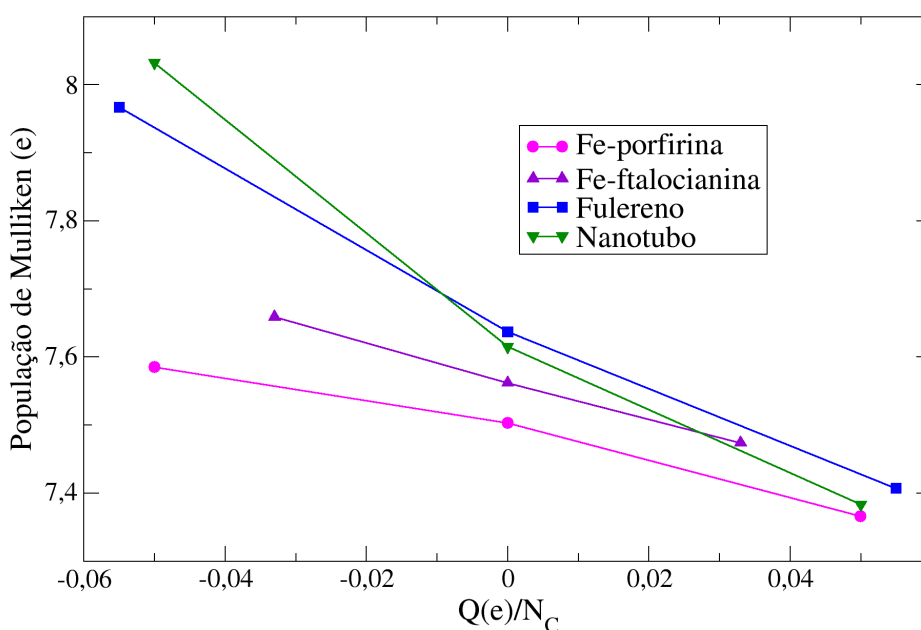


Figura 2.3: População de Mulliken para os orbitais de valência do ferro em função da carga por número de carbonos do sistema ($Q(e)/N_C$)

Esta relação entre carga atômica e estado de oxidação foi estudada também para outros complexos moleculares de metais de transição [46] e para metais de transição em isolantes [50]. Nestes dois trabalhos, a conclusão é que não existe relação entre estado de oxidação e carga atômica do metal de transição. Porém, os dois artigos explicam esta pequena variação da carga com respeito ao estado de oxidação de duas formas diferentes. Para Aullón et al. [46] este efeito está de acordo com o princípio de eletroneutralidade de Pauling [49]. Já Raebiger et al. [50] propõem um modelo de orbitais moleculares no qual os estados do sistema são caracterizados de duas formas. Os orbitais em que predomina a contribuição do metal de transição, chamados CFR (*crystal field resonance*), e aqueles em que predomina a contribuição dos átomos do cristal, chamados DBH (*dangling bond hybrid*). No modelo, os autores assumem que aumentando-se a ocupação dos orbitais do metal de transição, os estados DBH se

tornam mais ligantes e conseqüentemente mais ocupados enquanto os estados CFR se tornam antiligantes e sua ocupação diminui. Como resultado deste efeito, que eles chamam *self-regulated response*, a carga no metal de transição permanece aproximadamente constante.

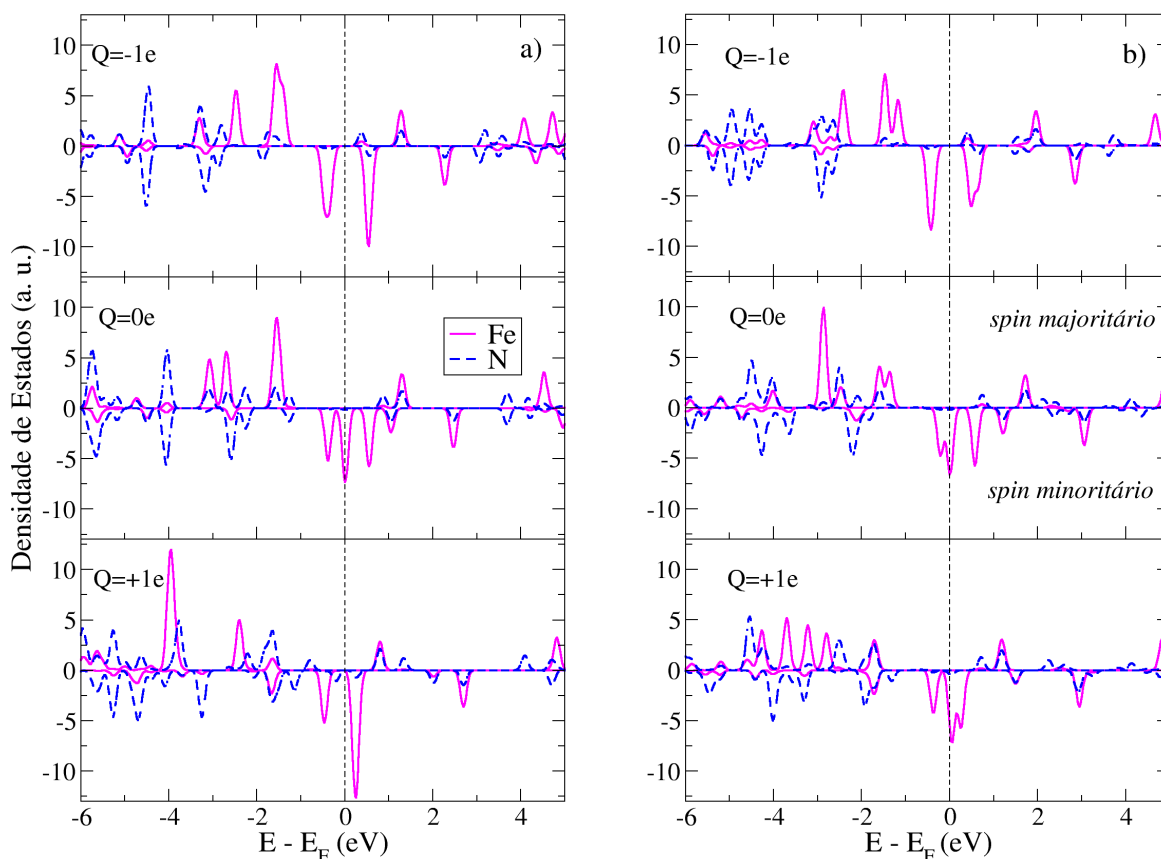


Figura 2.4: Densidade de Estados projetada no ferro e os 4 nitrogênios primeiros vizinhos para os três estados de carga. a) Fe-porfirina. b) Fe-ftalocianina.

Considerando a hipótese de um modelo similar ao proposto por Raebiger et al., analisamos a seguir a estrutura eletrônica e a ligação entre o ferro e os nitrogênios para cada sistema nos três diferentes estados de carga. Para isto fizemos um gráfico da densidade de estados projetada nos átomos de ferro e nitrogênio (Figuras 2.4 e 2.7) e alguns dos orbitais moleculares para Fe-porfirina e Fe-ftalocianina.

A Figura 2.4 a) mostra a densidade de estados projetada nos átomos de ferro e nitrogênio para a Fe-porfirina. Vemos claramente que para o sistema neutro tanto o orbital ocupado de maior energia, HOMO², quanto o orbital não-ocupado de menor energia, LUMO³, correspondem a estados de spin minoritário localizados no ferro. Compa-

²Do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*

³Do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

rando com os sistemas carregados vemos que no caso do estado de carga $Q = +1$ o HOMO passa a ser um orbital localizado nos nitrogênios, enquanto o LUMO continua estando localizado no ferro. No caso do estado de carga $Q=-1$, o HOMO é o orbital que continua sendo localizado no ferro, enquanto o LUMO passa a ser um orbital localizado nos nitrogênios. Devido a esta mudança na estrutura eletrônica perto do nível de Fermi, analisaremos a seguir o HOMO e o LUMO para os três estados de carga da Fe-porfirina.

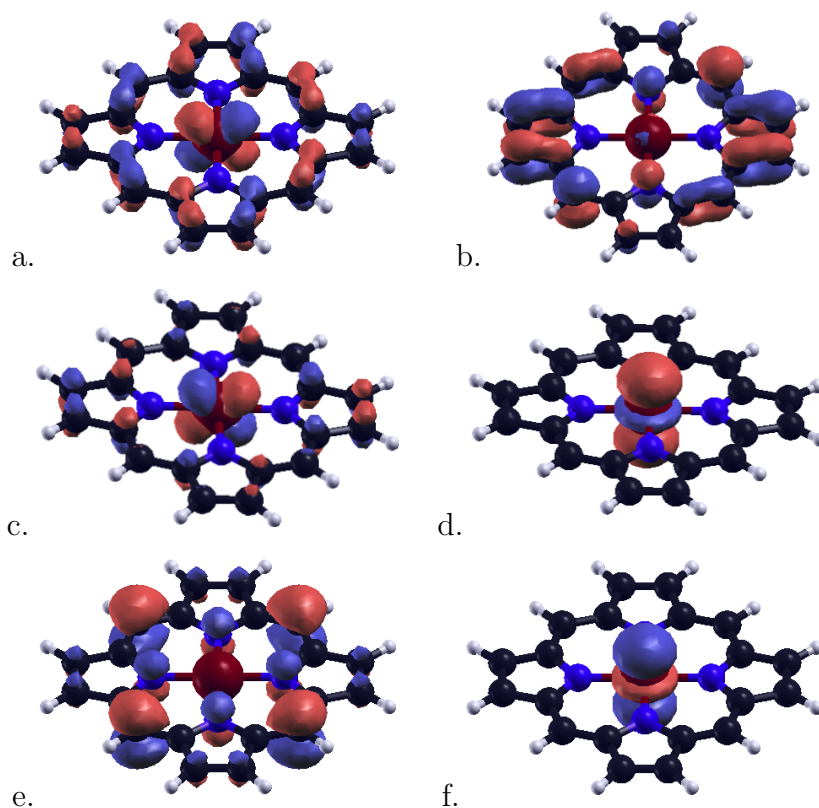


Figura 2.5: HOMO e LUMO Fe-porfirina. HOMO: a. $Q=-1e$, c. $Q=0e$ e e. $Q=+1e$. LUMO: b. $Q=-1e$, d. $Q=0e$ e f. $Q=+1e$

A Figura 2.5c. mostra o HOMO para o estado de carga $Q = 0e$, no qual predomina o caráter Fe- d_{xz} . Este orbital é duplamente degenerado com o orbital Fe- d_{yz} , que não se mostra na figura mas que corresponde a uma rotação de 90° ao redor do eixo z do orbital mostrado. O LUMO (Figura 2.5 d.) tem caráter Fe- d_{z^2} . Para $Q = +1e$ o HOMO (Figura 2.5 e.) é devido a orbitais N- p_z e C- p_z , e o LUMO (Figura 2.5 f.) ao orbital Fe- d_{z^2} . Finalmente, para o estado de carga $Q = -1e$ o HOMO (Figura 2.5 a.) corresponde aos estados degenerados Fe- d_{xz} e Fe- d_{yz} e o LUMO (Figura 2.5 b.) é um orbital molecular resultante da combinação de orbitais p_z dos carbonos e dos nitrogênios. Este orbital é degenerado com orbital que corresponde a uma rotação de 90° ao redor do eixo z do orbital mostrado.

A mesma análise foi feita para a Fe-ftalocianina. O HOMO e LUMO para os três

estados de carga são mostrados na Figura 2.6. Comparando-se com a Fe-porfirina, vemos que para os sistemas neutros o HOMO e o LUMO das duas moléculas tem o mesmo caráter. Já no caso dos sistemas carregados, temos que para $Q = -1$ o HOMO (Figura 2.6 a.) continua sendo um orbital do ferro como no caso da Fe-porfirina, porém neste caso muda-se o caráter de Fe- d_{xz} , Fe- d_{yz} para Fe- d_{xy} . O LUMO (Figura 2.6 b.) é um orbital degenerado resultante da combinação de orbitais N- p_z , C- p_z e uma pequena contribuição do orbital Fe- d_{yz} . O respectivo orbital degenerado que não se mostra na figura tem uma pequena contribuição do orbital Fe- d_{xz} e corresponde a uma rotação do orbital mostrado de 90° , ao redor do eixo z. E, para $Q = +1$, o HOMO (Figura 2.6 e.) é um estado com caráter C- p_z e o LUMO são os orbitais degenerados Fe- d_{xz} e Fe- d_{yz} .

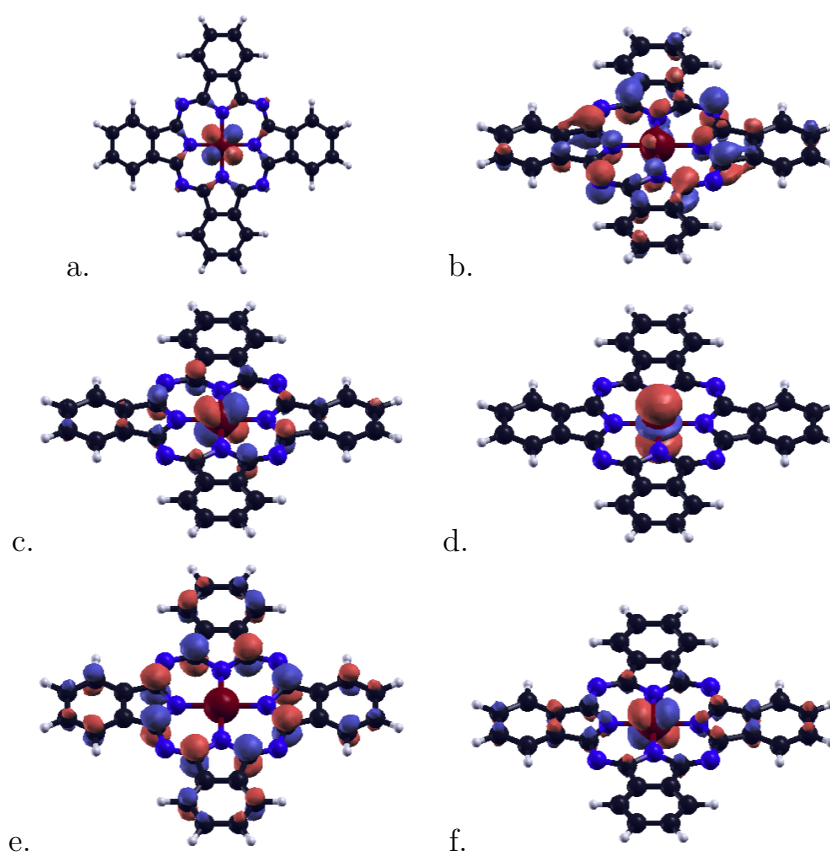


Figura 2.6: HOMO e LUMO Fe-ftalocianina. HOMO: a. $Q=-1e$, c. $Q=0e$ e e. $Q=+1e$. LUMO: b. $Q=-1e$, d. $Q=0e$ e f. $Q=+1e$

Dos gráficos para a densidade de estados projetada nos átomos de ferro e nitrogênio para os quatro sistemas (Figuras 2.4 e 2.7), vemos que para os estados de carga $Q = +1$ da Fe-porfirina e da Fe-ftalocianina, $Q = +3$ do fulereno e $Q = +5.7$ do nanotubo os estados ocupados do ferro deslocam-se para energias menores se compararmos com o estado de carga $Q=0$. Outra característica comum aos quatro sistemas é que a hibridização⁴ entre orbitais do ferro e orbitais do nitrogênio, assim como a ocorrência

⁴Consideramos a ocorrência de picos para o nitrogênio e o ferro no mesmo valor de energia como

de picos só para o nitrogênio perto do nível de Fermi parece aumentar quando elétrons são removidos do sistema. Com o objetivo de quantificar esta característica, definimos a seguir o fator de hibridização.

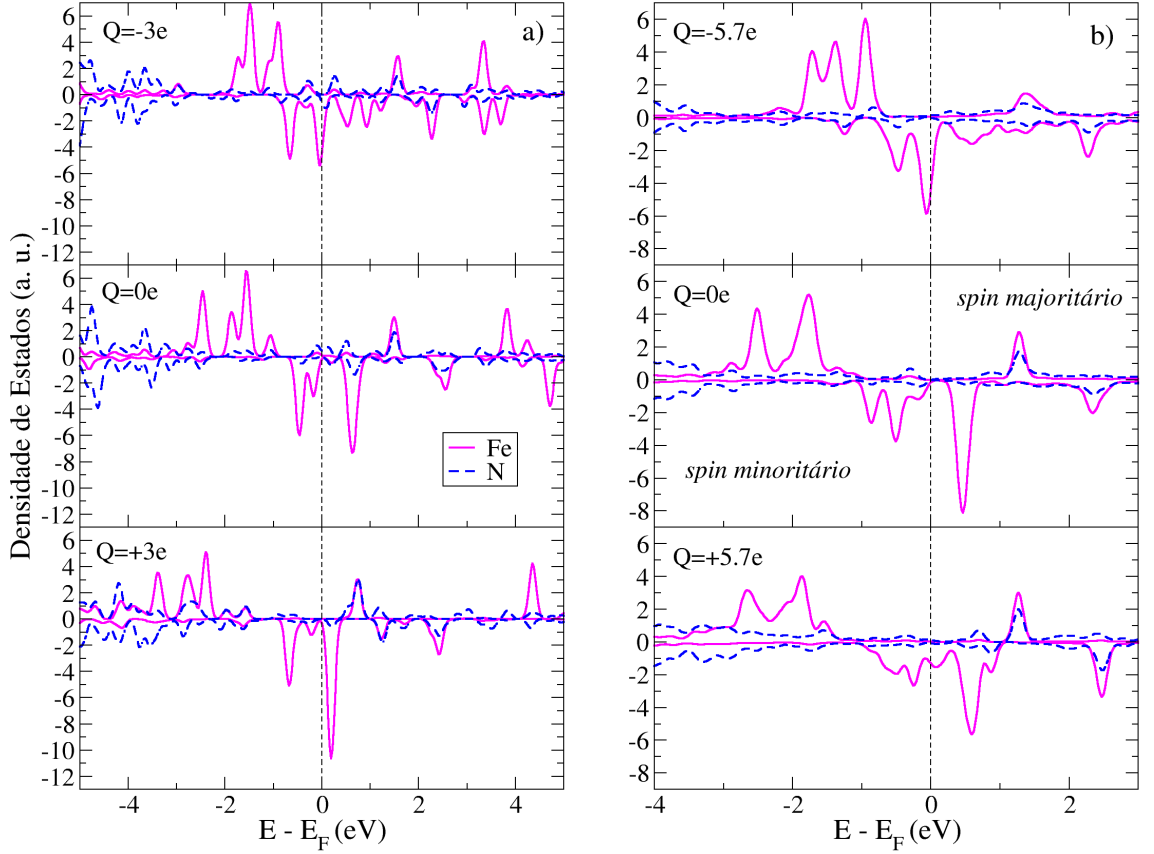


Figura 2.7: Densidade de Estados projetada no ferro e os 4 nitrogênios primeiros vizinhos para os três estados de carga. a) Fulereno. b) Nanotubo.

2.3.3 Fator de Hibridização

Definimos o fator de hibridização entre dois átomos A e B como

$$f_h = \frac{\sum_i^{occ} \sqrt{q_{Ai}q_{Bi}}}{\sqrt{Q_A Q_B}}, \quad (2.2)$$

onde a soma é sobre os estados ocupados i e $q_{A(B)i}$ é a população de Mulliken do autovalor de energia ε_i projetada no átomo $A(B)$, de forma que o número de elétrons

uma indicação de hibridização de orbitais

no átomo $A(B)$ é dado pela soma sobre os estados ocupados, isto é

$$Q_{A(B)} = \sum_i^{occ} q_{A(B)i}. \quad (2.3)$$

O fator de hibridização tem um valor entre 0 e 1, sendo 1 quando a população está homogeneamente distribuída, como por exemplo nos sólidos elementares, nos quais temos

$$\begin{aligned} q_{Ai} &= \frac{Q_A}{N_{occ}} \\ q_{Bi} &= \frac{Q_B}{N_{occ}}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde N_{occ} é o número de estados ocupados. Usando as equações (2.4) em (2.2), obtém-se $f_h = 1$. Por outro lado, o fator de hibridização f_h será zero no caso em que se tenha átomos com estados completamente desacoplados, ou seja, $q_{Ai}q_{Bi} = 0$.

No caso contínuo, pode-se substituir a soma sobre os estados ocupados por uma integral na energia, $d\varepsilon$. Desta forma a equação (2.3) escreve-se como

$$Q_{A(B)} = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} q_{A(B)}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.5)$$

e o fator de hibridização é dado por

$$f_h = \frac{1}{\sqrt{Q_A Q_B}} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \sqrt{q_A(\varepsilon) q_B(\varepsilon)} d\varepsilon. \quad (2.6)$$

A Figura 2.8 mostra o valor calculado para o fator de hibridização entre os átomos de ferro e nitrogênio para os três estados de carga de cada sistema. Das curvas podemos observar claramente que o fator de hibridização aumenta quando elétrons são removidos do sistema nos quatro casos, o que está de acordo com a observação feita a partir do gráfico para a densidade de estados projetada nesses átomos. Das observações feitas a partir dos gráficos da densidade de estados e do fator de hibridização, vemos que existe uma relação entre o comportamento apresentado por nossos sistemas e o modelo proposto por Raebiger et al. [50], já que quando adicionamos um elétron ao sistema a hibridização entre orbitais do ferro e do nitrogênio diminui, o que significa que os orbitais do ferro tornam-se mais antiligantes. Por outro lado, quando um elétron é removido do sistema, os orbitais do ferro deslocam-se para menores energias e o fator de hibridização aumenta, o que significa que os orbitais do ferro tornam-se mais ligantes.

2.4 Resumo e Conclusões

Neste capítulo estudamos comparativamente quatro sistemas que têm em comum um sítio FeN_4 para diferentes estados de carga. Encontramos uma tendência do átomo de

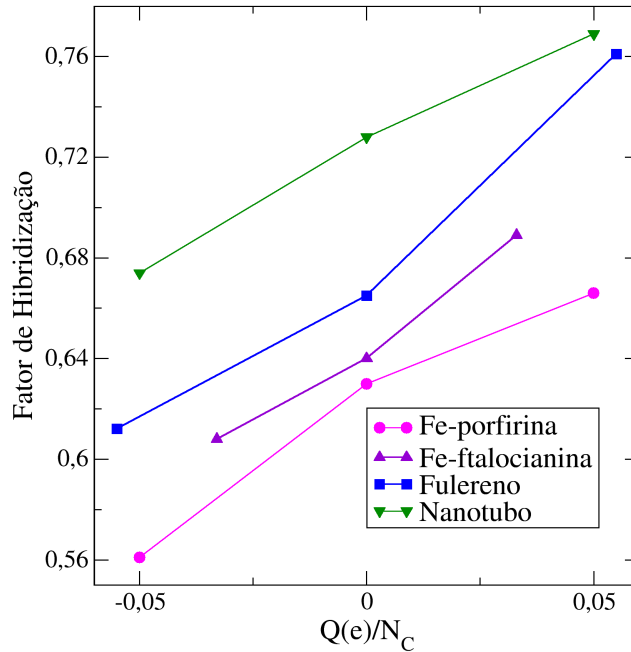


Figura 2.8: Fator de hibridização entre os átomos de ferro e nitrogênio obtido usando equação 2.6

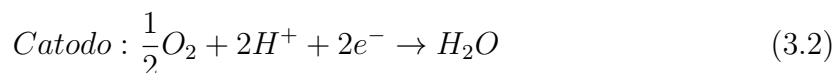
ferro de manter sua carga constante quando a carga total do sistema muda, o que está de acordo com o princípio da eletroneutralidade de Pauling [49]. Observamos também que o momento magnético de spin do nanotubo tem um comportamento similar ao dos sistemas moleculares quando colocamos a mesma carga por átomo de carbono e que as modificações da estrutura eletrônica devidas a uma mudança na carga total do sistema são análogas para os quatro sistemas. Desta maneira concluímos que a presença do sítio FeN_4 tem uma grande influência nas propriedades eletrônicas e magnéticas dos sistemas fazendo com que estes apresentem características semelhantes. Em especial, como a densidade de carga em nanotubos pode ser modificada em dispositivos eletrônicos por meio de dopagem eletrostática, estamos portanto prevendo que a densidade de spin em nanotubos com defeitos FeN_4 pode ser modificada nestes dispositivos pela aplicação de potências elétricas (um efeito magneto-elétrico).

Capítulo 3

Ligação da molécula de O₂ à Fe-porfirina e ao fulereno com defeito FeN₄

3.1 Introdução

As células de combustível são promissores geradores de energia elétrica pois convertem energia química diretamente em energia elétrica com alta eficiência. Estes dispositivos consistem em um meio eletrolítico que separa dois eletrodos, o anodo e o catodo (Figura 3.1). No anodo ocorre uma reação de oxidação do combustível que envolve a liberação de elétrons e íons. Estes últimos são transportados pelo meio eletrolítico enquanto os elétrons são forçados a percorrer um circuito externo produzindo energia elétrica. Tanto os elétrons como os prótons chegam ao catodo onde participam da reação de redução de um oxidante. No caso específico das células de combustível de membrana polimérica (PEMFC¹), o combustível usado é H₂, o oxidante O₂ e as reações que acontecem no catodo e anodo são:



onde o O₂ ao interagir com o catodo, que é um catalizador comumente a base de platina, dissocia-se e combina-se com elétrons e íons de H⁺ para formar moléculas de água.

Como já mencionamos no capítulo 2, para que este tipo de célula seja comercialmente viável é preciso encontrar um substituto para a platina. Recentemente, nanotubos de carbono produzidos por pirólise de moléculas cíclicas como Fe-ftalocianina e ferroceno [38, 39] foram reportados com possíveis substitutos para a platina devido à sua

¹Do inglês, *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*

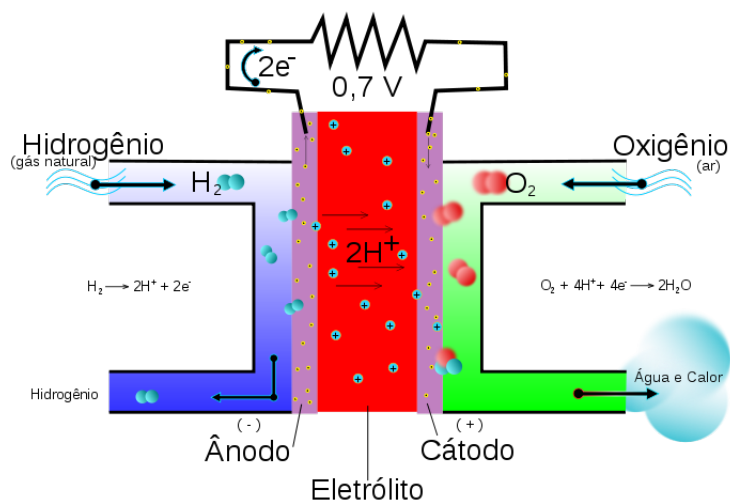


Figura 3.1: Representação esquemática de uma célula de combustível. Imagem retirada do endereço eletrônico http://pt.wikipedia.org/wiki/Célula_combustível acessado em março de 2010

atividade catalítica para redução de oxigênio, que foi atribuída a defeitos de FeN_4 na estrutura do nanotubo no trabalho de Yang et al. [39] e à dopagem com nitrogênio no trabalho de Gong et al. [38]. Com o objetivo de entender esta atividade catalítica, neste capítulo analisamos a ligação da molécula de O_2 às moléculas de Fe-porfirina e fulereno C_{60} com defeito de FeN_4 , que será chamado de fulereno. Com base no trabalho de Gong et al. [38], no qual é mostrado que nanotubos de carbono obtidos por pirólise de Fe-ftalocianina continuam tendo atividade catalítica inclusive depois de se remover o ferro, testamos a possibilidade de ligação da molécula de O_2 ao fulereno quando o ferro é substituído por dois hidrogênios.

3.2 Resultados

A geometria das moléculas Fe-porfirina- O_2 e o fulereno- O_2 foi determinada através de um cálculo de otimização da geometria. A Tabela 3.1 mostra alguns parâmetros estruturais relevantes para o processo de ligação da molécula de O_2 para as geometrias otimizadas (Figura 3.2).

Comparando com os dados obtidos para a Fe-porfirina e o fulereno (valores em parênteses na Tabela 3.1) vemos que o comprimento da ligação Fe-N após a ligação do O_2 aumentou em aproximadamente 0.1 \AA . Nos dois casos, isto se deve a um pequeno deslocamento do átomo de ferro em direção à molécula de O_2 , de 0.15 \AA para a Fe-porfirina- O_2 e de 0.08 \AA para o fulereno- O_2 . Da mesma forma o comprimento da ligação O-O aumentou de 1.23 \AA , para o caso em que a molécula de O_2 não interage com os sistemas (Figura 3.5 a. para a Fe-porfirina), para 1.27 \AA .

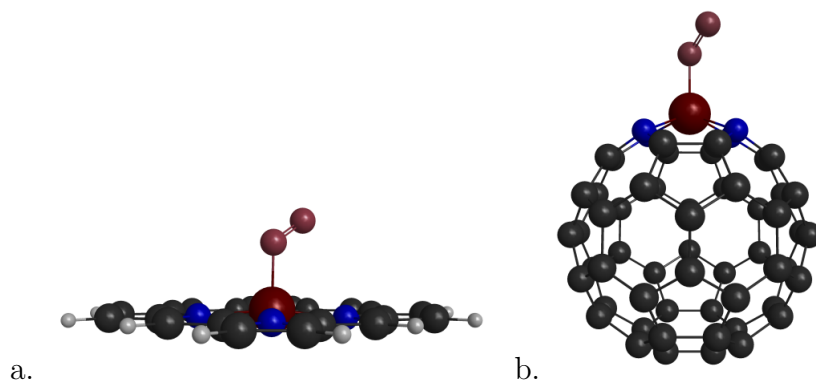


Figura 3.2: Geometrias otimizadas para: a. Fe-porfirina- O_2 e b. Fulereo- O_2 . As esferas brancas, pretas, azuis e rosa representam átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.

Na Tabela 3.1, mostramos também os valores experimentais para Mioglobina- O_2 (MbO_2) medidos usando difração de raios-X [51]. Se compararmos com os valores encontrados para a Fe-porfirina- O_2 , vemos que os principais aspectos geométricos da ligação da molécula de O_2 à mioglobina podem ser reproduzidos por um modelo simples como o da Fe-porfirina.

	Fe-porfirina- O_2^a	Fulereo- O_2^a	MbO_2^b
Fe-N Å	2.00-2.01 (1.99)	1.92-1.93(1.92)	2.01(2)
Fe-O Å	1.83	1.78	1.81(1)
O-O Å	1.27	1.27	1.24(2)
< Fe-O-O graus	120.6	123.3	122(1)

^a Valores em parênteses correspondentes ao comprimento da ligação Fe-N para as moléculas não ligadas à molécula de O_2 .

^b Valores experimentais correspondentes à difração de raios-X para a ligação de O_2 à mioglobina (Mb)[51].

Tabela 3.1: Parâmetros estruturais para as geometrias otimizadas.

O estado fundamental das moléculas Fe-porfirina- O_2 e fulereo- O_2 é um singleto, $S=0$, que se caracteriza por um acoplamento antiferromagnético entre o ferro e o O_2 , como pode ser visto no gráfico para a densidade de spin (Figura 3.3) onde aparecem duas superfícies de spins opostos centradas no átomo de ferro e na molécula de O_2 , respectivamente. Isto está de acordo com a população de spin calculada como a diferença entre a população de Mulliken de spin majoritário (Q_{up}) e de spin minoritário (Q_{down}) para o ferro e para a molécula de O_2 (Tabela 3.2). Os valores encontrados correspondem a aproximadamente um elétron tanto para o ferro como para a molécula de O_2 .

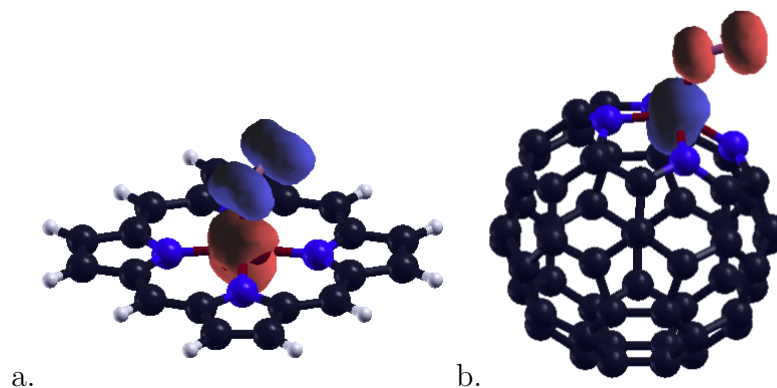
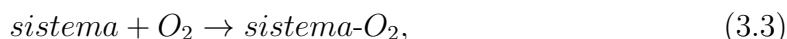


Figura 3.3: Densidade de Spin para: a. Fe-porfirina- O_2 e b. Fulereo- O_2 . A distribuição mostra o acoplamento antiferromagnético entre o ferro e a molécula de oxigênio. As esferas brancas, pretas, azuis e rosa representam átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente. A superfície de cor vermelha representa spin majoritário e a de cor azul spin minoritário

A Tabela 3.2 mostra também a população de Mulliken de spin majoritário e minoritário dos orbitais d do ferro para os sistemas ligados à molécula de O_2 e os não ligados. Comparando a população Q_{up} e Q_{down} dos orbitais d do ferro dos sistemas ligados à molécula de O_2 com a dos sistemas não ligados vemos que para as duas moléculas a principal variação ocorre para o orbital d_{z^2} . Após a ligação do O_2 , a população de Mulliken de spin minoritário do mesmo aumenta, enquanto a de spin majoritário diminui. Isto tem a ver com a formação de um orbital ligante entre os orbitais d_{z^2} do ferro e π anti-ligante da molécula de O_2 (Figura 3.4), o qual é ocupado pelo elétron desemparelhado do orbital d_{z^2} do sistema não ligados à molécula de O_2 (Fe-porfirina ou fulereo) e um dos elétrons desemparelhados dos orbitais π anti-ligantes da molécula de O_2 . Porém, os sistemas ligados à molécula de O_2 continuam tendo dois elétrons desemparelhados: um deles em um dos orbitais π anti-ligantes do O_2 e o outro nos orbitais degenerados $d_{xz,yz}$. Isto pode ser inferido da população de Mulliken para estes orbitais.

3.2.1 Energia de Ligação

O processo de ligação entre as duas moléculas pode ser escrito como:



e a mudança na energia associada a este processo é a energia de ligação, que pode ser obtida a partir das energias encontradas nos cálculos de otimização da geometria para reagentes e produto. Porém, com o objetivo de evitar erros na obtenção da energia de ligação devidos a uma mudança da base nos diferentes cálculos, ao invés de fazer um cálculo para a molécula de O_2 isolada, fizemos um cálculo onde esta foi colocada

	Fe-porfirina-O ₂	Fe-porfirina	Fulereno-O ₂	Fulereno				
População de Spin								
Fe	1.182	2.272	-0.745	1.95				
O ₂	-1.113	- -	0.752	- -				
População de Mulliken para os orbitais d								
	Qup	Qdown	Qup	Qdown	Qup	Qdown	Qup	Qdown
d _{x²-y²}	0.399	0.337	0.423	0.318	0.955	0.963	0.965	0.912
d _{z²}	0.619	0.320	0.959	0.062	0.400	0.642	0.950	0.100
d _{yz}	0.908	0.519	0.969	0.417	0.610	0.822	0.965	0.320
d _{xz}	0.911	0.559	0.969	0.417	0.600	0.790	0.922	0.690
d _{xy}	0.974	0.943	0.976	0.962	0.353	0.390	0.410	0.330

Tabela 3.2: População de spin para o ferro e para a molécula de O₂ e populações de Mulliken majoritário e minoritário dos orbitais d do ferro para os sistemas ligados e não ligados à molécula de O₂.

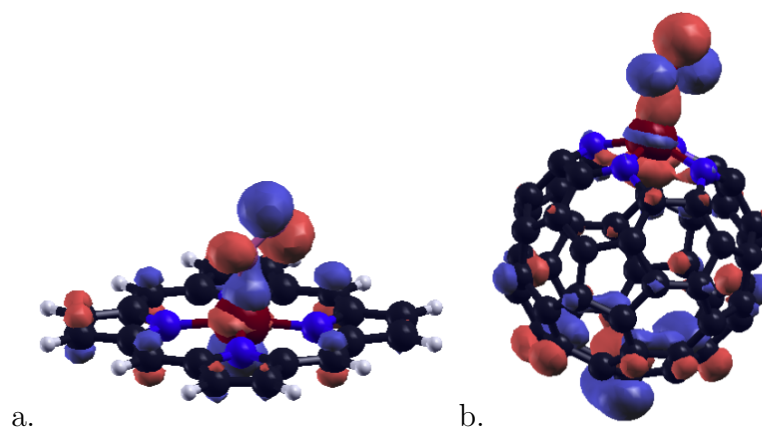


Figura 3.4: Orbital σ ligante resultado da combinação do orbital d_{z²} do ferro e o orbital π anti-ligante do O₂: a. Fe-porfirina-O₂ e b. Fulereno-O₂. As esferas brancas, pretas, azuis e rosa representam átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.

a 6 Å dos sistemas, de forma que não existe interação entre eles (Figura 3.5 a. para a Fe-porfirina). A partir destes cálculos obtemos a energia de ligação:

$$E_b = E_{sistema-O_2} - E_{sistema e O_2}. \quad (3.4)$$

Os valores obtidos para E_b foram: -0.67 eV para a Fe-porfirina e -0.96 eV para o fulereno. O valor obtido para a energia de ligação da molécula de O₂ à Fe-porfirina é comparável com o valor obtido em outros estudos teóricos, -9 kcal/mol = -0.39 eV calculado por Rovira et al. [52] e -12.9 kcal/mol = -0.56 eV calculado por Bikiel et al. [48].

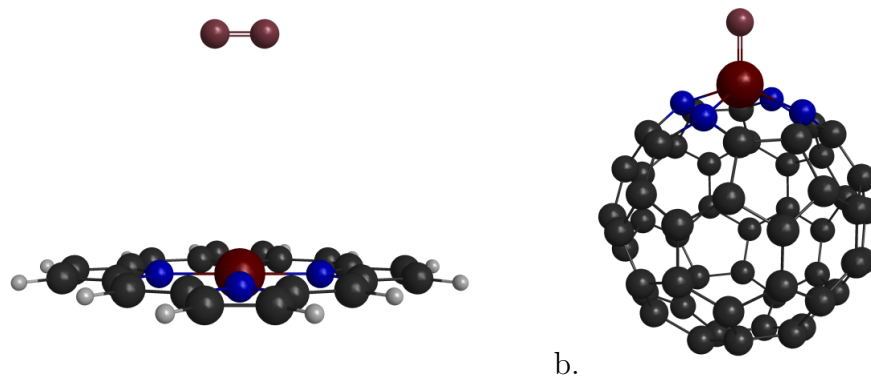
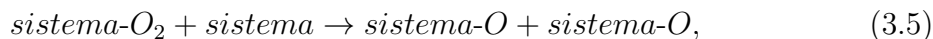


Figura 3.5: a. Configuração para o cálculo da energia de ligação. A molécula de O_2 foi colocada a 6 Å da Fe-porfirina. b. Geometria otimizada para o fulereno ligado a um átomo de oxigênio. As esferas brancas, pretas, azuis e rosa representam átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.

O valor da energia de ligação tinha sido calculado inicialmente com um *Energy Shift* igual a 0.01Ry, encontrando para Fe-porfirina um valor de $-1.0168 \text{ eV} = -23.45 \text{ kcal/mol}$, ou seja, quase duas vezes o encontrado por Bikiel et al. [48] cujo cálculo também foi realizado usando o programa SIESTA. Comparando os parâmetros usados nos dois cálculos encontramos que a principal diferença estava no *Energy Shift*. Ao diminuir o valor deste parâmetro no nosso cálculo, o valor da energia de ligação foi corrigido. Contudo, continuou a existir uma diferença entre os dois cálculos, que pode estar relacionada a outros parâmetros que não são mencionados no artigo e/ou à forma como foram calculadas as energias de ligação, já que no trabalho de Bikiel et al. foi feito um cálculo para a molécula de O_2 isolada.

Investigamos também se, após a ligação do O_2 às moléculas (Fe-porfirina e fulereno), este podia reagir com uma outra molécula de forma que a molécula de O_2 fosse dissociada no processo, pois como foi mencionado na introdução isto é fundamental para que a reação 3.2 aconteça. Este processo pode ser escrito como:



onde *sistema-O* é o sistema ligado a um átomo de oxigênio (Figura 3.5 b. para o fulereno).

A mudança de energia associada a este processo é calculada como:

$$\Delta E = 2 \times E_{\textit{sistema-O}} - E_{\textit{sistema-O}_2} - E_{\textit{sistema}}. \quad (3.6)$$

Se ΔE for menor que zero, isto significa que a molécula de O_2 pode ser dissociada, em uma reação exotérmica.

Para a Fe-porfirina encontramos $\Delta E = -1.16 \text{ eV}$ e no caso do fulereno $\Delta E = -1.36 \text{ eV}$. Isto significa que a molécula de O_2 pode ser dissociada em uma reação exotérmica nos dois casos.

3.3 Defeito de N_4H_2 no fullereno C_{60}

Finalmente, estudamos a possibilidade de uma ligação do O_2 ao fullereno no caso em que o átomo de ferro é substituído por dois átomos de hidrogênio. Como no caso anterior, fizemos cálculos de otimização da geometria partindo de uma configuração inicial em que a molécula de O_2 foi colocada sobre o defeito de N_4H_2 a uma distância de 1.0 Å. A geometria otimizada está mostrada na Figura 3.6. O N_4H_2 adsorve a molécula de O_2 através de pontes de hidrogênio de comprimento H-O de 2.3 Å e uma energia de ligação de -0.06 eV.

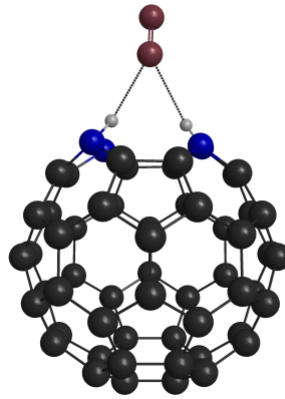
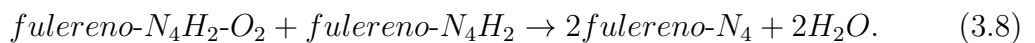


Figura 3.6: Geometria otimizada para a interação do fullereno com defeito de N_4H_2 e a molécula de O_2 . As esferas brancas, pretas, azuis e rosa representam átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.

Estudamos também qual seria a interação com um segundo fullereno com defeito de N_4H_2 (fullereno- N_4H_2). Para isto fizemos um cálculo no qual colocamos um só átomo de oxigênio sobre o defeito a uma distancia de 1 Å e encontramos que o oxigênio reage com o fullereno formando uma molécula de água (H_2O) fracamente ligada a um fullereno com defeito de 4 nitrogênios (fullereno- N_4) como mostrado na Figura 3.7. Desta forma calculamos a mudança da energia associada a um processo no qual a molécula de O_2 , após ser adsorvida no fullereno- N_4H_2 , reagira ainda com outro fullereno- N_4H_2 formando duas moléculas de água fracamente ligadas a fullerenos- N_4 , isto é,

$$\Delta E = 2 \times E_{fullereno-N_4+H_2O} - E_{fullereno-N_4H_2-O_2} - E_{fullereno-N_4H_2}, \quad (3.7)$$

resultado da reação total



Encontramos $\Delta E = -0.72$ eV. Isto significa que a molécula de O_2 após ligada, poderá reagir exotermicamente com um segundo fullereno- N_4H_2 , dissociando-se para formar duas moléculas de água, retirando os hidrogênios do defeito N_4H_2 .

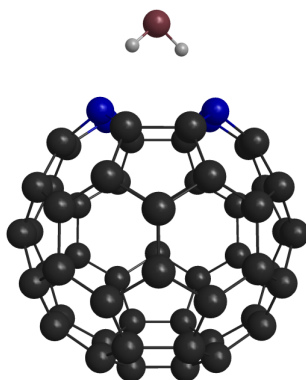


Figura 3.7: Geometria otimizada para a interação do fulereno com defeito de N_4H_2 e um átomo de oxigênio. As esferas brancas, pretas, azuis e rosa representam átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.

3.4 Resumo e Conclusões

Neste capítulo, estudamos a ligação da molécula de O_2 à molécula de Fe-porfirina e ao fulereno C_{60} como defeito FeN_4 . Observamos que, nos dois, casos a molécula de O_2 se liga ao átomo de ferro formando um ângulo de aproximadamente 120° . A ligação entre as duas moléculas (O_2 e Fe-porfirina/fulereno) se caracteriza por um acoplamento antiferromagnético entre um elétron localizado no ferro e outro localizado na molécula de O_2 e pela formação de uma ligação sigma resultante da combinação dos orbitais d_{z^2} do ferro e π anti-ligante do O_2 . Encontramos também que a molécula de O_2 pode ser dissociada exotermicamente através de uma segunda interação com uma outra molécula de Fe-porfirina ou fulereno. Finalmente observamos que um defeito tipo N_4H_2 no fulereno também liga O_2 , não obstante com uma energia de ligação 0.9 eV menor que a obtida para o defeito de FeN_4 . Neste caso a molécula de O_2 pode ser dissociada em uma reação exotérmica após interagir com outro fulereno- N_4H_2 formando duas moléculas de água com os hidrogênios retirados dos defeitos N_4H_2 .

Conclusão

Apresentamos neste trabalho um estudo comparativo entre nanoestruturas de carbono com defeitos FeN_4 (nanotubos e fulerenos) e as molécula Fe-ftalocianina e Fe-porfirina. Observamos que a presença do sítio FeN_4 tem uma grande influência nas propriedades eletrônicas e magnéticas dos sistemas fazendo com que estes apresentem características semelhantes. Em especial, observamos que o momento magnético de spin dos quatro sistemas estudados varia com a carga total do sistema. Isto, no caso dos nanotubos, é de particular interesse pois a densidade de carga em nanotubos pode ser modificada em dispositivos eletrônicos por meio de dopagem eletrostática. Desta forma prevemos que a densidade de spin em nanotubos com defeitos FeN_4 pode ser modificada nestes dispositivos pela aplicação de potenciais elétricos (um efeito magneto-elétrico).

A estabilidade das nanoestruturas de carbono com defeitos FeN_4 foi estudada por meio de uma comparação entre as energias de formação do sítio FeN_4 para os quatro sistemas. A diferença entre a energia de formação do nanotubo e da Fe-porfirina é de 0.48 eV, valor comparável ao obtido para a diferença entre as energias de formação para as moléculas de Fe-porfirina e Fe-ftalocianina, que é igual a 0.45 eV. Devido ao fato de que estas últimas já foram sintetizadas [34, 32] este resultado sugere a possibilidade de síntese de nanotubos com defeitos FeN_4 .

Também estudamos a ligação da molécula de O_2 à molécula de Fe-porfirina e ao fulereno C_{60} com defeito FeN_4 . Observamos que, nos dois casos, o estado fundamental do complexo formado é um singlete, resultante do acoplamento antiferromagnético entre um elétron localizado no ferro e outro localizado na molécula de O_2 . A ligação se caracteriza também pela formação de um orbital sigma ligante, resultante da combinação dos orbitais d_{z^2} do ferro e π anti-ligante do O_2 . Outro resultado interessante é que a molécula de O_2 pode ser dissociada através de uma segunda interação com uma outra molécula de Fe-porfirina ou fulereno. Finalmente, observamos que um defeito do tipo N_4H_2 no fulereno também se liga à molécula de O_2 através de pontes de hidrogênio e com uma energia de ligação 0.9 eV menor do que a obtida para o defeito de FeN_4 . Neste caso, a molécula de O_2 é dissociada após interagir com outro fulereno- N_4H_2 formando duas moléculas de água com os hidrogênios dos defeitos N_4H_2 .

Finalmente, ressaltamos o uso nesta dissertação de um método computacional de cálculos de estrutura eletrônica para o estudo de sistemas pouco conhecidos, tais como as nanoestruturas de carbono com defeitos FeN_4 , prevendo efeitos interessantes

e possíveis aplicações em células de combustível e spintrônica.

Referências Bibliográficas

- [1] Born, M. and Oppenheimer, R. *Annalen der Physik* **389**, 457–484 (1927).
- [2] Vianna, J., Fazzio, A., and Canuto, S. *Teoria Quântica de moléculas e Sólidos: simulação computacional*. Editora Livraria da Física, (2004).
- [3] Löwdin, P. O. *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [4] Atkins, P. and Friedman, R. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, (2004).
- [5] Thomas, L. H. *Proc. Camb. Phil. Soc* **23**, 542 (1927).
- [6] Fermi, E. *Z. Physik* **48**, 73 (1928).
- [7] Hohenberg, P. and Kohn, W. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- [8] Kohn, W. and Sham, L. J. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [9] Parr, R. G. and Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, (1989).
- [10] Jones, R. O. and Gunnarsson, O. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689–746 (1989).
- [11] Perdew, J. P. and Zunger, A. *Phys. Rev. B* **23**, 5048–5079 (1981).
- [12] Ceperley, D. M. and Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566–569 (1980).
- [13] Perdew, J. P. and Yue, W. *Phys. Rev. B* (12), 8800–8802 (1986).
- [14] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- [15] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 Sep (1988).
- [16] Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
- [17] Capelle, K. *arXiv.org:cond-mat/0211443v5 [cond-mat.mtrl-sci]* (2002).
- [18] Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **98**, 5648–5652 (1993).
- [19] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69–89 (1951).

- [20] Ashcroft, N. W. and Mermin, D. N. *Solid State Physics*. Thomson Learning, (1976).
- [21] Koch, W. and Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, (2001).
- [22] Phillips, J. C. and Kleinman, L. *Phys. Rev.* **116**, 287–294 (1959).
- [23] Herring, C. *Phys. Rev.* **57**, 1169–1177 (1940).
- [24] Troullier, N. and Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **43**, 1993–2006 (1991).
- [25] Bachelet, G. B., Hamann, D. R., and Schlüter, M. *Phys. Rev. B* **26**, 4199–4228 (1982).
- [26] Hamann, D. R., Schlüter, M., and Chiang, C. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494–1497 (1979).
- [27] Kerker, G. P. *J. Phys. C: Solid State Phys* **13**, L189–L194 (1980).
- [28] Kleinman, L. and Bylander, D. M. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425–1428 (1982).
- [29] Junquera, J., Paz, O., Sánchez-Portal, D., and Artacho, E. *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [30] Sankey, O. F. and Niklewski, D. J. *Phys. Rev. B* **40**, 3979–3995 (1989).
- [31] Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., Garcia, A., Junquera, J., Ordejon, P., and Sanchez-Portal, D. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2745–2779 (2002).
- [32] Sheldon, R. A., editor. *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*. Marcel Dekker, Inc., (1994).
- [33] Kadish, K. M., Smith, K. M., and Guillard, R., editors. *The porphyrin Handbook. Volume 6/Applications: Past, Present and Future*. Academic Press, (2000).
- [34] Nemykin, V. N., Tret'yakova, I. N., Volkov, S. V., Li, V. D., Mekhryakova, N. G., Kaliya, O. L., and Luk'yanets, E. A. *Russian Chemical Reviews* **69**, 325–346 (2000).
- [35] Liao, M.-S. and Scheiner, S. *The Journal of Chemical Physics* **114**, 9780–9791 (2001).
- [36] JASINSKI, R. *Nature* **201**, 1212–1213 (1964).
- [37] Steele, B. C. H. and Heinzl, A. *Nature* **414**, 345–352 (2001).
- [38] Gong, K., Du, F., Xia, Z., Durstock, M., and Dai, L. *Science* **323**, 760–764 (2009).
- [39] Yang, J., Liu, D.-J., Kariuki, N. N., and Chen, L. X. *Chemical Communications*, 329–331 (2008).

- [40] Louie, S. G., Froyen, S., and Cohen, M. L. *Phys. Rev. B* **26**, 1738–1742 (1982).
- [41] Dale, B. W., Williams, R. J. P., Johnson, C. E., and Thorp, T. L. *The Journal of Chemical Physics* **49**, 3441–3444 (1968).
- [42] Collman, J. P., Hoard, J. L., Kim, N., Lang, G., and Reed, C. A. *Journal of the American Chemical Society* **97**, 2676–2681 (1975).
- [43] Lang, G., Spartalian, K., Reed, C. A., and Collman, J. P. *The Journal of Chemical Physics* **69**, 5424–5427 (1978).
- [44] Kirner, J. F., Dow, W., and Scheidt, W. R. *Inorganic Chemistry* **15**, 1686–1690 (1976).
- [45] <http://goldbook.iupac.org/O04365.html>.
- [46] Aullón, G. and Alvarez, S. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **123**, 67–73 (2009).
- [47] Jansen, M. and Wedig, U. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 10026–10029 (2008).
- [48] Bikiel, D. E., Bari, S. E., Doctorovich, F., and Estrin, D. A. *Journal of Inorganic Biochemistry* **102**, 70–76 (2008).
- [49] Pauling, L. *Journal of the Chemical Society* , 1461–1467 (1948).
- [50] Raebiger, H., Lany, S., and Zunger, A. *Nature* **453**, 763–766 (2008).
- [51] Vojtěchovský, J., Chu, K., Berendzen, J., Sweet, R. M., and Schlichting, I. *Biophysical Journal* **77**, 2153–2174 (1999).
- [52] Rovira, C., Ballone, P., and Parrinello, M. *Chemical Physics Letters* **271**, 247 – 250 (1997).