

# Onde param os electrões?

Análise topológica da natureza das ligações intra e intermoleculares

JOSÉ R. B. GOMES<sup>1</sup>, BERNARD SILVI<sup>2</sup> E FRANCESC ILLAS<sup>3</sup>

## Resumo

São aqui apresentadas, sucintamente, as origens da Teoria dos Átomos em Moléculas e da aproximação da Função de Localização Electrónica. Seguir-se-á uma colec-

tânea de exemplos interessantes, que resultam de uma análise topológica da natureza das ligações entre átomos e entre moléculas.

## Introdução

A localização electrónica num átomo ou conjunto de átomos foi, desde sempre, um tema de grande interesse para os estudiosos da Química. Tal interesse advém da necessidade de se compreender a natureza das interacções entre os átomos e como contribuem estes átomos e os grupos funcionais para as propriedades de uma molécula. Porém, a complexidade molecular dificulta o estudo destas interacções devido a problemas causados pela definição das fronteiras atómicas numa molécula e consequentemente da localização electrónica. Estas dificuldades podem ser traduzidas, por exemplo, pela existência de vários tipos de raio atómico para um mesmo átomo: raio covalente, raio iónico, raio de van der Waals, etc. As fronteiras atómicas têm resolução simplificada no caso de moléculas diatómicas homonucleares mas, em todos os outros casos, as coisas são bem diferentes. Os problemas na definição das fronteiras atómicas dificultam a partição da densidade electrónica – probabilidade de encontrar um electrão numa qualquer posição  $r$  – pelos átomos que compõem um dado sistema. Por este motivo, um dado átomo ou grupo fun-

cional pode estar negativa ou positivamente carregado conforme a aproximação teórica usada para essa partição.

Existem várias soluções para o cálculo de populações atómicas: i) o método de Mulliken<sup>1</sup> ou o esquema de partição de Löwdin<sup>2</sup>, baseados numa divisão simplista (50-50%) da contribuição das funções de base em átomos distintos e, consequentemente, da função de onda, para a população final; ii) métodos baseados no ajuste de um potencial electrostático à função calculada para um átomo ou um conjunto de átomos; iii) método de Bader<sup>3</sup>(AIM, do inglês Atoms in Molecules), baseado na direcção do gradiente da densidade electrónica em cada ponto do espaço. De todas as aproximações anteriormente referidas, a aproximação AIM é a mais rigorosa pois trata directamente a densidade electrónica definida pela função de onda do sistema. O máximo da densidade electrónica ocorrerá para volumes espaciais próximos de um núcleo atómico pois, visto serem fontes de carga positiva, actuam como atractores da densidade electrónica.<sup>a</sup> O gradiente da densidade electrónica "aponta" para o *atractor* e o volume espacial definido por este máximo e pelos mínimos da densidade elec-

trónica em redor do *atractor* denomina-se de *bacia*. O gradiente da densidade electrónica tende assintoticamente para zero quanto mais afastado do atractor, qualquer que seja a direcção considerada. Finalmente, a integração da densidade electrónica numa *bacia* permite a obtenção da população atómica.

## Desenvolvimento teórico

Partindo das considerações referidas no ponto anterior, se tomarmos dois *atractores* vizinhos que interactuam entre si, existe uma linha que une os dois núcleos onde a densidade electrónica é um máximo local em todas as direcções perpendiculares a esta linha, figura 1a. O ponto deste *caminho da ligação* em que o gradiente da densidade electrónica é nulo denomina-se de *ponto crítico da ligação*. As linhas de contorno da densidade electrónica em redor dos núcleos dão alguma informação adicional sobre o tipo de ligação. Por exemplo, a ausência de deformação das linhas de isocontorno da densidade electrónica na molécula de LiCl, figura 1b, mostra que estas são semelhantes às encontradas para os iões separados; conclui-se por isso que a ligação é muito iónica.

<sup>1</sup> Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, P-4169-007 Porto, Portugal

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Théorique (UMR-CNRS 7616), Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu 75252 Paris cedex, França

<sup>3</sup> Departament de Química-Física i Centre especial de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona i Parc Científic de Barcelona, C/ Martí I Franquès 1, E- 08028 Barcelona, Espanha

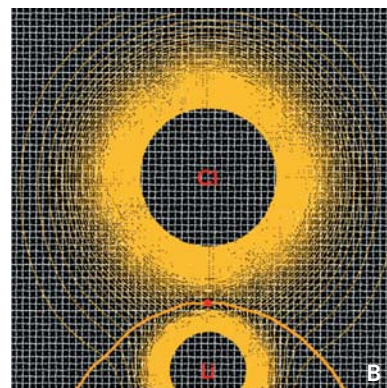
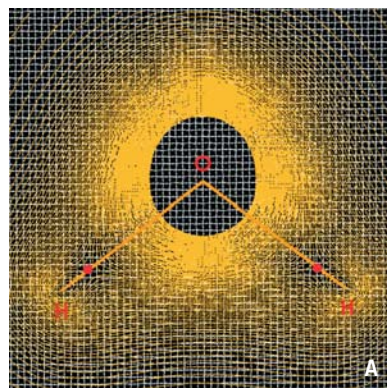
<sup>a</sup> Em alguns agregados metálicos podem ser observados atractores não nucleares.

Mais informação sobre o tipo de ligações entre núcleos pode ser obtida através da função de localização electrónica (ELF, do inglês *Electron Localization Function*) devida a Becke e Edgecombe<sup>5</sup>. Estes autores propuseram a ELF como uma medida da probabilidade de encontrar um electrão na vizinhança de um outro electrão possuindo o mesmo *spin*. A aproximação foi baseada na análise do comportamento local da função de distribuição de Hartree-Fock para electrões com o mesmo *spin*. A função é normalizada para que a ELF varie apenas no intervalo entre 0 (localização zero) e 1 (forte localização). Por outras palavras, valores mais elevados da ELF identificam regiões do espaço em que os electrões se encontram mais localizados, i.e., com maior probabilidade de encontrar electrões isolados ou em pares de electrões com *spin* oposto. Savin e colaboradores<sup>6</sup> reformularam a aproximação ELF em termos do excesso da densidade de energia cinética (energia cinética por unidade de volume) devido à repulsão de Pauli. Deste modo, a ELF depende apenas da densidade electrónica o que permite a sua aplicação em cálculos baseados na teoria dos funcionais da densidade (DFT, do inglês *density functional theory*)<sup>b)</sup>.

A ELF é definida como

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \left( \frac{D_\sigma(r)}{D_\sigma^0(r)} \right)^2} \quad (1)$$

onde  $D_\sigma(r)$  é o excesso da densidade de energia cinética devido à repulsão de Pauli (electrões com o mesmo *spin* –  $\zeta$  – lacuna de Fermi) definido pela diferença entre a densidade da energia cinética de um sistema de electrões e a densidade da energia cinética de um sistema não interactuante de bósons com a mesma densidade. Para uma representação da função de onda construída em termos das orbitais de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham (monodeterminante, camada fechada), pode-se expressar  $D_\sigma(r)$  como



**figura 1** Mapas de densidade electrónica para H<sub>2</sub>O (a) e para LiCl (b). Os pontos críticos das ligações O-H e Li-Cl aparecem marcados com um ponto vermelho. A traço amarelo mais grosso evidenciam-se os caminhos das ligações O-H, (a), e a linha da superfície interatômica C-Li, (b). Mapas obtidos com o programa MOLDEN<sup>4</sup> considerando a densidade electrónica proveniente de um cálculo Hartree-Fock (mapas idênticos aos obtidos experimentalmente).

$$D_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N |\nabla \phi_j(r)|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} \quad (2)$$

e com a densidade electrónica  $\rho(r)$  definida em termos das orbitais  $\phi_j$  (Hartree-Fock ou Kohn-Sham) por

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (3)$$

Na equação (1),  $D_\sigma^0(r)$  é a densidade da energia cinética de Thomas-Fermi para um gás de electrões homogéneo com a mesma densidade local, podendo ser definida como

$$D_\sigma^0(r) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(r)^{5/3} \quad (4)$$

Recentemente, foi introduzida uma definição alternativa mas equivalente da ELF em termos da função de composição de pares de *spin* com perfis da função de localização análogos (para valores do número quântico de *spin*,  $M_S$ , iguais a zero).<sup>7</sup>

De uma forma análoga à aproximação AIM, sendo a função ELF escalar, a análise do gradiente da densidade permite a localização de *atractores* e pode também ser usado para definir *bacias* onde se podem encontrar electrões isolados ou pares de electrões com *spin* oposto.<sup>8</sup> Valores de ELF próximos de 1 apontam

para ligações covalentes ou dupletos não compartilhados, enquanto que valores próximos de 0,5 caracterizam ligações metálicas. Na análise ELF podem ser encontrados três tipos de *bacias*: i) *bacias* que correspondem a um átomo específico têm o nome de *bacias do cerne*, C(X), e referem-se a electrões internos que envolvem ou contêm um núcleo atômico; ii) *bacias de valência monossinápticas*, V(X), referem-se a pares de electrões não compartilhados; iii) *bacias de valência polissinápticas*, V(X,Y,...), que correspondem ao espaço internuclear entre *bacias de cerne*. Assim, uma ligação entre dois núcleos será uma *bacia de valência dissináptica*, V(X,Y), uma ligação que envolva três núcleos será uma *bacia de valência trissináptica*, V(X,Y,Z), etc. Cabe aqui destacar que o hidrogénio e o hélio constituem excepção, por não possuírem electrões do cerne. Esta excepção à Teoria de Lewis<sup>9</sup> (regra do octeto) está também contemplada na aproximação ELF pois o par isolado de electrões em redor de um átomo de hidrogénio, quando inserido numa molécula, está incluído na chamada *bacia de valência dissináptica* protonada, V(X,H), que descreve a ligação desse átomo de hidrogénio a um qualquer outro átomo. Por exemplo, na molécula de água teremos uma *bacia do cerne*, C(O), duas *bacias dissinápticas* protonadas, V(O,H<sub>a</sub>) e V(O,H<sub>b</sub>) e duas *bacias monossinápticas*

<sup>b)</sup> Para uma melhor compreensão dos termos aqui usados é sugerida a consulta do livro "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", R. B. Parr, W. Yang, Oxford University Press, Inc., New York, 1989.

correspondentes aos pares de electrões não compartilhados no átomo de oxigénio,  $V_a(O)$  e  $V_b(O)$ .

A população,  $N_i$ , de uma bacia ELF,  $\Omega_i$ , pode ser obtida através da integração da densidade electrónica total,  $\rho(r)$ , no volume da bacia

$$N_i = \int_{\Omega_i} \rho(r) dr \quad (5)$$

Os valores próprios deste operador dão o número (praticamente inteiro) de electrões em cada bacia e o conjunto destas formam estruturas electrónicas no sentido de Lewis. Desta forma, o conceito de mesomeria é introduzido de uma forma totalmente baseada na mecânica quântica.<sup>10</sup>

### Análise topológica

Para se poder efectuar uma análise topológica de um qualquer sistema, é condição essencial o conhecimento prévio da função de onda (ou das orbitais) que descreve esse sistema. Como foi referido anteriormente, a reformulação da aproximação ELF, em termos da repulsão de Pauli, permite a aplicação da teoria à função de onda construída em termos das orbitais, quer de Hartree-Fock, quer de Kohn-Sham, e consequentemente, tem um elevado interesse dum ponto de vista matemático. É assim permitida a aplicação de uma combinação linear de orbitais atómicas, LCAO, para a descrição das orbitais moleculares e assim o estudo de sistemas não hidrogenóides. É também de realçar que a ELF depende da qualidade da aproxima-

ção teórica usada para o cálculo da função de onda (método teórico e base de funções). O termo qualidade, aqui introduzido, refere-se à inclusão de termos importantes para a descrição da energia total do sistema. A correlação electrónica é um desses termos, ausente na aproximação de Hartree-Fock, mas incluído em aproximações mais sofisticadas como as de Moller-Plesset, DFT, entre outras.

Existem diversos pacotes de programas de mecânica quântica que se podem usar para a obtenção da função de onda que descreve o sistema em estudo, como são os casos do ADF,<sup>11</sup> do GAMESS,<sup>12</sup> do GAUSSIAN,<sup>13</sup> do CPMD,<sup>14</sup> ou do VASP.<sup>15</sup> Os três primeiros são muito usados para estudos de sistemas moleculares, enquanto que os dois últimos, pela sua concepção baseada em ondas planas, permitem um estudo eficiente de sistemas cristalinos, e em tempo razoável, com ou sem acesso à dinâmica molecular *ab-initio*. A função de onda deve ser calculada de modo a que todos os electrões do sistema (valência e cerne) sejam incluídos. Porém, em alguns casos, a ELF baseada apenas nos electrões de valência representa uma topologia idêntica à função obtida quando todos os electrões são considerados.

A análise topológica da função de onda é efectuada com uma interface associada ao programa que originou a função de onda. Nos exemplos que serão apresentados nesta comunicação, o programa TOPMOD<sup>16</sup> foi usado para obter os gráficos nos casos em que a função de

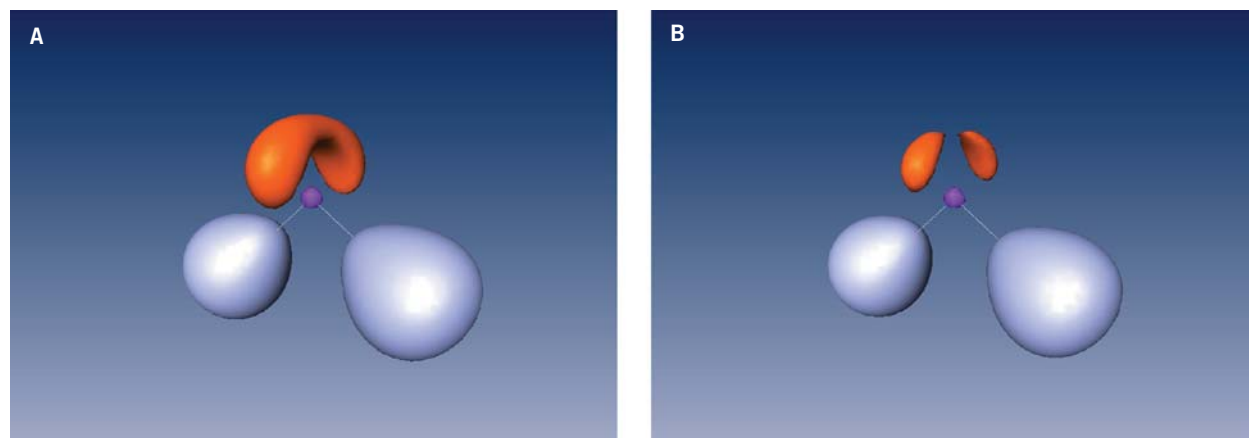
onda foi obtida com o programa GAUSSIAN. O pacote de programas VASP tem inserido um programa que permite uma análise directa da ELF.

### Aplicações

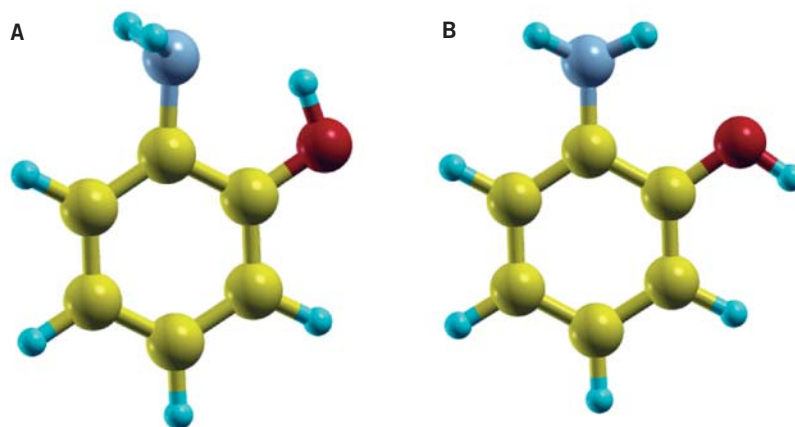
Nesta secção serão apresentados alguns exemplos da aplicação das aproximações AIM e ELF a vários sistemas moleculares. De modo a ser mais facilmente perceptível para o leitor qual a informação que se pode obter com estas aproximações, irão ser apresentados vários exemplos que vão desde a análise topológica das ligações na molécula de água, passando por mecanismos de ligação mais complexos como a ligação iónica, ligação de hidrogénio, etc., até uma análise topológica de um defeito num óxido metálico.

**H<sub>2</sub>O** – A organização das ligações químicas e dos pares de electrões não ligantes na molécula de água encontra-se ilustrada na figura 2. Tal como descrito anteriormente, as bacias aí representadas são de três tipos diferentes: ligações de carácter covalente O-H, dupletos não compartilhados e electrões do cerne no átomo de oxigénio. É preciso notar que para a superfície de isodensidade representada na figura 2a, os dupletos não compartilhados no átomo de oxigénio, em forma de banana, não se encontram totalmente separados. A separação em duas bacias com forma de gota, evidenciada na figura 2b, só se observa para valores mais altos da ELF. Estas observações sugerem uma grande localização

**figura 2.** Isosuperfície ELF de uma molécula de água isolada: (a) ELF=0,90; (b) ELF=0,92. Cores das bacias: vermelho [V(O)], magenta [C(O)] e lilás [V(O-H)]. Visualização da isosuperfície obtida com o programa AMIRA 3.1.<sup>17</sup>



**figura 3** Estruturas optimizadas para os isómeros *cis*-H-O-C-N (a) e *trans*-H-O-C-N (b) da molécula de 2-aminofenol obtidas com o programa XcrysDen<sup>19</sup>.



electrónica em torno do átomo de oxigénio, devido à elevada electronegatividade deste elemento.

Uma análise quantitativa da função ELF, calculada a partir da função de onda de um cálculo de optimização de geometria efectuado ao nível RHF/6-31G(d), permite obter mais informação que a ilustrada na figura 2. Assim, a integração da densidade electrónica nas *bacias* origina a seguinte distribuição electrónica: C(O)=2,11 u.a.; 2X V(O)= 2,34 u.a.; 2XV(O,H)= 1,60 u.a.. Os valores obtidos mostram um carácter covalente para a ligação O-H na molécula de água e com uma indicação de alguma polaridade visto que a integração da densidade electrónica nas *bacias monossinápticas* do átomo de oxigénio originar um valor superior a 2 electrões. Ainda ao nível RHF, as populações atómicas baseadas na aproximação AIM são 9,22 u.a. no oxigénio e 0,38 u.a. nos átomos de hidrogénio. Por outras palavras, dos 1,60 electrões de uma ligação O-H, apenas

23,75 % pertencem ao átomo de hidrogénio, o que evidencia novamente a polaridade das ligações O-H na molécula de água. As populações totais de Mulliken calculadas também ao nível RHF/6-31G(d) são 8,86 u.a. (O) e 0,57 u.a. (H). A população atómica é mais baixa para o átomo de oxigénio quando calculada segundo a aproximação de Mulliken, deve-se ao facto de esta aproximação considerar uma divisão 50-50% para a população entre os dois núcleos, que não traduz o efeito da polarização da densidade electrónica na direcção do átomo mais electronegativo.

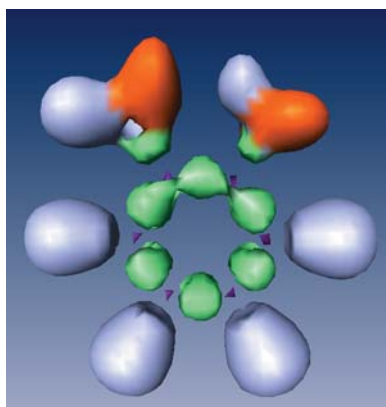
**2-aminofenol** – Esta molécula tem dois isómeros facilmente identificáveis através da orientação do hidrogénio do grupo fenol, i.e., os isómeros com os átomos H-O-C-N em posição *cis* ou *trans*. A geometria optimizada, para estes dois isómeros, ao nível B3LYP/6-311+G(2d,2p), encontra-se representada na figura 3. A geometria local do grupo NH<sub>2</sub>, na molécula

esquematizada na figura 3b, é muito semelhante à observada na anilina.<sup>18</sup>

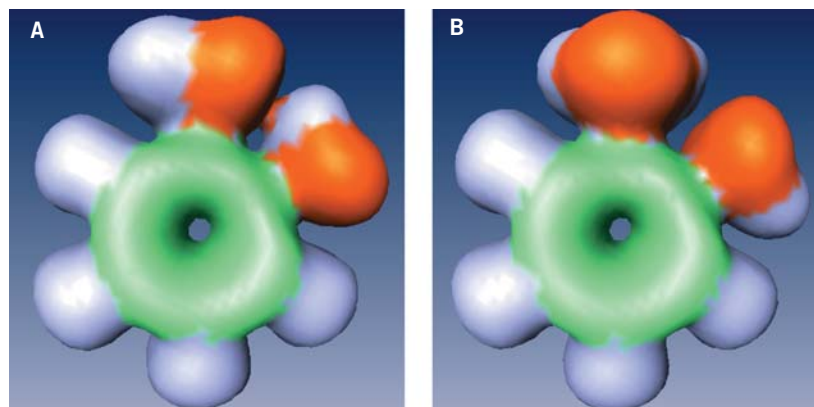
Várias propriedades termodinâmicas das moléculas 2-, 3- e 4-aminofenol foram recentemente calculadas ao nível B3LYP<sup>20</sup>. A diferença energética entre os isómeros *cis* e *trans* do 2-aminofenol varia no intervalo [-2,+3] kJ/mol, dependendo da base de funções utilizada. Quanto mais completa a base de funções, mais estável surge o isómero *cis* (figura 3a) relativamente ao *trans*. Tal facto aponta para a existência de uma interacção forte do tipo N...H-O no composto *cis*, pois a anilina é bastante instabilizada (~24 kJ/mol, B3LYP/6-31G(d)) quando o par de electrões não ligantes do átomo de azoto se encontra co-planar com o anel aromático.

A ELF para o isómero *cis* (figura 4) mostra que as *bacias dissinápticas* referentes às ligações carbono-carbono têm diferente carácter devido à substituição de átomos de H no benzeno pelos grupos

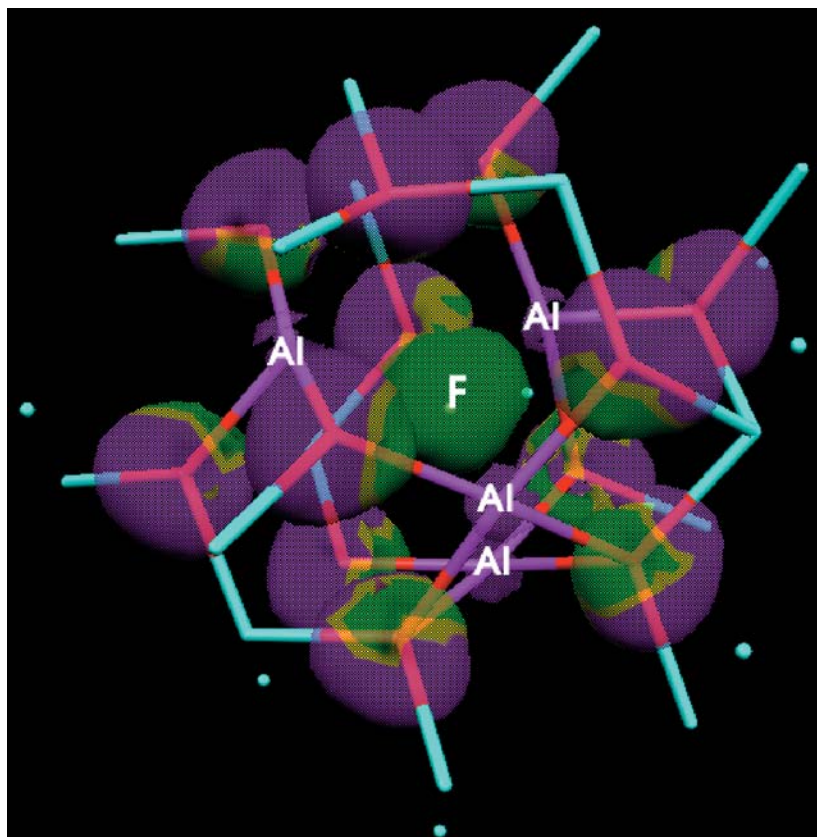
**figura 4** Isosuperfície ELF (0,70) para a molécula de 2-aminofenol, H-O-C-N em posição *cis*. Definição de cores: vermelho [V(X)], lilás [V(C-H)], verde [V(C-C) ou V(C-X)], magenta [C(C)], com X=N ou O.



**figura 5** Isosuperfície ELF (0,10) para a molécula de 2-aminofenol com H-O-C-N em posição *cis* (a) ou com H-O-C-N em posição *trans* (b). Definição de cores: vermelho [V(X)], lilás [V(C-H)], verde [V(C-C) ou V(C-X)], com X=N ou O.







**figura 6.** Isosuperfície ELF (0.80) na vizinhança de uma lacuna, **F**, no óxido de alumínio obtida por remoção de um átomo de oxigênio neutro. Os cátions mais próximos encontram-se assinalados com **Al** e têm cor magenta; a vermelho aparecem os aniões e a azul claro os cátions da segunda esfera de coordenação. Ilustração obtida com os programas Molekel<sup>26</sup> e Gimp<sup>27</sup>.

OH e  $\text{NH}_2$ . Pode retirar-se mais informação se observarmos o que se passa quando o valor de ELF é igual a 0,1 (figura 5). Pare este valor da isosuperfície, nota-se uma interacção entre os grupos  $\text{NH}_2$  e OH no caso do isómero *cis*, figura 5a.

A análise AIM da densidade electrónica dos dois compostos mostra o aparecimento de um *ponto crítico de ligação* na linha que une o  $\text{H}(\text{OH})$  ao  $\text{N}(\text{NH}_2)$  no isómero *cis* e a ausência de qualquer ponto crítico entre o  $\text{H}(\text{NH}_2)$  e o  $\text{O}(\text{OH})$  no isómero *trans*.<sup>21</sup> Os valores da densidade electrónica no ponto crítico,  $\rho = 0,021$ , e do laplaciano da densidade,  $\nabla^2\rho = 0,086$ , sugerem uma ligação muito fraca, com as características de uma ligação de hidrogénio,<sup>22</sup> o que confirma os dados retirados da observação da função ELF para o isómero *cis*. A comparação com os dados obtidos por Koch e Popelier<sup>22</sup> sugere que a energia da ponte de hidrogénio  $\text{N}\cdots\text{H}$  intramolecular no isómero *cis* é semelhante à energia da ponte de hidrogénio  $\text{O}\cdots\text{H}$  intramolecular na molécula de AZT e maior que a da ligação de hidrogénio  $\text{O}\cdots\text{H}$  intermolecular entre a acetona e o clorofórmio. A energia calculada para a

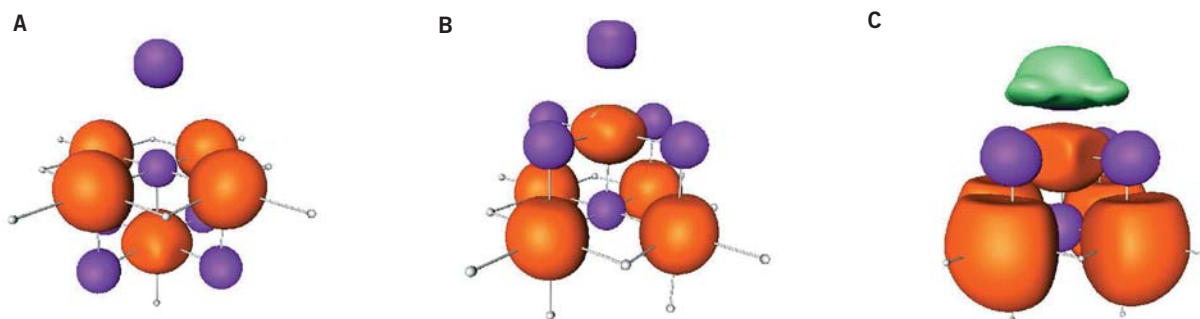
ponte de hidrogénio entre a acetona e o clorofórmio é de 15,5 kJ/mol o que está de acordo com o valor proposto para a energia de ligação  $\text{N}\cdots\text{H}$  no isómero *cis*, i.e., aproximadamente o valor da energia da rotação  $\text{NH}_2$  na anilina.

**Defeito de Frenkel no óxido de alumínio (corundum)** – Muitas propriedades dos materiais são devidas à presença de defeitos na malha cristalina. No caso específico dos óxidos de alumínio, a presença de impurezas à base de crómio ou à base de titânio/ferro dá cor intensa aqueles óxidos, que não são mais do que o rubi (vermelho) e a safira (azul), respectivamente. Os defeitos estão também na origem das propriedades electrónicas dos semi-condutores, tendo uma natureza muito variada. São mais frequentes em óxidos devido à possibilidade de existirem vários estados de oxidação, quer para os aniões, quer para os cátions que os formam. Um defeito bastante comum é originado pela ausência de alguns átomos de oxigénio na malha cristalina e depende da carga localizada nessa lacuna.<sup>23</sup>

Recentemente, foram estudados defeitos devidos à ausência de  $\text{O}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Al}^{3+}$  no interior e na superfície do óxido de

alumínio.<sup>24</sup> Com este trabalho pretendeu-se estudar a energética da formação de defeitos naquele óxido, por forma a explicar a observação experimental de transições espectroscópicas (UV: 4 – 6,45 eV) que relacionam a detecção de dois picos com a presença de lacunas com carga localizada  $-2$  e  $-1$ . Uma simples análise de populações de Mulliken não nos permite obter este tipo de informação. Por esse motivo, recorremos novamente às aproximações AIM e ELF, que foram calculadas para dois sistemas onde foi removido O ou  $\text{O}^-$ , deixando o super-sistema com carga  $-2$  ou  $-1$ , respectivamente. A integração da densidade electrónica nas bacias localizadas na lacuna (ver figura 6) mostra que a carga é de  $-1,28$  u.a. um pouco inferior ao valor calculado para a carga dos átomos de oxigénio no sólido ( $-1,79$  u.a.). Mostra-se também que mais de 70% da carga está localizada na lacuna. A carga localizada no defeito devido à remoção de  $\text{O}^-$  é de  $-0,57$  u.a. Estes resultados são idênticos às cargas calculadas para lacunas de oxigénio em  $\text{MgO}$ .<sup>25</sup>

**Adsorção de átomos de Pd em óxidos** – A adsorção de átomos metálicos em superfícies de óxidos metálicos tem sido



**figura 7.** Isosuperfície ELF para a adsorção de Pd sobre MgO(001). ELF (0,75) para Pd sobre Mg (a); ELF (0,75) para Pd sobre O (b); ELF (0,25) para Pd sobre O (c). Definição de cores: vermelho [V(O)], magenta [C(Mg) ou C(Pd)], verde [V(Pd-superfície)].

bastante estudada, devido ao seu interesse em catálise heterogénea e às suas aplicações em novas tecnologias.<sup>28</sup> Experimentalmente, já é possível estudar a adsorção e deposição de átomos metálicos isolados na superfície de um óxido<sup>29</sup>, mas o conhecimento detalhado da interacção metal-suporte só pode ser obtido através de estudos realizados com modelos. Os estudos teóricos adquirem grande importância pois é possível analisar este tipo de sistemas em condições bem conhecidas. A interacção de átomos de Pd com uma superfície de óxido de alumínio foi estudada através da aplicação de técnicas computacionais que incluíram diferentes aproximações teóricas (HF, LDA, GGA semi-empírico, meta-GGA, etc.) e diferentes aproximações para a descrição da superfície do óxido de suporte (modelo do agregado, modelo periódico em 2D e modelo periódico em 3D). A análise de populações de Mulliken mostrou que o átomo de Pd colocado em 5 sítios diferentes de adsorção – em topo ou cavidades – tem carga  $\sim 0$ . Ao mesmo tempo, o declive do momento dipolar em função da distância do Pd à superfície é muito pequeno. Estes dados sugerem que a interacção Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está muito longe de uma ligação química. Da mesma forma, a densidade de estados (DOS) mostra que o átomo de Pd é praticamente neutro e que o óxido se comporta como um isolante. Contrariamente a estas observações, os mapas de densidade electrónica para um recobrimento baixo de paládio sobre o óxido (33% MC: 1 átomo de Pd por cada 3 átomos de oxigénio da superfície que definem uma *Mono-Camada*), mostram o que

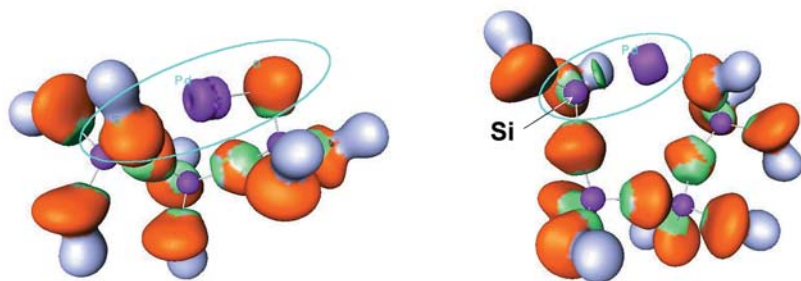
parece ser uma interacção localizada entre os átomos de Pd e os átomos de oxigénio da superfície.<sup>30</sup>

Estas contradições foram o ponto de partida para um novo projecto de investigação, centrado nas interacções Pd/MgO, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/SiO<sub>2</sub>.<sup>31</sup> Foram observadas *bacias polisinápticas* da interacção Pd-óxido para os sítios de adsorção mais estáveis. No caso do óxido de magnésio, a energia de interacção é bastante superior se esta se efectuar sobre os sítios aniónicos.<sup>32</sup> A análise AIM para Pd adsorvido sobre Mg<sup>2+</sup> na superfície MgO(001) mostra que há uma pequena transferência de carga para o átomo de Mg. Os valores da  $\rho = 0,015$  e do  $\nabla^2\rho = 0,068$  no ponto crítico do caminho de ligação Pd-Mg são consistentes com uma ligação muito frágil. No caso da adsorção sobre sítios aniónicos, há uma transferência de carga do oxigénio para o átomo de Pd, e os valores de  $\rho = 0,081$  e do  $\nabla^2\rho = 0,376$  no ponto crítico são característicos de uma ligação iónica. Na representação da ELF para Pd sobre Mg/MgO, figura 7a, não aparece nenhuma *bacia polisináptica*. Apenas se mostra uma *bacia do cerne* no átomo de Pd e a sua forma esférica permite concluir que a configuração do átomo de Pd é [Kr]d<sup>10</sup>. No caso da adsorção sobre sítios O/MgO, figura 7b, nota-se que a *bacia do cerne* no Pd, para o mesmo valor da isosuperfície ELF da figura 7a, não tem forma esférica. Para um valor mais baixo da ELF (figura 7c), aparecem 4 braços direccionados para os átomos de Mg que rodeiam o sítio de adsorção. A população resultante da integração da densidade electrónica

ca na *bacia do cerne* no átomo de <sup>46</sup>Pd é 42,69 u.a., consistente com a configuração electrónica [Kr]d<sup>6</sup>.

As conclusões retiradas para a adsorção sobre o óxido de alumínio são semelhantes às obtidas para o óxido de magnésio. Para os 5 centros de adsorção distintos considerados nesta superfície, a análise AIM mostra que há transferência de carga para o átomo de Pd e este fica com carga total de +0,1 u.a. Na representação ELF, aparecem *bacias de valência polisinápticas* para os sítios de adsorção mais estáveis mas, nesses casos, a população de valência é muito baixa. Como há alguma semelhança com a adsorção sobre a superfície de MgO(001), as representações da ELF não são aqui apresentadas, podendo ser encontradas na referência 31.

A adsorção de átomos de Pd em sítios regulares da superfície de SiO<sub>2</sub> é muito fraca, com energias de interacção inferiores a 0,2 eV.<sup>33</sup> No entanto, a interacção é muito forte quando ocorre sobre defeitos na superfície, podendo chegar a valores como 2,85 eV para adsorção directa sobre átomos desprotegidos, i.e., com terminação  $\equiv\text{Si-O}^\bullet$  ou  $\equiv\text{Si}^\bullet$ . Para a adsorção de Pd sobre estes dois sítios, conclui-se que os respectivos modos de ligação são de natureza diferente. No caso da adsorção sobre  $\equiv\text{Si-O}^\bullet$ , os valores muito positivos de  $\nabla^2\rho$  apontam para uma ligação iónica muito forte que leva a uma carga +0,59 u.a. no átomo de Pd. Para o sítio de adsorção  $\equiv\text{Si}^\bullet$ , um valor negativo de  $\nabla^2\rho$  evidencia uma ligação Pd-Si de carácter covalente. Na representação ELF para o sítio de



**figura 8** Isosuperfície ELF (0.75) para a adsorção de Pd nos sítios Si-O<sub>2</sub> (a) e Si<sub>2</sub> (b) da superfície de SiO<sub>2</sub>. Definição de cores: vermelho [V(O)], magenta [C(Si) ou C(Pd)], verde [V(O-H) ou V(O-Si)], lilás [V(O-H)].

adsorção  $\equiv \text{Si}^*$ , aparece uma *bacia dis-sináptica* V(Pd,Si) com uma população muito próxima à de um par de electrões (figura 8), o que corrobora os resultados provenientes da análise AIM. Um resultado importante adveio da maior energia da interacção metal-óxido obtida para o sítio  $\equiv \text{Si-O}^*$ , onde ocorre ligação iónica, em comparação com o sítio  $\equiv \text{Si}^*$ , onde se dá a ligação covalente. Assim, conclui-se que a energia de adsorção depende não só do tipo de ligação metal-óxido, dada pela população na bacia de valência, mas também do grau de transferência de carga.

### Considerações finais

As aproximações topológicas AIM e ELF aqui apresentadas podem ser encaradas como ferramentas importantes para a análise de interacções intra e inter-moleculares. Estas têm a vantagem de serem bastante mais económicas que a obtenção e análise de mapas de densidade electrónica provenientes de experiência de difracção de raios-X. As aplicações apresentadas mostram como é que as aproximações AIM e ELF podem ajudar a responder à questão colocada no início deste texto, i.e., onde param os electrões?

Alguns outros avanços importantes no campo da localização electrónica têm vindo a ser desenvolvidos nos últimos anos. Marques e colaboradores, têm vindo a implementar no programa OC-TOPUS uma aplicação da função de localização electrónica para cálculos DFT dependente do tempo (TD-DFT). Uma outra aproximação no âmbito da localização electrónica foi introduzida nos anos 30 por Wannier mas, até há bem pouco tempo, tinha uma aplicação ex-

clusiva a sólidos periódicos e por isso com menos interesse para os Químicos. Porém, recentemente a função de Wannier foi reformulada tendo em conta os estados de Bloch que não são mais do que a generalização das orbitais localizadas de Boys (LCAO) em sistemas periódicos.<sup>36</sup> Este avanço permite uma representação das orbitais localizadas no espaço real para sistemas cristalinos e também de pequenas moléculas. Talvez ainda mais importante é a possibilidade de se poder estudar a localização electrónica na evolução de um qualquer sistema ao longo do tempo (dinâmica molecular Car-Parrinello<sup>37</sup>). Exemplos interessantes da aplicação das funções de Wannier podem ser encontrados nas referências 38- 40.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Doutor J.P.P. Ramalho, Universidade de Évora a leitura cuidada do manuscrito e as frutuosas discussões sobre localização electrónica. J.R.B.G. agradece à Fundação para a Ciência e a Tecnologia a atribuição de uma bolsa de pós-doutoramento (SFRH/BPD/11582/2002).

### Referências

- [1] – S. Mulliken, J. Chem. Phys. 36 (1962) 3428.
- [2] – O. –O. Löwdin, Adv. Quantum. Chem. 5 (1970) 185.
- [3] – R. F. W. Bader, Atoms in Molecules, Clarendon Press, Oxford 1990.
- [4] – G. Schaftenaar, J. H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for mo-

lecular and electronic structures", J. Comput.-Aided Mol. Design, 14 (2000) 123.

[5] – A. D. Becke, K. E. Edgecombe, J. Chem. Phys. 92 (1990) 5397.

[6] – A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, Angew. Int. Ed. 30 (1991) 409.

[7] – B. Silvi, J. Phys. Chem. A 107 (2003) 3081.

[8] – B. Silvi, A. Savin, Nature 371 (1994) 683

[9] – G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 762.

[10] – B. Silvi, Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 256.

[11] – Amsterdam Density Functional Program Package v 2003.01, Scientific Computing and Modelling NV, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, 2003.

[12] – GAMESS-US Version 12/12/2003, M. W. Schmidt *et al.* J. Comput. Chem. 14 (1993) 1347.

[13] – M. J. Frish *et al.* GAUSSIAN 98, Revision A.6, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.

[14] – CPMD, J. Hutter *et al.* Copyright IBM Zurich Research Laboratory and MPI für Festkörperschung 1995-2001.

[15] – G. Kresse J. Hafner. Phys. Rev. B 47 (1993) 558; *idem*, Phys. Rev. B 49 (1994) 14251; G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci. 6 (1996) 15; *idem*, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.

[16] – S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, TopMod package 1997, disponível em: <http://www.lct.jussieu.fr/silvi>

[17] – AMIRA 3.1, ZIB, Indeed – Visual Concepts GmbH, Berlin, 1999-2003.

[18] – J. R. B. Gomes, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. A. V. Ribeiro da Silva, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 2119.

[19] – XCrySDen version 0.9.3, A. Kokalj, J. Mol. Graphics Modelling 17 (1999) 176.

- [20] – J. R. B. Gomes, M. A. V. Ribeiro da Silva, Int. J. Quant. Chem. aceite para publicação.
- [21] – J. C. O. Alba, C. B. Jane, X Atoms in Molecules Interface, Version 1.0, 1998, <http://www.quimica.urv.es/XAIM>
- [22] – U. Koch, P. L. A. Popelier, J. Phys. Chem. 99 (1995) 9747.
- [23] – Mais informação sobre lacunas de oxigénio pode ser encontrada na *minireview*: G. Pacchioni, CHEMPHYSCHM 4 (2003) 1041.
- [24] – J. Carrasco, J. R. B. Gomes, F. Illas, Phys. Rev. B 69 (2004) 064116.
- [25] – P. Mori-Sanchez, J.M. Recio, B. Silvi, C. Sousa, A.M. Pendas, V. Luaña and F. Illas, Phys. Rev. B, 66 (2002) 075103
- [26] – MOLEKEL 4.3, P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000-2002.
- [27] – The Gimp Toolkit, version 1.2.3, <http://www.gimp.org>
- [28] – Ver por exemplo: J. R. B. Gomes, Z. Lodziana, F. Illas, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 6411 e referências aí citadas.
- [29] – U. Heiz, F. Vanolli, L. Trento, W. – D. Schneider, Rev. Sci. Instrum. 68 (1997) 1986; U. Heiz, W. – D. Schneider, J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) R85; S. Abbet, E. Riedo, H. Brune, U. Heiz, A. M. Ferrari, L. Giordano, G. Pacchioni, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 6172.
- [30] – J. R. B. Gomes, F. Illas, N. Cruz Hernández, A. Márquez, J. F. Sanz, Phys. Rev. B 65 (2002) 125414; J. R. B. Gomes, F. Illas, N. Cruz Hernández, J. F. Sanz, A. Wandler, N. M. Harrison, J. Chem. Phys. 116 (2002) 1684.
- [31] – J. R. B. Gomes, F. Illas, B. Silvi, Chem. Phys. Lett. 388 (2004) 132.
- [32] – N. López, F. Illas, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 1430.
- [33] – N. López, F. Illas, G. Pacchioni, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 813.
- [34] – M. A. L. Marques et al. <http://www.tddft.org/programs/octopus/>.
- [35] – G. H. Wannier, Physical Review 52 (1937) 191.
- [36] – N. Marzari, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 56 (1997) 12847.
- [37] – R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2471.
- [38] – A. -V. Mudring, M. Jansen, J. Daniels, S. Krämer, M. Mehrling, J. P. P. Ramalho, A. H. Romero, M. Parrinello, Angew Chem. Int. Ed. 41 (2002) 120.
- [39] – M. Pagliai, S. Raugei, G. Cardini, V. Schettino, J. Chem. Phys. 119 (2003) 9063.
- [40] – K. Leung, S. B. Rempe, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 344.

## Actualidades Científicas

### Aumento da pressão em sistemas cromatográficos

Tradicionalmente, os sistemas de HPLC usam colunas com diâmetro entre 2 e 5mm e comprimento até 250 mm. Estas colunas são preenchidas com fase estacionária composta por partículas com 3 a 5 mm de diâmetro. A redução do tamanho das partículas proporciona uma separação mais eficaz, mas surge um problema: a pressão elevada necessária para a passagem de fase móvel através das partículas de menor diâmetro ocasiona a produção de calor devido à fricção. Este fenómeno pode causar alterações da temperatura de forma não-uniforme que afectam a separação. Actualmente, para evitar este efeito, é possível diminuir o caudal da fase móvel utilizando colunas capilares, com diâmetro inferior a 1 mm.

Numa comunicação recente, um grupo de investigadores norte-americano demonstrou que é possível a operação de sistemas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) a elevada pressão usando equipamento disponível comercialmente, sem necessidade de recorrer a colunas capilares (Colón *et al.*, *Analyst* (2004) **129**, 503).

Recorrendo a equações que relacionam as diversas variáveis em sistemas cromatográficos, foi calculado e demonstrado experimentalmente que o uso de colunas com 1 mm de diâmetro contendo partículas com 1 µm de diâmetro gera tanto calor devido à fricção quanto as separações executadas rotineiramente sob os moldes convencionais. Desta forma, é realmente necessária uma redução no diâmetro da coluna, mas não tão drástica que implique o uso de uma coluna capilar (adaptado de *Chemical Science* (2004) **1**, C50).

Marcela Segundo

### Processo verde para a remoção do enxofre

A remoção de enxofre é um passo importante na produção de combustíveis (gasóleo e gasolina). Este processo tem recebido especial atenção nos últimos 30 anos pois combustíveis com elevado teor em enxofre causam a produção de gases contendo SO<sub>x</sub>, que contribui de forma significativa para a poluição atmosférica e formação da chuva ácida.

Actualmente a técnica mais usada para a remoção do enxofre é designada por hidrodessulfuração (HDS) em que os compostos orgânicos que contêm enxofre são convertidos em H<sub>2</sub>S e respectivos

hidrocarbonetos. Este processo exige condições de elevada temperatura e pressão (350°C e 30-100 bar), além de elevadas quantidades de hidrogénio, tornando-o caro e com elevado impacto ambiental.

Recentemente um grupo de investigação alemão propôs um método alternativo com reduzido impacto ambiental, recorrendo a líquidos iónicos não-halogenados (Eber *et al.*, *Green Chem.* (2004) **6** (7), 316). O novo processo é executado em condições de temperatura e pressão próximas das ambientais, com elevada conservação de energia e utilização de compostos pouco poluentes, como é o caso de líquidos iónicos não-halogenados. Além disso, as propriedades selectivas apresentadas pelos líquidos iónicos permitem a remoção de alguns compostos que são dificilmente removidos do gasóleo quando é usada a técnica corrente. A investigação realizada até ao momento também englobou os aspectos práticos da nova técnica, desde a regeneração dos líquidos iónicos contendo o enxofre removido até à engenharia do processo, tendo em conta a aplicação e integração em refinarias já existentes (adaptado de *Chemical Science* (2004) **1**, C59).

Marcela Segundo