

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

Instituto de Ciências Exatas

Pós-Graduação em Química

Sérgio Rodrigues Tavares Filho

Título: Proposição de Estrutura e Parâmetros de Interação Molecular em Adsorventes e Catalisadores à base de Hidroxissais, Carboxilatos e MOF de Zn^{2+} usando Cálculos de Estrutura Eletrônica.

Juiz de Fora

2017

Sérgio Rodrigues Tavares Filho

Título: Proposição de Estrutura e Parâmetros de Interação Molecular em Adsorventes e Catalisadores à base de Hidroxissais, Carboxilatos e MOF de Zn²⁺ usando Cálculos de Estrutura Eletrônica.

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Química.
Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Alexandre Amaral Leitão.
Co-orientador: Prof. Fernando Wypych

Juiz de Fora
2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por toda a energia positiva, a qual vem sido depositada em mim ao longo de toda minha vida.

Ao Prof. Alexandre Amaral Leitão pelo convite feito para trabalhar em seu grupo de pesquisa, pelo seu trabalho como orientador, por todo o seu conhecimento transferido e por toda a sua preocupação com a minha formação profissional.

Ao Prof. Fernando Wypych por todo o suporte dado a esse trabalho e pelas suas discussões e sugestões.

Ao Prof. Guillaume Maurin pelas discussões e sugestões feitas nesse trabalho.

Aos meus colegas do Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces: Carla Grijó, Carla Vieira, Elena, Florence, Gustavo, Pedro, Larissa, Juliana, Bruna, GP e à Viviane.

A todos os funcionários do ICE, onde estudei durante esses anos.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e ao Departamento de Química pelo espaço e oportunidade da realização desse trabalho.

Ao Cenapad-SP pela ajuda com a disponibilização dos núcleos de processamento na realização dos cálculos desse trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro e ao programa CAPES/COFECUB.

Aos meus pais Sérgio e Naira pelo imenso amor, carinho e disciplina. Sem eles, eu não seria nada.

À Tamires pela sua preocupação, paciência nos momentos difíceis e pelo companheirismo e amor durante todos esses anos.

Ao meu pequeno amigo Jizu por sempre me trazer alegria e pelo seu amor.

RESUMO

O elemento zinco apresenta inúmeras aplicações e vantagens, devido à sua baixa toxicidade e sua biocompatibilidade. Alguns compostos, como os hidroxissais (HSL) e os hidróxidos duplos lamelares (HDL), os carboxilatos lamelares e as MOF, demonstram ser excelentes materiais com diversos potenciais de aplicabilidades. Algumas dessas aplicações são os processos de intercalação, adsorção e catálise. Nesse trabalho, foram investigados os processos de catálise da produção de biodiesel pelo acetato de zinco (um carboxilato lamelar), os processos de intercalação de moléculas tensoativas e das porfirinas aniônicas de ferro(III) pelos hidroxissais e os hidróxidos duplos lamelares, as propriedades adsorptivas do ZIF-9 e os processos de esfoliação de uma série de carboxilatos de zinco lamelares e das moléculas tensoativas intercaladas em HDL e HSL. A fim de conduzir todo o estudo e essas investigações, foram feitos cálculos de estrutura eletrônica baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) a partir do pacote Quantum Espresso. No caso dos processos de esfoliação dos carboxilatos de zinco e de intercalação/esfoliação das moléculas tensoativas, uma comparação de funcionais de troca e correlação (PBE e vdW-DF) e do método semiempírico DFT-D2 foi feita para a contabilização das forças de van der Waals desses sistemas. Esse mesmo estudo metodológico foi feito para as propriedades do ZIF-9. Para o estudo de intercalação dos porfirinatos de ferro(III), um estudo do efeito de polarização de spin e da correção de Hubbard foi empregado para as propriedades estruturais e eletrônicas. Foi possível prever algumas propriedades de relevância como as energias de esfoliação para a família estudada de carboxilatos de zinco, assim como para os surfactantes intercalados em HDL e em HSL. As energias de adsorção das moléculas envolvidas nas reações de esterificação/transesterificação e a barreira de energia da formação de alcóxido permitiram a compreensão desses processos a nível atômico. Uma elucidação estrutural foi também alcançada para as intercalações das moléculas tensoativas desidratadas e hidratadas, e dos porfirinatos de ferro(III). As propriedades adsorptivas do ZIF-9 também foram estudadas, a fim de prever a seletividade das moléculas estudadas (CO_2 , H_2S , metanol e etanol).

Palavras-chave: DFT, Hidroxissais, Hidróxidos Duplos Lamelares, Carboxilatos, MOF, ZIF

ABSTRACT

The zinc element presents various applications and advantages due to its low toxicity and its biocompatibility. Some compounds, such as the hydroxide salts (LSH) and the double hydroxide salts (LDH), the layered carboxylates and the MOFs, are excellent materials with many potentials. Some of these applications are the intercalation processes, adsorption and catalysis. In this work, the catalysis of the biodiesel production with zinc acetate (a layered carboxylate) as the catalyst, the intercalation of surfactants and anionic iron(III) porphyrins in LDH and LHS, the adsorption properties of ZIF-9 and the exfoliation of a series of layered zinc carboxylates and the surfactants intercalated in LDH and LHS were investigated. In order to conduct all this study and these investigations, electronic structure calculations based on DFT by the Quantum Espresso package were performed. In the case of the exfoliation of the zinc carboxylates and the intercalation/exfoliation of the surfactants, a comparison of the exchange-correlation functionals (PBE and vdW-DF) and the semiempirical method DFT-D2 was made to capture the van der Waals forces of these systems. This same methodological study was made for the properties of ZIF-9. For the study of the intercalation of the anionic iron(III) porphyrins, the effect of the spin polarization and the Hubbard correction were investigated for the structural and electronic properties. Certain aspects could be predicted such as the exfoliation energies of the studied family of layered zinc carboxylates and also for the surfactants intercalated in LDH and LHS. The adsorption energies of the molecules involved in the esterification/transesterification reactions and the energy barrier of the alkoxide formation favored the comprehension of these processes at an atomistic scale. A structural elucidation was also achieved for the intercalation of the dehydrated and hydrated surfactants, and the anionic iron(III) porphyrins. The adsorption properties of ZIF-9 were also studied, in order to predict the selectivity of the studied molecules (CO₂, H₂S, methanol e ethanol).

Keywords: DFT, Hydroxide Salts, Layered Double Hydroxides, Carboxilates, MOF, ZIF

ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura da brucita, $Mg(OH)_2$ (A) vista lateral (B) vista do plano da lamela.....	12
Figura 2: Estrutura da Zn_2Al -HDL contendo o ânion CO_3^{2-}	13
Figura 3: Estrutura dos hidroxissais (A) $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ do tipo I, (B) $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ do tipo II, (C) $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ do tipo II e (D) o trocador catiônico $NaZn_4(OH)_6(SO_4)Cl \cdot 6H_2O$	15
Figura 4: Representação das intercalações de dodecilsulfato em HDL e em HSL.....	17
Figura 5: Representação de três porfirinatos intercalados em HDL.....	19
Figura 6: Mecanismo proposto para a oxidação por peróxido de hidrogênio.....	21
Figura 7: Representação do complexo de porfirina (A) com as suas diferentes propostas de interação com a lamela de HDL. (B) Interação por apenas um grupo sulfonato, (C) interação por dois grupos sulfonato e (D) interação pelos quatro grupos sulfonato.....	21
Figura 8: Estrutura do octanoato de zinco.....	23
Figura 9: Mecanismo proposto para as reações de esterificação/transesterificação.....	25
Figura 10: Comparação entre a estrutura do ZIF-9 (A) e da sodalita (B) com os anéis de seis e quatro ligantes indicados.....	27
Figura 11: Estrutura do (A) ZIF-9 (LEWIS, 2009) e da célula unitária do (B) Co-ZIF-9 (PARK, 2006).....	28
Figura 12: Representação de (A) $[H_2(TSPP)]$, (B) $[Fe(TSPP)Cl]$ e (C) $[Fe(TDCSPP)Cl]$. Para simplificar a denominação dos materiais, as cargas foram omitidas das respectivas siglas.....	30
Figura 13: Fluxograma explicativo do método autoconsistente.....	40
Figura 14: Representação das conformações testadas de $[Fe(TDCSPP)Cl]$	77
Figura 15: Deslocamentos químicos de ^{13}C experimentais (δ_{iso}) versus as blindagens químicas isotrópicas calculadas (σ_{iso}) para uma série de estruturas com seis ambientes químicos diferentes. A linha de melhor ajuste está colorida de vermelho.....	80
Figura 16: Variação de energia livre de Gibbs para a reação de desidratação do acetato de zinco diidratado em função da temperatura.....	90
Figura 17: Diferença de densidade de carga do (A) acetato de zinco e do (B) acetato de zinco diidratado.....	91
Figura 18: Energia livre de Gibbs normalizada pela área das superfícies (001) e (010). As energias livre de Gibbs foram normalizadas pelos seus respectivos valores em 0 K.....	97
Figura 19: PDOS dos átomos de zinco das superfícies (A) (001) e (B) (010). O nível de Fermi foi normalizado para zero. O esquema à direita representa os diferentes sítios de zinco.....	99
Figura 20: Diferença de densidade de carga da adsorção de (A) ácido acético, (B) triacetina e (C) metanol. O valor de isosuperfície é igual a $0,003 e/Bohr^3$	103
Figura 21: PDOS dos átomos de carbono de (A) ácido acético e (B) triacetina adsorvidos. O nível de Fermi foi normalizado para zero.....	104
Figura 22: Barreiras de reação de formação de alcóxido a partir da adsorção de metanol calculadas pelo funcional PBE.....	105
Figura 23: Representação do estágio inicial (A), estado de transição (B) e o estágio final (C) da formação de alcóxido.....	106
Figura 24: Representação das estruturas hidratadas de (A) Zn_2Al -DDS e (B) HSL-DDS. As linhas pontilhadas escuras representam as ligações de hidrogênio.....	112

Figura 25: Diferença de densidade de carga de (A) Zn ₂ Al-DDS, (B) Zn ₂ Al-DBS e (C) HSL-DDS. Os lobos vermelhos e azuis correspondem ao aumento e à diminuição de densidade de carga, respectivamente. O valor de isosuperfície foi igual a 0,003e/Bohr ³	113
Figura 26: Diferença de densidade de carga de (A) Zn ₂ Al-DDS e (B) LHS-DDS hidratados.....	114
Figura 27: PDOS das estruturas otimizadas com PBE de (A) Zn ₂ Al-DDS, (B) Zn ₂ Al-DDS esfoliada, (C) Zn ₂ Al-DBS, (D) Zn ₂ Al-DBS esfoliada, (E) HSL-DDS e (F) HSL-DDS esfoliada.....	116
Figura 28: PDOS das estruturas otimizadas com PBE de (A) Zn ₂ Al-DDS hidratado e (B) LHS-DDS hidratado. O nível de Fermi foi normalizado para zero.....	117
Figura 29: Principais distâncias de ligação e ângulos de Zn ₂ Al intercalado com [Fe(TSPP)Cl]. Δd(Fe-Plano) representa o deslocamento do átomo de Fe do plano pirrólico.....	120
Figura 30: Diferença de densidade de carga de (A) Zn ₂ Al-H ₂ (TSPP), (B) Zn ₂ Al-Fe(TSPP)Cl e (C) Zn ₂ Al-Fe(TDCSPP)Cl. O valor de isosuperfície foi igual a 0,003 e/Bohr ³ . Os lobos vermelhos e azuis correspondem ao aumento e à diminuição de densidade de carga, respectivamente.....	122
Figura 31: PDOS de (A) Zn ₂ Al-H ₂ (TSPP), (B) Zn ₂ Al-Fe(TSPP)Cl e (C) Zn ₂ Al-Fe(TDCSPP)Cl.....	124
Figura 32: Módulo ao quadrado dos níveis HOMO (figuras superiores) e LUMO (figuras inferiores) de (A) Zn ₂ Al-H ₂ (TSPP), (B) Zn ₂ Al-Fe(TSPP)Cl e (C) Zn ₂ Al-Fe(TDCSPP)Cl....	125
Figura 33: PDOS de (A) ZIF-9 e (B) da estrutura cristalina de imidazol. Os rótulos dos diferentes átomos estão ilustrados no esquema à direita.....	128
Figura 34: Espectro de absorção na região do infravermelho para a estrutura do ZIF-9 obtido com o funcional PBE.....	130
Figura 35: Diagrama de fase correspondente à reação de decomposição do ZIF-9 por vapor de água com a formação de ZnO calculado pelo funcional PBE.....	131
Figura 36: Barreira de energia da dissociação da molécula de água em ZIF-9.....	132
Figura 37: Representação do estágio inicial (A), o estado de transição (B) e o estágio final (C) com suas principais distâncias interatômicas.....	133
Figura 38: Geometrias otimizadas por PBE-D2 para as adsorções de (A) CO ₂ , (B) H ₂ S, (C) metanol e (D) etanol.....	135
Figura 39: Diferença de densidade de carga entre as moléculas de (A) metanol e (B) etanol. O valor de isosuperfície foi igual a 0,001 e/Bohr ³ . Os lobos vermelhos e azuis correspondem ao aumento e à diminuição de densidade de carga, respectivamente.....	136
Figura 40: Energias de adsorção integradas para até cinco moléculas de CO ₂ , H ₂ S, metanol, etanol e glicerol para (A) PBE, (B) PBE-D2, (C) revPBE e (D) vdW-DF.....	164
Figura 41: Volumes simulados das células primitivas dos sistemas de adsorção para até cinco moléculas de CO ₂ , H ₂ S, metanol, etanol e glicerol para (A) PBE, (B) PBE-D2, (C) revPBE e (D) vdW-DF.....	166

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre os parâmetros experimentais e simulados das células unitárias dos carboxilatos de zinco e seus respectivos erros relativos.....	83
Tabela 2: Comparação entre os parâmetros geométricos dos carboxilatos de zinco e seus respectivos erros relativos.....	85
Tabela 3: Comparação entre os números de onda experimentais e simulados do acetato de zinco e do acetato de zinco diidratado.....	88
Tabela 4: Energia eletrônica da formação das estruturas esfoliadas ($\Delta E_{\text{esfoliação}}$) de carboxilatos de zinco lamelares.....	93
Tabela 5: Distâncias interatômicas e ângulos das estruturas esfoliadas e sua comparação com os parâmetros do bulk. $d = (a_{\text{bulk}} - a_{\text{esfoliada}})100/a_{\text{bulk}}$	94
Tabela 6: Energias de adsorção (ΔE_{ads}) de ácido acético, triacetina e metanol na superfície (001) do acetato de zinco.....	100
Tabela 7: Principais parâmetros geométricos dos materiais intercalados desidratados obtidos pelos métodos PBE, vdW-DF e PBE-D2.....	107
Tabela 8: Energias de esfoliação ($\Delta E_{\text{esfoliação}}$) dos materiais intercalados desidratados obtidos com PBE, vdW-DF e PBE-D2.....	110
Tabela 9: Principais parâmetros geométricos dos materiais intercalados hidratados simulados com PBE.....	110
Tabela 10: Parâmetros simulados de $\text{Zn}_2\text{Al-Fe(TSPP)Cl}$ obtidos por cálculos de camada fechada (GGA), camada aberta (GGA-Camada Aberta) e pela correção de Hubbard (GGA+U). Os erros relativos também estão apresentados para cada método de cálculo.....	119
Tabela 11: Principais parâmetros com seus respectivos erros relativos e a variação de energia eletrônica obtidos por GGA+U.....	121
Tabela 12: Parâmetros de rede, principais distâncias de ligação e ângulos, e seus respectivos erros relativos obtidos por PBE, PBE-D2 e vdW-DF para ZIF-9. Os valores de referência correspondem aos dados reportados por Lewis et al.....	126
Tabela 13: Deslocamentos químicos isotrópicos de ^{13}C (δ_{iso}) para ZIF-9. A notação dos átomos de carbono está representada na Figura 33. Os dados experimentais foram retirados do trabalho de Baxter et al.....	129
Tabela 14: Energias de adsorção (ΔE_{ads}) para os sistemas de adsorção com CO_2 , H_2S , metanol e etanol.....	134
Tabela 15: Energias de adsorção (ΔE_{ads}) de ácido acético, triacetina e metanol na superfície (010).....	161

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBS	Dodecilbenzeno Sulfonato
DDS	Dodecil Sulfato
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DOS	Densidade de Estados
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares
HSL	Hidroxissais Lamelares
LDA	Aproximação da Densidade Local
MOF	Redes Metal-orgânicas
PDOS	Densidade de Estados Projetados
ZIF	Redes Zeolíticas de Imidazolato
ZPE	Energia de Ponto Zero

Sumário

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 – Aplicações e Potencialidades de Compostos de Zinco	11
1.2 – Hidroxissais e Hidrotalcitas	12
1.2.1 – Intercalação de Surfactantes.....	16
1.2.2 – Intercalação/Imobilização de Porfirinatos de Ferro(III).....	19
1.3 – Carboxilatos Lamelares de Zinco	22
1.3.1 – Catálise de Reações de Esterificação/Transesterificação.....	24
1.4 – ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework)	26
2 OBJETIVOS	29
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
3.1 – Aproximação de Born-Oppenheimer	31
3.2 – Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	33
3.3 – Aproximação da Densidade Local (LDA)	41
3.4 – Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	41
3.5 – Tratamento das interações de van der Waals (vdW-DF)	43
3.6 – Tratamento semi-empírico das forças de dispersão (DFT-D2)	46
3.7 – Teorema de Bloch e Funções de Base	47
3.8 – Aproximação do Pseudopotencial	48
3.9 – Densidade de Estados	53
3.10 – Cálculos de diferença de densidade de carga	54
3.11 – Otimização de geometria pelo método BFGS	55
3.12 – Fônons	57
3.13 – Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT)	60
3.14 – Análise Termodinâmica	63
3.15 – Caminho de reação e o método NEB (Nudged Elastic Band)	65
3.16 – O método CI-NEB (Climbing Image-Nudged Elastic Band)	68
4 METODOLOGIA	69
4.1 – Metodologia para o estudo de Carboxilatos de Zinco Lamelares	70
4.2 – Metodologia para as Superfícies de Acetato de Zinco	71
4.3 – Metodologia para Intercalações de Surfactantes	73
4.4 – Metodologia para Intercalações de Porfirinatos de Ferro(III)	75
4.5 – Metodologia para o estudo do ZIF-9	78
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
5.1 – Estudo dos Carboxilatos de Zinco Lamelares	81
5.2 – Adsorções nas Superfícies de Acetato de Zinco	96
5.3 – Intercalação de Surfactantes	106
5.4 – Intercalação de Porfirinatos de Ferro(III)	118
5.5 – Adsorções em ZIF-9	126
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	137
REFERÊNCIAS	143
APÊNDICES	161

1 INTRODUÇÃO

1.1 – Aplicações e Potencialidades de Compostos de Zinco

O elemento zinco é bastante conhecido como uma espécie química de baixo custo, não-corrosivo, de baixa toxicidade e de enorme facilidade de manuseio (LISBOA, 2012). Por apresentar tantas vantagens, inúmeros trabalhos envolvendo compostos de zinco são apresentados na literatura tanto na área de materiais quanto na bioquímica.

Inibidores de corrosão formados por compostos metalorgânicos contendo cromo são utilizados para a proteção de aço e argilas de alumínio. Porém, o cromo hexavalente Cr^{6+} liberado por esses inibidores é bastante prejudicial à saúde, por ser carcinogênico, e ao meio ambiente, contaminando solos e lençóis freáticos. Esses problemas mostram que a substituição desses cátions deve ser feita por outros de baixa toxicidade. Dessa forma, duas das vantagens supracitadas ilustram o grande potencial do zinco como inibidor de corrosão. Além disso, um estudo de diferentes ligantes de baixa toxicidade e não-corrosivos pode apresentar efeitos sinérgicos quando ligados ao cátion de zinco, aumentando assim a performance do inibidor. O glucanoato de zinco é um bom exemplo para esse tipo de sinergismo observado para a inibição de processos corrosivos (CICEK, 2013). Na verdade, o glucanoato de zinco é usado para a liberação controlada de zinco como um suplemento alimentar, mostrando assim a baixa toxicidade do composto (CICEK, 2013).

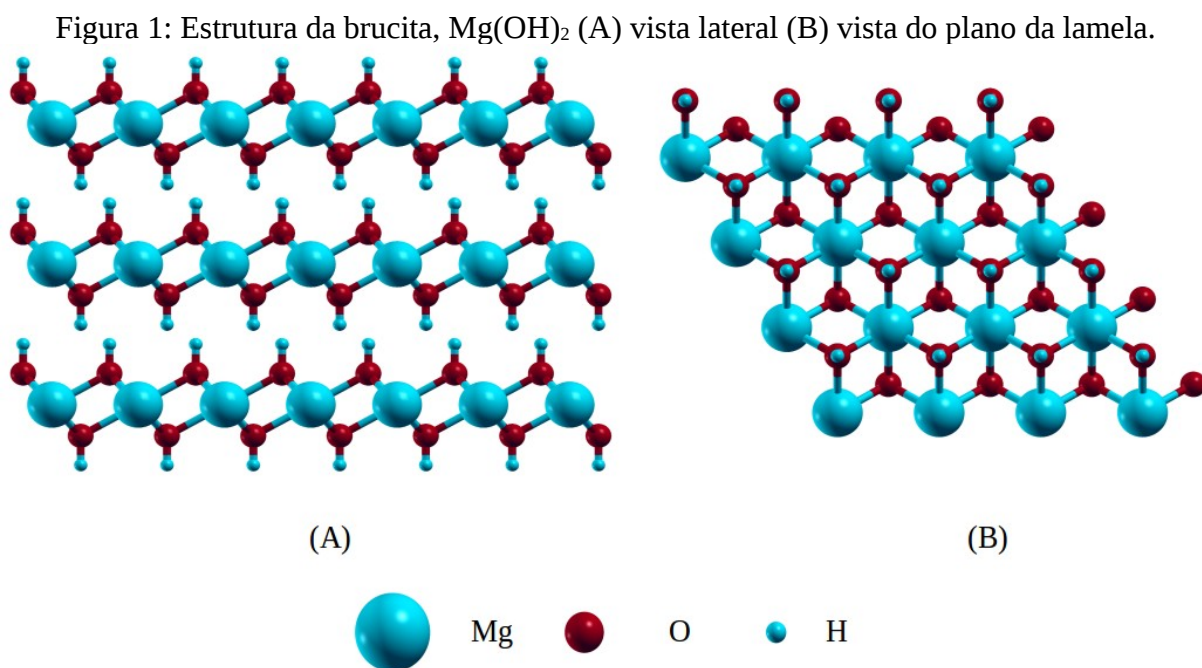
Compostos de zinco também apresentam uma boa atividade antibacteriana e antifúngica (ZELENÁK, 2002). Um exemplo bastante conhecido dessa boa atividade é a grande quantidade de pomadas no mercado contendo zinco que apresentam grandes efeitos terapêuticos para feridas (KAIM, 1994). O zinco também pode ser usado como um agente antiafoçamento, para a prevenção de crises de dores para casos de anemia falciforme, para o tratamento da doença de Wilson, para distúrbios gastrointestinais e para infertilidade (CUNNANE, 1988). Complexos de acetato de zinco (II) com eritromicina também são usados para tratamento de acne (FEUCHT, 1980). Na verdade, o zinco está até mais presente em nossa vida do que imaginamos, visto que esse elemento possui um papel importante para a

regulação de genes e de mais de 300 metaloenzimas em nosso organismo (VALLEE, 1990, KIMURA, 1997).

Nesse trabalho, estamos interessados em investigar algumas aplicabilidades de compostos contendo íons de zinco devido às suas excelentes vantagens. Para isso, escolhemos quatro classes de compostos contendo zinco: os hidróxidos duplos lamelares, os hidroxissais, os carboxilatos de zinco e as redes zeolíticas de imidazolatos.

1.2 – Hidroxissais e Hidrotalcitas

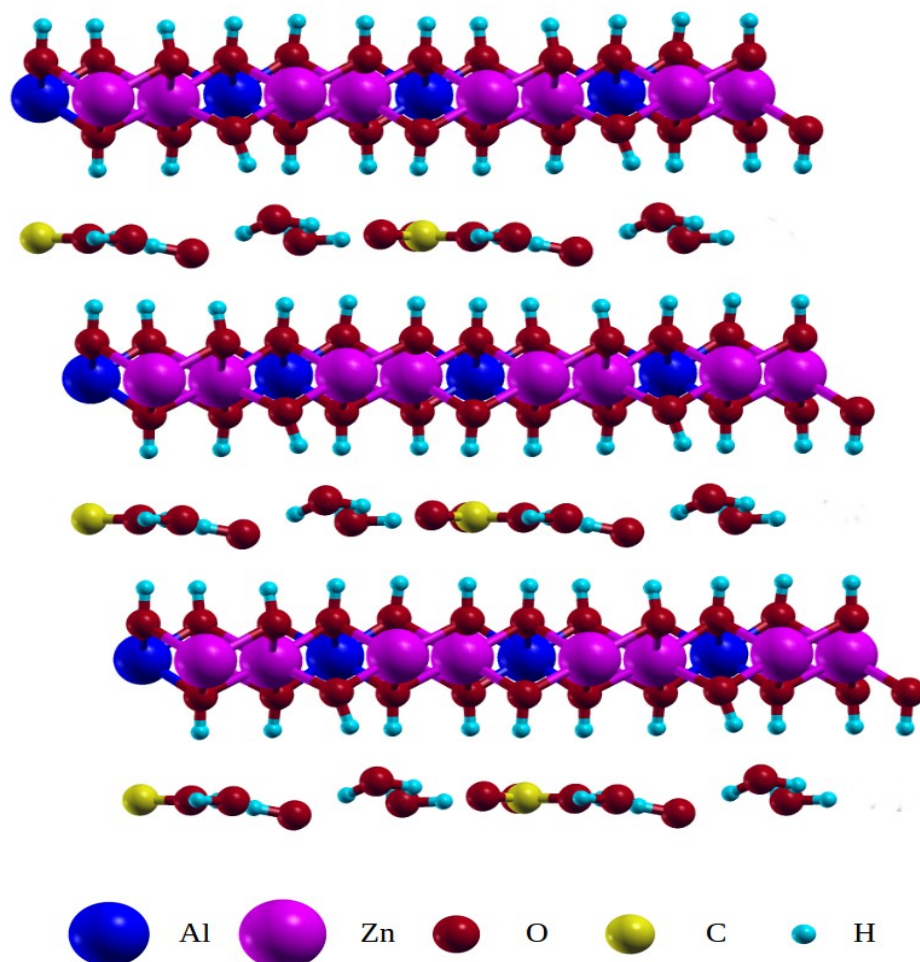
As estruturas dos hidróxidos duplos lamelares (HDL ou do inglês LDH - *Layered Double Hydroxides*) e dos hidroxissais lamelares (HSL ou do inglês LHS - *Layered Hydroxide Salts*) podem ser compreendidas a partir de modificações da estrutura da brucita (Hidróxido de Magnésio – $Mg(OH)_2$). Essa estrutura consiste em octaedros de $Mg(OH)_6^{4-}$ interconectados pelos oxigênios formando uma rede bidimensional, como mostra a Figura 1.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

No caso das HDL, alguns cátions de Mg^{2+} são substituídos por cátions trivalentes, gerando uma rede bidimensional carregada positivamente. Para balancear essa carga positiva oriunda dos cátions trivalentes, alguns ânions ocupam a região interlamelar, sendo o CO_3^{2-} o mais comum. Algumas moléculas de água também podem ocupar a região interlamelar, ajudando a estabilizar a estrutura através de ligações de hidrogênio. A Figura 2 ilustra um HDL contendo o ânion CO_3^{2-} com quatro moléculas de água na região interlamelar de sua célula unitária.

Figura 2: Estrutura da Zn_2Al -HDL contendo o ânion CO_3^{2-} .

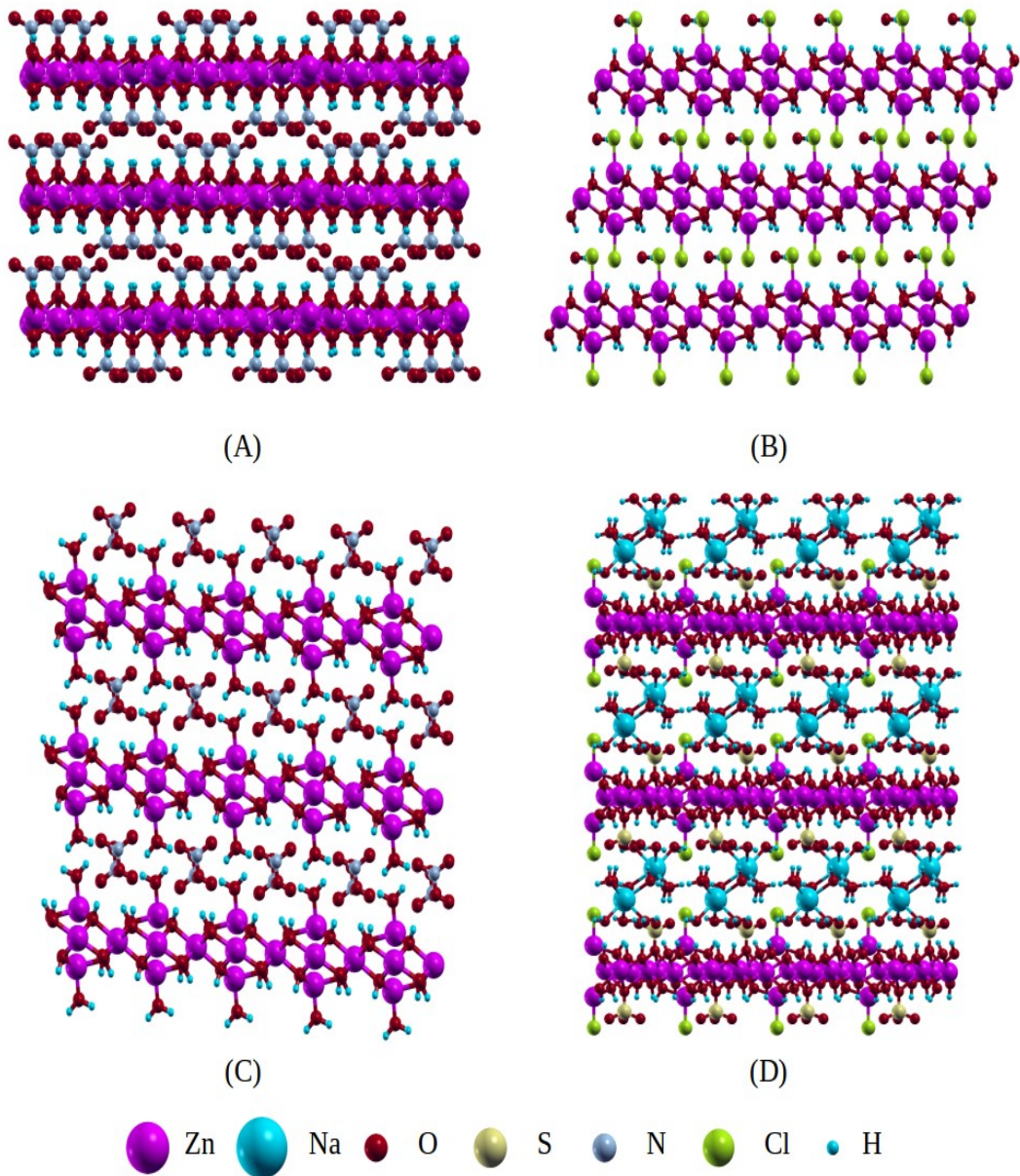


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

No caso dos HSL, duas modificações possíveis podem ser feitas: substituições de hidroxilas por outros ânions, e formação de vacâncias pela remoção de um octaedro seguida pela inserção de dois tetraedros de cátions divalentes (LOUËR, 1973). Obviamente, a primeira modificação (tipo I) não deixa a estrutura carregada positivamente, pois as hidroxilas foram simplesmente trocadas por outros ânions. Entretanto, a segunda modificação (tipo II) resulta em um aparecimento de cargas positivas pela remoção das hidroxilas. Para balancear essa carga, alguns ânions também podem se situar na região interlamelar ou, até mesmo, se ligar covalentemente ao zinco do sítio tetraédrico. Um outro hidroxissal reportado na literatura é a Gordaita ($\text{NaZn}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cuja a estrutura pode ser compreendida pela modificação do tipo II e por substituições de hidroxilas pelo ânion sulfato. Essa modificação permite a intercalação de cátions de sódio hidratados, visto que a lamela se torna carregada negativamente. Deve-se observar então que esse hidroxissal é um trocador catiônico (MARUYAMA, 2017). A Figura 3 apresenta quatro exemplos de estruturas de HSL, incluindo a estrutura da Gordaita.

Devido a essas características estruturais, esses compostos lamelares apresentam diversas aplicações como, por exemplo, intercalações de espécies neutras e aniônicas, e imobilizações de catalisadores (CURSINO, 2011, MARANGONI, 2010, NAKAGAKI, 2012, ZHANG, 2007). Na verdade, essas aplicabilidades supracitadas estão intimamente correlacionadas para fins catalíticos. As imobilizações dos catalisadores ocorrem nas superfícies do suporte utilizado gerando interfaces líquido/sólido. Por outro lado, esses suportes devem oferecer uma grande área específica para uma maximização da atividade catalítica. Uma maneira de aumentar essa atividade catalítica é justamente pela intercalação do catalisador e posterior esfoliação gerando, assim, uma grande área específica.

Figura 3: Estrutura dos hidroxissais (A) $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ do tipo I, (B) $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ do tipo II, (C) $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ do tipo II e (D) o trocador catiônico $NaZn_4(OH)_6(SO_4)Cl \cdot 6H_2O$.



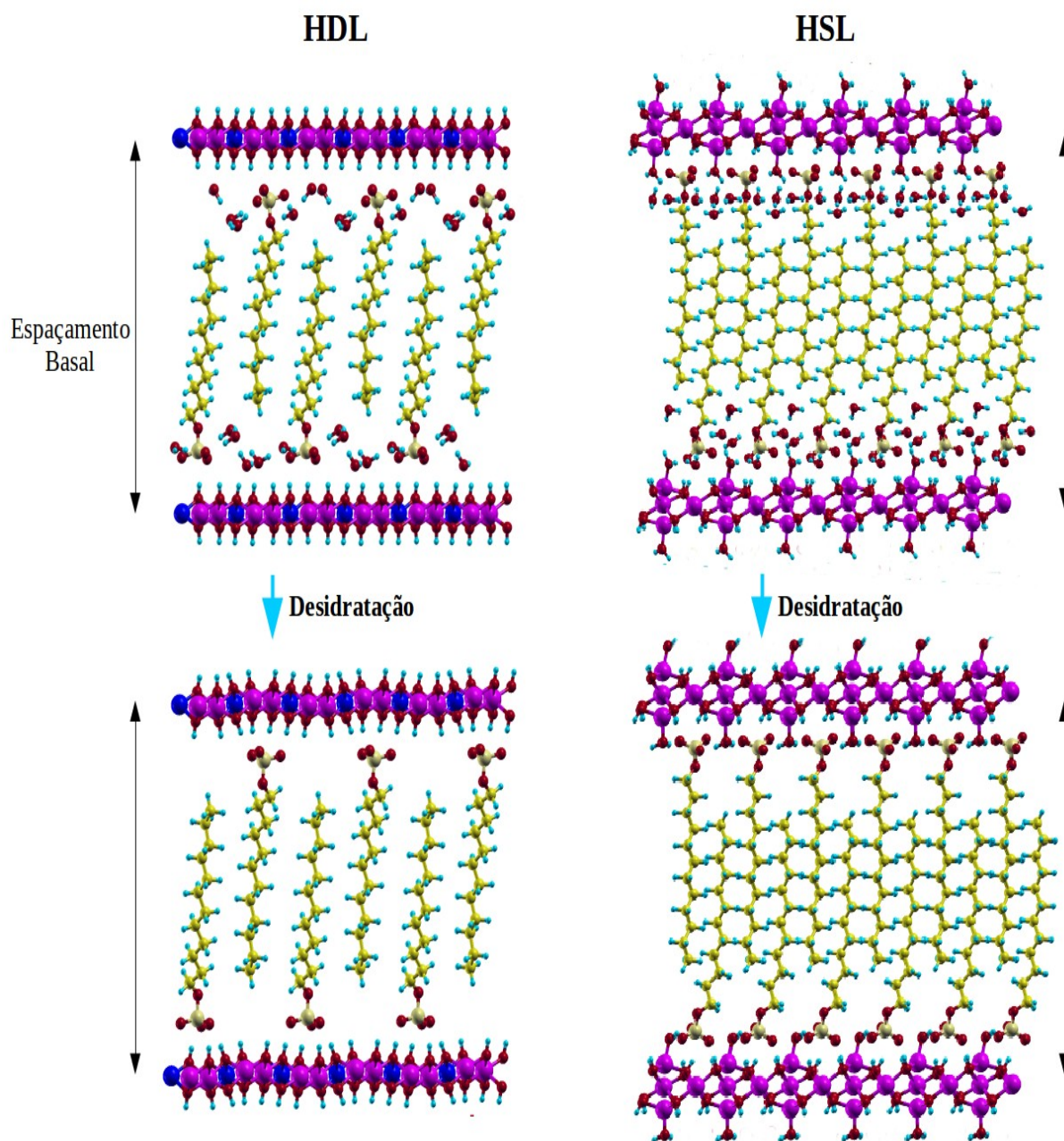
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

1.2.1 – Intercalação de Surfactantes

Um ótimo exemplo de aplicabilidade desses materiais lamelares é a intercalação de moléculas tensoativas nas lamelas inorgânicas de HDL e HSL (Figura 4). O uso de surfactantes como o dodecilsulfato e o dodecilbenzeno sulfonato vem atraindo bastante atenção na área de pesquisa de adsorção devido às diversas vantagens apresentadas para os processos de esfoliação e delaminação. A intercalação de espécies aniônicas hidratadas na região interlamelar de HDL e HSL pode ser feita por síntese direta ou por reações de troca aniônica. Contudo, as estruturas de HDL e HSL intercaladas com surfactantes são capazes de reter espécies químicas neutras na região interlamelar por um processo de adsolubilização. Cursino *et al.* reportaram a adsolubilização de benzofenona e outras moléculas orgânicas capazes de absorver radiação na região do ultravioleta para HSL contendo Zn e HDL contendo zinco e alumínio, gerando assim uma nova classe de bloqueadores solares (CURSINO, 2013, 2015).

Moléculas tensoativas também facilitam os processos de esfoliação e delaminação em soluções aquosas, como reportado por Kumar *et al.* (KUMAR, 2007), ou na presença de polímeros na formulação de nanocompósitos funcionais (ARIZAGA, 2007). As simulações de dinâmica molecular mostraram que a energia de hidratação em função do número de moléculas de água presentes na região interlamelar com ânions de carboxilato intercalados não apresenta uma região de mínimo, apresentando uma tendência crescente. Por isso, esses compostos são facilmente esfoliados e delaminados pelo uso desses ânions orgânicos. Babakhani *et al.* também investigaram as propriedades ópticas de HDL Zn-Al intercalada com dodecilsulfato em relação à quantidade de surfactante utilizada, a qual pode ser facilmente controlada pela razão molar entre os cátions divalentes e trivalentes das lamelas (BABAKHANI, 2014). As propriedades ópticas podem se alterar quando o processo de esfoliação/delaminação ocorre, por exemplo no caso do sulfeto de molibdênio ($2H-MoS_2$), o qual apresenta um *gap* de energia indireto para o *bulk* e um direto para as monocamadas (KAN, 2014). Consequentemente, seria bastante interessante a investigação da variação da estrutura eletrônica em relação aos processos de esfoliação e delaminação, especialmente para HDL e HSL intercalados.

Figura 4: Representação das intercalações de dodecilsulfato em HDL e em HSL.



Fonte: ADAPTADO DE TAVARES, 2017

Todavia, diferentemente das aplicabilidades bem conhecidas, a elucidação completa das características estruturais desses materiais sintetizados ainda não foi alcançada. Li e He reportaram que o espaçamento basal entre as lamelas depende das condições de síntese adotadas (LI, 2008). Os métodos de coprecipitação e da hidrólise da ureia resultaram em diferentes valores de espaçamento basal. A concentração de surfactante, o tempo de envelhecimento e a densidade de carga da lamela também tiveram um papel importante na variação do espaçamento basal. O tratamento dos materiais sintetizados com diferentes solventes orgânicos também pôde alterar o espaçamento basal observado (ADACHI-PAGANO, 2000, DEMEL, 2014).

Demel *et al.* mostraram também que os sítios tetraédricos de zinco podem ser removidos da lamela de HSL por um simples tratamento desses materiais com outros solventes (DEMEL, 2014). Esse tipo de modificação estrutural da lamela é bem conhecido para as HDL devido à possibilidade de remoção dos cátions trivalentes, levando a diferentes frações de cátions presentes nas lamelas (CURSINO, 2013). Por outro lado, a remoção desses sítios tetraédricos de zinco dos HSL é algo relativamente novo na literatura. A interstratificação também é possível para essas estruturas durante o tratamento térmico e novas fases podem ser obtidas dessa forma (DEMEL, 2014). Todos esses resultados experimentais indicam que o uso de surfactantes é uma forma promissora para a elaboração de novos materiais e representam um ótimo avanço na área de ciência de materiais.

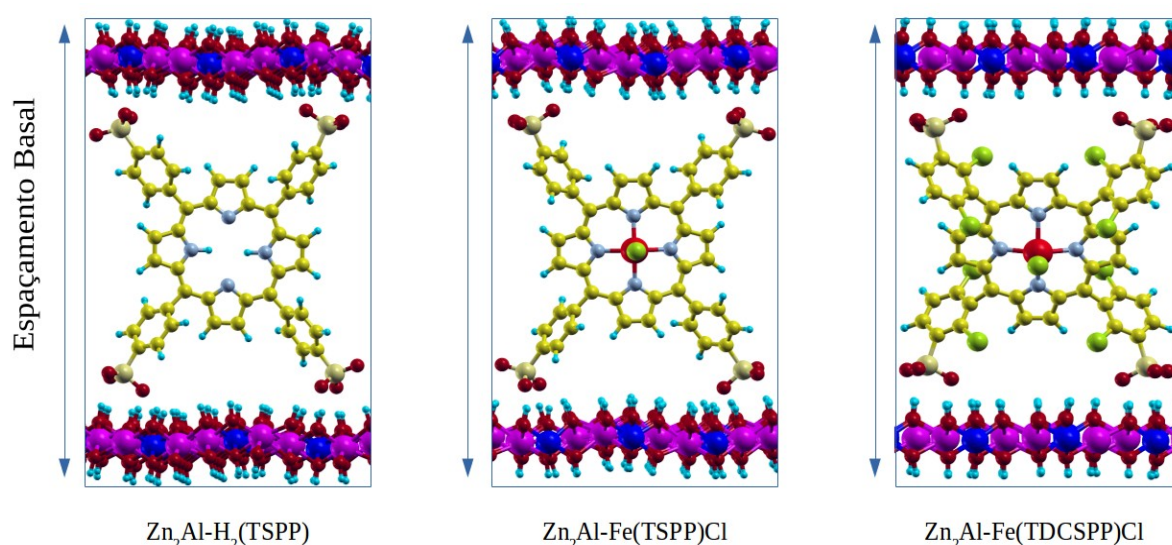
Devido à complexidade e à variedade de modificações estruturais acarretadas pelo uso de surfactantes, várias simulações computacionais foram empregadas para a melhor compreensão dos resultados experimentais. Simulações com os ânions formato, acetato, propanoato e citrato intercalados em HDL informaram que o espaçamento basal aumenta com a quantidade de moléculas de água presentes na região interlamelar (KUMAR, 2007). De fato, as análises termogravimétricas indicam que as perdas de massa desses materiais podem ser assinaladas como a remoção das moléculas de água (COSTA, 2008, CURSINO, 2013, 2015). Porém, diferentemente de outros compostos, a quantidade precisa de moléculas de água presentes na região interlamelar não pode ser determinada, especialmente pela impossibilidade da distinção entre as águas fisissorvidas e as águas que interagem com as

cabeças polares dos ânions surfactantes. Logo, torna-se evidente a importância das simulações computacionais para guiar e auxiliar a interpretação dos dados experimentais.

1.2.2 – Intercalação/Imobilização de Porfirinatos de Ferro(III)

Os processos de intercalação em HDL e em HSL promovem a estabilidade térmica, fotoquímica e química das espécies químicas, e o controle das suas liberações pode ser ajustado. (KAFUNKOVA, 2010). Uma outra classe de compostos que pode ser intercalado em HDL e em HSL é a das metaloporfirinas devido às suas muitas aplicações (Figura 5). Suas propriedades fluorescentes e a sua capacidade de catalisar a produção de O_2 citotóxico ($^1\Delta_g$) os tornam excelentes fotosensores, podendo ser utilizados em terapia fotodinâmica (LANG, 2007, KAFUNKOVA, 2010). A atividade catalítica das porfirinas já foi extensamente estudada, por diversos trabalhos, a respeito das reações de oxidação de alcanos e alcenos por doadores de oxigênio radicalar, como o peróxido de hidrogênio e o iodosilbenzeno (GUEDES, 2005, WYPYCH, 2005; STEPHENSON, 2007a, b, HALMA, 2008, 2009, NAKAGAKI, 2014).

Figura 5: Representação de três porfirinatos intercalados em HDL.



Fonte: ADAPTADO DE TAVARES, 2017

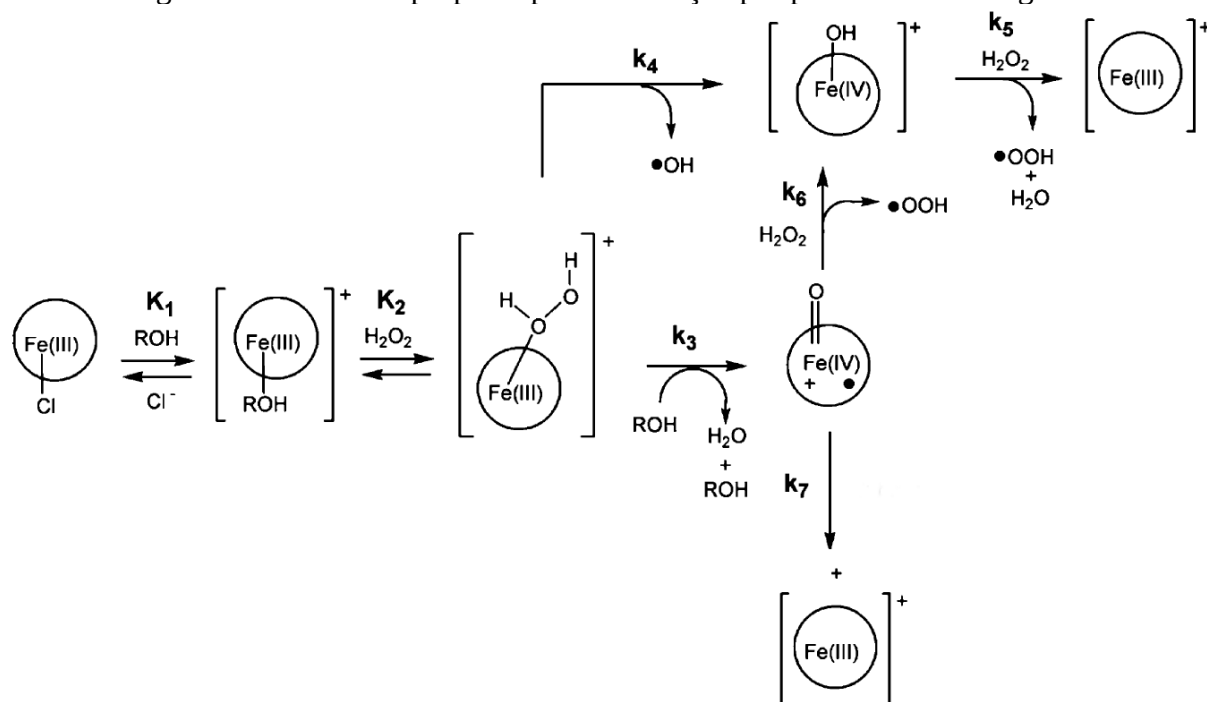
Os aspectos mecânicos dessas reações de oxidação também são de grande interesse, dada a influência do doador de oxigênio radicalar na atividade catalítica desses processos (BELL, 1991, IN, 2003, GUEDES, 2005). Por exemplo, no caso do uso de peróxido de hidrogênio, o oxigênio radicalar liberado pelo doador é capturado pelo centro de ferro(III), podendo ocorrer tanto por via homolítica quanto via heterolítica (GOH, 1999, NAM, 2000, NAM, 2007, STEPHENSON, 2007 b), como pode ser visto na Figura 6.

A catálise heterogênea das porfirinas já foi investigada, por exemplo, para as suas imobilizações em caulinita tubular e em HSL (NAKAGAKI, 2006, WYPYCH, 2012), gerando excelentes resultados. A intercalação de porfirinas aniônicas de ferro(III) em ZnAl-HDL já foi testada, entretanto, mostrando resultados inferiores para a atividade catalítica, devido ao difícil acesso dos reagentes até os sítios reativos das metaloporfirinas. A situação ideal seria a esfoliação dos materiais lamelares com a posterior exposição dos sítios ativos das porfirinas. Realmente, melhores resultados foram obtidos quando os porfirinatos de ferro(III) foram adsorvidos nas lamelas exteriores das HDL e dos HSL e, em certos casos, uma melhor atividade catalítica foi observada do que em meio homogêneo (HALMA, 2008). A Figura 7 ilustra esse processo de imobilização a partir de diferentes modelos propostos na literatura (NAKAGAKI, 2016).

Diversos aspectos teóricos dessas porfirinas já foram pesquisados via cálculos computacionais. As características estruturais das porfirinas de ferro foram estudadas por cálculos DFT, demonstrando a grande precisão de suas previsões por otimizações de geometria (ROVIRA, 1997, RYDBERG, 2009). Suas estruturas eletrônicas também foram alvo de grande interesse por outros níveis de teoria, tais como Hartree-Fock irrestrito (UHF – do inglês *Unrestricted Hartree-Fock*) e Møller-Plesset (MP2) (SCHERLIS, 2002, JOHANSSON, 2004; GROENHOF, 2005). Panchmatia *et al.* testaram a correção de Hubbard acoplada com a DFT para a descrição correta dos estados de spin e dos momentos magnéticos de spin de modelos de *cluster* propostos para porfirinas de ferro(III) (PANCHMATIA, 2008). Essa abordagem também foi empregada para a simulação de HDL de Mg₂Fe para a liberação controlada de fertilizantes, assim como suas respectivas propriedades termodinâmicas (MORAES, 2016).

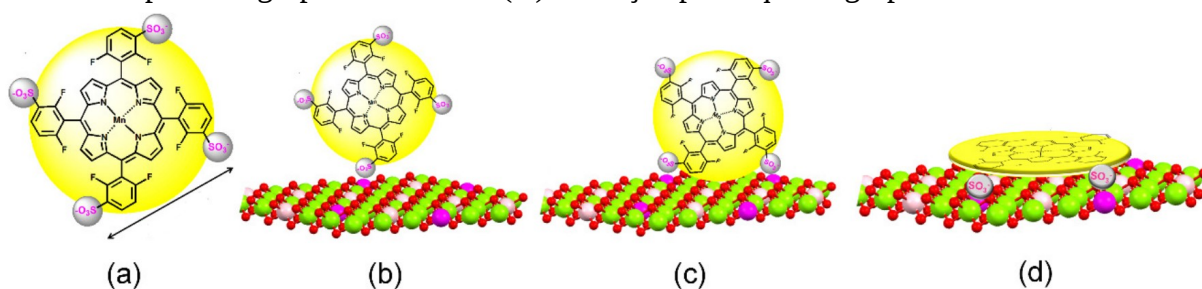
Devido a todas essas informações abordadas, fica evidente a importância da elucidação estrutural e eletrônica das porfirinas de ferro(III), especialmente para os sistemas de intercalação/imobilização, visto que os mesmos dispõem de poucos dados a nível atômico na literatura.

Figura 6: Mecanismo proposto para a oxidação por peróxido de hidrogênio.



Fonte: ADAPTADO DE STEPHENSON, 2007

Figura 7: Representação do complexo de porfirina (A) com as suas diferentes propostas de interação com a lamela de HDL. (B) Interação por apenas um grupo sulfonato, (C) interação por dois grupos sulfonato e (D) interação pelos quatro grupos sulfonato.



Fonte: ADAPTADO DE NAKAGAKI, 2016

1.3 – Carboxilatos Lamelares de Zinco

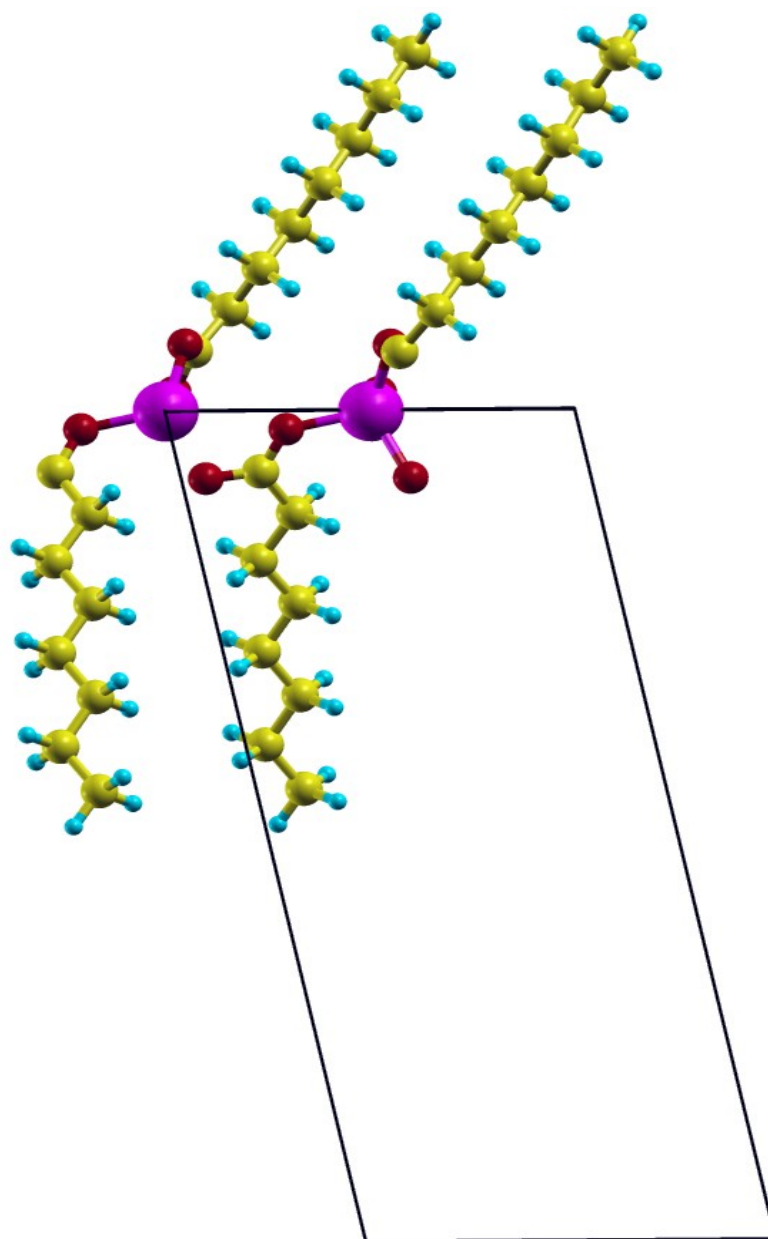
Como já abordado na seção 1.2, os hidroxissais possuem um grande potencial para o ramo da catálise visto que espécies catalíticas podem ser inseridas na região interlamelar, aumentando assim o número de reutilizações do material e, até mesmo, intensificando a atividade catalítica. Particularmente, o hidroxinitrato de zinco ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) já foi testado para reações de esterificação entre ácidos graxos e álcoois de cadeia pequena (CORDEIRO, 2008). Porém, foi observado que esse composto não era de fato o catalisador da reação e sim um precursor de um carboxilato de zinco formado *in situ*. Esse carboxilato de zinco possui o mesmo número de átomos de carbono do ácido graxo do meio reacional.

A estrutura desses carboxilatos também é lamelar e é formada por uma rede bidimensional de cátions de Zn^{2+} ligados em ponte pelos ácidos graxos, como mostra a Figura 8. As cadeias carbônicas não se encontram perpendiculares em relação ao plano contendo as ligações Zn-O e sim ligeiramente inclinadas. Na literatura, são reportadas as sínteses de carboxilatos de zinco de 2 a 18 carbonos, porém as estruturas refinadas são somente conhecidas para 2 a 8 átomos de carbono. Deve-se ressaltar que as células unitárias dos compostos de 2 a 7 carbonos possuem duas lamelas, enquanto que o octanoato de zinco (Figura 8) é descrito com somente uma lamela em sua célula unitária. A Figura 8 também explicita que as cadeias carbônicas de lamelas adjacentes se encontram nos carbonos metílicos e essa característica é prevista para os carboxilatos de zinco de 2 a 8 átomos de carbono. Por outro lado, inúmeros experimentos, como difração de raio X por policristais e medições de entalpia de fusão, sugerem que essas cadeias carbônicas se encontram sobrepostas para os demais compostos dessa família (TAYLOR, 2007).

Essa classe de compostos apresenta também inúmeras aplicações como, anteriormente descrita, a catálise heterogênea de reações de esterificação de ácidos graxos e transesterificação do biodiesel, e a formação de filmes Langmuir (L) e Langmuir-Blodgett (LB). A formação dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett é possível justamente pelas forças fracas de van der Waals presentes entre as lamelas. No caso dos filmes L, há uma interface líquido/ar, enquanto que, para os filmes LB, os mesmos se encontram em uma

interface líquido/sólido (PENG, 2001). Até esse momento, não se conhece ainda o mecanismo, por completo, das reações de esterificação/transesterificação para a catálise heterogênea.

Figura 8: Estrutura do octanoato de zinco.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

1.3.1 – Catálise de Reações de Esterificação/Transesterificação

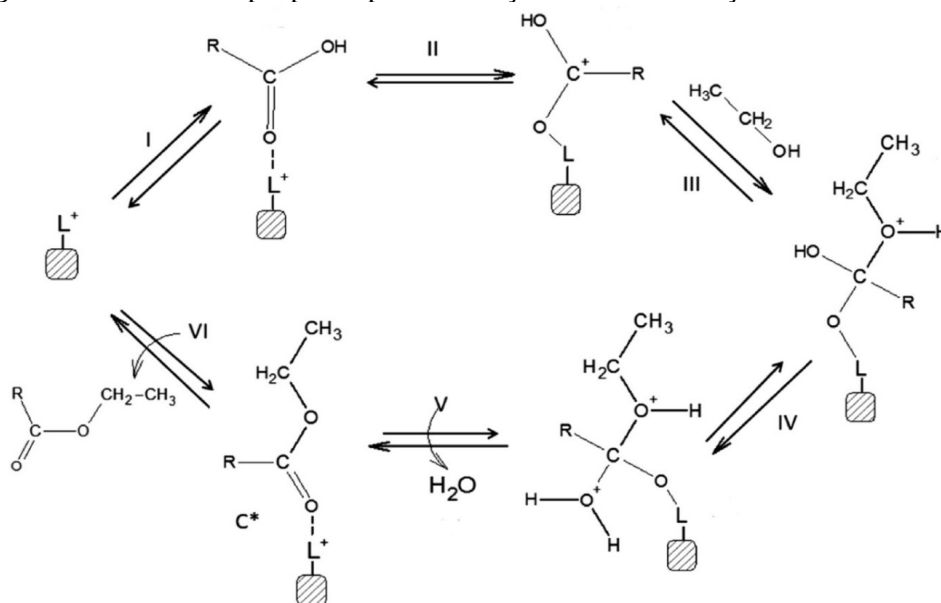
A busca por novas fontes de energia representa um grande avanço para todas as áreas tecnológicas, visto que os combustíveis fósseis não são renováveis. Além disso, o aumento da poluição ambiental e a intensificação do efeito estufa são dois problemas de elevada gravidade atualmente. Uma maneira de contornar esses impasses seria pela produção de combustíveis mais amigáveis ao meio ambiente como, por exemplo, o biodiesel. O biodiesel, além de ser biodegradável, pode, inclusive, ser utilizado em uma mistura de diesel fóssil, otimizando o processo de combustão (DORADO, 2003, VICENTE, 2004).

A produção de biodiesel se baseia principalmente na transesterificação de óleos vegetais ou de gorduras (moléculas de triglicerídeo) com moléculas de álcool, como o metanol (metanólise) ou o etanol (etanólise), formando ésteres metílicos de ácido graxo (FAME – do inglês *Fatty Acid Methyl Esther*). A esterificação de ácido graxo livre (FFA – do inglês *Free Fatty Acid*) com uma molécula de álcool pode ser conduzida também para a formação de FAME. Aliás, ambas as reações podem ser feitas de forma simultânea pela escolha correta do catalisador (YAN, 2009). O uso tradicional da catálise alcalina em meio homogêneo requer uma matéria-prima relativamente pura, elevando os custos de produção (MEHER, 2006). Ademais, a presença de ácidos graxos livres durante as catálises alcalinas pode levar a processos de saponificação, emulsificando assim a mistura e dificultando a separação dos produtos. As moléculas de água presentes nos materiais de partida também podem envenenar alguns catalisadores. Alguns autores sugerem que a pesquisa de catalisadores inteligentes, capazes de catalisar as reações e remover as moléculas de água simultaneamente, poderia solucionar alguns dos problemas supracitados (YIN, 2012, JAVIDIALESAADI, 2013).

Alguns grupos de pesquisa já se ocuparam em desvendar os mecanismos dessas reações (YAN, 2009, ZARAMELLOET, 2012, SILVA, 2013, 2014). Tapanes *et al.* investigaram a catálise homogênea das reações de transesterificação por meio de cálculos semi-empíricos (TAPANES, 2008), enquanto que Muñiz *et al.* estudaram esse processo catalisado por zirconia sulfatada através de cálculos DFT (MUÑIZ, 2016). Esses resultados sugeriram que o mecanismo é estabelecido pelo ataque nucleofílico em uma molécula de

triglicerídeo por uma outra molécula de álcool (Figura 9). Uma outra possibilidade reportada para o mecanismo seria a adsorção de uma molécula de álcool em um sítio básico de Lewis, formando um intermediário através da quebra da ligação O-H. Um subsequente ataque nucleofílico do alcóxido formado aconteceria então na molécula de triglicerídeo (YAN, 2009).

Figura 9: Mecanismo proposto para as reações de esterificação/transesterificação.



Fonte: ADAPTADO DE PAIVA, 2015

Hou *et al.* mostraram que os acetatos formados pelos cátions de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} são ativos para as reações de esterificação e de transesterificação e, no caso do cátion de zinco, o seu respectivo acetato apresenta uma alta taxa de conversão para FFA (HOU, 2007). Como abordado previamente, os carboxilatos de zinco lamelares também podem ser facilmente obtidos *in situ* pelo uso de $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ durante o processo catalítico (CORDEIRO, 2008, LISBOA., 2012). Esse crescente interesse nos processos catalisados de esterificação/transesterificação por carboxilatos de zinco lamelares salienta a importância de estudos mais aprofundados, principalmente nos que concernem os mecanismos de reação.

1.4 – ZIF (*Zeolitic Imidazolate Framework*)

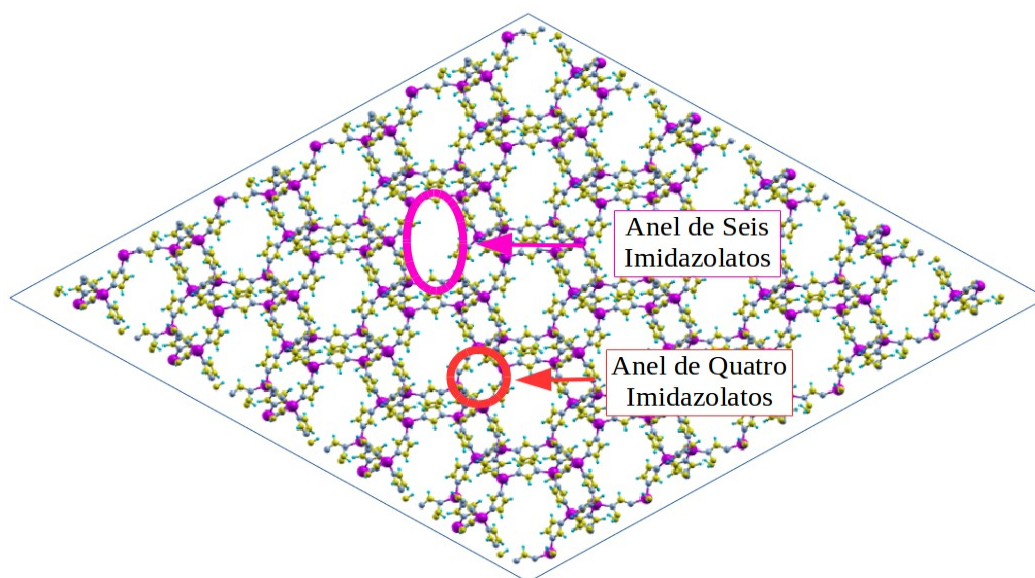
A quarta classe de compostos de zinco estudada nesse trabalho não apresenta uma estrutura lamelar, como os hidroxissais, os compostos tipo hidrotalcita e os carboxilatos de zinco lamelares. Entretanto, similarmente aos compostos lamelares, esses compostos também apresentam grandes aplicabilidades para processos de adsorção e catálise devido aos nanoporos presentes na estrutura (FUJITA, 1994, ROSI, 2003, MURRAY, 2009).

As MOF (do inglês *Metal-Organic Frameworks*) consistem em estruturas formadas por cátions ligados a ânions orgânicos, construindo assim redes unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais. Nessa mesma classe de compostos, um outro grupo de compostos nanoporosos bastante popular é a família ZIF (do inglês *Zeolitic Imidazolate Framework*). Nesse caso, os cátions estão ligados aos ânions de imidazolato formando tetraedros com ângulos similares ao Si-O-Si das zeólitas. O ZIF-9, por exemplo, é constituído por cátions divalentes conectados por imidazolatos, levando a uma topologia da sodalita, com associações de quatro e seis anéis (Figura 10). A Figura 11 ilustra somente a estrutura do ZIF-9, o qual é a estrutura de interesse nesse trabalho, e a célula unitária do Co-ZIF-9.

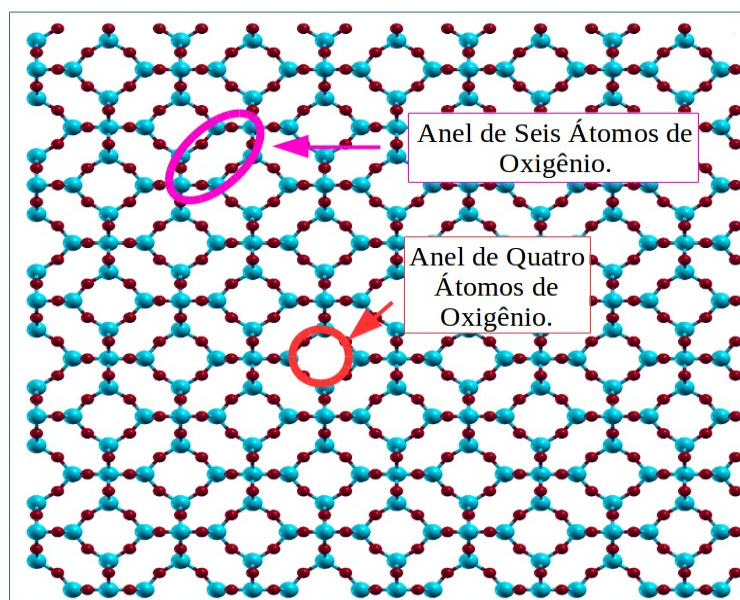
Esse material já foi investigado para diversas reações catalíticas, incluindo a oxigenação de anéis aromáticos, produção de hidrogênio e para as reações de Knoevenagel (LI, 2012, PANICH, 2006, ZAKZESKI, 2011), exemplificando assim a grande variedade de aplicações.

Além de apresentarem grandes aplicações adsorptivas e catalíticas, essas estruturas também podem ser usadas como peneiras moleculares devido à grande seletividade de difusão de certas moléculas nos nanoporos. Estudos recentes mostram que essa classe de compostos se apresenta como um excelente removedor de CO₂ em certas misturas gasosas, como em gás de síntese, biogás e em gás de combustão (YANG, 2013). Tendo em vista essa propriedade, vale a pena destacar o grande potencial que esses compostos possuem do ponto visto ambiental. Logo, seria bastante promissor o estudo de adsorção de outros gases poluentes nessa estrutura como, por exemplo, o H₂S, o qual é formado em processos de hidrorefino para a retirada de enxofre de combustíveis.

Figura 10: Comparação entre a estrutura do ZIF-9 (A) e da sodalita (B) com os anéis de seis e quatro ligantes indicados.



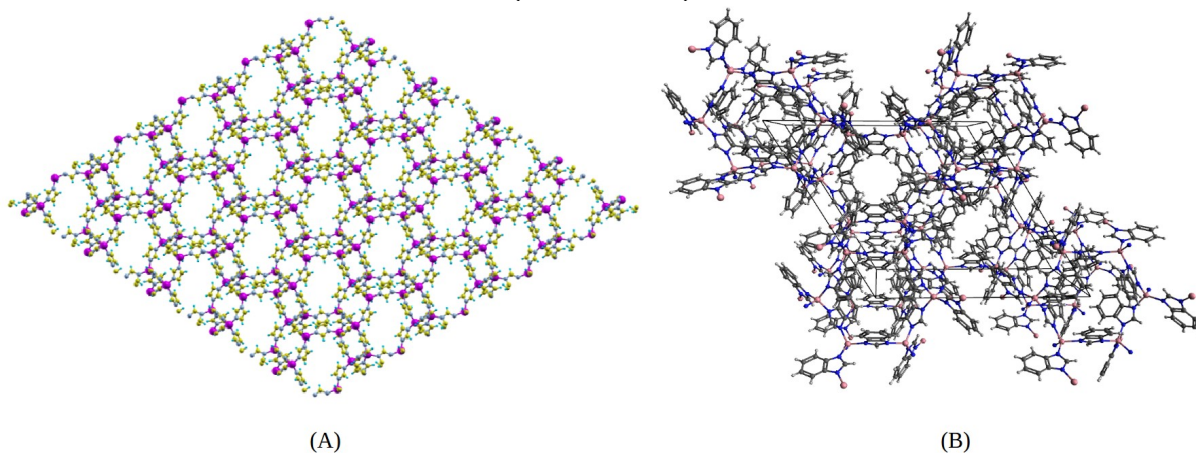
(A)



(B)

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 11: Estrutura do (A) ZIF-9 (LEWIS, 2009) e da célula unitária do (B) Co-ZIF-9 (PARK, 2006).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Essas propriedades adsorptivas também poderiam ser estudadas para aplicações na produção do biodiesel, pois a metanólise ou a etanólise de um determinado triglicerídeo resulta na formação de ésteres e na formação de moléculas de glicerol. Consequentemente, esses compostos nanoporosos poderiam ser usados tanto para a catálise da transesterificação quanto para a remoção do glicerol do meio reacional. Logo, torna-se clara a importância da simulação computacional das adsorções das moléculas de CO_2 , H_2S , etanol e metanol tanto para produção de energia limpa quanto para remoção de gases poluentes.

Ainda que a estrutura do ZIF-9 tenha sido sintetizada na sua forma com o cátion de cobalto, a sua substituição com o cátion de zinco é bem interessante devido à sua grande biocompatibilidade e o baixo custo inerente a esse elemento químico, já mencionados na seção 1.1.

2 OBJETIVOS

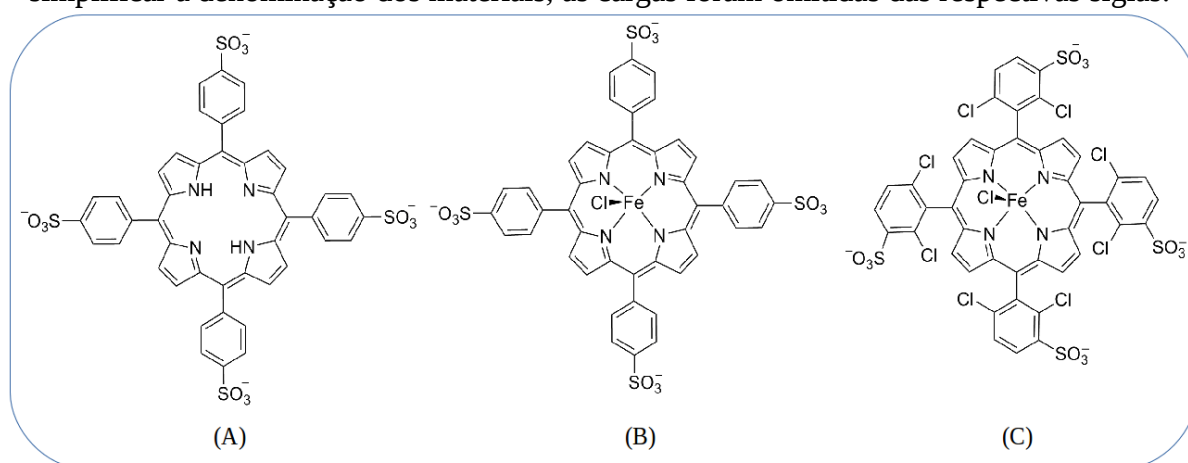
Devido a todas as aplicações e possibilidades dessas quatro classes de materiais abordadas na Introdução e às vantagens apresentadas pelo cátion de zinco, esse trabalho tem como objetivo a investigação dos processos de esfoliação, intercalação, catálise e adsorção para os materiais de interesse. Para o estudo computacional, cálculos DFT foram realizados para os carboxilatos lamelares de zinco, hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares, e o ZIF-9 para as seguintes aplicações, respectivamente:

(a) processos de esfoliação da família de carboxilatos de zinco lamelares de dois a oito carbonos. Devido à forte não-localidade das interações presentes nesses compostos, testes com diferentes funcionais de troca e correlação foram realizados para as otimizações de geometria, termodinâmica de desidratação do acetato de zinco e, até mesmo, para os próprios processos de esfoliação. A elucidação dos processos catalíticos da produção de biodiesel a partir dos carboxilatos lamelares de zinco também é de grande interesse nesse trabalho, não só pelas etapas iniciais das adsorções das moléculas envolvidas nessas reações assim como a etapa de ataque nucleofílico pela molécula de álcool.

(b) intercalações de moléculas surfactantes (dodecil sulfato e dodecilbenzeno sulfonato) em hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares, e de porfirinas aniônicas em hidróxidos duplos lamelares. As porfirinas aniônicas de interesse nesse trabalho estão representadas na Figura 12 e, para a simplificação das discussões, as cargas dessas espécies químicas foram ocultadas das siglas adotadas. As esfoliações dos HSL e HDL intercalados com os surfactantes também foram investigados a partir dos testes metodológicos supracitados. Devido aos estados d fortemente correlacionados dos porfirinatos de ferro(III), um estudo metodológico da correção de Hubbard e da inclusão da polarização de spin foi empregado para os HDL intercalados com o mesmo. Deve-se evidenciar nesse ponto que um

estudo estrutural e eletrônico do *bulk* é um passo inicial importante para o entendimento desses mesmos aspectos para os materiais imobilizados.

Figura 12: Representação de (A) $[H_2(TSPP)]$, (B) $[Fe(TSPP)Cl]$ e (C) $[Fe(TDCSPP)Cl]$. Para simplificar a denominação dos materiais, as cargas foram omitidas das respectivas siglas.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

(c) processos adsortivos das moléculas de CO_2 , H_2S , metanol e etanol para o ZIF-9. Além desse estudo, a caracterização desse material por técnicas espectroscópicas é de grande interesse nesse trabalho do ponto de vista computacional, principalmente para o auxílio de futuros trabalhos experimentais. O estudo da estabilidade do ZIF-9 em relação ao vapor de água foi feito tanto do ponto de vista termodinâmico quanto do cinético, dada à possível influência dessa molécula para os processos adsortivos estudados.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 – Aproximação de Born-Oppenheimer

A energia de um conjunto rígido de átomos, por exemplo o estado sólido, é constituída pela interação repulsiva entre os núcleos e entre os elétrons, pela interação atrativa entre os núcleos e elétrons, assim como pela energia cinética dos núcleos e dos elétrons. Dessa forma, pode-se definir a equação de Schrödinger desse sistema da seguinte forma:

$$\hat{H}|\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle = E|\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle \quad (1)$$

Os termos \vec{r}_i e \vec{R}_j correspondem às coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente. O operador hamiltoniano para um sistema de N núcleos e de N_e elétrons pode ser definido explicitamente como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_j^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_{\vec{R}_j}^2 - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_{k=j+1}^N \frac{e^2 Z_j Z_k}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^{N_e} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_{l=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|} \quad (2) \end{aligned}$$

O primeiro termo equivale à energia cinética dos núcleos, o segundo equivale à energia cinética dos elétrons do sistema, o terceiro corresponde à interação eletrostática entre os núcleos, o quarto termo consiste na interação elétron-núcleo e o último termo representa a interação existente entre os elétrons. Nota-se que todos os somatórios possuem limites superiores equivalentes ao número total de elétrons e núcleos (N_e e N , respectivamente).

A equação 2 mostra também que o hamiltoniano de um conjunto de átomos acopla as coordenadas nucleares entre si e também as coordenadas dos elétrons (terceiro e quarto termo, respectivamente), assim como há um acoplamento entre as coordenadas eletrônicas, como pode ser observado no quinto termo. Esse acoplamento de coordenadas impossibilita a solução analítica da equação de Schrödinger de um sistema de muitos corpos, a menos que se

trate de um problema envolvendo um sistema hidrogenoide (sistema formado por um núcleo e um elétron).

A aproximação de Born-Oppenheimer (BORN, 1927) propõe o desacoplamento das coordenadas nucleares e eletrônicas a partir de parametrizações na função de onda. Dessa forma, o cálculo é feito em cima de posições fixas de núcleos e os elétrons se movimentam por um campo elétrico constante.

$$\hat{H}(\vec{R}_j; \vec{r}_i) |\Psi(\vec{r}_i; \vec{R}_j)\rangle = e(\vec{R}_j) |\Psi(\vec{r}_i; \vec{R}_j)\rangle \quad (3)$$

A coordenada \vec{R}_j na equação 3 não é mais uma variável da energia e do operador hamiltoniano e sim um parâmetro. Logo, a equação 3 representa que o autovetor é descrito explicitamente pela coordenada eletrônica e parametrizado pela coordenada nuclear.

Esse desacoplamento se fundamenta na grande diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons. Dessa forma, os elétrons se reajustam instantaneamente com os deslocamentos dos núcleos do sistema em estudo. Logo, uma outra forma mais apresentável de escrever a equação de Schrödinger é a representada pela equação 4:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (4)$$

O primeiro termo do segundo membro corresponde ao operador de energia cinética eletrônica, o segundo corresponde à interação entre os elétrons e o último termo corresponde ao potencial externo, oriundo dos núcleos do sistema. Pode-se notar que os dois primeiros termos, nesse formalismo, são universais, ou seja, são idênticos para sistemas isoeletrônicos, enquanto que o último termo é dependente da composição e da estrutura dos sistemas.

Nota-se também que, no autovalor obtido na equação 3, somente estão inclusos o termo cinético eletrônico, as interações eletrônicas, e as repulsões entre os elétrons e os núcleos. Consequentemente, os cálculos de energia eletrônica executados por esse formalismo apenas nos fornecem contribuições energéticas a 0 K, desprezando assim as contribuições

rotacionais e translacionais (termo cinético nuclear). Entretanto, a contribuição vibracional também deve ser computada para o cálculo de energia total a 0 K, devido ao termo ZPE (*Zero Point Energy*). O termo repulsivo entre os núcleos também deve ser contabilizado, pois o mesmo não foi computado no autovalor da equação 3.

$$E(\vec{R}_j) = e(\vec{R}_j) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{R}_i|} \quad (5)$$

A equação 5 mostra que o autovalor obtido pela equação 3 deve ser somado ao segundo termo do segundo membro para então se obter a energia total. Mas, como já mencionado, a energia total do sistema a 0 K ainda não é conhecida, pois o termo ZPE (oriundo da contribuição cinética nuclear) ainda não foi computado. No estado sólido, esse termo cinético só corresponde à contribuição vibracional.

A geometria de equilíbrio a 0 K pode ser obtida pela minimização da energia eletrônica total e esse processo é chamado de otimização de geometria ou relaxação. Um outro desafio é justamente relacionado à etapa de otimização de geometria, porque o autovalor representado na equação 5 corresponde a uma hipersuperfície de energia que apresenta diversos pontos de mínimo. Logo, a etapa de otimização de geometria pode levar a mínimos locais indesejados.

Mesmo com o desacoplamento total das coordenadas nucleares e eletrônicas, é impossível a obtenção da solução exata da equação de Schrödinger para a energia eletrônica de muitos corpos, devido ao termo de interação eletrostática entre os elétrons.

3.2 – Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A aproximação de Born-Oppenheimer permitiu que um problema quântico de muitos corpos se tornasse mais simples que o original, devido à proposição do desacoplamento completo das variáveis correspondentes aos núcleos e aos elétrons. No entanto, a solução exata do Hamiltoniano eletrônico ainda é impossível para sistemas polieletrônicos, devido ao termo de interação elétron-elétron, que acopla as variáveis

eletrônicas. Deve-se então introduzir novas aproximações, a fim de possibilitar o tratamento de problemas de muitos elétrons acoplados. Neste trabalho, o tratamento das interações eletrônicas será realizado dentro da Teoria do Funcional da Densidade (DFT – do inglês *Density Functional Theory*).

A simulação da estrutura eletrônica pode ser entendida como a obtenção dos estados estacionários de todos os elétrons a um nível tão próximo da realidade quanto possível. Essa teoria demonstrou ser uma poderosa ferramenta para o cálculo de sistemas interagentes, permitindo o tratamento de estruturas com um grande número de átomos a partir de uma formulação de primeiros princípios. Na DFT, a energia total e outros observáveis passam a ser tratados como um funcional da densidade eletrônica. A vantagem está no fato de que a densidade eletrônica depende somente de três variáveis, as coordenadas espaciais de cada ponto, x , y e z (\vec{r}), como mostra a equação 6.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N)|^2 \quad (6)$$

Pode-se observar que na equação 6, \vec{r} não representa explicitamente um conjunto de N variáveis e sim de três coordenadas espaciais. A Teoria do Funcional da Densidade, DFT, se baseia em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG, 1964), cujos enunciados são:

Teorema 1: Existe uma correspondência biunívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ e o potencial externo $\hat{V}_{ext}(\rho(\vec{r}))$, exceto por uma constante, para um sistema de muitos elétrons.

Nota-se pelo teorema acima que, a partir da densidade eletrônica, pode-se obter o potencial externo e, conseqüentemente, a função de onda eletrônica, da qual todas as propriedades do sistema nesse estado possam ser extraídas. Em outras palavras, se a densidade eletrônica for conhecida, qualquer propriedade no estado fundamental pode ser determinada como um funcional de $\rho(\vec{r})$.

Teorema 2: A energia do estado fundamental é também um funcional único de $\rho(\vec{r})$ e atinge o valor mínimo quando $\rho(\vec{r})$ é a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental do sistema.

Esse teorema de Hohenberg e Kohn indica que, embora existam um número infinito de possíveis densidades, apenas uma, a do estado fundamental, consegue minimizar a energia do sistema. Este teorema torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a energia no estado fundamental. Assim, para que a energia seja minimizada, essa deve satisfazer a seguinte equação variacional:

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (7)$$

A expressão da energia como funcional da densidade é dada por:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}^3 \quad (8)$$

Sendo $T_e(\rho(\vec{r}))$ a contribuição cinética da densidade eletrônica, $V_{ee}(\rho(\vec{r}))$ corresponde à interação elétron-elétron e o terceiro termo corresponde à interação entre os elétrons e núcleos. Os dois primeiros termos correspondem a um funcional universal e, embora a DFT seja uma teoria exata, esse funcional continua desconhecido devido aos efeitos de muitos corpos. O funcional de interação entre os elétrons deve descrever as interações de Hartree e as interações de troca, porém consegue-se somente escrever um funcional explícito correspondente à interação de Hartree. O funcional de energia cinética também não é conhecido explicitamente. Deve-se mencionar que os efeitos de muitos corpos também contribuem para a grande dificuldade de se encontrar de forma exata o funcional universal.

O tratamento prático da equação 8 foi proposto por Kohn e Sham (KOHN, 1965), que sugeriram a possibilidade de mapear o sistema de elétrons interagentes através de um conjunto de sistemas formados por um único corpo. Esse novo sistema não interagente, o qual é denominado auxiliar ou de referência, apresenta uma densidade eletrônica equivalente àquela que seria obtida para um sistema de muitos corpos. Com essa aproximação, têm-se N equações de uma partícula e não mais uma equação de N partículas interagentes.

Em um sistema interagente, o termo de interação elétron-elétron corresponde à interação coulombiana, à interação de troca devido à anti-simetria da função de onda

eletrônica e à correlação do sistema que engloba todos os efeitos de muitos corpos. Na abordagem de Kohn-Sham, o termo cinético $T_e(\rho(\vec{r}))$ é dividido em dois termos: um não-interagente (gás de elétrons) $T_s(\rho(\vec{r}))$ e um correspondente à parcela de energia cinética oriunda da correlação eletrônica $T_c(\rho(\vec{r}))$. O potencial eletrostático entre elétrons $V_{ee}(\rho(\vec{r}))$ também pode ser dividido em três componentes: um termo de interação coulombiana (potencial de Hartree) $V_H(\rho(\vec{r}))$, um segundo termo de troca $V_x(\rho(\vec{r}))$ e um terceiro termo correspondente aos efeitos de muitos corpos $V_c(\rho(\vec{r}))$. Desta forma, pode-se escrever a equação 8 como:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + T_c(\rho(\vec{r})) + V_H(\rho(\vec{r})) + V_x(\rho(\vec{r})) + V_c(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}^3 \quad (9)$$

Os termos que incluem todos os efeitos de muitos corpos e o efeito de troca $T_c(\rho(\vec{r}))$, $V_x(\rho(\vec{r}))$ e $V_c(\rho(\vec{r}))$ podem ser somados para a obtenção de apenas um único funcional: o funcional de troca e correlação $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$. Reescrevendo a equação 9, obtém-se:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + V_H(\rho(\vec{r})) + E_{xc}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}^3 \quad (10)$$

Como já foi mencionado, os segundo e o quarto termos são conhecidos, porém os termos cinético, que agora corresponde à energia cinética de um gás de elétrons, e de correlação e troca não são exatamente conhecidos. Uma forma de contornar o problema do termo cinético é expandi-lo em termos de orbitais de uma partícula, os orbitais de Kohn-Sham.

$$T_s(\rho(\vec{r})) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int \Phi_i^{+KS}(\vec{r}) \nabla^2 \Phi_i^{KS}(\vec{r}) d\vec{r}^3 \quad (11)$$

Como todos esses orbitais são de partículas não-interagentes, esse funcional de energia cinética é a soma das energias individuais de cada elétron. Para que a equação 11 seja

um funcional da densidade eletrônica, então a própria densidade eletrônica deve ser um funcional dos orbitais de Kohn-Sham.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N f_i \langle \Phi_i^{KS}(\vec{r}) | \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \rangle \quad (12)$$

O índice i corresponde ao índice da banda do estado não-interagente e o termo f_i é a ocupação do estado de acordo com a distribuição de Fermi-Dirac.

Depois de todos os termos elucidados, o funcional de energia eletrônica deve ser minimizado em relação à densidade eletrônica.

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial T_s(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial V_H(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial V_{ext}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (13)$$

O primeiro termo do segundo membro representa o potencial gerado pela contribuição cinética das partículas não-interagentes e os outros termos representam o potencial gerado pela interação elétron-elétron e elétron-núcleo, também chamado de potencial de Kohn-Sham (equação 14).

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ef}(\rho(\vec{r})) + V_{HT}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (14)$$

Deve-se notar que o funcional de energia cinética é escrito em termos de orbitais de Kohn-Sham, logo a minimização da equação 13 leva a uma equação de autovalor e autofunção.

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{KS}(\vec{r}) \right) \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (15)$$

A equação 15 é conhecida como a equação de Kohn-Sham e deve ser resolvida de forma autoconsistente: inicia-se o cálculo com uma densidade inicial (equação 12), encontra-

se a equação de Kohn-Sham para essa mesma densidade (equação 15), a qual é diagonalizada para a obtenção dos autovalores e autovetores, e uma nova densidade é encontrada (equação 12) e misturada com a densidade anterior.

$$\rho_{n+1}(\vec{r}) = \beta \rho_n(\vec{r}) + (1 - \beta) \rho_{n-1}(\vec{r}) \quad (16)$$

A equação 16 mostra como uma nova densidade eletrônica é encontrada. O termo β é o parâmetro de mistura que pode ser ajustado no início do cálculo. Esse termo implica na porcentagem da última densidade eletrônica, a qual será adicionada à nova densidade obtida.

Deve-se mencionar também que todos os autoestados obtidos pela equação 15 não possuem significado físico, pois esses representam autoestados de quasi-partículas. Os autovalores de fronteira de maior energia ocupado e o de menor energia desocupado correspondem, respectivamente, à energia de ionização e à afinidade eletrônica do sistema. Entretanto, ainda que esses autoestados não correspondam a sistemas reais, a densidade dos mesmos representa a verdadeira densidade eletrônica do sistema.

Claramente, o problema agora é encontrar boas aproximações para o potencial de correlação e troca, o qual não é conhecido. As aproximações mais comuns para o estudo de sólidos são as chamadas aproximações do gradiente generalizado (GGA – do inglês *Generalized Gradient Approximation*), as quais envolvem o gradiente da densidade.

Para estudos de otimização de geometria, é necessário que a energia eletrônica total seja calculada, para que a mesma seja minimizada. Nota-se que a soma dos autovalores (energia de banda) obtidos pela equação 15 equivale ao funcional da densidade eletrônica (definido pela equação 10) da energia cinética e do potencial efetivo de Kohn-Sham:

$$\sum_i^N \varepsilon_i = T_s(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{KS} d\vec{r}^3 \text{ ou } T_s(\rho(\vec{r})) = \sum_i^N \varepsilon_i - \int \rho(\vec{r}) V_{KS} d\vec{r}^3 \quad (17)$$

Dessa forma, pode-se definir o funcional de energia cinética do gás de elétrons, apenas subtraindo os dois membros da equação 17 pelo funcional de potencial de Kohn-Sham, o qual é definido pela equação 18.

$$V_{KS}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{ef}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (18)$$

Lembrando que os termos do segundo membro são, respectivamente, o potencial de coulomb dos elétrons, o potencial externo oriundo dos núcleos do sistema e o potencial de correlação e troca.

Substituindo as equações 17 e 18 na equação 10, pode-se então obter o funcional de energia eletrônica total.

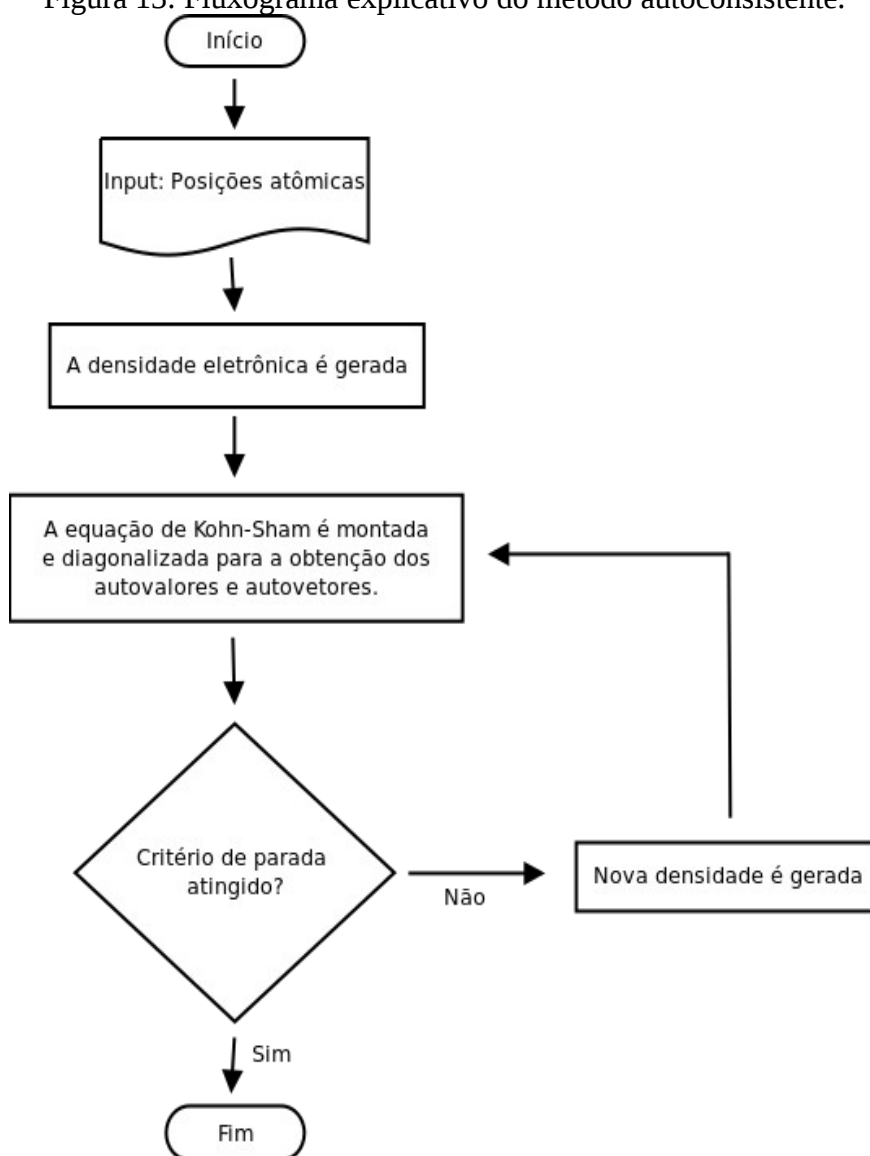
$$E(\rho(\vec{r})) = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3 + E_{xc}(\rho(\vec{r})) - \int \rho(\vec{r}) V_{xc} d\vec{r}^3 \quad (19)$$

O primeiro, o segundo, o terceiro e o quarto termo do segundo membro da equação 19 correspondem, respectivamente, a soma dos autovalores (energia de banda), a interação eletrostática entre os elétrons, a energia de correlação e troca e a interação do potencial efetivo dos efeitos de muitos corpos dos elétrons do sistema. Essa expressão seria exata, caso o funcional de correlação e troca fosse conhecido em termos da densidade eletrônica. Diversas aproximações podem ser feitas para o tratamento desse funcional, sendo uma delas, já citada, a aproximação do gradiente generalizado (GGA).

Conhecendo-se agora o funcional de energia eletrônica total, vale a pena revisar o método autoconsistente para a obtenção da densidade eletrônica. A Figura 13 exemplifica o método autoconsistente através de um fluxograma. Inicia-se o cálculo com as coordenadas atômicas de um determinado sistema e um potencial efetivo de Kohn-Sham (equação 18) é gerado. Um conjunto de funções de base também deve ser determinado para a construção de uma densidade eletrônica inicial (equação 12) e para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham. Logo após, a equação 15 é diagonalizada para a obtenção dos autovalores e dos orbitais de Kohn-Sham, os quais serão utilizados para a determinação da energia eletrônica total (equação 19) e de uma nova densidade eletrônica (equação 12). Nessa etapa do método, alguns critérios de parada são utilizados para verificar se a densidade eletrônica encontrada é

adequada. Um número máximo de passos ou, até mesmo, a própria convergência da energia eletrônica total podem ser utilizados como critério de parada. Caso esse critério de parada não seja atingido, uma nova densidade eletrônica pode ser gerada para que uma nova equação de Kohn-Sham seja diagonalizada. Essa densidade pode ser gerada pela equação 16, que soma as parcelas da densidade anterior com a nova.

Figura 13: Fluxograma explicativo do método autoconsistente.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

3.3 – Aproximação da Densidade Local (LDA)

A Teoria do Funcional da Densidade apresenta um formalismo exato, porém o funcional de correlação e troca ainda não é conhecido. Dessa forma, algumas aproximações devem ser feitas para o tratamento desses efeitos. Uma dessas aproximações é a da densidade local (LDA – do inglês *Local Density Approximation*), a qual considera que a densidade varia lentamente nas proximidades de \vec{r} , ou seja, a densidade é considerada como localmente homogênea. A densidade eletrônica não-homogênea, nessa aproximação, seria tratada como uma soma de diversas densidades homogêneas em diferentes unidades de volume.

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}^3 = \int \rho(\vec{r}) (\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r}))) \quad (20)$$

Nota-se, pela equação 20, que o funcional de correlação e troca é escrito por potenciais que também são funcionais da densidade eletrônica. O potencial de troca é conhecido exatamente e tem o seguinte formato.

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{4} (3/\pi)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (21)$$

A aproximação LDA apresenta muitos sucessos para sistemas com densidades bastante homogêneas, porém, para sistemas muito não-homogêneos, outras aproximações devem ser utilizadas para uma melhor descrição dos efeitos de correlação e troca. Uma dessas aproximações é a aproximação do gradiente generalizado, o qual descreve melhor a não-homogeneidade da densidade eletrônica.

3.4 – Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Esta aproximação pode ser iniciada através da definição do funcional de correlação e troca da densidade eletrônica que é modelada a partir de um outro funcional da

própria densidade eletrônica e de seu gradiente e, dessa forma, computando a não-homogeneidade de um gás de elétrons (CAPELLE, 2002).

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) F(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) d\vec{r}^3 \quad (22)$$

O funcional $F(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|)$ pode ser parametrizado experimentalmente (cálculos semi-empíricos) ou pode ser tratado de forma teórica (cálculos *ab initio* ou de primeiros princípios). Nesse trabalho, foram empregados cálculos *ab initio* com funcionais de correlação e troca implementados por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE - PERDEW, 1996).

A energia de correlação e troca na implementação PBE está relacionada pela a energia obtida pela aproximação da densidade local (LDA – *Local Density Approximation*) das seguintes formas:

$$\epsilon_c^{PBE} = \epsilon_c^{LDA} - \frac{e^2}{a_o} \gamma \phi^3 \ln \left(1 + \frac{1}{\chi^{s^2/\phi^2} + (\chi^{s^2/\phi^2})^2} \right) \quad (23)$$

$$\gamma \approx 0,031091 \quad , \quad \chi \approx 0,72161 \quad , \quad \phi(\zeta) = \frac{1}{2} \underbrace{[(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}]}_{\text{Fator de Escala de Spin}} \quad ,$$

$$\zeta = \frac{\underbrace{\rho(\vec{r})\uparrow - \rho(\vec{r})\downarrow}_{\text{Polarização de Spin Relativa}}}{\rho(\vec{r})} \quad , \quad s = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2\rho(\vec{r})(3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}} \quad \text{e} \quad a_o = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

$$\epsilon_x^{PBE} = \epsilon_x^{LDA} F_x(s) \quad (24)$$

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa} \quad , \quad \kappa = 0,804 \quad \text{e} \quad \mu \approx 0,21951$$

Infelizmente, as aproximações LDA e GGA falham demasiadamente nas descrições de interações não-locais, como as de van der Waals. Algumas formas de computar essas interações são utilizar termos com parametrizações semi-empíricas no cálculo de energia eletrônica total ou tratar essas interações de forma não-empírica por um pós

processamento da densidade eletrônica, o que torna o cálculo de primeiros princípios mais em conta.

Zhang et. al. propôs também uma revisão do funcional PBE (revPBE) pela alteração da constante κ do funcional de troca (ZHANG, 1998). Nessa proposta, a constante κ assume o valor de 1,245 que melhora a energia total atômica por um fator de 10.

3.5 – Tratamento das interações de van der Waals (vdW-DF)

As aproximações GGA mostraram excelentes resultados para sistemas de *bulks* e até mesmo para moléculas isoladas, principalmente por descreverem melhor a não-homogeneidade da densidade eletrônica. Em muitas situações, a simples descrição da não-homogeneidade consegue melhorar a predição de algumas propriedades físico-químicas como, por exemplo, a energia de coesão. Entretanto, as interações não-locais podem apresentar uma grande contribuição para a energia eletrônica total, tornando necessária a contabilização dessas interações durante os cálculos.

Dion et. al. propuseram um funcional que descrevesse as interações não-locais a partir de uma fórmula de interação entre densidades (DION, 2004).

$$E_c^{nl}(\rho(\vec{r})) = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) \varphi(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (25)$$

Nota-se pela equação 25 que o termo não-local corresponde a uma interação entre duas densidades mediada por uma função dependente de $\vec{r} - \vec{r}'$. Logo, é evidente que o problema agora é buscar boas aproximações para a descrição dessa função.

Thonhauser et. al. utilizaram a mesma equação 25 para propor uma forma de computar as interações não-locais a partir de descrições pela LDA (THONHAUSER, 2007). Em sua proposta, o funcional de correlação e troca seria composto por três termos:

$$E_{xc}(\rho(\vec{r})) = \underbrace{E_x^{revPBE}(\rho(\vec{r})) + E_c^{LDA}}_{\text{Termos Semilocais}} + E_c^{nl}(\vec{r}) \quad (26)$$

O primeiro termo corresponde às interações de troca descritas pelo funcional PBE revisado, o segundo termo corresponde a uma parcela da correlação descrita pela aproximação LDA e o último termo corresponde ao funcional proposto por Dion et. al. Note que, nessa abordagem, não há uma descrição da não-homogeneidade da densidade eletrônica via correção de gradiente nesse funcional. Conseqüentemente, deve-se mencionar que essa proposta de tratamento das interações de van der Waals assume uma recuperação dessa correção pelo terceiro funcional da equação 26. Logo, não é absurdo esperar que uma possível falha desse método ocorra pelo detrimento das correções da não-homogeneidade via GGA.

O potencial não-local pode ser escrito como a derivada da equação 25 em relação à densidade eletrônica.

$$\frac{\partial E_c^{nl}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = v_c^{nl}(\vec{r}) \quad (27)$$

Logo, o potencial não-local é escrito como:

$$v_c^{nl}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\partial \rho(\vec{r}')}{\partial \rho(\vec{r})} \varphi(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}') d^3 \vec{r}' + \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}') \frac{\partial \varphi(\vec{r} - \vec{r}')}{\partial \rho(\vec{r})} \rho(\vec{r}') d^3 \vec{r}' + \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}') \varphi(\vec{r} - \vec{r}') \frac{\partial \rho(\vec{r}')}{\partial \rho(\vec{r})} d^3 \vec{r}' \quad (28)$$

As variáveis $\vec{r} - \vec{r}'$ podem ser substituídas por duas funções definidas como:

$$d(\vec{r}, \vec{r}') = |\vec{r} - \vec{r}'| q_0(\vec{r}) = -|\vec{r} - \vec{r}'| \left[\frac{4\pi}{3} \epsilon_{xc}^{LDA} \rho(\vec{r}) + \frac{Z_{ab}}{9} s^2(\vec{r}) k_F(\vec{r}) \right] \quad (29a)$$

$$d'(\vec{r}, \vec{r}') = |\vec{r} - \vec{r}'| q_0(\vec{r}') = -|\vec{r} - \vec{r}'| \left[\frac{4\pi}{3} \epsilon_{xc}^{LDA} \rho(\vec{r}') + \frac{Z_{ab}}{9} s^2(\vec{r}') k_F(\vec{r}') \right] \quad (29b)$$

$$k_F^3(\vec{r}) = 3\pi^2 \rho(\vec{r}) \quad , \quad s(\vec{r}) = \frac{\nabla \rho(\vec{r})}{2k_F \rho(\vec{r})} \quad \text{e} \quad Z_{ab} = -0,8491$$

Com essa mudança de variáveis, a função $\varphi(\vec{r}-\vec{r}')$ pode ser reescrita como:

$$\varphi(\vec{r}, \vec{r}') = \varphi(d(\vec{r}, \vec{r}'), d'(\vec{r}, \vec{r}')) = \varphi(d, d') = \varphi(d', d) \quad (30)$$

Com a definição acima, a segunda derivada do segundo membro da equação 28 pode ser calculada.

$$\frac{\partial \varphi(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial \varphi(d, d')}{\partial d} \frac{\partial d}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial \varphi(d, d')}{\partial d'} \frac{\partial d'}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (31)$$

Utilizando a regra da cadeia, a derivada parcial da nova variável em relação com a densidade eletrônica é igual a:

$$\frac{\partial d}{\partial \rho(\vec{r})} = |\vec{r} - \vec{r}'| \frac{\partial q_0(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (32)$$

A segunda derivada da equação 32 pode ser obtida tendo em mente as equações 29a e 29b.

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_0(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r})} = & -\frac{4\pi}{3} \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r})} \delta(\vec{r} - \vec{r}') - \frac{Z_{ab}}{9} \frac{1}{\rho(\vec{r})} s(\vec{r}) \nabla \delta(\vec{r} - \vec{r}') \\ & + \frac{7}{3} \frac{Z_{ab}}{9} \frac{1}{\rho(\vec{r})} s^2(\vec{r}) k_F(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (33) \end{aligned}$$

$$\text{sendo } \delta(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r})}$$

Logo, substituindo as equações 31, 32 e 33 na equação 28, obtém-se finalmente o potencial não-local.

$$\begin{aligned}
v_c^{nl}(\tilde{r}) = & \int \varphi(\tilde{r}, \tilde{r}') \rho(\tilde{r}') d^3 \tilde{r}' - \frac{4\pi}{3} \int \rho(\tilde{r}) \frac{\partial \varphi(d, d')}{\partial d} |\tilde{r} - \tilde{r}'| \frac{\partial \epsilon_{xc}^{LDA}(\tilde{r})}{\partial \rho(\tilde{r})} d^3 \tilde{r}' \\
& - \frac{Z_{ab}}{9} \int \rho(\tilde{r}') \frac{\partial \varphi(d, d')}{\partial d} |\tilde{r} - \tilde{r}'| s(\tilde{r}) \nabla \delta(\tilde{r} - \tilde{r}') d^3 \tilde{r} d^3 \tilde{r}' \\
& + \frac{7}{3} \frac{Z_{ab}}{9} \int \rho(\tilde{r}') \frac{\partial \varphi(d, d')}{\partial d} |\tilde{r} - \tilde{r}'| s^2(\tilde{r}) k_F(\tilde{r}) d^3 \tilde{r}' \quad (34)
\end{aligned}$$

3.6 – Tratamento semi-empírico das forças de dispersão (DFT-D2)

Uma outra abordagem para a inclusão das interações não-locais no cálculo de energia total é o método DFT-D2 (GRIMME, 2004, 2006). Esse método consiste no uso de parâmetros atômicos na descrição das energias de dispersão obtidos pelo método dos mínimos quadrados. Nesse formalismo, a energia eletrônica total é dada como:

$$E_{DFT-D2} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (35)$$

O termo E_{DFT} corresponde à energia eletrônica total sem a contribuição não-local, a qual será contabilizada pelo termo E_{disp} que inclui as forças de dispersão de forma semi-empírica (GRIMME, 2006).

$$E_{disp} = -s_6 \sum_i^{N_{at}} \sum_{j>i}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (36)$$

O termo N_{at} é igual ao número de átomos do sistema, C_6^{ij} denota o coeficiente de dispersão do par de átomos i e j , s_6 é um fator de escala global dependente do funcional utilizado para o cálculo de E_{DFT} e o termo R_{ij} corresponde à distância interatômica. A função de amortecimento $f_{dmp}(R_{ij})$ tem a seguinte forma:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_0 - 1)}} \quad (37)$$

Onde R_r é a soma de todos os raios de van der Waals do sistema e d é um parâmetro de amortecimento.

O termo C_6^{ij} correspondente ao par de átomos que segue a relação:

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (38) \quad \text{sendo } C_6^a = 0,05 N I_p^a \alpha^a$$

A constante N pode assumir os valores 2, 10, 18, 36 e 54 átomos para os cinco períodos da tabela periódica, respectivamente. Os termos I_p^a e α^a também correspondem ao potencial de ionização atômica e à polarizabilidade, respectivamente.

3.7 – Teorema de Bloch e Funções de Base

Os elétrons independentes das equações de Kohn-Sham (KOHN, 1965) foram tratados como elétrons de Bloch e o potencial efetivo de todos os sistemas (modelos estruturais) estudados foi definido como um potencial periódico. Os autoestados deste Hamiltoniano apresentam a forma de um conjunto de ondas planas com a periodicidade da rede de Bravais e podem ser escritas segundo o teorema de Bloch.

Teorema: Para um sólido periódico, as funções de onda do Hamiltoniano de um elétron podem ser representadas na forma de uma onda plana multiplicada por uma função que tenha a mesma periodicidade da rede, ou seja:

$$\Phi_i^{KS}(\vec{r}) = e^{i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}} u_i(\vec{r}) \quad (39)$$

Sendo \vec{k} o vetor de onda da zona de Brillouin e $u_i(\vec{r})$ uma função com a mesma periodicidade da rede (ASHCROFT, 1976), a qual pode ser representada como:

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (40)$$

Como pode ser visualizado na equação 40, a função periódica demonstrada é expandida em uma somatório infinito de vetores de onda do espaço recíproco. Por motivos óbvios, o tratamento computacional dessa função se torna impossível e essa deve ser truncada por critérios convenientes de convergência. Para contornar esse impasse, pode-se utilizar o conceito de energia de corte, a fim de truncar o somatório da equação 40.

$$E_{CORTE} = \frac{|\vec{G}|^2 \hbar^2}{2m} \quad (41)$$

A equação 41 explicita o conceito de energia de corte, mostrando que o somatório da equação 40 pode ser limitado por todos os vetores \vec{G} do espaço recíproco que se encontram no interior de uma determinada esfera de raio $|\vec{G}|$.

3.8 – Aproximação do Pseudopotencial

Essa aproximação se baseia no fato de que os elétrons mais internos (de caroço) estão fortemente ligados e não participam na formação das ligações químicas. Dessa forma, as funções de onda que os representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Já os elétrons de valência, por sua vez, são os responsáveis pelas ligações químicas.

Pelo fato dos estados de caroço praticamente não perturbarem os estados de valência nos diferentes ambientes, esses podem, de maneira aproximada, se manterem congelados. Nessa aproximação, o átomo, composto por todos os elétrons e o núcleo, pode ser substituído por um pseudo-átomo, composto pelos elétrons da valência e um caroço iônico. O caroço iônico inclui o núcleo e os elétrons mais internos mantidos nos seus estados atômicos. Como as propriedades dos materiais estão fortemente relacionadas com as ligações químicas, é esperado que o congelamento dos estados do caroço, pouco ou nada, interfira nas propriedades obtidas usando essa aproximação.

A aproximação do pseudopotencial simplifica um problema de N elétrons para um problema de N_{val} elétrons de valência, os quais serão descritos explicitamente. Já que os

estados de caroço são conhecidos, um projetor para esses estados pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{P} = \sum_c |\varphi_c^k(\vec{r})\rangle \langle \varphi_c^k(\vec{r})| \quad (42)$$

O procedimento de Phillips-Kleinman consiste na descrição dos orbitais de valência por uma combinação linear de ondas planas ortogonais aos estados de caroço. Com o operador representado pela equação 42, pode-se obter uma onda plana ortogonalizada (OPW – do inglês *Orthogonalized Planewave*).

$$|\varphi_v^k(\vec{r})\rangle = (1 - \hat{P})|\phi_v^k(\vec{r})\rangle \quad (43)$$

Lembrando que os estados de valência são normalizados, assim como os estados de caroço.

Conhecendo-se os estados de valência, assume-se então que os estados de valência e caroço são autofunções de um determinado Hamiltoniano, como mostrados nas equações 44 e 45.

$$\hat{H}|\varphi_v^k(\vec{r})\rangle = \varepsilon_v^k |\varphi_v^k(\vec{r})\rangle \quad (44)$$

$$\hat{H}|\varphi_c^k(\vec{r})\rangle = \varepsilon_c^k |\varphi_c^k(\vec{r})\rangle \quad (45)$$

Substituindo a equação 43 na equação 44, obtém-se:

$$\hat{H}(|\phi_v^k(\vec{r})\rangle - \sum_c |\varphi_c^k(\vec{r})\rangle \langle \varphi_c^k(\vec{r})| |\phi_v^k(\vec{r})\rangle) = \varepsilon_v^k (|\phi_v^k(\vec{r})\rangle - \sum_c |\varphi_c^k(\vec{r})\rangle \langle \varphi_c^k(\vec{r})| |\phi_v^k(\vec{r})\rangle) \quad (46)$$

Utilizando-se a equação 45, obtém-se:

$$(\hat{H} - \sum_c (\varepsilon_v^k - \varepsilon_c^k) |\varphi_c^k(\vec{r})\rangle \langle \varphi_c^k(\vec{r})|) |\phi_v^k(\vec{r})\rangle = \varepsilon_v^k |\phi_v^k(\vec{r})\rangle \quad (47)$$

Nota-se facilmente pela equação 47 que, agora, há um termo adicional de caráter repulsivo ao hamiltoniano, gerando um autovalor corresponde ao estado de valência. Definindo o operador hamiltoniano como a soma de um operador de energia cinética com um de energia potencial $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ef}$, sendo esse potencial uma soma da interação coulombiana (Hartree), de troca e de correlação, e do potencial externo, obtém-se assim a equação 48:

$$(\hat{T} + \hat{V}_{ef} + \hat{V}_{ad})|\phi_v^k(\vec{r})\rangle = \epsilon_v^k |\phi_v^k(\vec{r})\rangle = (\hat{T} + \hat{V}_{PS})|\phi_v^k(\vec{r})\rangle \quad (48)$$

Onde \hat{V}_{PS} é um pseudopotencial e a autofunção agora passa a ser um função suavizada, uma vez que ela não é a verdadeira função de onda do estado de valência.

Existem dois métodos para a obtenção de um pseudopotencial: uma maneira é pelo ajuste de parâmetros por dados experimentais (método semi-empírico), os quais não são transferíveis para outros sistemas, e por cálculos de primeiros princípios ou *ab initio*, os quais se baseiam na escolha de uma configuração eletrônica de referência.

Para a construção *ab initio* de um pseudopotencial, a equação de Kohn-Sham radial, para o caso não-relativístico, deve ser resolvida:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}_{ef}\right) r R_{nl}(\vec{r}) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(\vec{r}) \quad (49)$$

Onde n e l são os números quânticos principal e o momento angular, respectivamente, e o termo $R_{nl}(\vec{r})$ é a parte radial da função de onda eletrônica. Considerando que o potencial da equação 49 seja constituído pelas interações do núcleo e dos elétrons, temos:

$$\hat{V}_{ef} = -\frac{Z}{r} \hat{I} + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} \quad (50)$$

Onde \hat{I} é o operador identidade. O pseudopotencial pode ser encontrado simplesmente pela equação 49.

$$\hat{V}_l^{PS}(\vec{r}) = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{nl}^{PS}(\vec{r})} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR_{nl}^{PS}(\vec{r})) \quad (51)$$

ε_{nl} é o autovalor do autoestado de número quântico n e l , e a função radial $R_{nl}^{PS}(\vec{r})$ não corresponde mais à verdadeira função do autoestado eletrônico e sim a uma função suavizada que não descreve regiões dentro do caroço. Logo, toda a função $rR_{nl}^{PS}(\vec{r})$ pode ser substituída por funções convenientes analíticas.

$$F(\vec{r}) = rR_{nl}^{PS}(\vec{r}) = r(r^l f(\vec{r})) \quad (52)$$

A função $f(\vec{r})$ pode ser escrita como uma função exponencial $e^{p(\vec{r})}$ sendo $p(\vec{r})$ um polinômio da forma (TROUILLER, 1991):

$$p(\vec{r}) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12} \quad (53)$$

Nesse ponto, devem ser obtidos os coeficientes da equação 53 para que o pseudopotencial descrito pela equação 51 seja encontrado. Entretanto, para que esses coeficientes sejam determinados, alguns critérios devem ser tomados.

A primeira condição é que os autovalores reais e pseudovalores sejam iguais para uma determinada configuração eletrônica ($\varepsilon_{nl}^{REAL} = \varepsilon_{nl}^{PS}$). As funções de onda obtidas na determinação do pseudopotencial devem ser idênticas às funções de onda reais para raios acima de r_c (raio de corte). Logo, essas pseudofunções descrevem a densidade eletrônica para raios maiores que o raio de corte. Outra condição a ser seguida é que a integral de recobrimento da esfera de raio r_c da função de onda real e da pseudofunção sejam iguais.

$$\underbrace{\int_0^{r>r_c} |R_{nl}^{PS}|^2(\vec{r}) d^3\vec{r}}_{\text{Pseudocarga}} = \int_0^{r>r_c} |R_{nl}^{REAL}|^2(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (54)$$

Essa condição também é chamada de norma conservada (BACHELET, 1982, HAMANN, 1979, TROULLIER, 1991). Nota-se que, até agora, há duas condições que limitam a escolha do valor do raio de corte.

A última condição a ser levada em conta é dada pela regra de soma de Friedel:

$$2\pi[(rR_{nl}^{PS}(\vec{r}))^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\partial}{\partial r} \ln R_{nl}^{PS}(\vec{r})]_{r>r_c} = 4\pi \int_0^{r>r_c} |R_{nl}^{PS}(\vec{r})|^2 r^2 d^3\vec{r} \quad (55)$$

Essa condição garante a reprodução das propriedades de espalhamento que consistem na mudança de fase da função de onda pelo espalhamento de um potencial. Dessa forma, se essa condição for assegurada, então a mudança de fase provocada pelo espalhamento do pseudopotencial será igual à mudança causada pelo potencial real.

Deve-se ressaltar que os pseudopotenciais não adotam uma forma genérica, sendo diferentes para cada valor l de momento angular (orbitais s , p , d e assim por diante). A blindagem dos elétrons de valência também deve ser retirada do pseudopotencial, pois essa é dependente do ambiente químico do sistema. Esse procedimento pode ser feito pela separação dos termos de valência, local e semilocal.

$$\hat{V}_{total}^{PS}(\vec{r}) = V_{val}^{PS}(\vec{r}) + V_{local}^{PS}(\vec{r}) \hat{I} + \sum_{-l}^l V_{semi}^{PS}(\vec{r}) \hat{P}_l \quad (56)$$

sendo $V_{semi}^{PS}(\vec{r}) = \hat{V}_l^{PS} - \hat{V}_{local}^{PS}$

Onde $V_{val}^{PS}(\vec{r})$ é o potencial gerado pelos elétrons de valência, $V_{local}^{PS}(\vec{r})$ é o potencial local radial, \hat{I} é o operador identidade e $V_{semi}^{PS}(\vec{r}) \hat{P}_l$ é o potencial semilocal dependente do momento angular l . Subtraindo a equação 56 pelo potencial dos elétrons de valência, obtém-se um pseudopotencial que contabiliza somente os elétrons de caroço. É

importante também mencionar que o termo $V_{local}^{PS}(\vec{r})$ é arbitrário e deve seguir a mesma norma do raio de corte utilizado. Esse termo pode adotar a seguinte forma (KLEINMANN, 1982):

$$V_{local}^{PS}(\vec{r}) = -\frac{2Z}{r} \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{r}{\alpha}\right)^{3,5}\right] + \gamma r \exp\left[-\left(\frac{r}{\beta}\right)^{3,5}\right] \right\} \quad (57)$$

Com $Z=6$, $\alpha=1,75$, $\beta=1,8$ e $\gamma=0,25$.

3.9 – Densidade de Estados

O cálculo de densidade de estados (DOS – *Density of States*) e de densidade de estados projetada (PDOS – *Projected Density of States*) permite retirar informações úteis sobre a basicidade e a acidez dos átomos constituintes de um sistema de interesse. A densidade de estados é simplesmente uma função que relaciona o número de estados ocupados a um determinado valor de energia, como pode ser visto na equação 58.

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\vec{k}}) d\vec{k} \quad (58)$$

O índice i indexa a banda analisada, o termo $\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\vec{k}})$ é a função delta de Dirac, os valores de energia $\varepsilon_{i,\vec{k}}$ são os autovalores de Kohn-Sham e o número 2 é oriundo da degenerescência por spin dos elétrons. A integral representada na equação 58 também se aproxima à soma em todos os vetores \vec{k} da zona de Brillouin, para pontos especiais de integração.

O cálculo de PDOS permite a separação do momento angular dos estados pela projeção de funções de onda atômicas sobre as funções de onda de Kohn-Sham, como pode ser visto na equação 59.

$$g_{j,m}(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\vec{k}}) |\langle \Psi_{j,m} | \phi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (59)$$

Percebe-se que a única diferença da equação 59 para a 58 é o termo de projeção das funções de onda de Kohn-Sham nos orbitais atômicos. O índice m na equação 59 representa o momento angular do determinado orbital atômico de projeção. O índice j representa o átomo da projeção.

A partir do conhecimento da densidade de estados de um sólido, é possível descobrir se esse é um isolante, semicondutor ou condutor elétrico; através da ocupação da banda de valência. Como já mencionado, pode-se analisar a basicidade e a acidez de Lewis de um material e de seus constituintes através desses cálculos. O sólido mais básico é o que possui maior densidade de estados da banda de valência próxima do nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de maior energia), pois assim existe uma alta probabilidade do material em doar elétrons. Entretanto, o mais ácido possui densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi, mostrando a tendência do material em receber elétrons.

3.10 – Cálculos de diferença de densidade de carga

A densidade de carga ou a distribuição de densidade eletrônica é uma propriedade local, ou seja, essa está associada a qualquer ponto \vec{r} do espaço direto do sólido. Essa densidade pode ser escrita explicitamente como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n\vec{k}} |\phi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (60)$$

A equação 60 mostra que a densidade de carga pode ser expandida em um somatório de funções de onda de determinadas bandas (índice n) e de pontos \vec{k} .

A diferença de densidade de carga é gerada pela retirada de átomos ou de moléculas do sistema estudado. A equação 61 exemplifica como a obtenção da diferença é obtida.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{SISTEMA}(\vec{r}) - \sum_C \rho_C(\vec{r}) \quad (61)$$

A densidade de carga do sistema é subtraída dos diversos fragmentos do sistema. Os fragmentos analisados, sejam eles átomos ou moléculas, são indexados no somatório da equação 61 pelo índice C . Deve-se notar que, para ocorrer a subtração das densidades da equação 61, todas as bases de cálculo devem ser as mesmas, ou seja, as mesmas energias de cortes e amostragem de pontos \vec{k} devem ser utilizadas para a construção de cada densidade.

3.11 – Otimização de geometria pelo método BFGS

A otimização de geometria é uma ótima ferramenta para o estudo químico de sistemas realistas, devido à localização de um ponto de mínimo de energia. Essa localização pode ser feita explicitamente pelo gradiente de energia eletrônica total, o qual é igualado a zero. Porém, esses pontos que tornam nulo o gradiente de energia eletrônica total podem ser não só pontos de mínimo (geometrias estáveis), mas também pontos de máximo e de sela, os quais são geralmente indesejáveis.

Como já foi mostrado anteriormente, a energia eletrônica total, no caso da DFT, não pode ser obtida explicitamente pelas posições atômicas do sistema de interesse. Esse fato mostra que a simples aplicação de um operador de gradiente no campo escalar de energia eletrônica total não resolve o problema de otimização de geometria, sendo necessário lançar mão de algumas aproximações numéricas.

O método de otimização de geometria BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) permite uma localização de um ponto de mínimo de energia através de uma direção de busca $p_{\vec{r}}$, como pode ser visto na equação 62.

$$B_k p_k = -\nabla f(r_{1,k}, r_{2,k}, r_{3,k} \dots) \quad (62)$$

O índice k implica que todos os termos e variáveis são atualizados iterativamente no processo de otimização e o termo B_k representa uma aproximação da matriz Hessiana, a qual corresponde às derivadas de segunda ordem.

A otimização é iniciada a partir de um chute inicial (um conjunto de posições atômicas) e uma matriz hessiana inicial B_0 é então gerada para a resolução da equação 62. Essa matriz hessiana inicial pode ser aproximada por uma matriz identidade. Depois de obtida a direção de busca, a mesma é utilizada para a obtenção de novas variáveis (equação 63).

$$r_{i,k+1} = r_{i,k} + \alpha_{i,k} p_{i,k} \quad (63)$$

Inserindo as novas variáveis da equação 63 na função a qual se deseja minimizar, pode-se obter os parâmetros $\alpha_{i,k}$.

$$h(\alpha_{1,k}, \alpha_{2,k}, \alpha_{3,k} \dots) = f(r_{1,k} + \alpha_{1,k} p_{1,k}, r_{2,k} + \alpha_{2,k} p_{2,k}, r_{3,k} + \alpha_{3,k} p_{3,k} \dots) \quad (64)$$

Percebe-se facilmente, pela equação 64, que quando os parâmetros $\alpha_{i,k}$ são iguais a zero, a função $h(\alpha_{1,k}, \alpha_{2,k}, \alpha_{3,k} \dots)$ se torna igual à função $f(r_{1,k}, r_{2,k}, r_{3,k} \dots)$. Dessa forma, os parâmetros $\alpha_{i,k}$ são variados para valores reais positivos e o conjunto desses valores que diminui a imagem da função $h(\alpha_{1,k}, \alpha_{2,k}, \alpha_{3,k} \dots)$ é escolhido para a obtenção da nova variável (equação 63) da função estudada.

O método de otimização de geometria BFGS pode ser resumido de uma forma bastante simples. Primeiramente, é encontrada a direção de busca $p_{\bar{r}}$ pela equação 62. Logo após isso, uma nova variável é montada e essa é inserida na função de estudo (nesse caso a energia eletrônica total) e os parâmetros $\alpha_{i,k}$ são encontrados pela minimização da função descrita na equação 64. Novas matrizes hessianas são montadas de forma aproximada, como pode ser visto na equação 65.

$$B_{k+1} = B_k + \frac{y_k y_k^T}{y_k^T s_k} - \frac{B_k s_k s_k^T B_k}{s_k^T B_k s_k} \quad (65)$$

$$s_k = \sum_i \alpha_{i,k} p_{i,k} \quad y_k = [\nabla f(r_{1,k+1}, r_{2,k+1} \dots) - \nabla f(r_{1,k}, r_{2,k} \dots)]$$

Essa sequência é prosseguida até o gradiente da função estudada atingir um critério de convergência estipulado. Esse método se mostra bastante eficiente, do ponto de vista do custo computacional e da qualidade do cálculo, para a otimização de sistemas bastante grandes (HEAD, 1985).

3.12 – Fônons

A energia obtida pela DFT só inclui as contribuições das interações entre os elétrons e os núcleos, desacoplando as coordenadas nucleares e eletrônicas. Conseqüentemente, os graus de liberdade vibracionais da rede cristalina não são contabilizados durante o cálculo. Dessa forma, nota-se a necessidade do desenvolvimento de uma outra metodologia para a obtenção dos modos vibracionais.

O hamiltoniano de um oscilador harmônico unidimensional pode ser escrito como:

$$\hat{h} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \quad (66)$$

Onde p é o momento, ω é a frequência angular e q é a coordenada normal. A equação 66 pode ser escrita pela definição dos operadores escada (subida e descida).

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} q + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p \quad (67)$$

$$a^\tau = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} q - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p \quad (68)$$

As equações 67 e 68 representam os operadores de descida e subida, respectivamente. A relação de comutação desses dois operadores é igual a 1, já que o comutador entre o momento e a coordenada normal é igual a $i\hbar$. Rescrevendo a equação 66 em termos dos operadores escada, obtém-se a equação 69.

$$\hat{h} = \hbar \omega \left(a^\tau a + \frac{1}{2} \right) \quad (69)$$

O formato da equação 69 implica que os autovalores obtidos são da forma:

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (70)$$

Onde n é um valor quantizado referente ao estado quântico.

Pode-se também mostrar que qualquer estado pode ser construído a partir do estado fundamental ($n = 0$).

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\tau)^n |0\rangle \quad (71)$$

Com todas as definições acima, pode-se montar agora os operadores de construção e os de aniquilação de fônons.

$$a_{ks} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{-ik \cdot R} \varepsilon_s(k) \left[\sqrt{\frac{M \omega_s(k)}{2 \hbar}} u(R) + i \sqrt{\frac{1}{2 \hbar M \omega_s(k)}} P(R) \right] \quad (72)$$

$$a_{ks}^\tau = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ik \cdot R} \varepsilon_s(k) \left[\sqrt{\frac{M \omega_s(k)}{2 \hbar}} u(R) - i \sqrt{\frac{1}{2 \hbar M \omega_s(k)}} P(R) \right] \quad (73)$$

Onde N é o número de átomos do sistema, R é a posição atômica, k é o vetor de onda, o índice s representa a polarização do modo vibracional, ε é o vetor de polarização, $P(R)$ é o operador momento e $u(R)$ é a coordenada normal da rede.

As coordenadas normais da rede $u(R)$ e o operador momento $P(R)$ podem ser obtidos pelas equações 72 e 73.

$$u(R) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{ks} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(k)}} (a_{ks} + a_{-ks}^\tau) \varepsilon_s(k) e^{ikR} \quad (74)$$

$$P(R) = \frac{-i}{\sqrt{N}} \sum_{ks} \sqrt{\frac{\hbar M\omega_s(k)}{2}} (a_{ks} - a_{-ks}^\tau) \varepsilon_s(k) e^{ikR} \quad (75)$$

Com as equações 74 e 75, fica bem fácil escrever o hamiltoniano para os fônons, pois os operadores de momento e as coordenadas normais estão contidos nos termos cinético e potencial, respectivamente. Dessa forma, os operadores de momento e da coordenada normal são:

$$\frac{1}{2M} \sum_R P(R)^2 = \frac{1}{4} \sum_{ks} \hbar \omega_s(k) (a_{ks} - a_{-ks}^\tau)(a_{ks}^\tau - a_{-ks}) \quad (76)$$

$$U = \frac{1}{4} \sum_{ks} \hbar \omega_s(k) (a_{ks} + a_{-ks}^\tau)(a_{-ks} + a_{ks}^\tau) \quad (77)$$

A soma das duas equações 76 e 77 resulta no hamiltoniano dos fônons.

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{ks} \hbar \omega_s(k) (a_{ks} a_{ks}^\tau + a_{ks}^\tau a_{ks}) = \sum_{ks} \hbar \omega_s(k) (a_{ks}^\tau a_{ks} + \frac{1}{2}) \quad (78)$$

O autovalor encontrado pela equação 78 tem um formato análogo ao da equação 70.

$$E = \sum_{ks} (n_{ks} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s(k) \quad (79)$$

A equação 79 descreve a soma das energias de cada fônon em um sistema. Três dessas energias correspondem aos ramos acústicos, cuja velocidade de propagação é a velocidade do som na rede. As outras energias correspondem aos ramos ópticos interagentes com a radiação eletromagnética.

3.13 – Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT)

A equação 79 mostra que as energias de cada fônon dependem da frequência angular de cada modo vibracional e a mesma é dependente de um vetor de onda pertencente à primeira zona de Brillouin. Obviamente, a equação 79 representa uma relação de dispersão de fônons em uma zona reduzida. A Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade (*Density Functional Perturbation Theory* – DFPT) possibilita a resolução desse problema pelo uso de funções respostas.

Pode-se expandir o potencial externo de um determinado sistema por uma série de Taylor dependente de um parâmetro hipotético.

$$V_\lambda(r) = \sum_{i=0} \lambda^i \left(\frac{1}{i!} \right) \frac{\partial^i V_\lambda(r)}{\partial \lambda^i} \quad (80)$$

A densidade e o funcional de energia também podem ser expandidos em uma série de Taylor.

$$\rho_\lambda(r) = \sum_{i=0} \lambda^i \left(\frac{1}{i!} \right) \frac{\partial^i \rho_\lambda(r)}{\partial \lambda^i} \quad (81)$$

$$E_\lambda = \sum_{i=0} \lambda^i \left(\frac{1}{i!} \right) \frac{\partial^i E_\lambda}{\partial \lambda^i} \quad (82)$$

A primeira derivada da energia em relação a λ não depende da derivada em relação à densidade, como pode ser provado pelo teorema de Hellmann-Feynman (FEYNMAN, 1939).

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle &= \langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H} | \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} \rangle = \\ &= \underbrace{\langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \Psi_0 \rangle}_{\text{Forças de Hellman-Feynman}} + E \underbrace{\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}_{\text{Forças de Pulay}} \quad (83) \end{aligned}$$

O desenvolvimento da equação 83 pode ser obtido usando a regra da cadeia e lembrando que o hamiltoniano é hermitiano. Nota-se, pela equação 83, que a derivada da energia em relação à λ é igual à soma das forças de Hellmann-Feynman e das forças de Pulay. Entretanto, as forças de Pulay são nulas quando as funções de base são independentes das posições atômicas como, por exemplo, as ondas planas.

Dessa forma, temos que a primeira derivada da energia em relação à λ é igual a:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \rho(r) \frac{\partial V(r)}{\partial \lambda} dr \quad (84)$$

A derivada segunda da energia em relação à λ é a derivada da equação 84.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} = \int \frac{\partial \rho(r)}{\partial \lambda} \frac{\partial V(r)}{\partial \lambda} dr + \int \rho(r) \frac{\partial^2 V(r)}{\partial \lambda^2} dr \quad (85)$$

A equação 85 pode ser generalizada por uma derivada mista.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda \partial \mu} = \int \frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \frac{\partial V(r)}{\partial \lambda} dr + \int \rho(r) \frac{\partial^2 V(r)}{\partial \lambda \partial \mu} dr \quad (86)$$

Nesse momento, deve-se encontrar somente as derivadas parciais do segundo membro da equação 86. A derivada da densidade é obtida pela parte real das derivadas dos *overlaps* dos estados ocupados.

$$\frac{\partial \rho(r)}{\partial \lambda} = 2 \operatorname{Re} \sum_{\nu} \psi_{\nu}^*(r) \frac{\partial \psi_{\nu}(r)}{\partial \lambda} \quad (87)$$

O índice ν corresponde aos estados ocupados. A derivada do segundo membro da equação 87 pode ser encontrada pela Teoria da Resposta Linear.

$$\frac{\partial \psi_v}{\partial \lambda} = \sum_c \psi_c(r) \frac{1}{(\varepsilon_v - \varepsilon_c)} \langle \psi_c(r) | \frac{\partial V_{KS}(r)}{\partial \lambda} | \psi_v(r) \rangle \quad (88)$$

O índice c denota os estados desocupados. A derivada do potencial de Kohn-Sham pode ser escrita como:

$$\frac{\partial V_{KS}(r)}{\partial \lambda} = \frac{\partial V_{ef}(r)}{\partial \lambda} + \int \frac{1}{|r-\dot{r}|} \frac{\partial \rho(\dot{r})}{\partial \lambda} d\dot{r} + \int \frac{\partial V_{xc}(r)}{\partial \rho(\dot{r})} \frac{\partial \rho(\dot{r})}{\partial \lambda} d\dot{r} \quad (89)$$

As equações 87, 88 e 89 devem ser resolvidas de forma autoconsistente para a resolução da equação 86. A derivada segunda da energia representada pela equação 86 é uma constante de força, caso os termos λ e μ sejam trocados por posições atômicas.

Com as constantes de força em mãos, uma equação secular (equação 90) pode ser montada para a obtenção das frequências vibracionais e dos modos normais.

$$\sum_{J,\beta} (C_{IJ}^{\alpha\beta}(k) - M_I \omega(k)^2 \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta}) U_J^\beta(k) = 0 \quad (90)$$

O termo $C_{IJ}^{\alpha\beta}(k)$ é a matriz de constantes de força, o termo $U_J^\beta(k)$ corresponde a um autovetor contendo os padrões de deslocamentos de átomos, os índices I e J correspondem aos tipos de átomos centrados em posições I e J e os termos α e β representam os eixos cartesianos do sistema.

A diagonalização da equação 90 gera $3N$ autovalores (logo $3N$ frequências angulares) e $3N$ autovetores ($3N$ modos vibracionais) sendo N o número de átomos do sistema. As intensidades de absorção na região do infravermelho para os $3N$ modos também podem ser calculadas a partir das cargas efetivas do sistema.

$$Z_s^{\alpha\beta} = V \frac{\partial P_\alpha}{\partial R_s^\beta} \quad (91)$$

O termo P representa a polarização induzida pela distorção da rede e o termo V é o volume do sistema. Conhecendo-se as cargas efetivas, pode-se então calcular as intensidades do infravermelho pela equação 92.

$$I_{IV}(\nu) = \sum_{\alpha} \left| \sum_{s\beta} Z_s^{\alpha\beta} U_s^{\beta}(\nu) \right|^2 \quad (92)$$

Nota-se pela equação 92, que uma intensidade de absorção no infravermelho está associada a um modo normal de frequência ν . Conseqüentemente, a equação 92 também gera $3N$ intensidades de absorção sendo N o número de átomos presentes no sistema.

3.14 – Análise Termodinâmica

A partir da termodinâmica estatística, é possível obter grandezas como a entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs das reações com os resultados calculados pela DFT. Uma vez obtidos os valores dessas grandezas, é possível calcular quais reações são favoráveis ou não, e qual termo dá a maior contribuição para a energia de Gibbs da reação, se é a entalpia ou a entropia. A energia livre de Gibbs pode ser obtida pela equação 93.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (93)$$

A entalpia pode ser definida como: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$. O segundo termo da entalpia é desprezível para sólidos, podendo assim igualar a variação de entalpia com a variação de energia interna. A energia interna pode ser particionada da seguinte forma para um sólido:

$$H(T) \approx U(T) = E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}}(T) + E_{\text{ZPE}} \quad (94)$$

E_{elec} , $E_{\text{vib}}(T)$ e E_{ZPE} são a energia eletrônica, a contribuição vibracional (em função da temperatura) para a energia e a energia de ponto zero, respectivamente. Essas equações podem ser escritas da seguinte forma:

$$E_{\text{vib}}(T) = \sum_i^{3N-3} \frac{\hbar \omega_i}{\exp(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}) - 1} \quad (95)$$

$$E_{\text{ZPE}} = \sum_i^{3N-3} \frac{1}{2} \hbar \omega_i \quad (96)$$

A contribuição vibracional entrópica é escrita da seguinte forma:

$$S_{\text{vib}}(T) = k_B \sum_i^{3N-3} \left[\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \cdot (\exp(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}) - 1)^{-1} - \ln(1 - \exp(\frac{-\hbar \omega_i}{k_B T})) \right] \quad (97)$$

Sendo k_B a constante de Boltzmann e $\hbar \omega_i$ é a energia vibracional do modo i . A estrutura eletrônica dos compostos estudados foi elucidada pela DFT e essa teoria possui uma maior confiabilidade para a determinação do estado fundamental. Logo, a função de partição eletrônica contabilizará somente a energia do estado fundamental, ou seja, será aproximado que a sua ocupação seja a total.

Para moléculas gasosas, outros graus de liberdade devem ser computados para a entalpia e a entropia. Para a energia interna, o teorema da equipartição pode ser utilizado: a contribuição de energia é igual a $\frac{3}{2}RT$ para a translação e, RT ou $\frac{3}{2}RT$ para a contribuição rotacional, caso a molécula seja linear ou não, respectivamente. As contribuições entrópicas podem ser escritas como:

$$S_{\text{trans}}(T) = k_B \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{k_B T}{p} \right) \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (98)$$

$$S_{\text{rot}}(T) = k_B \left\{ \ln \left[\frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} \right\} \quad (99)$$

Sendo p a pressão do sistema, M a massa molecular, h é a constante de Planck, I_A , I_B , I_C são os momentos de inércia e σ é o número de simetria da molécula.

3.15 – Caminho de reação e o método NEB (*Nudged Elastic Band*)

O caminho de mais baixa energia, correspondente a um rearranjo de um grupo átomos de um estado inicial para um estado final, é chamado de caminho de menor energia (MEP – do inglês *Minimum Energy Path*). As forças agindo nos átomos de qualquer ponto do caminho tem a mesma direção da tangente do caminho. O ponto mais alto do caminho corresponde ao estado de transição e, conseqüentemente, a diferença de energia desse ponto com o ponto do estado inicial é definida como a energia de ativação da reação ou a barreira de energia. Logo, o MEP oferece informações estruturais de um determinado processo e valores de energia de ativação, as quais são fundamentais para estudos cinéticos.

O método NEB se ocupa em encontrar o MEP entre os estados inicial e final pela determinação de uma seqüência de réplicas ou imagens. Essas imagens são conectadas por uma mola virtual de constante k , formando assim uma representação discreta do caminho. Para a determinação das imagens no início do cálculo, uma interpolação linear da seguinte forma é utilizada:

$$R_i = R_0 + \frac{i}{N}(R_f - R_0) \quad (100)$$

O índice i determina as imagens do caminho e, obviamente, o índice 0 corresponde ao estado inicial. Tendo feita a interpolação, uma otimização é empregada para a obtenção de cada imagem do MEP.

Existem duas forças atuando nas imagens: uma força natural ou verdadeira e uma força mola. A força natural atua na direção das imagens inicial e final, visto que todas as outras imagens não correspondem a pontos de mínimo. Essa força é o negativo do gradiente da energia do sistema em relação às posições atômicas.

$$F_i^t = -\nabla E(R_i) \quad (101)$$

A força mola corresponde ao negativo do gradiente de uma determinada energia mola em relação às posições atômicas das imagens.

$$E_s = \frac{1}{2} \sum_i K_s (R_{(i+1)} - R_i)^2 \quad (102)$$

$$F_i^s = -\nabla E_s \quad (103)$$

A equação 102 é a energia de mola, onde o termo K_s representa a constante de mola. A equação 103 representa a força mola.

A força total é a soma das equações 101 e 103 que pode ser escrita como:

$$F_i^{total} = F_i^s + F_i^t = K_s [(R_{(i+1)} - R_i) - (R_i - R_{(i-1)})] - \nabla E(R_i) \quad (104)$$

Nota-se pela equação 104 que a força total é dependente da constante de mola, mostrando que a escolha desse valor é extremamente importante para o cálculo de caminho de reação. Valores muito baixos de constante de mola podem resultar em baixos valores de energia de ativação, enquanto que valores muito altos superestimam a energia de ativação. Para contornar esse problema, as projeções de cada força podem ser analisadas separadamente. A componente paralela da força verdadeira subestima a barreira de energia, já a componente ortogonal da força mola superestima os valores de barreira (CASPERSEN, 2005). Descartando essas forças, temos que as componentes de força de interesse a serem minimizadas são iguais a:

$$F_i = F_i^{t, ortogonal} + F_i^{s, paralela} \quad (105)$$

O primeiro termo do segundo membro da equação 105 corresponde à componente perpendicular da força verdadeira e o segundo termo do segundo membro corresponde à componente paralela da força mola.

Essa decomposição das forças mola e verdadeira é chamada de *nudging*, e permite uma melhor convergência da fita ao MEP e uma melhor distribuição de imagens pelo caminho. Porém, essa decomposição só pode ser feita pela estimativa da tangente do caminho, como mostrada na equação 106.

$$\hat{\tau}_i = \frac{\vec{R}_{(i+1)} - \vec{R}_{(i-1)}}{|\vec{R}_{(i+1)} - \vec{R}_{(i-1)}|} \quad (106)$$

A bissetriz de dois vetores unitários também pode ser estimada para se encontrar a tangente.

$$\tau_i = \frac{\vec{R}_{(i)} - \vec{R}_{(i-1)}}{|\vec{R}_{(i)} - \vec{R}_{(i-1)}|} + \frac{\vec{R}_{(i+1)} - \vec{R}_{(i)}}{|\vec{R}_{(i+1)} - \vec{R}_{(i)}|} \quad (107)$$

Para casos onde há grandes oscilações de energia entre as imagens, por exemplo para quebra de ligações covalentes, outras estimativas da tangente podem ser utilizadas. Dessa forma, a tangente é computada pelo comportamento da energia em cada imagem adjacente.

$$\hat{\tau}_i^P = \vec{R}_{(i+1)} - \vec{R}_{(i)} \text{ se } E_{i+1} > E_i > E_{i-1} \quad (108)$$

$$\hat{\tau}_i^M = \vec{R}_{(i)} - \vec{R}_{(i-1)} \text{ se } E_{i+1} < E_i < E_{i-1} \quad (109)$$

Se uma determinada imagem não obedecer a nenhum critério das equações 108 e 109, então essa corresponde a um mínimo ou a um máximo. Nesse caso, outras estimativas devem ser computadas.

$$\hat{\tau}_i^A = \hat{\tau}_i^P \Delta E_i^{\max} + \hat{\tau}_i^M \Delta E_i^{\min} \text{ se } E_{i+1} > E_{i-1} \quad (110)$$

$$\hat{\tau}_i^A = \hat{\tau}_i^P \Delta E_i^{\min} + \hat{\tau}_i^M \Delta E_i^{\max} \text{ se } E_{i+1} < E_{i-1} \quad (111)$$

Os deltas nas equações 110 e 111 representam as diferenças de energia entre a imagem i e suas adjacentes. Os índices max e min indicam as diferenças de energia de maior valor e de menor valor em módulo, respectivamente.

Com todas as informações descritas até agora, pode-se resumir o método NEB da seguinte forma. Primeiramente, duas geometrias (inicial e final) são inseridas no cálculo, as quais corresponderão aos reagentes e produtos da reação. Em seguida, as imagens do MEP (as que se encontram entre os reagentes e os produtos) são geradas por uma interpolação linear. Deve-se lembrar que essa etapa é geralmente bastante problemática dependendo do processo estudado, pois o método de interpolação pode apresentar algumas falhas à respeito do posicionamento dos átomos. Após a geração das imagens iniciais, as energias de cada estrutura são computadas e as tangentes são estimadas para o cálculo das forças. O algoritmo é então interrompido ao atingir os critérios de convergência previamente estipulados como, por exemplo, uma certa minimização de força adotada para as componentes verdadeiras ortogonais.

Vale notar que, até então, não há garantia nenhuma de que o estado de transição seja alcançado pelo método NEB, pois a componente paralela da força verdadeira não é otimizada. Dessa forma, ficaria impossível a obtenção dos valores de energia de ativação com precisão. Felizmente, uma pequena modificação no método NEB pode resolver este impasse.

3.16 – O método CI-NEB (*Climbing Image-Nudged Elastic Band*)

O método NEB subestima o valor de energia de ativação, já que a imagem mais energética não é necessariamente um ponto de sela. O método CI-NEB pode solucionar esse problema aplicando uma convergência mais rigorosa na imagem de maior energia. Depois de identificada a imagem de maior energia, a força mola nesta imagem é desprezada e o negativo da componente paralela da força verdadeira é aplicada. Isso faz com que a imagem suba até o ponto de máximo ou de sela, por isso o nome do inglês *climbing image* (imagem ascendente).

4 METODOLOGIA

Todos os cálculos *ab initio* foram feitos pelo código disponível no pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009), o qual implementa a DFT com condições de contorno periódico (HOHENBERG, 1964, KOHN, 1965). Testes de otimização de geometria foram feitos com diferentes funcionais de troca e correlação e com um método semi-empírico para confirmar qual funcional descreve melhor as interações existentes nas estruturas dos carboxilatos de zinco, das intercalações de surfactantes e do ZIF-9. A aproximação do gradiente generalizado (GGA/PBE), sua revisão feita por Zhang e Yang (revPBE) incluindo interações de dispersão usando um funcional de densidade para as forças de van der Waals (vdW-DF) e uma inclusão das interações de dispersão baseada no trabalho de Grimme (DFT-D2) foram testadas (GRIMME, 2006). Para as intercalações com as porfirinas, as otimizações foram conduzidas somente com o funcional GGA/PBE devido à sua excelente descrição para os hidroxissais e os compostos tipo hidrotalcita (COSTA, 2010, 2011, 2012a,b, TAVARES, 2014, 2015).

Os núcleos e os elétrons de caroço foram tratados por pseudopotenciais do tipo *ultrasoft* Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) e os estados de Kohn-Sham foram expandidos em uma base de ondas planas. As posições atômicas e os parâmetros de rede de equilíbrio foram encontrados minimizando o gradiente de energia total. Todos as componentes das forças foram relaxadas até um valor menor que 0,001 Ry/Bohr. Todas as figuras de estruturas foram geradas pelo pacote gráfico XCRYSDEN (KOKALJ, 1990, 2003).

Cálculos vibracionais foram conduzidos para caracterizar algumas estruturas otimizadas como pontos de mínimo ou de sela e para efetuar análises termodinâmicas. Os modos vibracionais foram obtidos por cálculos de fônons, os quais se baseiam na aproximação do oscilador harmônico pela Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT) no ponto Γ (BARONI, 1987, 2001).

Em certos estudos, cálculos de caminho de energia mínima (MEP) foram feitos para a obtenção do estado de transição, da barreira de reação e das principais modificações estruturais envolvidas nos processos de interesse. A simulação do MEP conectando diferentes geometrias de mínimo foi baseada no método CI-NEB, o qual descreve precisamente o

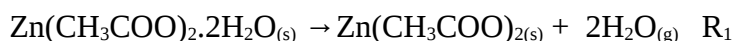
caminho de menor energia entre os estados inicial e final, e avalia também o estado de transição e a barreira de energia (HENKELMAN, 2000, 2002).

4.1 – Metodologia para o estudo de Carboxilatos de Zinco Lamelares

As células unitárias de oito carboxilatos de zinco foram construídas a partir dos dados disponíveis na literatura (HONGSHAN, 2006, CLEGG, 1986, BLAIR, 1993, TAYLOR, 2008, 2006, PEULTIER, 1999, LACOUTURE, 2000, NIEKERK, 1953). No caso do hexanoato de zinco, os parâmetros de rede da célula foram obtidos pelo trabalho de Taylor et. al. e os grupos metálicos foram adicionados na estrutura do pentanoato de zinco. Todas as estruturas foram otimizadas com uma energia de corte de 50 Ry (500 Ry para a densidade) e com uma amostragem de pontos k de 3 x 3 x 3.

Os cálculos vibracionais foram conduzidos com um critério de convergência de 10^{-14} . Esses modos vibracionais foram computados somente para as estruturas otimizadas com o funcional PBE, já que a simulação com o funcional vdW-DF ainda não se encontra implementada no pacote Quantum Espresso.

Para verificar qual funcional responde melhor para essa classe de compostos, os potenciais termodinâmicos da reação de desidratação do acetato de zinco diidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foram computados e comparados com os valores experimentais. A reação de desidratação do acetato de zinco foi normalizada pelo número de átomos de zinco em cada célula unitária, como mostra a equação química R_1 .



As estruturas esfoliadas dos respectivos carboxilatos de zinco desidratados foram calculadas pela inserção de uma camada de vácuo de 8 Å ao longo do eixo de empacotamento e os outros dois vetores foram obtidos pelos resultados das otimizações do *bulk*. A energia de corte e a amostragem de pontos k foram mantidas, exceto para o eixo contendo vácuo. Nesse caso, o *mesh* desse eixo foi reduzido para 1. A energia de esfoliação foi calculada pela seguinte equação:

$$\Delta E_{\text{esfoliação}} = E_{\text{esfoliado}} - E_{\text{Bulk}} \quad (112)$$

onde $E_{\text{esfoliado}}$ e E_{bulk} correspondem às energias eletrônicas da estrutura esfoliada e do *bulk*, respectivamente. Essas energias foram normalizadas pelo número de átomos de zinco em cada estrutura. Dessa forma, a energia de esfoliação se encontra normalizada por cátion de zinco.

Mapas de diferença de densidade de carga também foram feitos para analisar as interações nas estruturas dos carboxilatos de zinco lamelares. Os mapas da Figura 17 foram obtidos pela densidade de carga de uma supercélula contendo duas lamelas e a densidade de cada lamela foi subtraída individualmente. Essas diferenças de densidade de carga também foram feitas para o acetato de zinco diidratado, o qual não é lamelar. Nesse caso, a densidade de carga de cada octaedro de zinco foi subtraído da densidade de carga total. Essas equações estão representadas logo abaixo:

$$\Delta \rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{\text{supercélula}} - \rho(\vec{r})_{\text{lamela superior}} - \rho(\vec{r})_{\text{lamela inferior}} \quad (113)$$

$$\Delta \rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{\text{supercélula}} - \sum_i^4 \rho(\vec{r})_{\text{octaedro } i} \quad (114)$$

4.2 – Metodologia para as Superfícies de Acetato de Zinco

Os modelos de *slab* para esses cálculos foram construídos por uma supercélula 1x2x1 do *bulk* otimizado por PBE do acetato de zinco (TAVARES, 2015). As superfícies foram então construídas pela inserção de uma camada de vácuo de 17 Å ao longo das direções (001) e (010), formando assim *slabs* com uma espessura de duas lamelas. Durante a discussão dos resultados, as análises de estrutura eletrônica (PDOS, cargas de Bader e diferenças de densidade de carga) mostrarão que essa espessura está adequada para todas essas simulações. Os vetores das células unitárias e a segunda lamela se mantiveram fixas durante todas as otimizações, enquanto que os átomos das superfícies foram relaxados.

As otimizações de geometria das adsorções e das superfícies foram feitas pelos funcionais PBE e vdW-DF com uma energia de corte de 50 Ry (500 Ry para a densidade). Os cálculos foram feitos com um amostragem de pontos k de 1 x 3 x 1 e 1 x 1 x 3 para as superfícies (001) e (010), respectivamente. A função de suavização do tipo Marzari-Vanderbilt foi utilizada (MARZARI, 1999) com um alargamento igual a 0,01 Ry para as ocupações dos estados eletrônicos.

A estabilidade dessas duas superfícies foi determinada pela comparação direta de suas energias totais convergidas. As energias de superfície de ambos os slabs foram estimadas pela seguinte equação:

$$\Delta E_{\text{superfície}} = \frac{E_{\text{slab}} - E_{\text{bulk}}}{A} \quad (115)$$

onde E_{slab} , E_{bulk} e A são, respectivamente, a energia total do *slab*, a energia total do *bulk* e a área da superfície.

A fim de estudar a estabilidade dessas superfícies em função da temperatura, a energia livre de Gibbs ($G = H - TS$) dos slabs foi computada pelo funcional PBE. Cálculos de fônons foram feitos com um critério de convergência de 10^{-14} . Para reduzir os custos computacionais dessa análise, os cálculos de fônons foram feitos com apenas 48 graus de liberdade, contabilizando somente os deslocamentos dos átomos de zinco e de seus átomos de oxigênio vizinhos.

O estudo energético da adsorção das moléculas de metanol, ácido acético e triacetina foi realizado considerando apenas a interação de uma molécula com a superfície. As energias de adsorção ($\Delta E_{\text{adsorção}}$) do ácido acético, triacetina e metanol foram estimadas pela seguinte equação:

$$\Delta E_{\text{adsorção}} = E_{\text{superfície/adsorvato}} - E_{\text{superfície}} - E_{\text{adsorvato}} \quad (116)$$

onde $E_{\text{superfície/adsorvato}}$, $E_{\text{superfície}}$ e $E_{\text{adsorvato}}$ são, respectivamente, a energia total da adsorção da respectiva molécula na superfície, a energia total da superfície pura e a energia total da molécula. A energia total da molécula foi calculada em uma célula cúbica de 20 Å.

Cálculos de diferença de densidade de carga foram feitos para o estudo das possíveis interações entre as moléculas e a superfície a partir da seguinte equação:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{\text{superfície/adsorvato}} - \rho(\vec{r})_{\text{superfície}} - \rho(\vec{r})_{\text{adsorvato}} \quad (117)$$

onde $\rho(\vec{r})_{\text{superfície/adsorvato}}$, $\rho(\vec{r})_{\text{superfície}}$ e $\rho(\vec{r})_{\text{adsorvato}}$ são, respectivamente, as densidades de carga do sistema total de adsorção, da superfície pura e da molécula em estudo.

Para os cálculos de CI-NEB, um total de 7 configurações foi usado para computar o MEP e cada geometria foi otimizada para a convergência do caminho na hipersuperfície de potencial do sistema com critérios de força de 0,1 eV/Å.

4.3 – Metodologia para Intercalações de Surfactantes

Uma energia de corte de 60 Ry (600 Ry para a densidade) foi utilizada para os cálculos de intercalação com uma amostragem de pontos k de 1 x 3 x 1 e 1 x 3 x 2 na primeira zona de Brillouin para as intercalações de HDL e HSL, respectivamente.

No caso da HDL, uma supercélula ($2\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° de fração molar igual a 0,33 foi utilizada (COSTA, 2010), enquanto que, no caso do HSL, a célula primitiva de $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi usada (TAVARES, 2015). A simulação das estruturas esfoliadas foi conduzida pela inserção de uma camada de vácuo na região interlamelar. Uma camada mínima de vácuo de espessura de 16 Å foi utilizada para as esfoliações, para manter a mesma base de cálculo para todas as estruturas esfoliadas. A mesma espessura de camada de vácuo foi utilizada para os cálculos com PBE, vdW-DF e PBE-D2. As estruturas esfoliadas foram totalmente otimizadas usando os mesmos critérios dos *bulks*, exceto para a camada de vácuo, a qual permaneceu congelada durante a otimização. A energia de esfoliação dos compostos estudados foi também computada pela seguinte equação:

$$\Delta E_{\text{esfoliação}} = E_{\text{esfoliado}} - E_{\text{Sistema Intercalado}} \quad (118)$$

onde $E_{\text{esfoliado}}$ e $E_{\text{Sistema Intercalado}}$ correspondem, respectivamente, à energia total da estrutura esfoliada e à energia total dos sistemas intercalados. Essa equação permite a avaliação energética obtida pelos diferentes métodos de cálculos aplicados nesse trabalho em relação às interações entre os ânions intercalados.

Em relação à análise qualitativa das interações intermoleculares dos compostos estudados, cálculos de diferença de densidade de carga foram feitos para a verificação da transferência de carga entre os ânions e as lamelas. A seguinte equação foi utilizada para a construção do mapa:

$$\Delta \rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{\text{Sistema Intercalado}} - \rho(\vec{r})_{\text{Lamela}} - \sum_i^2 \rho(\vec{r})_{\text{ânion } i} \quad (119)$$

onde $\rho(\vec{r})_{\text{Sistema Intercalado}}$, $\rho(\vec{r})_{\text{Lamela}}$ e $\rho(\vec{r})_{\text{Ânion}}$ representam, respectivamente, a densidade de carga do sistema intercalado, a densidade de carga da lamela e a densidade de carga dos ânions. As densidades de carga dos ânions foram subtraídas individualmente da equação acima para verificar também possíveis interações entre os ânions.

A simulação dos modelos hidratados desses materiais foi feita para o dodecilsulfato em HDL de Zn_2Al e no HSL. Esse ânion foi escolhido para esse estudo a fim de investigar o efeito das moléculas de água na região interlamelar de diferentes suportes inorgânicos. A quantidade de moléculas de água presentes na região interlamelar foi retirada do trabalho experimental de Manohara *et al.* para a intercalação de HDL de Ni-Al com acetato (MANOHARA, 2012). Assim, cinco moléculas de água por ânion foram contabilizadas para HDL e HSL. No caso do HSL, somente quatro moléculas de água por ânion foram inseridas já que duas moléculas de água já se encontram coordenadas à matriz inorgânica, resultando assim em cinco moléculas de água por ânion com as seguintes composições $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{DDS})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{DDS})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Cálculos de diferença de densidade de carga também foram feitos para a determinação das interações entre as moléculas de água, e os ânions e as lamelas. A seguinte equação foi utilizada:

$$\Delta\rho(\vec{r})=\rho(\vec{r})_{\text{Sistema Intercalado}}-\rho(\vec{r})_{\text{Lamela/ Ânions}}-\rho(\vec{r})_{\text{Moléculas de Água}} \quad (120)$$

onde $\rho(\vec{r})_{\text{Sistema Intercalado}}$, $\rho(\vec{r})_{\text{Lamela/ Ânions}}$ e $\rho(\vec{r})_{\text{Moléculas de Água}}$ são, respectivamente, as densidades de carga do sistema total, a densidade de carga da lamela e os ânions, e a densidade de carga das moléculas de água. A densidade de carga das moléculas de água não foram subtraídas individualmente como na equação anterior para evitar a contabilização das interações entre elas mesmas.

4.4 – Metodologia para Intercalações de Porfirinatos de Ferro(III)

Como mencionado inicialmente, os cálculos dos porfirinatos de ferro(III) em HDL foram feitos pelo funcional PBE, visto que as interações esperadas entre o ânion e o suporte inorgânico são via dipolo-dipolo de curto alcance. A correção de Hubbard foi aplicada também para os sistemas de intercalação contendo ferro(III) e o valor de 4 eV para o termo U foi usado baseado no trabalho de Panchmatia *et al.* (PANCHMATIA, 2008).

A correção de Hubbard se mostra como um modelo simples para a correção da repulsão coulombiana oriunda da localização de estados. O hamiltoniano de Hubbard de uma banda pode ser escrito por um termo *on-site* e por um *hopping*:

$$H_{\text{Hubbard}}=t \sum_{i,j,\sigma} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}+U \sum_i n_i^\uparrow n_i^\downarrow \quad (121)$$

onde t é proporcional à largura de banda dos estados de valência, $c_{i,\sigma}^\dagger$ e $c_{i,\sigma}$ são, respectivamente, os operadores de criação e aniquilação, e n_i é o operador número. Os índices i, j e σ representam, respectivamente, os sítios atômicos i e j , e o respectivo spin de um estado. Consequentemente, o cálculo GGA+U consiste na obtenção da energia total via DFT

mais os termos de energia pelo funcional de Hubbard e por um funcional de dupla contagem, dada a natureza aditiva da equação anterior.

$$E_{GGA+U}(\rho(\vec{r})) = E_{GGA}(\rho(\vec{r})) + E_{Hubbard}(\mathbf{n}_{m,m'}^{i,\sigma}) - E_{Dupla\ Contagem}(\mathbf{n}_{m,m'}^{i,\sigma}) \quad (122)$$

Nota-se que os dois últimos funcionais do segundo membro da equação não são funcionais da densidade e sim da matriz de ocupação, que pode ser definida pela projeção de bases localizadas de interesse:

$$\mathbf{n}_{m,m'}^{i,\sigma} = \sum_{k,v} f_{k,v}^{\sigma} \langle \psi_{k,v}^{\sigma} | \varphi_m^i \rangle \langle \varphi_m^i | \psi_{k,v}^{\sigma} \rangle \quad (123)$$

onde $f_{k,v}^{\sigma}$ é a ocupação de Fermi-Dirac do respectivo estado de Kohn-Sham ($\psi_{k,v}^{\sigma}$) e φ_m^i denota o estado localizado de interesse centrado em um sítio atômico i . Os índices k e v representam, respectivamente, o ponto k e o índice de banda. Pelas equações mostradas até aqui, percebe-se que o único parâmetro inserido nessa correção adotada foi U .

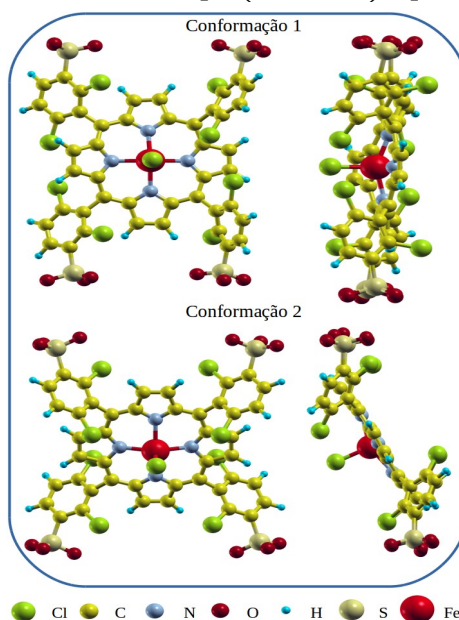
Todos os cálculos foram realizados com uma energia de corte de 60 Ry (600 Ry para a densidade) no ponto Γ . As funções de suavização do tipo Methfessel-Paxton e Marzari-Vanderbilt foram usadas (METHFESSEL, 1989, MARZARI, 1999) com um alargamento de 0,02 Ry para as ocupações eletrônicas dos materiais intercalados com Fe(TSPP)Cl e Fe(TDCSPP)Cl, respectivamente. Deve se ressaltar que as cargas das respectivas porfirinas aniônicas estudadas serão omitidas das siglas com a intenção de facilitar as discussões.

Os estudos de intercalação foram feitos na supercélula $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ como descrito por Costa *et al.* (COSTA, 2010). As fórmulas químicas dessas supercélulas foram iguais a $Zn_8Al_4(OH)_{24}(H_2(TSPP))$, $Zn_8Al_4(OH)_{24}(Fe(TSPP)Cl)$ e $Zn_8Al_4(OH)_{24}(Fe(TDCSPP)Cl)$. Por motivos de simplicidade, a nomenclatura adotada para esses sistemas não contabilizará o número total de cátions. Apenas será adotada a sigla Zn_2Al para indicar um hidróxido duplo lamelar de fração molar igual a 0,33. Os porfirinatos foram construídos e otimizados primeiramente pelo campo de força universal (RAPPE, 1992) no

pacote Avogadro (HANWELL, 2012), a fim de gerar uma estrutura inicial adequada para as simulações *ab initio*.

No caso de Fe(TDCSPP)Cl, duas conformações foram testadas, nas quais as conformações dos grupos sulfonatos se encontram alteradas (Figura 14). Na conformação 1, os grupos sulfonato se encontram alternados nos grupos fenil, enquanto que, na conformação 2, os sulfonatos possuem a mesma orientação nos dois lados do complexo.

Figura 14: Representação das conformações testadas de [Fe(TDCSPP)Cl].



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Mapas de diferenças de densidade de carga foram montados para analisar a estabilização dos porfirinatos na região interlamelar. As seguintes equações foram utilizadas para essa análise:

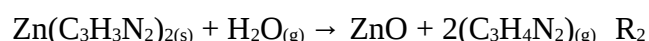
$$\Delta \rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{Lamela/Porfirinato} - \rho(\vec{r})_{Lamela} - \rho(\vec{r})_{Porfirinato} \quad (124)$$

onde $\rho(\vec{r})_{Lamela/Porfirinato}$, $\rho(\vec{r})_{Lamela}$ e $\rho(\vec{r})_{Porfirinato}$ são, respectivamente, a densidade de carga do sistema total (lamela e porfirinato), a densidade de carga da lamela de HDL e a densidade de carga do respectivo porfirinato.

4.5 – Metodologia para o estudo do ZIF-9

A estrutura cristalina do ZIF-9 foi construída pelas coordenadas atômicas reportadas por Lewis *et al.* com os seguintes parâmetros de rede $a = 22,91\text{Å}$, $b = 22,91\text{Å}$, $c = 15,88\text{Å}$, $\alpha = 90,12^\circ$, $\beta = 90,01^\circ$ e $\gamma = 119,95^\circ$ (LEWIS, 2009). Todos os cálculos foram feitos a partir da célula primitiva do ZIF-9 com a fórmula química de $\text{Zn}_6(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_{12}$. Uma energia de corte de 60 Ry (600 Ry para a densidade) foi utilizada para todos os cálculos propostos e os mesmos foram realizados no ponto Γ .

A seguinte reação química foi proposta para a decomposição do ZIF-9, a fim de prever a estabilidade dessa MOF em relação ao vapor de água:



Como não há estudos experimentais disponíveis na literatura para a decomposição do ZIF-9, foi assumido que a fase cristalina de ZnO é formada ao invés da fase amorfa. Dessa forma, a estrutura cristalina de ZnO usada nesse estudo foi construída pelo trabalho descrito por Kihara e Donnay (KIHARA, 1985), o qual reporta a zincita ($a = b = 3,25\text{Å}$, $c = 5,20\text{Å}$).

A energia de corte usada também foi igual a 60 Ry (600 Ry para a densidade), porém com uma amostragem de pontos k de 6 x 6 x 6 na primeira zona de Brillouin. Para essa reação, as moléculas de água e de imidazol foram otimizadas no ponto Γ em uma caixa cúbica de 10 Å com o mesmo valor de energia de corte.

A estabilidade do ZIF-9 pelo vapor de água foi investigada pela construção de um diagrama de fase a partir da energia livre de Gibbs da reação R_2 , como definida na equação seguinte:

$$\frac{p_{\text{imidazol}}^2}{p_{\text{água}}} = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} \quad (125)$$

onde $\Delta_r G^\circ$ é a energia livre de Gibbs padrão computada pelos coeficientes estequiométricos da reação R_2 , R é a constante universal dos gases, T é a temperatura e p é a

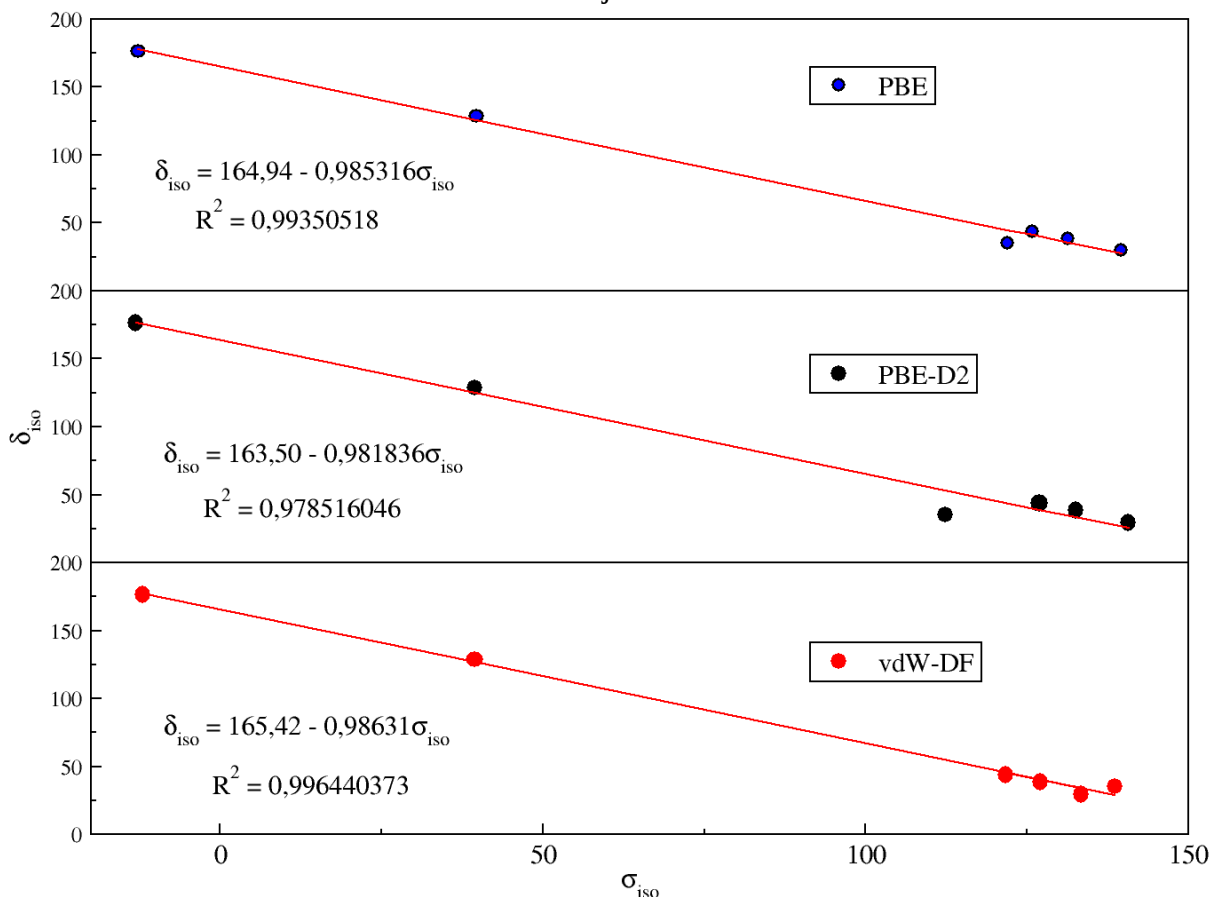
pressão parcial indexada pela respectiva fase gasosa. A energia livre de Gibbs padrão dos gases foi computada em 1 atm.

Cálculos de fônons foram feitos para estimar a contribuição vibracional da energia livre de Gibbs da estrutura otimizada por PBE para a reação R₂. Esses cálculos também foram utilizados para a simulação do espectro de absorção na região do infravermelho do ZIF-9. O critério de convergência foi igual a 10⁻¹⁶. Os modos vibracionais de cada fase da reação R₂ foram computados da mesma maneira e com a mesma amostragem de pontos k descrita anteriormente. O espectro de absorção na região do infravermelho da estrutura otimizada com PBE foi construído utilizando uma curva de distribuição Lorentziana com uma largura de meia altura igual a 10 cm⁻¹.

O caminho de menor energia foi construído para a obtenção do estado de transição, da barreira de energia e das principais modificações presentes na primeira etapa do processo de dissociação da molécula de água para a decomposição do ZIF-9. Essa etapa de dissociação corresponde à primeira etapa da reação R₂. O método CI-NEB foi utilizado para esse estudo com um total de 11 configurações interagentes. Cada geometria do caminho estudado foi otimizada com um critério de força igual a 0,05 eV/Å.

Os tensores de blindagem química (σ) foram calculados pelo método GIPAW (do inglês *Gauge-Including Projector Augmented Waves*). Essas propriedades de ressonância magnética foram calculadas através da simetria translacional das estruturas cristalinas (PICKARD, 2001, YATES, 2007). A interação dos elétrons de valência com os núcleos e os elétrons de caroço foi tratada pelo método PAW (do inglês *Projector Augmented Wave*). Cálculos de constante de blindagem para os modelos cristalinos de estruturas conhecidas e deslocamentos experimentais foram usados para a estimativa dos deslocamentos químicos de ¹³C isotrópicos (δ_{iso}) a partir das blindagens de ¹³C calculadas (σ_{iso}) do ZIF-9. As estruturas usadas para as regressões foram o adamantano, α glicina, benzeno e o diamante (HOFFMANN, 2012, MORCOMBE, 2003, PANICH, 2006, TAYLOR, 2004). A Figura 15 apresenta as regressões lineares para os deslocamentos químicos experimentais em função dos valores simulados correspondentes a diferentes tratamentos DFT.

Figura 15: Deslocamentos químicos de ^{13}C experimentais (δ_{iso}) versus as blindagens químicas isotrópicas calculadas (σ_{iso}) para uma série de estruturas com seis ambientes químicos diferentes. A linha de melhor ajuste está colorida de vermelho.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

O estudo energético das adsorções no ZIF-9 foi feito considerando a incorporação de uma molécula de CO_2 , H_2S , metanol e etanol. A energia de adsorção, também chamada de energia de ligação, foi calculada pela seguinte equação:

$$\Delta E_{\text{adsorção}} = E_{\text{ZIF-9/moléculas}} - E_{\text{ZIF-9}} - E_{\text{moléculas}} \quad (126)$$

onde $E_{\text{ZIF-9/moléculas}}$, $E_{\text{ZIF-9}}$ e $E_{\text{molécula}}$ são, respectivamente, a energia total do sistema de adsorção composto pelo ZIF-9 e pela respectiva molécula de interesse, a energia total da estrutura do ZIF-9 vazia e a energia total da molécula a ser estudada convergida em uma

célula cúbica de 20 Å. Esses estudos de adsorção foram realizados pelo método PBE-D2 com os vetores da célula unitária congelados durante todas as otimizações com as diferentes moléculas. O método PBE-D2 foi escolhido a partir de testes de energia de adsorção com diferentes quantidades de moléculas nos poros (de uma até cinco moléculas) e pela relaxação das células unitárias. Esses resultados aliados aos dados reportados por Soares *et al.* (SOARES, 2016) levaram à escolha do método PBE-D2 para esse estudo. Todos esses testes podem ser encontrados no apêndice B.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Estudo dos Carboxilatos de Zinco Lamelares

As Tabelas 1 e 2 mostram, respectivamente, a comparação entre os valores experimentais (HONGSHAN, 2006, CLEGG, 1986, BLAIR, 1993, TAYLOR, 2008, 2006, PEULTIER, 1999, LACOUTURE, 2000, NIEKERK, 1953) e simulados dos parâmetros de rede do acetato de zinco, propanoato de zinco, butanoato de zinco, pentanoato de zinco, hexanoato de zinco, heptanoato de zinco e octanoato de zinco e suas principais distâncias de ligação e ângulos. Ainda que as otimizações de geometria tenham sido conduzidas para diferentes sistemas cristalinos (ortorrômbico e monoclinico), houve uma boa predição de parâmetros para ambos os sistemas. Os erros relativos foram os maiores para os cálculos com o método PBE-D2, especialmente para os parâmetros a , b , c e volumes. Pode-se notar que os parâmetros de rede e, conseqüentemente, o volume são sempre subestimados pelo método PBE-D2. Logo, esses resultados indicam que o método PBE-D2 não é adequado para estudos de otimização de geometria dos carboxilatos de zinco lamelares. Os parâmetros de rede simulados também indicam que os funcionais PBE e vdW-DF apresentam alguns problemas em relação às interações existentes nesses compostos.

Os resultados mostram que o funcional vdW-DF descreveu melhor as interações entre as cadeias carbônicas ao longo do espaçamento basal para alguns carboxilatos (acetato de zinco, propanoato de zinco e butanoato de zinco), já que esse funcional é capaz de computar mais precisamente as interações não-locais. Entretanto, o funcional PBE pôde descrever melhor as ligações Zn-O, as quais são bem afetadas pelos outros parâmetros

perpendiculares ao eixo z da estrutura. O funcional vdW-DF apresentou os maiores erros relativos para essa distância de ligação. A ligação C-O dos compostos desidratados não foi afetada pelo funcional de troca e correlação usado, pois seus erros relativos foram sempre os mesmos. As distâncias de ligação C-C também foram melhor descritas pelo funcional PBE do que pelo funcional vdW-DF. Porém, para o acetato de zinco, o método PBE-D2 pôde descrever melhor essas distâncias do que o funcional PBE. Os ângulos O-C-O tiveram os melhores valores com o funcional vdW-DF, exceto para o pentanoato de zinco e para o heptanoato de zinco, onde o funcional PBE apresentou os melhores valores. O método PBE-D2 apresentou valores insatisfatórios, exceto para o butanoato de zinco. Os ângulos O-Zn-O foram melhor descritos pelo funcional PBE e vdW-DF e seus erros relativos foram sempre abaixo de 0,35%. Costa *et al.* realizaram cálculos de otimização de geometria para as estruturas da brucita e da portlandita com o funcional PBE e os parâmetros de rede simulados também tiveram um bom acordo com os dados experimentais (os erros relativos foram menores que 0,9% e 3,0% para a brucita e para a portlandita, respectivamente) (COSTA, 2008). Esses cálculos indicam que o funcional GGA/PBE é capaz de descrever sistemas estabilizados por interações de dipolo-dipolo de curto alcance (GRIMME, 2006), as quais se encontram nas estruturas da brucita e da portlandita. Tais interações estão presentes nos carboxilatos de zinco lamelares entre os cátions de zinco e os carboxilatos e, portanto, o funcional PBE pôde descrever melhor os parâmetros de rede correspondentes à essas ligações.

As Tabelas 1 e 2 também mostram os valores dos principais parâmetros de rede e comprimentos de ligação do acetato de zinco diidratado, os quais também tiveram um bom acordo com os dados experimentais (NIEKERK, 1953). O funcional PBE descreveu melhor os parâmetros *b* e *c*, enquanto que o funcional vdW-DF apresentou um resultado melhor para o parâmetro *a*, seguindo assim a mesma tendência dos outros carboxilatos de zinco. O método PBE-D2 também forneceu valores insatisfatórios para os parâmetros de redes. A Tabela 2 também mostrou que o funcional vdW-DF não apresentou bons valores para as distâncias de ligação e ângulos do acetato de zinco diidratado. Isso pode ser explicado pelo fato desse composto ser estabilizado principalmente por ligações de hidrogênio, ao invés de forças fracas de van der Waals. Dessa forma, as interações não-locais contabilizadas pelo funcional vdW-DF não tiveram um papel importante para a otimização de geometria. Mesmo com os grandes

desvios dos parâmetros de rede apresentados pelo método PBE-D2, o mesmo foi capaz de gerar bons resultados para as distâncias de ligação e ângulos. Vale a pena ressaltar que o método PBE-D2 subestimou os volumes de todas as células unitárias estudadas, enquanto que o funcional vdW-DF superestimou os volumes, em alguns casos, em comparação com o funcional PBE. Na verdade, esse mesmo comportamento apresentado pelo funcional vdW-DF já ocorreu para a alumina, gibbsita e boehmita (FERREIRA, 2011). As otimizações de geometria feitas por Ferreira *et al.* para α -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, κ -Al₂O₃, γ -AlO(OH) e γ -Al(OH)₃ com os funcionais PBE, revPBE e vdW-DF mostraram que o vdW-DF sempre superestima os volumes das células unitárias em comparação com o PBE.

Tabela 1: Comparação entre os parâmetros experimentais e simulados das células unitárias dos carboxilatos de zinco e seus respectivos erros relativos.

Carboxilato de Zinco	Parâmetros	Experimental	PBE/Erro (%)		vdW-DF/Erro (%)		PBE-D2/Erro (%)	
Acetato de Zinco	a (Å)	15,10	14,60	3,30	15,28	1,20	14,19	5,97
	b (Å)	4,80	4,80	0,00	4,92	2,56	4,71	1,81
	c (Å)	9,24	9,19	0,54	9,54	3,26	8,90	3,65
	α (°)	90,00	90,00	0,00	89,96	0,04	90,01	0,02
	β (°)	98,10	98,79	0,70	100,62	2,57	100,67	2,62
	γ (°)	90,00	90,00	0,00	89,99	0,02	90,00	0,00
	V (Å ³)	662,1	637,2	3,76	704,5	6,40	584,6	11,70
Propanoato de Zinco	a (Å)	9,29	9,20	0,93	9,49	2,20	8,81	5,08
	b (Å)	4,79	4,79	0,00	4,90	2,25	4,68	2,25
	c (Å)	19,09	18,53	2,92	19,46	1,94	17,84	6,51
	α (°)	90,00	90,00	0,00	89,97	0,03	90,00	0,00
	β (°)	90,00	90,05	0,05	90,03	0,04	90,04	0,04
	γ (°)	90,00	90,04	0,04	90,04	0,04	90,03	0,03
	V (Å ³)	849,7	816,9	3,85	905,2	6,54	737,0	13,26

Carboxilato de Zinco	Parâmetros	Experimental	PBE/Erro (%)		vdW-DF/Erro (%)		PBE-D2/Erro (%)	
Butanoato de Zinco	a (Å)	23,48	23,00	2,04	23,86	1,62	22,27	5,17
	b (Å)	4,79	4,79	0,00	4,90	2,11	4,63	3,51
	c (Å)	9,38	9,31	0,73	9,58	2,12	8,89	5,21
	α (°)	90,00	89,89	0,12	89,85	0,16	89,83	0,18
	β (°)	90,08	89,46	0,70	89,53	0,62	88,45	1,81
	γ (°)	90,00	89,97	0,03	89,99	0,01	90,09	0,10
	V (Å ³)	1056,1	1027,0	2,76	1119,4	5,99	915,9	13,27
Pentanoato de Zinco	a (Å)	9,39	9,36	0,35	9,63	2,52	8,85	5,74
	b (Å)	4,78	4,77	0,29	4,88	2,00	4,61	3,42
	c (Å)	29,13	28,69	1,49	29,72	2,03	27,98	3,93
	α (°)	90,00	90,00	0,00	90,00	0,00	90,00	0,00
	β (°)	104,26	105,24	0,95	104,25	0,01	107,56	3,17
	γ (°)	90,00	90,00	0,00	89,99	0,01	90,00	0,00
	V (Å ³)	1267,5	1234,9	2,57	1352,4	6,69	1090,4	13,97
Hexanoato de Zinco	a (Å)	32,31	32,81	1,55	32,73	1,30	30,62	5,23
	b (Å)	4,79	4,80	0,38	4,90	2,36	4,60	4,00
	c (Å)	9,33	9,29	0,39	9,55	2,40	8,69	6,86
	α (°)	90,00	90,42	0,46	90,14	0,16	90,16	0,18
	β (°)	93,73	90,71	3,22	91,06	2,85	94,10	0,40
	γ (°)	90,00	90,11	0,12	90,12	0,13	90,11	0,14
	V (Å ³)	1439,5	1464,7	1,75	1531,3	6,38	1220,4	15,22
Heptanoato de Zinco	a (Å)	4,76	4,80	0,84	4,85	1,90	4,53	4,92
	b (Å)	9,34	9,38	0,45	9,52	1,94	8,71	6,74
	c (Å)	37,07	36,58	1,30	37,60	1,45	35,39	4,52
	α (°)	90,00	90,00	0,00	90,00	0,00	90,00	0,00
	β (°)	90,00	90,00	0,00	90,00	0,00	90,00	0,00
	γ (°)	90,00	89,99	0,01	89,95	0,06	90,00	0,00
	V (Å ³)	1649,7	1649,3	0,02	1738,8	5,40	1396,7	15,34

Carboxilato de Zinco	Parâmetros	Experimental	PBE/Erro (%)		vdW-DF/Erro (%)		PBE-D2/Erro (%)	
Octanoato de Zinco	a (Å)	21,09	21,20	0,52	21,53	2,08	20,38	3,36
	b (Å)	4,69	4,75	1,35	4,78	1,84	4,48	4,51
	c (Å)	9,25	9,35	1,00	9,51	2,75	8,81	4,84
	α (°)	90,00	90,00	0,00	89,97	0,03	90,00	0,00
	β (°)	101,32	102,09	0,75	102,15	0,82	99,19	2,10
	γ (°)	90,00	90,00	0,00	90,04	0,04	90,00	0,00
	V (Å ³)	897,8	921,38	2,63	956,15	6,50	793,7	11,59
Acetato de Zinco diidratado	a (Å)	14,50	14,04	3,15	14,49	0,07	13,33	8,05
	b (Å)	5,32	5,28	0,78	5,45	2,43	5,18	2,53
	c (Å)	11,02	10,83	1,75	11,26	2,17	10,86	1,44
	α (°)	90,00	89,98	0,02	89,82	0,20	90,00	0,00
	β (°)	100,00	100,99	0,99	99,90	0,10	101,16	1,16
	γ (°)	90,00	89,99	0,01	89,68	0,36	90,00	0,00
	V (Å ³)	837,2	787,8	5,89	875,6	4,59	736,7	12,00

Valores experimentais retirados dos trabalhos (HONGSHAN, 2006, CLEGG, 1986, BLAIR, 1993, TAYLOR, 2008, 2006, PEULTIER, 1999, LACOUTURE, 2000, NIEKERK, 1953)

Tabela 2: Comparação entre os parâmetros geométricos dos carboxilatos de zinco e seus respectivos erros relativos.

Carboxilato de Zinco	Parâmetros Geométricos	Experimental	PBE/Erro (%)		vdW-DF/Erro (%)		PBE-D2/Erro (%)	
Acetato de Zinco	C-O (Å)	1,26	1,28	1,59	1,28	1,59	1,28	1,59
	Zn-O (Å)	1,95	1,98	1,72	2,01	3,08	1,99	2,05
	C-C (Å)	1,49	1,47	1,34	1,52	2,01	1,50	0,67
	O-C-O (°)	120,83	120,26	0,47	120,92	0,07	119,46	1,13
	O-Zn-O (°)	109,32	109,33	0,01	109,44	0,11	109,34	0,02
Propanoato de Zinco	C-O (Å)	1,25	1,28	2,40	1,28	2,40	1,28	2,40
	Zn-O (Å)	1,96	1,99	1,53	2,01	2,55	1,99	1,53
	C-C (Å)	1,49	1,51	1,34	1,53	2,68	1,51	1,34
	O-C-O (°)	121,27	120,28	0,82	120,74	0,44	119,25	1,66
	O-Zn-O (°)	111,40	111,60	0,18	111,19	0,19	112,12	0,65
Butanoato de Zinco	C-O (Å)	1,27	1,28	0,79	1,28	0,79	1,28	0,79
	Zn-O (Å)	1,94	1,98	2,06	2,01	3,61	1,98	2,06
	C-C (Å)	1,51	1,52	0,66	1,54	1,99	1,52	0,66
	O-C-O (°)	121,87	120,51	1,11	120,86	0,83	119,50	1,94
	O-Zn-O (°)	109,41	109,36	0,04	109,41	0,00	109,35	0,05

Carboxilato de Zinco	Parâmetros Geométricos	Experimental	PBE/Erro (%)			vdW-DF/Erro (%)		PBE-D2/Erro (%)	
Pentanoato de Zinco	C-O (Å)	1,26	1,28	1,59	1,28	1,59	1,28	1,59	
	Zn-O (Å)	1,96	1,98	1,02	2,00	2,04	1,98	1,02	
	C-C (Å)	1,50	1,52	1,33	1,54	2,67	1,52	1,33	
	O-C-O (°)	120,70	120,50	0,16	121,00	0,25	119,03	1,38	
	O-Zn-O (°)	107,30	106,93	0,34	107,62	0,30	106,15	1,07	
Heptanoato de Zinco	C-O (Å)	1,26	1,28	1,59	1,28	1,59	1,28	1,59	
	Zn-O (Å)	1,95	1,98	1,54	2,00	2,56	1,99	2,05	
	C-C (Å)	1,51	1,52	0,66	1,54	1,99	1,52	0,66	
	O-C-O (°)	120,58	120,57	0,01	120,74	0,13	118,59	1,65	
	O-Zn-O (°)	109,40	109,38	0,02	109,41	0,01	109,11	0,26	
Octanoato de Zinco	C-O (Å)	1,26	1,28	1,59	1,28	1,59	1,28	1,59	
	Zn-O (Å)	1,97	1,98	0,51	2,00	1,52	1,98	0,51	
	C-C (Å)	1,52	1,52	0,00	1,54	1,31	1,52	0,00	
	O-C-O (°)	120,73	120,48	0,21	120,54	0,16	118,93	1,49	
	O-Zn-O (°)	109,86	109,72	0,13	110,01	0,14	109,81	0,04	
Acetato de Zinco diidratado	C-O (Å)	1,26	1,28	1,59	1,29	2,38	1,28	1,59	
	Zn-O _{carboxilato} (Å)	2,19	2,22	1,37	2,25	2,74	2,22	1,37	
	Zn-O _{água} (Å)	1,99	2,02	1,51	2,07	4,02	2,01	1,00	
	C-C (Å)	1,51	1,49	1,32	1,52	0,66	1,49	1,32	
	O-C-O (°)	117,45	117,88	0,37	118,85	1,19	117,70	0,21	

Valores experimentais retirados dos trabalhos (HONGSHAN, 2006, CLEGG, 1986, BLAIR, 1993, TAYLOR, 2008, PEULTIER, 1999, LACOUTURE, 2000, NIEKERK, 1953)

Os modos vibracionais das estruturas do acetato de zinco desidratado e diidratado foram computados para se obter os potenciais termodinâmicos para o estudo de desidratação. Evidentemente, vale a pena comparar os valores simulados e experimentais para validar os cálculos. A Tabela 3 mostra a comparação entre os valores experimentais (ISHIOKA, 1998a, b) e simulados dos números de onda do acetato de zinco e do acetato de zinco diidratado. Para o acetato de zinco, as bandas em 692 e 1027 cm^{-1} são assinaladas como a deformação angular dos grupos carboxílicos e dos grupos metílicos, respectivamente. As bandas em 1409 e 1558 cm^{-1} correspondem aos modos de deformação angular dos grupos metílicos e aos modos de estiramento dos grupos carboxílicos. Os modos de estiramento simétrico e antissimétrico dos

grupos metálicos se situam em 2968 e 3086 cm^{-1} . Para o acetato de zinco diidratado, as bandas em 778 e 837 cm^{-1} são assinaladas como a deformação angular das moléculas de água fora do plano. Os modos de estiramento simétrico e antissimétrico dos grupos carboxílicos estão localizados em 1448 e 1527 cm^{-1} , respectivamente. A banda em 3076 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento da água coordenada ao zinco. Esses valores mostram que um bom acordo entre os experimentos e as simulações foi alcançado. Também é importante mencionar que os números de onda, aqui calculados, dos estiramentos simétricos e antissimétricos do grupo carboxílico puderam descrever o tipo de coordenação do carboxilato de acordo com a sua diferença. As diferenças foram de 104 cm^{-1} e 79 cm^{-1} para o acetato de zinco e o acetato de zinco diidratado, respectivamente.

Ainda que esse método de determinação do tipo de coordenação venha a levar a conclusões equivocadas (ZELEŇÁK, 2007), essas diferenças seguiram a regra empírica reportada por Deacon e Phillips (DEACON, 1980). A diferença entre os modos antissimétrico e simétrico do acetato de zinco foi maior do que aquela calculada para a fase hidratada, o que indica que os modos de coordenação são em ponte e quelato, respectivamente. Nara *et al.* efetuaram cálculos de orbitais moleculares *ab initio* para estudar essa propriedade e propôs uma equação baseada nos parâmetros geométricos para prever a diferença entre os modos antissimétricos e simétricos do estiramento do grupo carboxílico (NARA, 1996). Entretanto, essa equação falhou em descrever a diferença para o acetato de zinco diidratado (ISHIOKA, 1998b). Logo, torna-se importante comentar que os cálculos DFT com condições de contorno periódico podem ser um ótima ferramenta para o estudo vibracional e para o assinalamento dos modos para os carboxilatos de zinco, visto que os assinalamentos experimentais são feitos por uma análise de modos normais.

Tabela 3: Comparação entre os números de onda experimentais e simulados do acetato de zinco e do acetato de zinco diidratado.

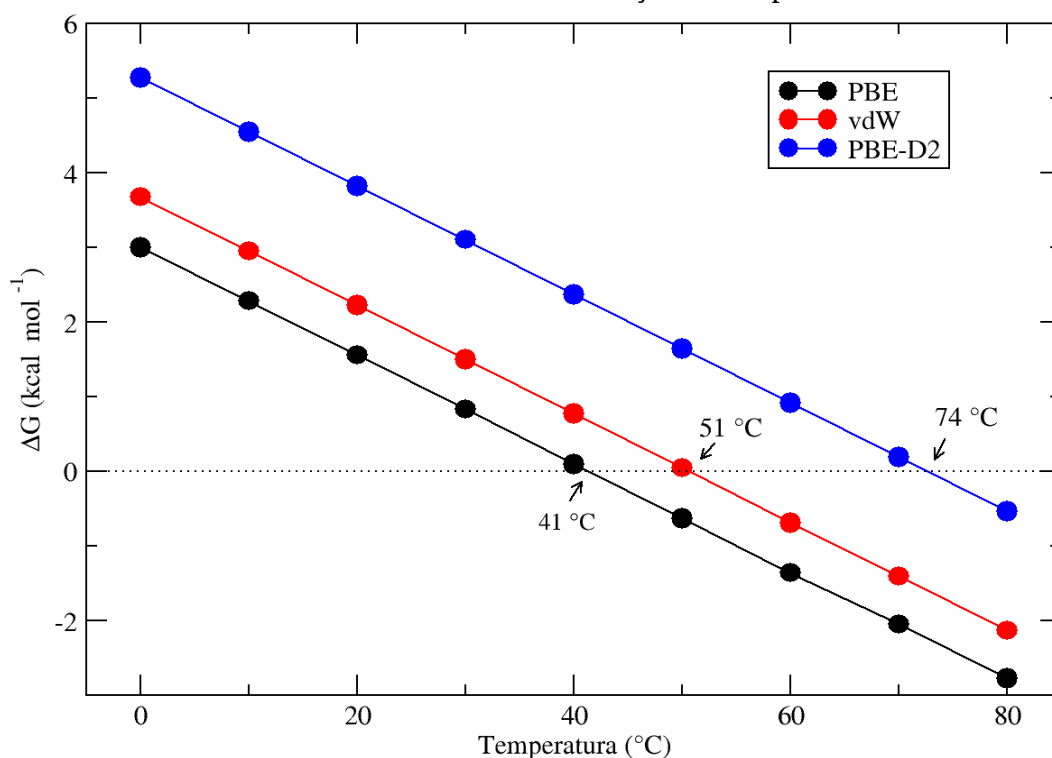
Modos vibracionais	Simulado (cm ⁻¹)	Experimental (cm ⁻¹)
Acetato de Zinco		
$\delta_{(\text{OCO})}$	507	522
$\delta_{(\text{OCO})}$	594	612
$\delta_{(\text{OCO})}$	692	697
$R_{(\text{CC})}$	943	955
$\delta_{(\text{CH}_3)}$	1027	1032
$\delta_{(\text{CH}_3)}$	1337	1343
$\delta_{(\text{CH}_3)}$	1409	1415
$\nu_{(\text{OCO})}$	1454	1450
$\nu_{(\text{OCO})}$	1558	1565
$\nu_{(\text{CH}_3)}$	2968	2940
$\nu_{(\text{CH}_3)}$	3086	3000
Acetato de Zinco diidratado		
$\delta_{(\text{OCO})}$	635	622
$\delta_{(\text{OCO})}$	693	696
$\delta_{(\text{H}_2\text{O})}$	778	750
$\delta_{(\text{H}_2\text{O})}$	837	847
$R_{(\text{CC})}$	952	953
$\delta_{(\text{CH}_3)}$	1015	1020
$\delta_{(\text{CH}_3)}$	1039	1057
$\delta_{(\text{CH}_3)}$	1356	1355
$\delta_{(\text{CH}_3)}$	1381	1390

Valores experimentais retirados de (ISHIOKA, 1998a,b)

A variação de energia livre de Gibbs da desidratação do composto $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi calculada com PBE, vdW-DF e PBE-D2 para verificar em qual temperatura o processo se torna espontâneo ($\Delta G < 0$). As temperaturas de desidratação calculadas (Figura 16) foram de 41, 51 e 74 °C para PBE, vdW-DF e PBE-D2, respectivamente. Isso significa que o processo de desidratação se torna espontâneo acima

dessas temperaturas. Os valores experimentais são dependentes da taxa de aquecimento. Ghule *et al.* reportaram a primeira perda de massa em 50-90 °C (em atmosfera de O₂ com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹) (GHULE, 2004), enquanto que outras condições mostram diferentes valores de temperatura (primeira perda de massa em 50-97 °C em atmosfera de N₂ com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹) (GHULE, 2003). Duan *et al.* também reportaram um perda de massa entre 50 e 125 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ (DUAN, 2008). Esses resultados mostram que o funcional vdW-DF é o mais adequado para o estudo termodinâmico dos carboxilatos de zinco, já que a temperatura de desidratação simulada foi a mais próxima do menor valor experimental. Esses cálculos também mostraram que a desidratação é um processo endotérmico e a entalpia aumenta com a temperatura, o que está de acordo com os trabalhos experimentais (DUAN, 2008, LIN, 2009). As entalpias médias dentro do intervalo de temperatura estudado foram iguais a 22,8, 23,4 e 25,0 kcal mol⁻¹ obtidas com PBE, vdW-DF e PBE-D2, respectivamente. As variações de energia eletrônica do processo de desidratação foram iguais a 25,1, 25,7 e 27,4 kcal mol⁻¹ para PBE, vdW-DF e PBE-D2, respectivamente. Como foi mencionado na metodologia, os modos vibracionais foram computados somente com o funcional PBE devido às limitações do pacote Quantum Espresso. Consequentemente, as variações de energia livre de Gibbs obtidas com as diferentes metodologias tiveram a mesma contribuição vibracional. A variação de E_{ZPE} foi de -5,1 kcal mol⁻¹. A contribuição rotacional para a entropia foi aproximadamente a mesma para as três simulações porque a otimização de geometria da molécula de água não foi muito afetada por PBE, vdW-DF e DFT-D2. A média da variação de entropia foi de 0,07 kcal K⁻¹ mol⁻¹.

Figura 16: Variação de energia livre de Gibbs para a reação de desidratação do acetato de zinco diidratado em função da temperatura.



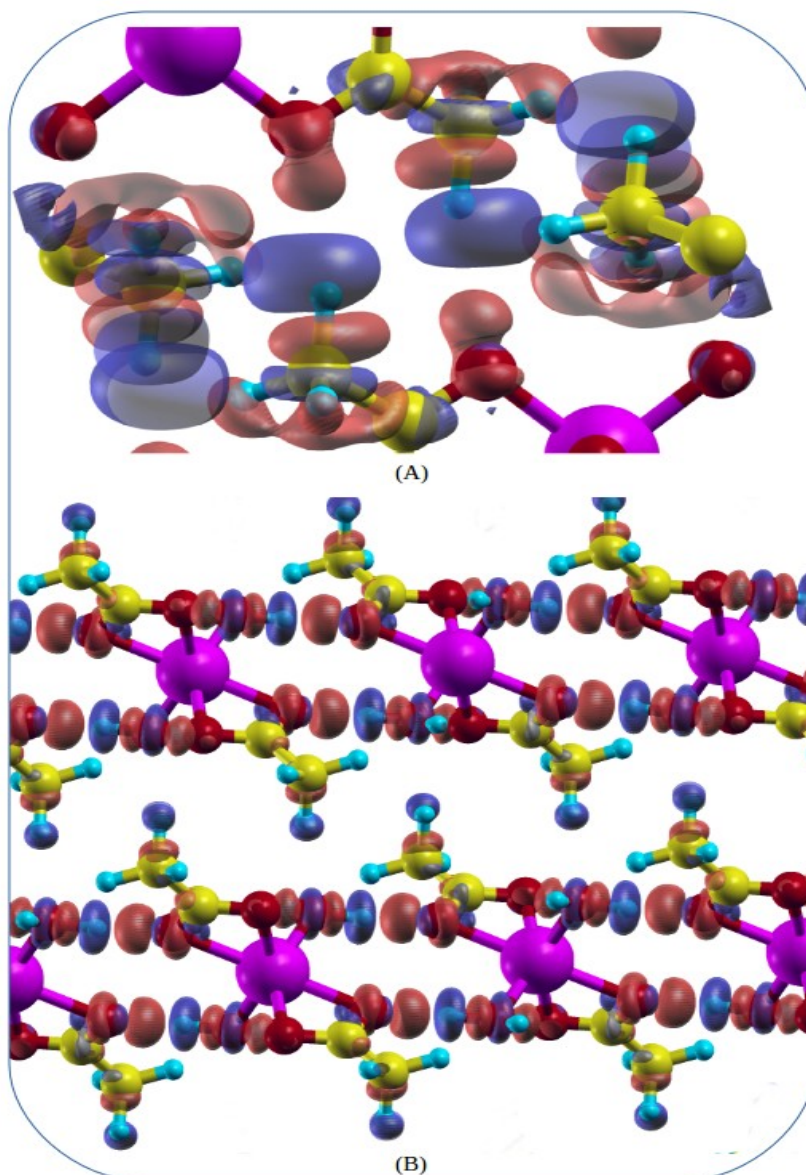
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A Figura 17 mostra a diferença de densidade de carga do acetato de zinco e de sua fase hidratada com o funcional vdW-DF, a fim de determinar os tipos de interação presentes entre as lamelas. Pode-se visualizar as interações ao longo do espaçamento basal entre as lamelas na estrutura do acetato de zinco (Figura 17 A). Nota-se que os grupos metálicos interagem com os átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos na estrutura do acetato de zinco. A Figura 17 B mostra as interações entre os octaedros de zinco da estrutura do acetato de zinco diidratado. Percebe-se que essas interações ocorrem entre os grupos metálicos e os átomos de oxigênio carboxílico e entre os átomos de hidrogênio das moléculas de água coordenada e esses mesmos átomos de oxigênio. Vale a pena mencionar que os valores de isosuperfície são diferentes para ambas as estruturas, pois isso explica a fraca interação dos dipolos elétricos entre as lamelas do acetato de zinco. Se o mesmo valor de isosuperfície da estrutura hidratada for usado na geração do mapa do acetato de zinco, nenhuma transferência

de carga é observada. Essas diferenças de carga não foram computadas para os outros compostos porque as interações entre as lamelas ocorrem por forças de van der Waals e, portanto, não seria esperada uma transferência de carga entre as lamelas.

Figura 17: Diferença de densidade de carga do (A) acetato de zinco e do (B) acetato de zinco diidratado.

Os valores de isosuperfície foram de 0,0003 e 0,003 e/Bohr³ para (A) e (B), respectivamente.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A contribuição eletrônica para a formação das estruturas esfoliadas de carboxilato de zinco foi computada com PBE, vdW-DF e PBE-D2 e comparadas entre si (Tabela 4). Esses valores de energia indicam a força das interações entre os grupos metálicos, pois essas estruturas esfoliadas consistem de lamelas distanciadas entre si. A Tabela 4 mostra que as energias de esfoliação obtidas com o funcional PBE foram negativas para todos os carboxilatos estudados. Entretanto, os valores de energia obtidos com vdW-DF e PBE-D2 foram positivos. Esses resultados indicam que o funcional PBE não é adequado para contabilizar as forças de van der Waals existentes entre as cadeias carbônicas, ou seja, essas forças são repulsivas com o funcional PBE. Apesar de todas as energias de formação das estruturas esfoliadas obtidas por PBE terem sido negativas, a energia de clivagem da brucita e da portlandita obtidas com o funcional PBE foram positivas (1,9 kcal mol⁻¹ e 2,2 kcal mol⁻¹ para brucita e portlandita, respectivamente) (COSTA, 2008). Isso ocorre pela ausência de dipolos elétricos fortes entre as lamelas dos carboxilatos de zinco, explicando assim o porquê do funcional PBE ter falhado ao computar as energias de esfoliação. As energias de esfoliação obtidas por vdW-DF e PBE-D2 mostradas na Tabela 4 indicam que as interações entre as lamelas são atrativas pelo fato das interações não-locais serem computadas de forma mais precisa nesses dois métodos. Pode-se observar que esses valores de energia não apresentam uma tendência linear com o comprimento da cadeia carbônica. Nesse ponto do trabalho, pode-se concluir que o funcional vdW-DF é bastante adequado para a descrição dessa classe de compostos, já que as otimizações de geometria e os cálculos das interações interlamelares foram bem descritos por esse funcional. Entretanto, mesmo com os valores negativos de energia de esfoliação, os resultados das otimizações de geometria com PBE mostram que esse funcional também é bastante adequado para estudos estruturais.

Tabela 4: Energia eletrônica da formação das estruturas esfoliadas ($\Delta E_{\text{esfoliação}}$) de carboxilatos de zinco lamelares.

Carboxilato de Zinco	PBE (kcal mol ⁻¹)	vdW-DF (kcal mol ⁻¹)	PBE-D2 (kcal mol ⁻¹)
Acetato de Zinco	-1,73	6,73	4,29
Propanoato de Zinco	-2,02	6,39	4,48
Butanoato de Zinco	-1,52	6,11	3,77
Pentanoato de Zinco	-1,09	5,72	3,80
Hexanoato de Zinco	-1,71	4,76	2,43
Heptanoato de Zinco	-0,63	5,90	3,20
Octanoato de Zinco	-0,67	5,90	4,32

Tendo em vista que o funcional vdW-DF descreveu melhor as energias de esfoliação, uma comparação entre as geometrias do *bulk* e das estruturas esfoliadas foi feita com esse mesmo funcional. A Tabela 5 mostra a comparação para algumas distâncias de ligação e ângulos entre átomos. A conformação totalmente *trans* foi mantida para as estruturas esfoliadas. Pode-se notar que as distâncias de ligação (C-O, Zn-O e C-C) não se alteraram com a esfoliação, exceto para o heptanoato de zinco. Nesse caso, houve uma mudança para a distância Zn-O, mas elas foram bem pequenas (0,50%). Os ângulos analisados (C-O-C e O-Zn-O) apresentaram variações para as estruturas esfoliadas. Entretanto, essas variações foram bem pequenas e a maior variação de todas foi para o ângulo O-Zn-O da espécie esfoliada de pentanoato de zinco (2,36%). As variações dos ângulos O-C-O não são grandes o suficiente para indicar qualquer modificação do tipo de coordenação dos carboxilatos, ou seja, o modo de coordenação do tipo em ponte permaneceu durante a otimização de geometria. As inclinações das cadeias carbônicas em relação ao plano contendo as ligações Zn-O das estruturas esfoliadas também foram estimadas para a comparação com o *bulk*. O ângulo entre o plano Zn-O e as cadeias carbônicas aumentaram 2°, 3° e 1° comparado com a estrutura do *bulk* do propanoato de zinco, pentanoato de zinco e heptanoato de zinco, e octanoato de zinco, respectivamente. As cadeias carbônicas do hexanoato de zinco também ficaram mais inclinadas do que a sua respectiva estrutura do *bulk* com uma diminuição de 4°. Os ângulos das cadeias carbônicas do butanoato de zinco não mostraram alterações significativas. Para a

esfoliação de acetato de zinco, algumas cadeias carbônicas ficaram mais inclinadas (diminuição de 8° se comparado à estrutura do *bulk*), enquanto que outras cadeias carbônicas apresentaram valores de ângulos maiores (aumento de 1° se comparado à estrutura do *bulk*). Essa análise mostra que as forças de van der Waals não afetam muito a geometria das estruturas esfoliadas dos carboxilatos de zinco, já que essas estruturas foram simuladas apenas com a inserção de uma camada de vácuo. Muitas conformações diferentes das cadeias carbônicas podem ser observadas experimentalmente quando essas lamelas são separadas (BARMAN, 2006, ISHIOKA, 2007). Conseqüentemente, é importante lembrar que esses estudos de esfoliação não contabilizaram essas diferentes conformações.

Tabela 5: Distâncias interatômicas e ângulos das estruturas esfoliadas e sua comparação com os parâmetros do *bulk*. $d = (a_{\text{bulk}} - a_{\text{esfoliada}})100/a_{\text{bulk}}$.

Carboxilato de Zinco	Parâmetros Geométricos	vdW-DF	d (%)
Acetato de Zinco	C-O (Å)	1,28	0,00
	Zn-O (Å)	2,01	0,00
	C-C (Å)	1,52	0,00
	O-C-O (°)	121,36	0,36
	O-Zn-O (°)	109,39	0,04
Propanoato de Zinco	C-O (Å)	1,28	0,00
	Zn-O (Å)	2,01	0,00
	C-C (Å)	1,53	0,00
	O-C-O (°)	120,66	0,07
	O-Zn-O (°)	111,43	0,21
Butanoato de Zinco	C-O (Å)	1,28	0,00
	Zn-O (Å)	2,01	0,00
	C-C (Å)	1,54	0,00
	O-C-O (°)	120,25	0,50
	O-Zn-O (°)	110,31	0,82

Carboxilato de Zinco	Parâmetros Geométricos	vdW-DF	d (%)
Pentanoato de Zinco	C-O (Å)	1,28	0,00
	Zn-O (Å)	2,00	0,00
	C-C (Å)	1,54	0,00
	O-C-O (°)	120,93	0,06
	O-Zn-O (°)	110,16	2,36
Heptanoato de Zinco	C-O (Å)	1,28	0,00
	Zn-O (Å)	2,01	0,50
	C-C (Å)	1,54	0,00
	O-C-O (°)	120,71	0,02
	O-Zn-O (°)	109,42	0,01
Octanoato de Zinco	C-O (Å)	1,28	0,00
	Zn-O (Å)	2,00	0,00
	C-C (Å)	1,54	0,00
	O-C-O (°)	120,50	0,03
	O-Zn-O (°)	109,35	0,60

Os cálculos de carga de Bader foram feitos para possibilitar a comparação entre as estruturas do *bulk* e das estruturas esfoliadas. O software utilizado para esse cálculo consiste em um algoritmo para a condução de uma análise em uma amostragem de densidade de carga (TANG, 2009). As cargas dos átomos de zinco e de oxigênio não foram afetadas pela esfoliação das estruturas e tampouco pelo número de átomos de carbono das cadeias. Todas as cargas de Bader dos átomos de zinco e de oxigênio apresentaram aproximadamente os mesmos valores ($1,37e$ e $-1,77e$, respectivamente) com poucas variações entre as estruturas. Os carbonos dos grupos carboxilato apresentaram valores positivos de cargas de Bader para todos os tipos de estrutura estudados. Porém, os outros átomos de carbono apresentaram valores negativos bem baixos. Esses valores mostram também que os carboxilatos presentes em todas as estruturas esfoliadas se coordenam aos cátions de zinco em ponte, corroborando com a análise estrutural feita para as estruturas contendo a camada de vácuo, visto que seus valores de carga não se alteraram em relação aos obtidos para o *bulk*. Dados experimentais

informam que os filmes dessas estruturas podem adotar uma coordenação do tipo monodentada (MESUBI, 1982). Logo, essa observação mostra que as interações fracas entre as lamelas não afetam o tipo de coordenação, visto que as simulações de esfoliação desse trabalho só levaram em conta a inserção de uma camada de vácuo e negligenciaram as possíveis conformações e coordenações dos carboxilatos. As cargas de Bader do acetato de zinco diidratado foram computadas também. As cargas de Bader do átomo de zinco foram aproximadamente iguais a $1,35e$, mostrando que as moléculas de água coordenadas afetam bem pouco a distribuição eletrônica. Todavia, os valores de carga negativos não foram igualmente distribuídos entre os átomos de oxigênio, como foi visto para as fases desidratadas. Esses valores de carga foram iguais a $-1,98e$ e $-1,77e$, respectivamente, para os átomos de oxigênio das moléculas de água e dos grupos carboxilatos.

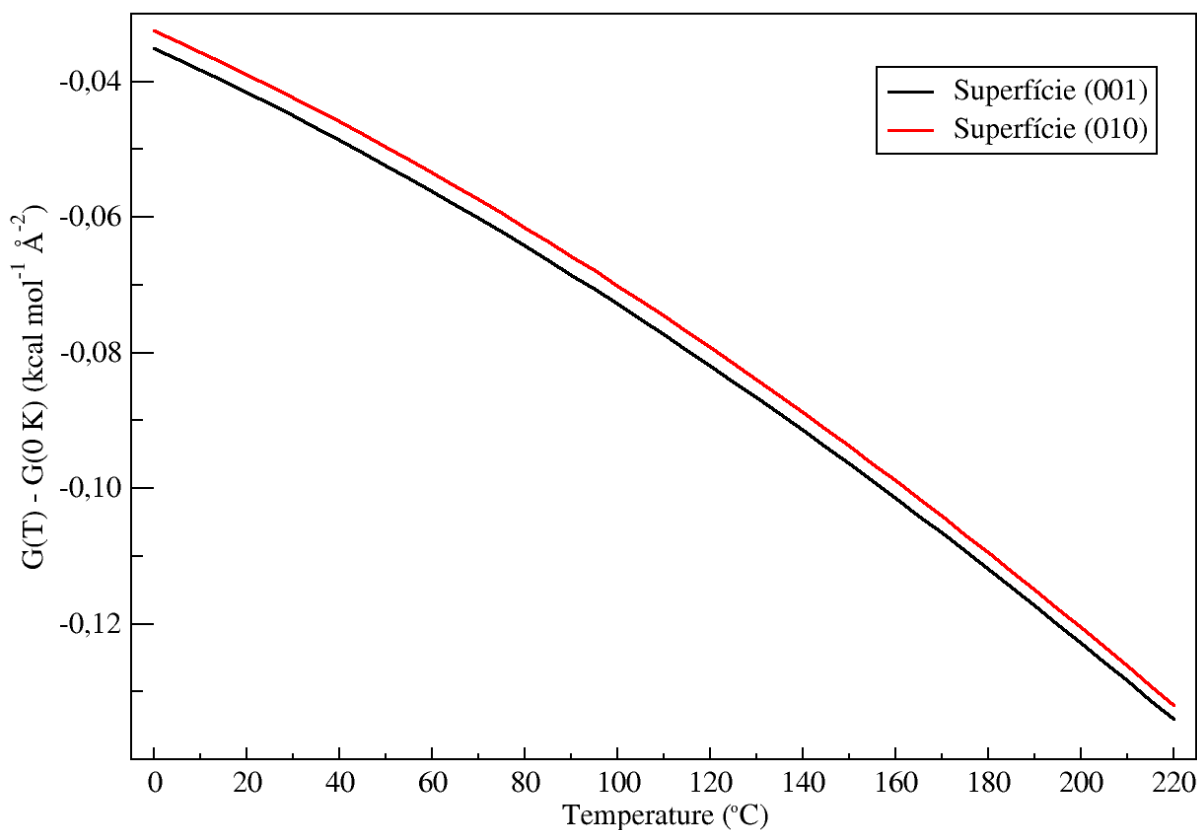
5.2 – Adsorções nas Superfícies de Acetato de Zinco.

Logo após toda a análise metodológica feita para os carboxilatos de zinco lamelares, os estudos das superfícies contendo sítios de zinco expostos foram feitos para os funcionais PBE e vdW-DF. O método PBE-D2 pôde ser descartado para as simulações dessas superfícies devido aos seus valores insatisfatórios observados para os estudos de otimização de geometria das estruturas de *bulk*.

Inicialmente, foi feita a comparação energética das superfícies (001) e (010) do acetato de zinco desidratado. A comparação direta entre as energias totais de ambas as superfícies mostrou que a superfície (010) é mais reativa. A diferença de energia entre as superfícies é igual a $7,36 \text{ kcal mol}^{-1}$. O funcional vdW-DF também previu essa estabilidade para a superfície (001) com uma diferença de energia de $6,93 \text{ kcal mol}^{-1}$. A diferença da energia de superfície obtida via PBE foi igual a $0,13 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$. A Figura 18 apresenta a energia livre de Gibbs, para ambas as superfícies, normalizada pelas suas respectivas áreas. Pode-se perceber que a superfície (001) é estável em todo intervalo de temperatura estudado. A variação de ZPE entre (001) e (010) foi igual a $-0,56 \text{ kcal mol}^{-1}$, enquanto que essa diferença normalizada pelas áreas das respectivas superfícies foi igual a $-0,02 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$. A estabilização da superfície (001) ocorre não só pela contribuição entálpica mas também pela

contribuição entrópica da energia livre de Gibbs. A entalpia e a entropia da superfície (001) são, respectivamente, menor e maior do que aquelas obtidas para a superfície (010). Como os funcionais PBE e vdW-DF apresentaram a mesma tendência energética para ambas as superfícies, toda a discussão estrutural e eletrônica referente às superfícies será feita pelos valores obtidos por PBE.

Figura 18: Energia livre de Gibbs normalizada pela área das superfícies (001) e (010). As energias livre de Gibbs foram normalizadas pelos seus respectivos valores em 0 K.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A inserção da camada de vácuo em ambas as direções analisadas gera sítios tricoordenados de zinco, os quais se ligam aos átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos dos acetatos. As distâncias de ligação entre os átomos de zinco das superfícies apresentam os seguintes intervalos de valores: 1,88-2,04 Å e 1,85-2,03 Å para (001) e (010), respectivamente. Esses grandes intervalos diferem dos valores obtidos para a estrutura do

bulk otimizado por PBE (TAVARES, 2015), indicando uma relaxação dos átomos das superfícies. Em certos casos, os átomos de zinco das superfícies apresentaram distâncias curtas aos dois átomos de oxigênio do acetato ligado em ponte ao átomo de zinco congelado. No caso da superfície (001), esses valores de distância de ligação Zn-O foi igual a 2,08 Å, enquanto que, para a superfície (010), esses valores foram iguais a 2,11 Å e 2,14 Å. Logo, pode-se afirmar que essas superfícies são principalmente compostas por sítios de zinco tricoordenados formados por acetatos em ponte e sítios tetracoordenados formados por acetatos em ponte e em quelatos.

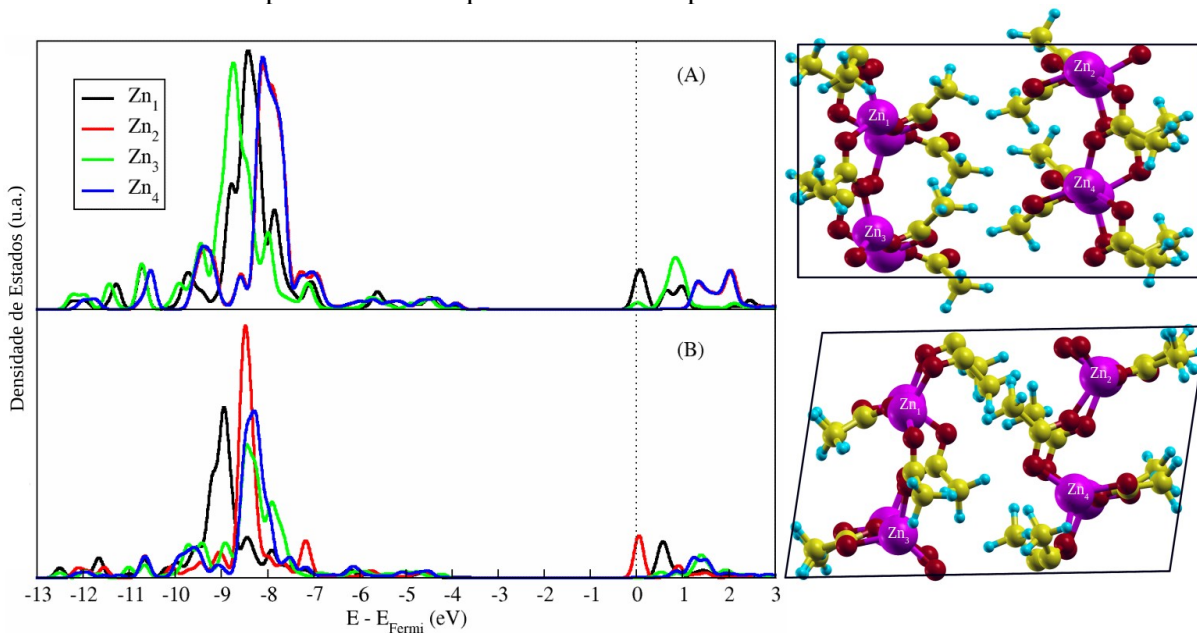
O PDOS de ambas as superfícies mostrou a grande acidez dos sítios de zinco. A Figura 19 ilustra os estados projetados dos átomos de zinco das superfícies com suas respectivas representações (Zn_1 , Zn_2 , Zn_3 e Zn_4). Como pode ser observado, os sítios de zinco possuem projeções distintas próximas ao nível de Fermi, logo, alguns átomos de zinco são mais ácidos que os outros. A acidez dos estados é analisada nas bandas de condução. Quanto mais perto os estados estão do nível de Fermi, mais ácidos eles são.

No caso da superfície (001), Zn_1 é o sítio mais ácido na superfície, enquanto que, no caso da superfície (010), Zn_2 é o mais ácido. Esses átomos de zinco são os mesmos correspondentes aos sítios tricoordenados. Conseqüentemente, pode-se inferir que esses sítios possam interagir fortemente com espécies químicas doadoras de elétrons em processos adsorptivos. Além disso, o PDOS mostra que a formação desses sítios de zinco disponíveis durante o processo catalítico leva a um aumento da acidez do catalisador. As projeções dos átomos de zinco congelados foram bem similares a dos respectivos átomos de zinco do *bulk* (TAVARES, 2015) e esse aspecto também foi observado para todas as adsorções estudadas nesse trabalho.

As cargas de Bader dessas superfícies foram computadas para verificar as mudanças em suas estruturas eletrônicas. As cargas de Bader dos átomos de zinco congelados foram aproximadamente igual a 1,35e para ambas as superfícies. Esse valor está bem próximo ao reportado para os átomos de zinco do *bulk* (1,37e), indicando a robustez do modelo adotado em relação à distribuição de cargas pelo *slab*. Esses valores de cargas de Bader também foram observados para todas as adsorções. Entretanto, as cargas de Bader dos átomos de zinco das superfícies apresentaram certas alterações, seguindo o mesmo padrão observado

no estudo de PDOS. Os sítios mais ácidos da superfície (001) apresentaram valores diferentes ($1,19e$ e $1,30e$ para Zn_1 e Zn_3 , respectivamente). No caso da superfície (010), o sítio Zn_2 apresentou um valor igual a $1,18e$, bem próximo do valor previamente citado para a superfície (001). A análise de cargas de Bader mostra claramente que há uma redistribuição de carga na superfície quando os sítios tricoordenados são formados.

Figura 19: PDOS dos átomos de zinco das superfícies (A) (001) e (B) (010). O nível de Fermi foi normalizado para zero. O esquema à direita representa os diferentes sítios de zinco.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Como já foi mencionado, a superfície (001) é mais estável que a (010). Por esse motivo, as simulações das adsorções das moléculas de ácido acético, triacetina e metanol, as quais estão presentes nas reações de esterificação/transterificação, serão discutidas nessa seção apenas para a superfície (001). As energias de adsorção dessas moléculas assim como a análise de distâncias interatômicas para a superfície (010) estão discutidas no apêndice A. A Tabela 6 resume as energias de adsorção dessas moléculas.

Tabela 6: Energias de adsorção (ΔE_{ads}) de ácido acético, triacetina e metanol na superfície (001) do acetato de zinco.

Sistema de Adsorção	PBE (kcal mol ⁻¹)	vdW-DF (kcal mol ⁻¹)
Zn(CH ₃ COO) ₂ (001) – Ácido Acético	-15,11	-20,80
Zn(CH ₃ COO) ₂ (001) – Triacetina	-26,24	-48,39
Zn(CH ₃ COO) ₂ (001) – Metanol	-12,66	-19,12

Como pode ser observado, os valores calculados indicam que a adsorção de triacetina é a mais favorável de todas do ponto de vista da contribuição eletrônica para a energia de ligação. Nota-se também, pelo aspecto energético das adsorções, que a contabilização das forças de van der Waals não alterou a ordem de afinidade de adsorção dessas três moléculas. A seguinte ordem de afinidade de adsorção foi observada para ambos os funcionais: triacetina > ácido acético > metanol. Logo, supõe-se que, para reações de esterificação, a etapa inicial seja a adsorção dos ácidos graxos na superfície, ao invés da adsorção inicial com a molécula de metanol. Deve-se notar também que, no caso das adsorções com as moléculas de triacetina e de ácido acético, as adsorções foram testadas no sítio de zinco mais ácido da superfície. Por outro lado, a adsorção da molécula de metanol foi testada no centro da superfície para possibilitar a interação entre o átomo de hidrogênio da hidroxila do metanol e os átomos de oxigênio dos acetatos da superfície. Porém, durante a otimização de geometria, a molécula de metanol favoreceu a interação com o sítio mais ácido da superfície (Zn₁). As energias de ligação obtidas pelo funcional vdW-DF foram maiores que as obtidas pelo funcional PBE. No caso da molécula de triacetina, a energia de adsorção obtida por vdW-DF foi quase 22 kcal mol⁻¹ menor que a obtida por PBE, mostrando que o funcional vdW-DF superestima as energias de adsorção. Como a ordem de afinidade de adsorção obtida pelos dois funcionais foi idêntica, todas as discussões serão conduzidas pelos resultados obtidos pelas simulações via PBE.

Reinoso *et al.* reportaram simulações semi-empíricas para a adsorção de ácido graxo e metanol em um *cluster* de laureato de zinco e os valores de entalpia simulados sugeriram que essas adsorções ocorrem simultaneamente (REINOSO, 2013). Os resultados desse trabalho também mostram que, para reações de transesterificação, a adsorção da molécula de triacetina é favorecida em relação à adsorção de metanol. Por outro lado, as

simulações feitas por Reinoso *et al.* mostraram que a adsorção de metanol é favorecida em relação à molécula de triacetina. Esses resultados indicam que o mecanismo pode ser influenciado pela fusão do catalisador e pela posterior quebra parcial da estrutura, visto que as suas simulações são diferentes pelas condições de contorno periódico.

A análise estrutural das moléculas foi feita para explicitar as possíveis mudanças das distâncias e ângulos de ligação. A distância entre o átomo de zinco e de oxigênio do grupo carbonila do ácido acético foi igual a 2,10 Å. O hidrogênio da hidroxila do ácido acético se direciona ao átomo de oxigênio do acetato da superfície com um valor igual a 1,63 Å, evidenciando claramente a formação de uma ligação de hidrogênio. As distâncias de ligação Zn-O entre a molécula de triacetina e da superfície (001) foram iguais a, respectivamente, 2,06 Å para Zn₁-O e Zn₃-O, e 2,16 Å para Zn₂-O. No caso da adsorção da molécula de metanol, a distância de ligação Zn-O foi igual a 2,10 Å e o átomo de hidrogênio da hidroxila da molécula de metanol foi direcionada ao átomo de oxigênio da superfície com um valor igual a 2,06 Å.

Esses valores explicam o comportamento energético observado na Tabela 6, já que a molécula de triacetina interage com a superfície por três grupos carbonila, enquanto que as outras moléculas interagem apenas por um grupo carbonila. A ligação de hidrogênio presente na interação entre o ácido acético e a superfície também estabiliza a adsorção, contribuindo para um valor mais negativo de energia de adsorção do que o observado para a molécula de metanol. Esses dados estruturais também explicam as diferenças citadas entre esses trabalhos e as simulações de Reinoso *et al.* A molécula de triacetina interage com o *cluster* apenas por um grupo carbonila. Assim, a entalpia de adsorção da molécula de metanol foi menor do que a calculada para a molécula de triacetina.

Em certas adsorções, as distâncias de ligação e ângulos das moléculas se alteraram em relação às respectivas estruturas nas fases aquosas. As distâncias C=O, C-O e O-H da molécula de ácido acético adsorvida na superfície (1,25 Å, 1,33 Å e 1,02 Å, respectivamente) mudaram bem pouco em relação à fase gasosa (1,22 Å, 1,37 Å e 0,98 Å, respectivamente). O ângulo O-C-O também apresentou uma pequena variação (1,19°). As distâncias C-O e O-H da molécula de metanol adsorvida não se modificaram. Entretanto, o ângulo C-O-H apresentou uma variação de 3,93°. A distância C=O da molécula de triacetina adsorvida não se alterou,

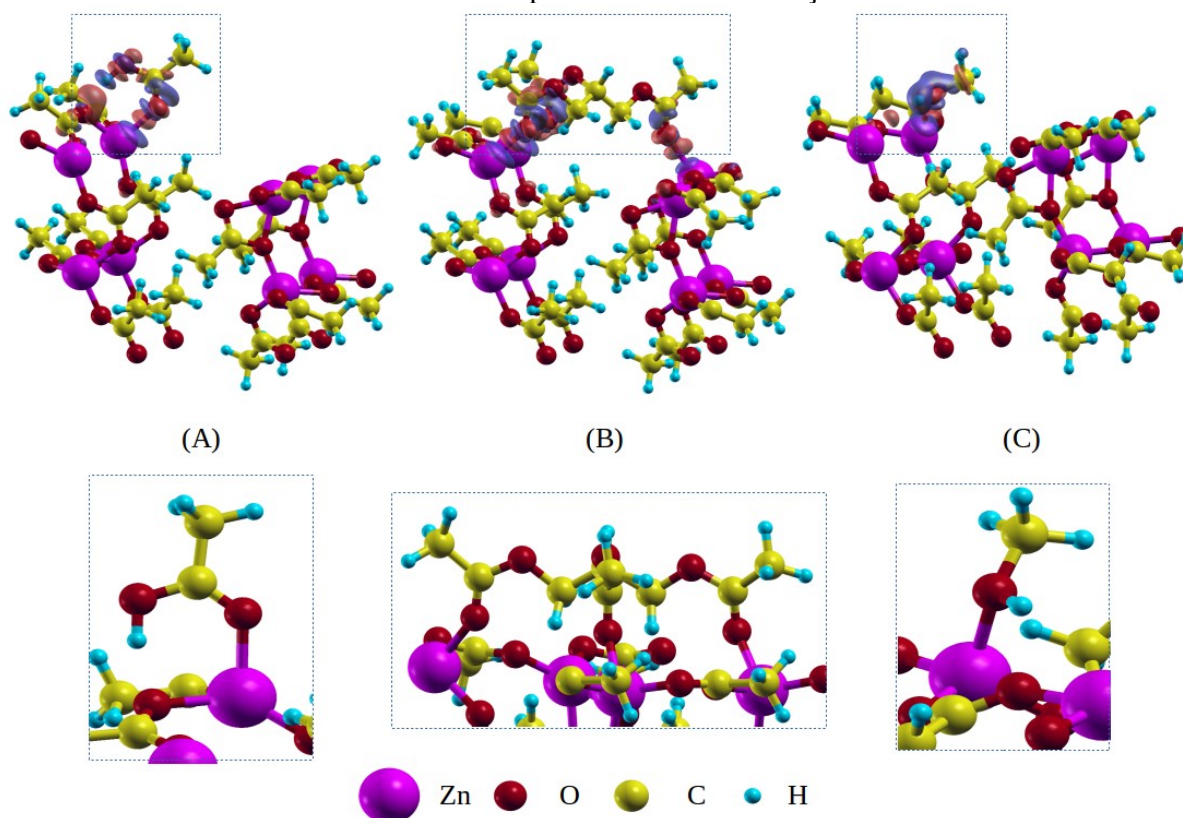
enquanto que os ângulos O-C-O e C-C-C apresentaram variações de $2,34^\circ$ e $0,18^\circ$, respectivamente. Como pode ser notado, somente os valores de ângulos apresentaram variações significativas em relação aos seus respectivos valores obtidos nas fases gasosas. Conseqüentemente, essas variações mostram que a interação entre a superfície e as moléculas é relativamente intensa, visto que tais distorções foram observadas nessas adsorções.

Diferenças de densidade de carga dos sistemas de adsorção foram construídas para auxiliar a discussão anterior. A Figura 20 representa a transferência de densidade de carga entre as moléculas e a superfície. Como pode ser observado, há transferência de densidade de carga entre os átomos de oxigênio (tanto dos grupos carbonila quanto dos grupos hidroxila) das moléculas estudadas e os sítios de zinco da superfície. A distância entre o átomo de hidrogênio e o oxigênio da superfície é menor para a adsorção do ácido acético do que para o metanol. Os mapas também indicam que nenhuma transferência de carga é observada entre a lamela congelada e as espécies adsorvidas, mostrando assim que a espessura do *slab* adotado está adequada para todos os estudos. Dessa forma, a análise estrutural aliada às diferenças de densidade de carga suportam o comportamento energético obtido no estudo dessas adsorções.

Uma análise das cargas de Bader foi feita para a verificação das modificações da estrutura eletrônica acarretadas pelas adsorções na superfície. A variação das cargas de Bader em relação aos respectivos valores das fases gasosas foi maior para o átomo de carbono do grupo carboxílico e para o átomo de oxigênio do grupo carbonila do ácido acético (variação de $0,05e$ e $0,08e$, respectivamente). Esse comportamento também ocorreu para a molécula de metanol com variações de $0,08e$ e $0,06e$ para os átomos de carbono e de oxigênio, respectivamente. No caso da molécula de triacetina, as cargas de Bader dos átomos de oxigênio dos grupos carbonila não se alteraram. Por outro lado, as cargas de Bader dos átomos de carbono do grupo carboxílico apresentou uma variação de $0,12e$. As cargas de Bader dos sítios de zinco da superfície mostraram algumas variações. Seus valores mostraram um aumento de $0,17e$, $0,15e$ e $0,18e$ para as adsorções de ácido acético, metanol e triacetina, respectivamente. Mais uma vez, esses resultados de Bader ilustram que a estabilização entre a superfície e as moléculas de adsorção ocorre via transferência de carga.

Figura 20: Diferença de densidade de carga da adsorção de (A) ácido acético, (B) triacetina e (C) metanol. O valor de isosuperfície é igual a $0,003 \text{ e/Bohr}^3$.

Os lobos vermelhos e azuis correspondem ao aumento e à diminuição de densidade de carga, respectivamente. As áreas dos mapas indicadas pelas linhas pontilhadas foram expandidas nas caixas abaixo para melhor visualização.

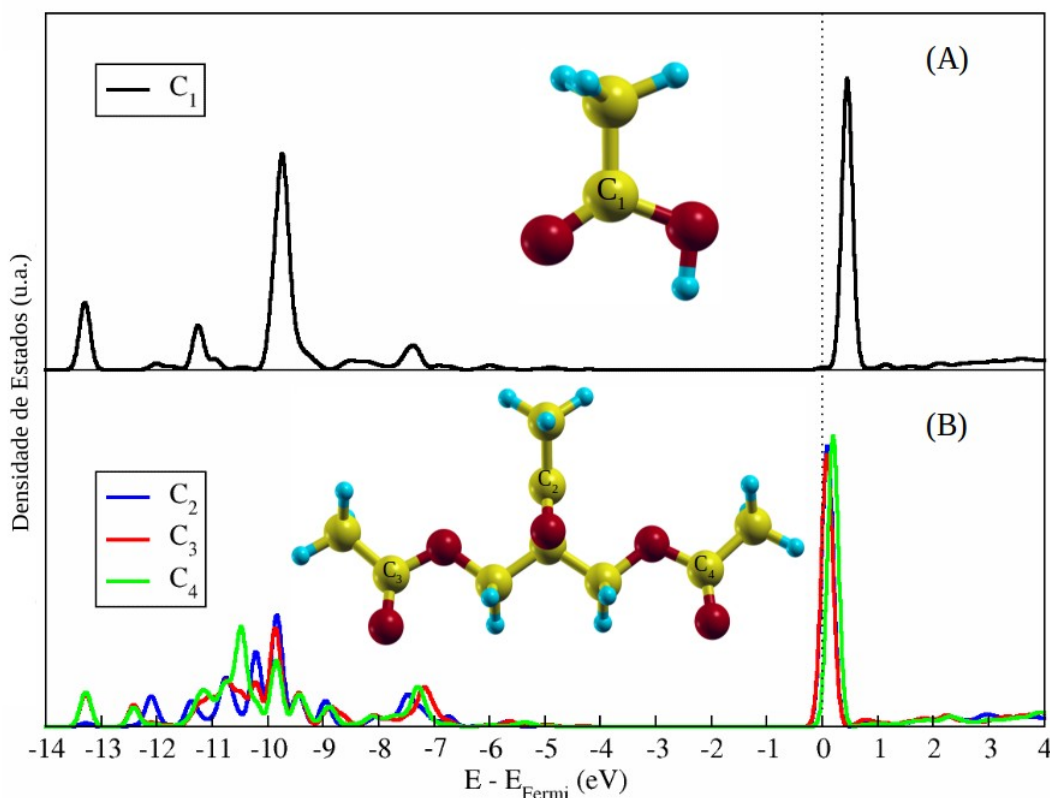


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

O PDOS dos átomos de carbono das moléculas adsorvidas de ácido acético e de triacetina (Figura 21) foi analisado para avaliar a acidez dessas espécies. Pode-se observar que os átomos de carbono dos grupos carboxílico e carboxilato são bem ácidos e extremamente suscetíveis a ataques nucleofílicos. No caso do PDOS da molécula de triacetina, as projeções dos estados dos átomos de carbono estão bem próximos ao nível de Fermi e quase se sobrepõem, mostrando que um possível ataque nucleofílico será influenciado apenas pelos impedimentos estéricos.

Figura 21: PDOS dos átomos de carbono de (A) ácido acético e (B) triacetina adsorvidos. O nível de Fermi foi normalizado para zero.

O esquema representado dentro da Figura indica os átomos de carbono analisados.

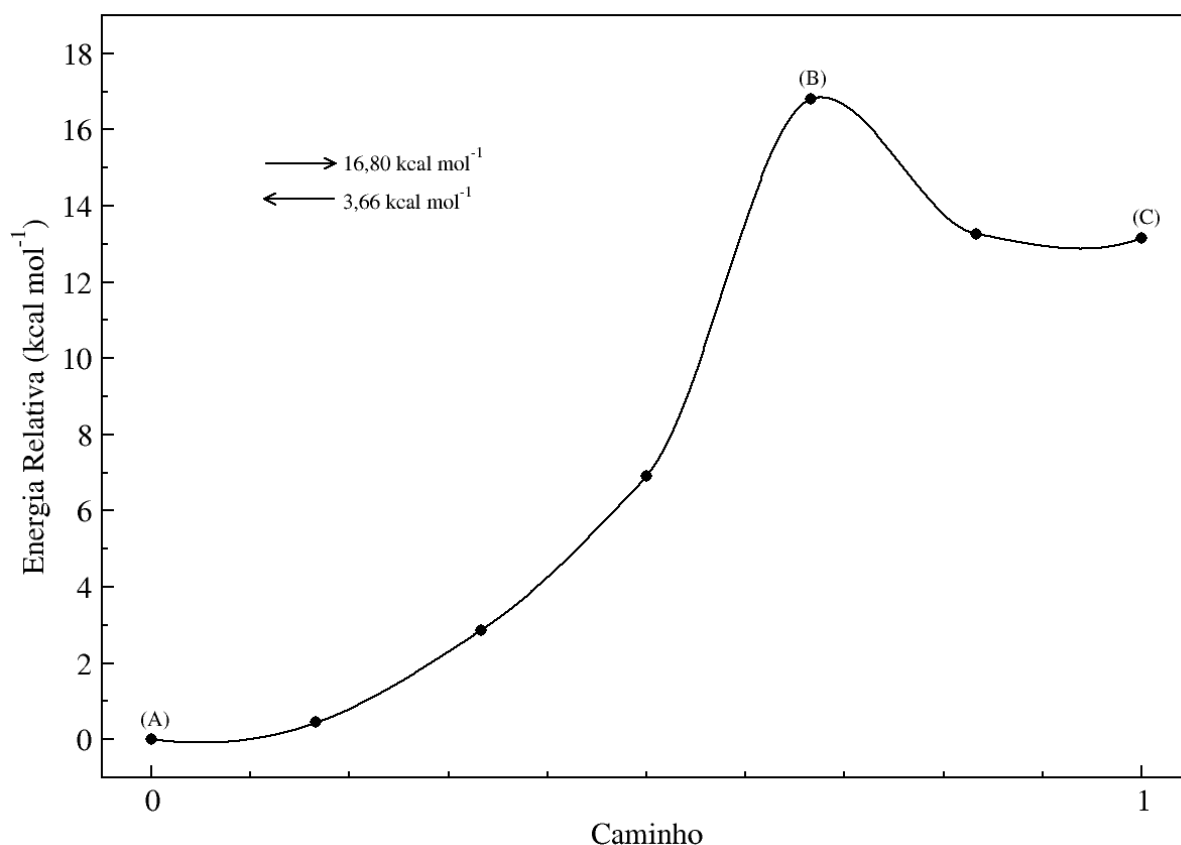


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A dissociação da molécula de metanol foi estudada para determinar as barreiras de reação da formação de alcóxido durante o processo catalítico e, dessa forma, verificar as diferenças entre a barreira direta e a reversa. Essa comparação permite verificar se a formação de alcóxido é viável nos processos catalíticos de esterificação e transesterificação para a produção de biodiesel. A Figura 22 mostra as barreiras de reação dessa etapa. A Figura 23 também ilustra os estágios inicial e final assim como o estado de transição. A formação de alcóxido não é energeticamente favorável do ponto de vista da contribuição eletrônica, visto que a variação de energia eletrônica dessa formação é igual a 13,14 kcal mol⁻¹. Nota-se também que, pela Figura 22, a barreira direta dessa reação é igual a 16,80 kcal mol⁻¹, enquanto que a barreira reversa é igual a 3,66 kcal mol⁻¹. Essas barreiras mostram que a

formação de alcóxido não é favorecida do ponto de vista termodinâmico e tampouco pela cinética do processo, já que a barreira reversa é bem menor que a direta.

Figura 22: Barreiras de reação de formação de alcóxido a partir da adsorção de metanol calculadas pelo funcional PBE.

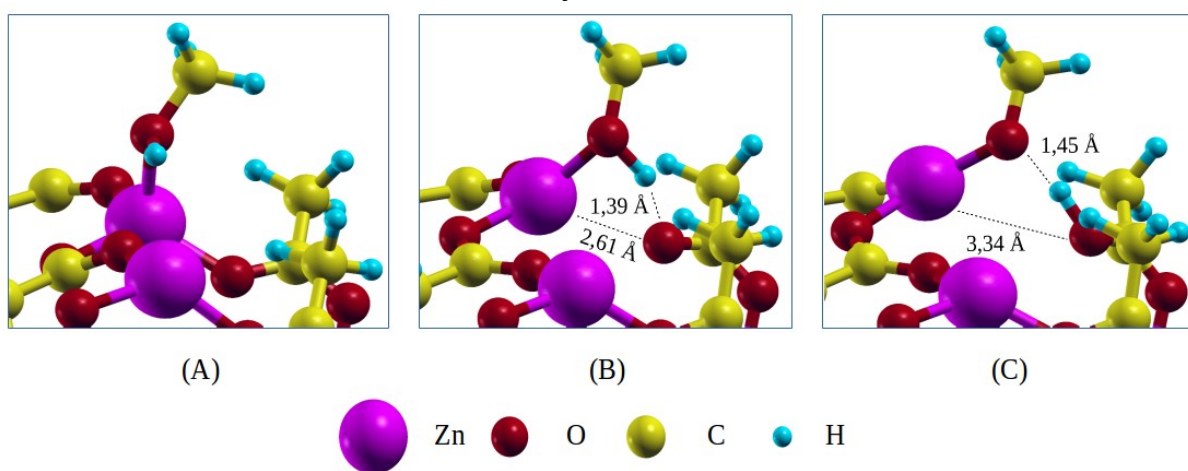


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

O estado de transição consiste no direcionamento da molécula de metanol ao acetato da superfície com a distância de 1,39 Å. O acetato está distanciado do átomo de zinco com uma distância de 2,61 Å. O estágio final mostrado na Figura 23 é formado apenas pela doação do átomo de hidrogênio ao acetato da superfície, formando assim o ácido acético. Como pode ser observado, o ácido acético também interage com o alcóxido por uma ligação de hidrogênio (1,45 Å) e o seu átomo de oxigênio está mais distanciado do átomo de zinco com um valor igual a 3,34 Å. Como a formação de alcóxido não é favorecida pela superfície

de acetato de zinco, pode-se assumir que o mecanismo de esterificação e de transesterificação ocorre por um ataque nucleofílico de uma molécula de álcool, como reportado na literatura (KULKARNI, 2006) e sugerido experimentalmente para outros carboxilatos de zinco de cadeia longa (PAIVA, 2015).

Figura 23: Representação do estágio inicial (A), estado de transição (B) e o estágio final (C) da formação de alcóxido.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

5.3 – Intercalação de Surfactantes.

De forma análoga aos estudos metodológicos feitos para os carboxilatos de zinco lamelares, testes de funcionais de troca e correlação (PBE e vdW-DF) e do método semiempírico DFT-D2 foram usados para a verificação da melhor metodologia para os HDL e HSL intercalados com ânions surfactantes.

Para simplificar a discussão dos resultados, HDL e HSL intercalados com dodecilbenzeno sulfonato e dodecilsulfato serão designados como Zn_2Al -DBS, Zn_2Al -DDS e HSL-DDS, respectivamente. A Tabela 7 apresenta os principais parâmetros dos materiais intercalados e os parâmetros das lamelas dos materiais esfoliados.

Tabela 7: Principais parâmetros geométricos dos materiais intercalados desidratados obtidos pelos métodos PBE, vdW-DF e PBE-D2.

Material Intercalado	Parâmetros	Bulk			Esfoliado			Exp.
		PBE	vdW-DF	PBE-D2	PBE	vdW-DF	PBE-D2	
Zn ₂ Al-DBS	<i>a</i> (Å)	3,09	3,10	3,04	3,09	3,11	3,06	3,05 ^a
	<i>b</i> (Å)	3,15	3,15	3,11	3,15	3,13	3,12	3,05 ^a
	<i>d</i> (001) (Å)	30,54	24,79	28,14	-	-	-	30,60 ^a
Zn ₂ Al-DDS	<i>a</i> (Å)	3,09	3,15	3,08	3,09	3,10	3,05	3,05 ^a
	<i>b</i> (Å)	3,15	3,15	3,11	3,15	3,13	3,10	3,05 ^a
	<i>d</i> (001) (Å)	25,23	20,52	19,11	-	-	-	25,20 ^b
HSL-DDS	<i>d</i> (<i>h</i> 00) (Å)	30,90	28,64	27,02	-	-	-	31,11 ^c
	<i>b</i> (Å)	6,42	6,50	6,33	6,30	6,25	6,20	6,22 ^d
	<i>c</i> (Å)	5,62	5,57	5,47	5,57	5,53	5,48	5,49 ^d

^a, ^b, ^c, e ^d retirados, respectivamente, das referências Cursino *et al.* (2013), Adachi-Pagano *et al.* (2000), Cursino *et al.* (2015) e Demel *et al.* (2014).

Como pode ser visto na Tabela 7, os parâmetros da lamela *a* e *b* dos materiais Zn₂Al não se alteram muito em relação ao funcional aplicado e nem à inserção da camada de vácuo. Esses valores estão em acordo com os valores experimentais (CURSINO, 2013). A mesma observação pode ser feita para os parâmetros da lamela *b* e *c* do material HSL intercalado.

Diferentemente do comportamento observado para os parâmetros das lamelas, os espaçamentos basais foram altamente influenciados pelos funcionais. Em todos os casos, o funcional PBE superestimou o espaçamento basal em comparação com o funcional vdW-DF. Deve-se mencionar mais uma vez que essas diferenças também foram observadas e discutidas para os carboxilatos de zinco lamelares. Entretanto, essas mesmas diferenças observadas não foram tão acentuadas como as observadas aqui. Isso pode ser explicado facilmente pelas cadeias carbônicas que não estão sobrepostas na família de carboxilatos de zinco estudada nesse trabalho. Essa forma de conformação impede grandes diferenças entre os métodos de cálculos.

Os resultados mostrados até agora indicam que as interações descritas por vdW-DF e PBE-D2 são bem mais atrativas do que as descritas por PBE devido aos valores dos espaçamentos basais. Pagano *et al.* e Cursino *et al.* reportaram espaçamentos basais

experimentais de 25,20 Å e 26,10 Å, respectivamente, para amostras hidratadas de Zn₂Al-DDS (ADACHI-PAGANO, 2000, CURSINO, 2013). Esses valores estão em acordo com os simulados.

Os valores experimentais de Zn₂Al-DBS e HSL-DDS foram, respectivamente, 30,60 Å e 31,11 Å (CURSINO, 2013, 2015). Esses valores estão bem próximos dos simulados com PBE, como pode ser observado na Tabela 7. Porém, esse funcional não pode ser assumido como o mais adequado para estudos de otimização de geometria, já que os espaçamentos basais são altamente dependentes dos métodos de síntese e da taxa de intercalação (LI, 2008). Além disso, como mencionado na introdução, simulações de dinâmica molecular já mostraram que diferentes quantidades de molécula de água podem afetar o espaçamento basal (KUMAR, 2007).

As distâncias de ligação das lamelas de Zn₂Al não foram afetadas pelo funcional utilizado, já que os parâmetros *a* e *b* foram similares. Entretanto, como já demonstrado, os funcionais se comportam de forma distinta em relação à predição dos espaçamentos basais. No caso da intercalação em Zn₂Al, vdW-DF previu uma sobreposição total dos ânions na região interlamelar, enquanto que o funcional PBE apresentou uma distância de sobreposição de 15,41 Å e 13,97 Å para DBS e DDS, respectivamente.

PBE-D2 também apresentou um valor de sobreposição de 17,74 Å para DBS e uma sobreposição total para o ânion DDS. Essa distância de sobreposição foi estimada pela distância entre os carbonos de uma mesma cadeia. Esses resultados ilustram a natureza atrativa dos métodos vdW-DF e PBE-D2.

Os ângulos de inclinação dos ânions também foram estimados. No caso das intercalações com DDS e DBS, os ângulos de inclinação não foram muito afetados pelo método de simulação. Os ângulos de inclinação foram iguais a 59,37°, 53,50° e 51,24° para DDS com PBE, vdW-DF e PBE-D2, respectivamente, e 66,43°, 66,63° e 62,91° para DBS com PBE, vdW-DF e PBE-D2, respectivamente. A análise feita para as distâncias de sobreposição e os ângulos de inclinação para os materiais intercalados de Zn₂Al indicam que todos os métodos de simulação fornecem conformações inclinadas dos ânions. Por outro lado, esses métodos apresentam discrepâncias em relação às sobreposições das cadeias carbônicas.

O funcional PBE tende a prever uma sobreposição intermediária, enquanto que os métodos vdW-DF e PBE-D2 promovem uma sobreposição total.

A sobreposição total dos ânions não ocorreu para a intercalação em HSL para os métodos vdW-DF e PBE-D2. Ao invés disso, uma sobreposição intermediária foi obtida. As distâncias de sobreposição foram maiores para as simulações com PBE-D2 (11,51 Å) do que as previstas por PBE e vdW-DF (10,19 Å e 9,09 Å para PBE e vdW-DF, respectivamente). Os ânions também foram mais inclinados para o método PBE-D2 (61,92°) do que para as simulações com vdW-DF e PBE (76,01° e 81,37° para vdW-DF e PBE, respectivamente). Esses valores explicitam a tendência desses ânions de adotarem uma orientação inclinada na região interlamelar.

A energia de esfoliação foi computada para todos os materiais intercalados desidratados com os diferentes métodos de simulação a fim de avaliar a intensidade das interações entre as lamelas. A Tabela 8 apresenta a energia de esfoliação ($\Delta E_{\text{esfoliação}}$) dos materiais intercalados. Pode-se notar que os valores obtidos com vdW-DF superam os obtidos com PBE e PBE-D2 em todos os casos estudados. O funcional PBE fornece uma energia negativa para a esfoliação de HSL-DDS, indicando que o mesmo funcional prevê um sistema não-ligado para essa intercalação.

Esse conjunto de valores indica claramente que o funcional PBE falha ao descrever as interações fracas existentes na região interlamelar. Essa mesma falha já foi abordada e discutida para a família de carboxilatos de zinco lamelares estudada nesse trabalho. Essa análise energética também indica que o funcional PBE não pode ser assumido como o mais adequado para o estudo desses materiais intercalados, ainda que tenha apresentado resultados satisfatórios para o estudo estrutural. Os dados estruturais e energéticos também podem ser correlacionadas, já que ambos ilustram o grande caráter atrativo dos métodos vdW-DF e PBE-D2.

Tabela 8: Energias de esfoliação ($\Delta E_{\text{esfoliação}}$) dos materiais intercalados desidratados obtidos com PBE, vdW-DF e PBE-D2.

Material Intercalado	PBE (kcal mol ⁻¹)	vdW-DF (kcal mol ⁻¹)	PBE-D2 (kcal mol ⁻¹)
Zn ₂ Al- DBS	2,74	63,46	28,32
Zn ₂ Al-DDS	1,15	36,77	26,45
HSL-DDS	-7,06	32,44	31,84

Devido ao melhor acordo entre os dados estruturais experimentais e simulados por PBE, todas as simulações das moléculas de água na região interlamelar de Zn₂Al-DDS e de HSL-DDS foram feitas com esse funcional de troca e correlação. Ademais, é esperado que as interações entre as moléculas de água e as cabeças polares dos ânions surfactantes sejam bem capturadas pelo funcional PBE, devido à sua excelente performance para interações de dipolo-dipolo de curto alcance (GRIMME, 2006). A Tabela 9 mostra os principais parâmetros geométricos para os materiais hidratados. Como esperado, os parâmetros da lamela *a* e *b* não apresentaram grandes modificações com a inserção das moléculas de água. O espaçamento basal de HSL-DDS hidratado apresentou uma pequena variação de 0,58 Å em relação à estrutura desidratada. Entretanto, uma variação de 1,13 Å foi observada para Zn₂Al-DDS hidratada. Esses valores mostram que as águas de hidratação tendem a aumentar o espaçamento basal para ambos os materiais intercalados.

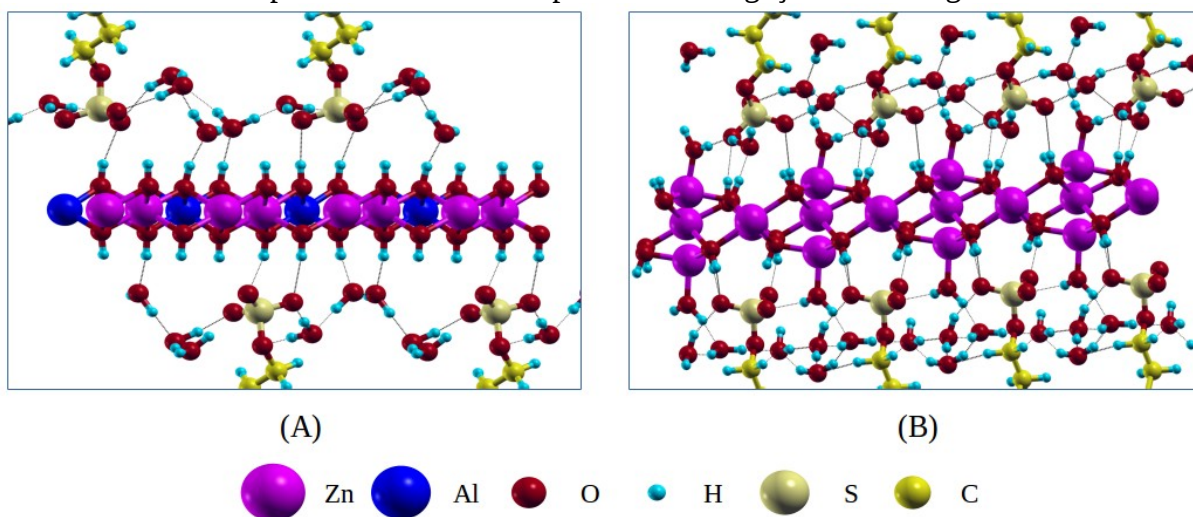
Tabela 9: Principais parâmetros geométricos dos materiais intercalados hidratados simulados com PBE.

Material Intercalado	Parâmetros	Valores Simulados
Zn ₂ Al-DDS hidratado	<i>a</i> (Å)	3,15
	<i>b</i> (Å)	3,15
	<i>d</i> (001) (Å)	26,36
LHS-DDS hidratado	<i>a</i> (Å)	31,48
	<i>b</i> (Å)	6,58
	<i>d</i> (001) (Å)	5,91

Em relação ao conteúdo interlamelar, as otimizações de geometria não previram uma sobreposição total dos ânions. As distâncias de sobreposição foram de 13,98 Å e 10,22 Å para, respectivamente, Zn₂Al-DDS hidratada e HSL-DDS hidratada. Pode-se notar que uma pequena variação ocorre em comparação com as estruturas desidratadas (0,01 Å e 0,03 Å para Zn₂Al-DDS e HSL-DDS, respectivamente). Entretanto, as inclinações entre as cadeias carbônicas e as lamelas apresentaram variações consideráveis. A maior variação observada foi para Zn₂Al-DDS (2,54°), enquanto que a variação para HSL-DDS foi igual a 1,68°.

As distâncias entre as moléculas de água e o restante das estruturas foram medidas para avaliar as suas possíveis interações (Figura 24). Os intervalos dessas distâncias com os ânions foram iguais a 1,71-2,02 Å e 1,73-1,96 Å para Zn₂Al-DDS e HSL-DDS, respectivamente. O intervalo das distâncias com as hidroxilas das lamelas de Zn₂Al foi igual a 1,60-1,71 Å. No caso de HSL-DDS, somente uma molécula de água apresentou uma distância próxima à hidroxila lamelar (1,84 Å). Os intervalos de 1,62-1,88 Å e 1,57-2,20 Å para as distâncias entre as moléculas de água foram obtidos, respectivamente, para Zn₂Al-DDS e HSL-DDS, respectivamente. Esses dados indicam que as moléculas de água estabilizam não só o ânion na região interlamelar como também as lamelas. Os intervalos de distâncias entre os grupos sulfato e as moléculas de água mostram que as diferentes lamelas não afetam as interações entre os ânions e as águas de hidratação, já que os dois intervalos são bem similares. Em contrapartida, os outros intervalos sugerem que a lamela de HDL facilita mais as interações entre as moléculas de água e as hidroxilas lamelares do que HSL. Esse fato pode ser explicado pelo grande impedimento estérico presente na célula unitária de HSL, já que os ânions são melhores distribuídos na lamela de HDL.

Figura 24: Representação das estruturas hidratadas de (A) Zn₂Al-DDS e (B) HSL-DDS. As linhas pontilhadas escuras representam as ligações de hidrogênio.



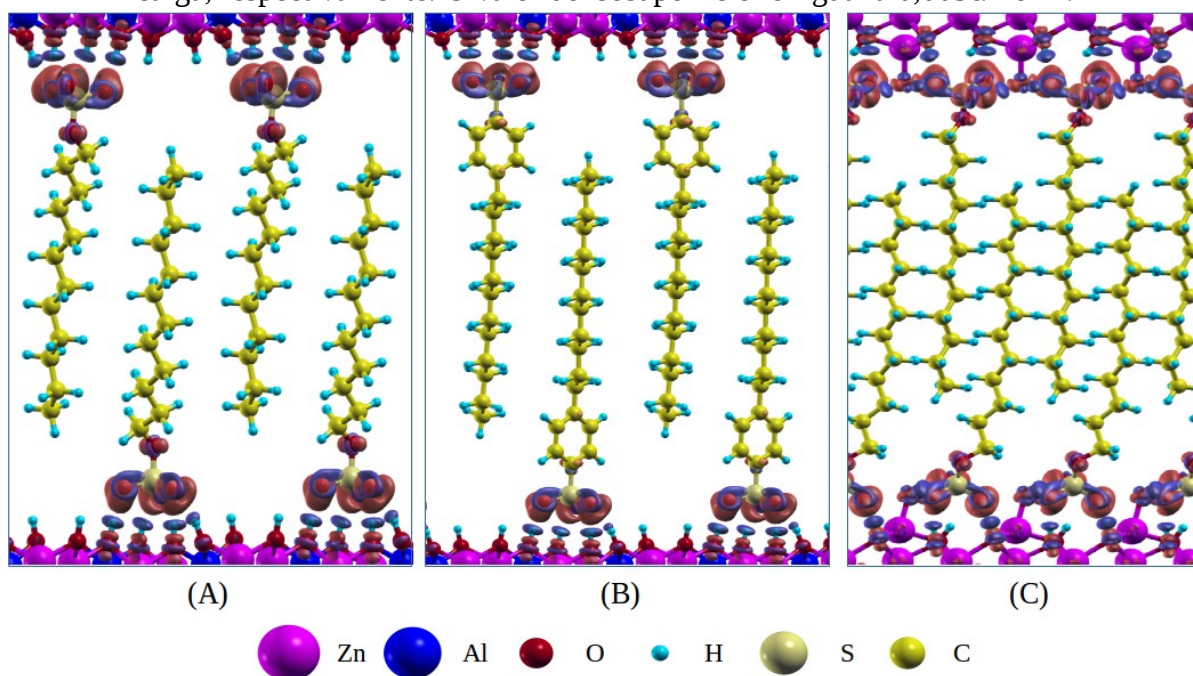
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

As análises estruturais e energéticas das estruturas desidratadas mostraram que o funcional PBE pôde gerar parâmetros geométricos condizentes com os dados experimentais, mesmo sem capturar adequadamente as interações fracas entre as cadeias carbônicas. Dessa forma, todos os cálculos de pós-processamento foram realizados com esse mesmo funcional. Cálculos de pós-processamento como cargas de Bader, mapas de diferença de densidade de carga e densidade de estados projetadas (PDOS) foram feitos para a análise das diferentes interações existentes nesses materiais assim como para a determinação dos sítios ácidos e básicos.

A Figura 25 mostra os mapas de diferença de densidade de carga para os materiais intercalados desidratados. Como pode ser observado, há uma transferência de densidade de carga entre os ânions e as lamelas. A densidade de carga é transferida das hidroxilas lamelares para os oxigênios dos grupos sulfato e sulfonato. Nenhuma transferência de densidade de carga pode ser observada para as hidroxilas lamelares mais distantes dos ânions. Esses tipos de estabilizações também podem ser observados para o material HSL intercalado. Nesse caso, também há uma transferência de densidade de carga das moléculas de água coordenadas para os átomos de oxigênio dos ânions. O intervalo de distâncias das ligações de hidrogênio entre as lamelas e os ânions é de 1,67-2,22 Å, 1,64-2,36 Å e 1,67-2,26 Å para, respectivamente,

Zn₂Al-DDS, Zn₂Al-DBS e HSL-DDS. Nenhuma transferência de densidade de carga é observada entre os ânions, ou seja, as conformações das cadeias carbônicas não são estabilizadas por interações de dipolo-dipolo à curta distância. Nesse caso, forças fracas de van der Waals são responsáveis pelo arranjo estrutural desses ânions na região interlamelar e as mesmas apresentam um papel importante nos processos de esfoliação desses materiais.

Figura 25: Diferença de densidade de carga de (A) Zn₂Al-DDS, (B) Zn₂Al-DBS e (C) HSL-DDS. Os lobos vermelhos e azuis correspondem ao aumento e à diminuição de densidade de carga, respectivamente. O valor de isosuperfície foi igual a 0,003e/Bohr³.



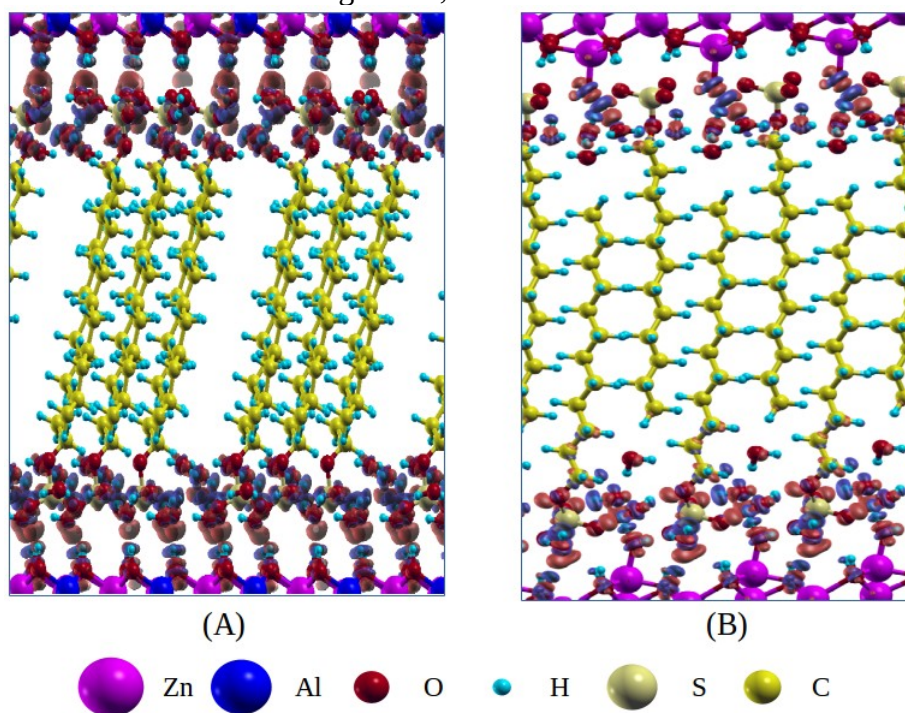
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A Figura 26 mostra a diferença de densidade de carga das estruturas hidratadas contendo DDS. Como pode ser observado, as interações entre as moléculas de água e as cabeças polares dos ânions ocorrem por transferência de densidade de carga. Os mapas mostram claramente as transferências entre as moléculas de água, e os ânions e as hidroxilas lamelares, como discutido previamente. Pode-se notar facilmente que, no caso dos grupos sulfato, as moléculas de água tendem a interagir com os átomos de oxigênio mais próximos às lamelas. As figuras também indicam que há mais interações entre as lamelas de HDL com as

moléculas de água do que entre as lamelas de HSL, pois há uma maior quantidade de lobos. No caso do material intercalado HSL, uma redistribuição de densidade de carga foi observada nos grupos metilênicos dos ânions. Essa característica mostra a grande importância das moléculas de água na estabilização desses ânions.

Figura 26: Diferença de densidade de carga de (A) Zn_2Al -DDS e (B) LHS-DDS hidratados.

Os lobos vermelhos e azuis correspondem ao aumento e à diminuição de densidade de carga, respectivamente. O valor de isosuperfície foi igual a $0,003e/Bohr^3$.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A análise das cargas de Bader mostrou que as cargas de alumínio ($3,00e$) e de zinco ($1,35e$) não se alteram com a inserção da camada de vácuo. As cargas de enxofre ($5,87e$ e $4,81e$ para DDS e DBS, respectivamente) não se alteram com o processo de esfoliação para os materiais de Zn_2Al . No caso do Zn_2Al -DBS esfoliado, uma pequena variação de $0,04e$ foi observada para as cargas de enxofre. As cargas dos átomos de zinco tetraédrico ($1,31e$) e octaédricos ($1,34e$) permaneceram inalterados com a inserção de vácuo para HSL-DDS. As

cargas de enxofre (5,87e) também apresentaram o mesmo padrão mencionado para as estruturas de Zn_2Al .

As cargas de Bader das estruturas hidratadas contendo DDS não apresentaram variações significativas em relação às estruturas desidratadas. As cargas de Bader de Al e Zn de Zn_2Al -DDS permaneceram inalteradas. A carga de enxofre do grupo sulfato apresentou uma pequena variação (0,01e) em relação aos ânions das estruturas desidratadas. As cargas dos átomos de zinco tetraédrico e octaédrico da estrutura HSL-DDS hidratada não variaram e o mesmo pôde ser observado para as cargas de enxofre. Esses resultados mostram que, ainda que as moléculas de água sejam estabilizadas por transferência de carga entre os grupos hidroxila e os ânions, nenhuma alteração significativa foi observada para os cátions e as cargas de enxofre das estruturas hidratadas.

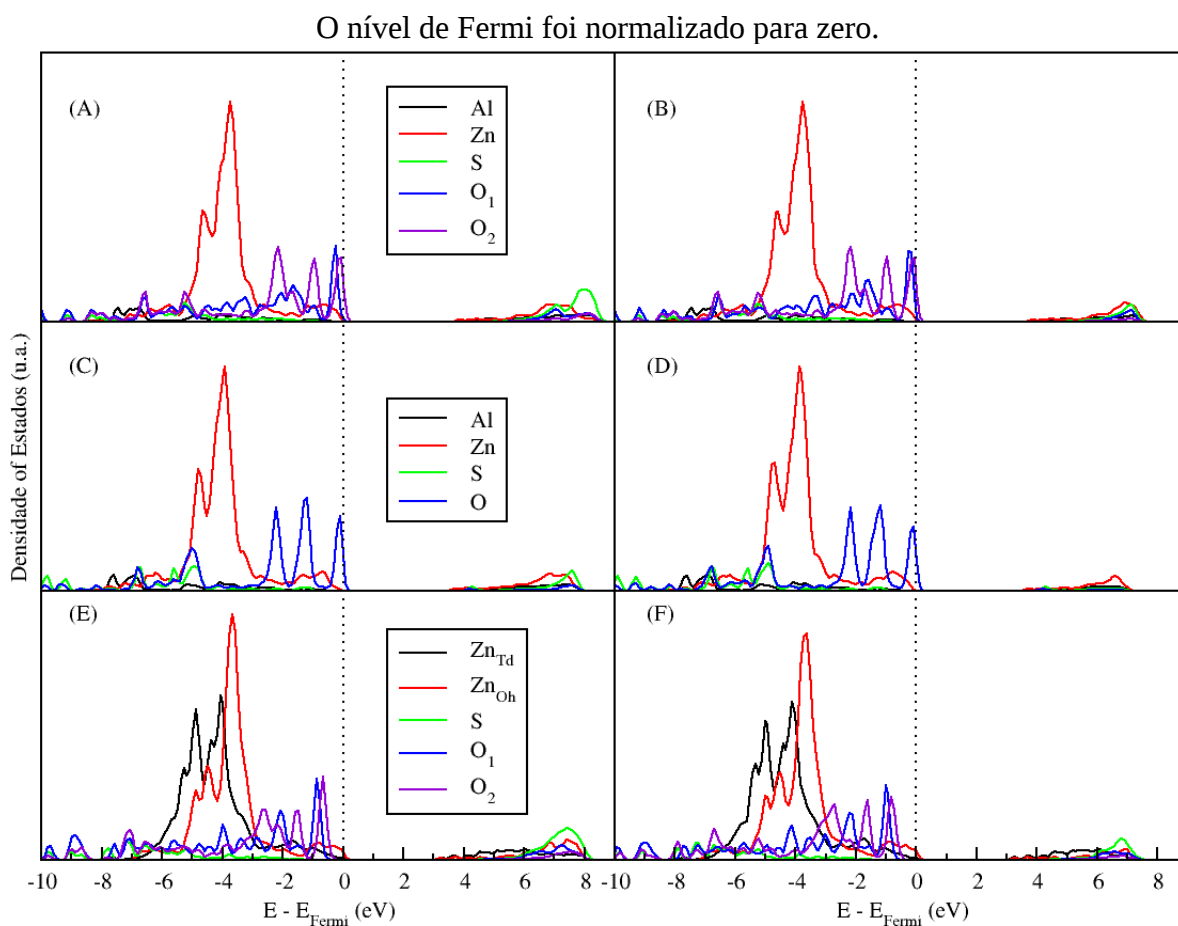
A Figura 27 mostra o PDOS das estruturas esfoliadas e do *bulk*. No caso da estrutura intercalada Zn_2Al , a projeção dos estados de zinco e de alumínio não se alteram com a inserção da camada de vácuo. Em ambos os casos, os estados de zinco são mais ácidos do que os de alumínio. Os estados de enxofre dos grupos sulfonato e sulfato também são bem ácidos, como pode ser percebido nas projeções das bandas de condução.

Os estados dos oxigênios ligados diretamente aos átomos de enxofre (O_2) são mais básicos que aqueles ligados entre o átomo de carbono e de enxofre (O_1). Portanto, esses átomos de oxigênio são mais suscetíveis a interagir com espécies ácidas. Esse resultado também corrobora com a maneira previamente descrita na qual uma molécula de água se estabiliza na região interlamelar. As moléculas de água das hidrotalcitas interagem fortemente com as hidroxilas lamelares e com o ânion presente na região interlamelar. Entretanto, como os ânions estudados são bem volumosos, um impedimento estérico seria esperado na região interlamelar, favorecendo assim uma maior interação com os átomos de oxigênio dos grupos sulfonato e sulfato.

A análise de PDOS do HSL intercalado indica uma diferença entre os estados projetados dos átomos de zinco tetraédrico e octaédrico tanto para a estrutura esfoliada como para o *bulk*. A acidez do enxofre também seguiu a mesma tendência observada para a estrutura Zn_2Al intercalada. Os valores de *gap* de energia dos *bulks* foram de 3,79 eV, 3,68 eV e 3,25 eV para Zn_2Al -DDS, Zn_2Al -DBS e HSL-DDS, respectivamente. No caso dos *gaps* de

energia das estruturas esfoliadas, esses valores foram iguais a 3,80 eV, 3,69 eV e 3,26 eV para Zn_2Al -DDS, Zn_2Al -DBS e HSL-DDS, respectivamente. Esses dados mostram que a inserção de vácuo não influencia a acidez dos estados projetados na bandas de condução desses sistemas intercalados.

Figura 27: PDOS das estruturas otimizadas com PBE de (A) Zn_2Al -DDS, (B) Zn_2Al -DDS esfoliada, (C) Zn_2Al -DBS, (D) Zn_2Al -DBS esfoliada, (E) HSL-DDS e (F) HSL-DDS esfoliada.



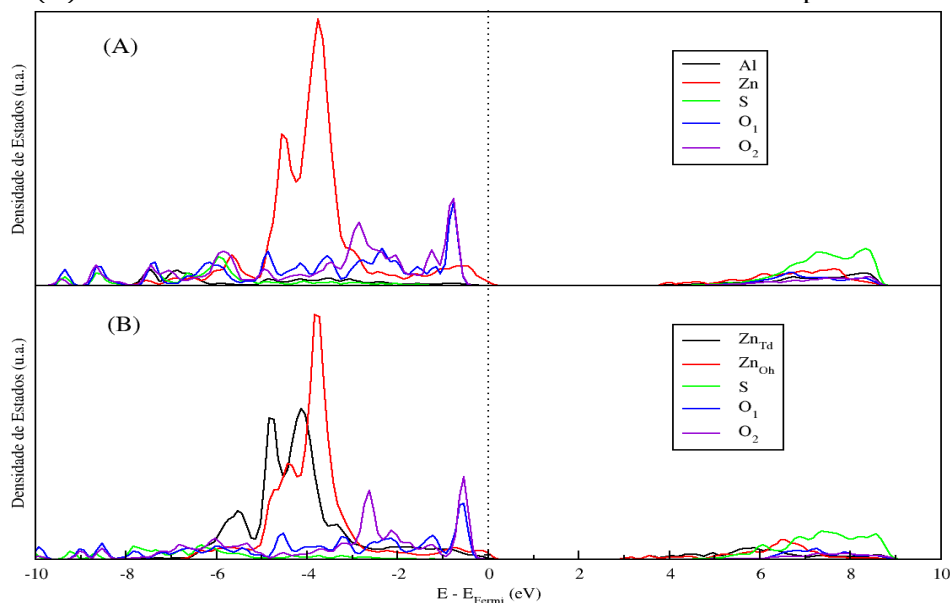
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A Figura 28 ilustra o PDOS das estruturas Zn_2Al -DDS e HSL-DDS hidratadas. Pôde-se observar que os estados projetados de Zn e de Al das lamelas Zn_2Al não foram afetados pela presença das moléculas de água de hidratação. No entanto, os estados dos

átomos de oxigênio dos grupos sulfato não puderam ser diferenciados, ou seja, todos os estados compartilham da mesma basicidade. Consequentemente, esse aspecto evidencia que as moléculas de água de hidratação afetam os estados de oxigênio dos grupos sulfato. No caso do HSL-DDS, as projeções dos átomos de zinco das lamelas apresentaram o padrão observado para as estruturas desidratadas. Os estados projetados dos átomos de oxigênio dos sulfatos se situaram no mesmo intervalo de energia próximo ao nível de Fermi, indicando dessa forma uma mesma basicidade. De modo consequente, as moléculas de água também influenciaram os estados eletrônicos dos ânions de HSL intercalado. Os estados projetados de enxofre de ambas as estruturas seguiram o mesmo padrão observado para as estruturas desidratadas.

Com relação aos valores de *gap* de energia, pôde-se notar que a hidratação de Zn_2Al -DDS levou a uma diminuição da acidez dos estados projetados nas bandas de condução, pois o *gap* de energia aumentou para 3,92 eV. Em contrapartida, o valor de *gap* de energia de HSL-DDS diminuiu para 3,14 eV com a presença das moléculas de água na região interlamelar, assim mostrando um aumento de acidez das bandas de condução.

Figura 28: PDOS das estruturas otimizadas com PBE de (A) Zn_2Al -DDS hidratado e (B) LHS-DDS hidratado. O nível de Fermi foi normalizado para zero.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

5.4 – Intercalação de Porfirinatos de Ferro(III).

Diferentemente dos carboxilatos de zinco lamelares e dos HDL e HSL intercalados com moléculas tensoativas, as interações não-locais não foram investigadas para os processos de intercalação das porfirinas aniônicas. Para esse tipo de intercalação, há uma forte interação entre os suportes inorgânicos carregados positivamente e os grupos sulfonato dos porfirinatos, sendo responsáveis pela forte coesão do material. Entretanto, devido à presença de estados d fortemente correlacionados dos cátions Fe^{3+} , mostra-se extremamente necessária a análise das influências da polarização de spin e da correção de Hubbard para esses sistemas.

Os parâmetros simulados de $Zn_2Al-H_2(TSPP)$ apresentaram um bom acordo com os valores experimentais (HALMA, 2008). Os parâmetros a e $d(00l)$ foram, respectivamente, iguais a 3,10 Å e 22,66 Å e os experimentais foram iguais a 3,08 Å e 22,3 Å, e 3,06 Å e 22,99 Å, para a coprecipitação antes e depois do tratamento hidrotérmico, respectivamente.

Kovář *et al.* reportaram diferentes modelos de $H_2(TSPP)$ intercalados em HDL- Mg_2Al por simulações de campo de força (KOVÁŘ, 2010). Em seus modelos, moléculas de água foram inseridas na região interlamelar baseado nas determinações experimentais e um bom acordo entre os padrões de difração simulado e experimental foi obtido. Devido ao excelente acordo entre as simulações desse trabalho e aquelas reportadas por Kovář *et al.*, pode-se inferir que a presença de moléculas de água na região interlamelar não afeta a estabilização estrutural dos porfirinatos. Além disto, Demel *et al.* também obtiveram um ótimo acordo entre os seus dados simulados e os experimentais para intercalações de HSL com porfirinatos de zinco (DEMEL, 2010). As suas simulações tampouco consideraram a presença de moléculas de água na região interlamelar.

A influência da polarização de spin e da correção de Hubbard na otimização de geometria foi analisada para $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$. A Tabela 10 mostra os parâmetros simulados obtidos por cálculos de camada fechada, cálculos de camada aberta e pela correção de Hubbard.

Tabela 10: Parâmetros simulados de Zn₂Al-Fe(TSPP)Cl obtidos por cálculos de camada fechada (GGA), camada aberta (GGA-Camada Aberta) e pela correção de Hubbard (GGA+U). Os erros relativos também estão apresentados para cada método de cálculo.

Parâmetro	Experimental (HALMA, 2008)	GGA/Erro (%)**	GGA-Camada Aberta/Erro (%)**	GGA+U/Erro (%)**
<i>a</i> (Å)	3,07 (3,06*)	3,10/0,98	3,09/0,65	3,10/0,98
<i>d</i> (001) (Å)	22,80 (22,95*)	22,52/1,38	22,59/1,06	22,60/1,01

* tratamento hidrotérmico, ** erro calculado para a amostra antes do tratamento hidrotérmico

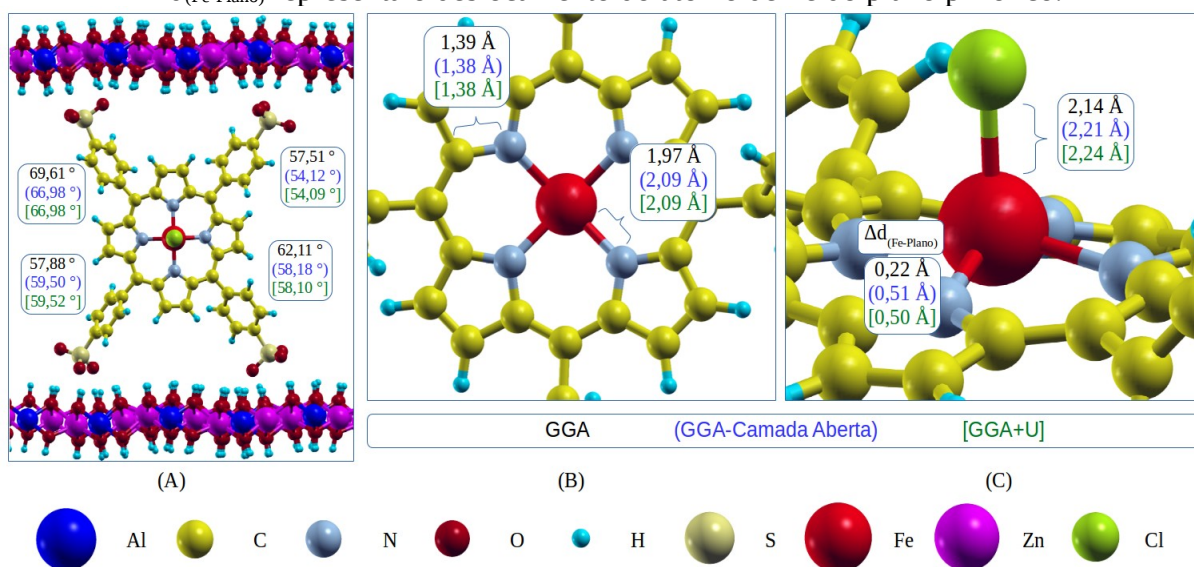
Como pode ser notado, os três métodos de cálculo forneceram bons resultados em comparação com os valores experimentais, com um erro relativo abaixo de 1,4% (HALMA, 2008). Pode-se perceber facilmente que os parâmetros não se alteram em relação ao método de cálculo aplicado. Moraes *et al.* reportaram simulações via DFT para HDL-Mg₂Fe contendo diferentes ânions (nitrato, carbonato e hidrogenofosfato) e o mesmo comportamento foi observado (MORAES, 2016).

A Figura 29 apresenta as principais distâncias de ligação e ângulos de diedro de Zn₂Al-Fe(TSPP)Cl. Como pode ser visto, a ligação C-N não se altera em relação ao método de cálculo aplicado e seu valor é bem próximo do obtido para H₂(TSPP) (1,37 Å). Contudo, as distâncias de ligação Fe-N e Fe-Cl mudaram com a contabilização da polarização de spin. Esses valores foram aproximadamente os mesmos para GGA-Camada Aberta e para GGA+U. A polarização de spin afetou o deslocamento perpendicular do ferro em relação ao plano pirrólico. Um aumento de 0,29 Å desse deslocamento foi observado para o cálculo de camada aberta em relação ao de camada fechada.

Os ângulos de diedro dos grupos fenil e do anel pirrólico também estão representados na Figura 29. Esses ângulos também se alteram com o método de cálculo utilizado. De fato, esses ângulos de diedro apresentam diferentes valores (50,95°, 58,15°, 56,28° e 53,48°) para Zn₂Al-H₂(TSPP) se comparados aos ilustrados na Figura 29. A análise estrutural indica até agora que a polarização de spin somente afeta a estrutura localmente, isto é, as ligações vizinhas ao centro de ferro. Esses ângulos de diedro também foram afetados pela polarização de spin. Moraes *et al.* observaram essa tendência para as distâncias de ligação próximas ao cátion de ferro de HDL-Mg₂Fe (MORAES, 2016). A distância entre as hidroxilas e os cátions só foram influenciadas nas vizinhanças de Fe³⁺. Deve-se ressaltar que

os materiais sintetizados por Halma *et al.* estão hidratados (HALMA, 2008) e, como já mencionado, as simulações desse trabalho não computaram a presença de águas de hidratação na região interlamelar. Por conseguinte, devido ao bom acordo entre os dados experimentais e os simulados aqui obtidos, pode-se assumir que as distâncias e ângulos de ligações previstas também não são afetadas pelas moléculas de água na região interlamelar.

Figura 29: Principais distâncias de ligação e ângulos de Zn_2Al intercalado com $[Fe(TSPP)Cl]$. $\Delta d_{(Fe-Plano)}$ representa o deslocamento do átomo de Fe do plano pirrólico.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Mesmo com a grande semelhança entre os dados obtidos pela polarização de spin e por GGA+U, a correção de Hubbard se faz necessária para a predição correta da magnetização total do sistema. Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica mostraram que o estado de spin observado para esses materiais é igual a 5/2 (HALMA, 2008). Por outro lado, o funcional GGA/PBE falha em prever corretamente esse estado de spin como o mais estável. Portanto, a correção de Hubbard é necessária para contornar esse problema. Outros trabalhos também mostram que GGA+U influencia também a densidade de estados, prevendo um comportamento semicondutor para HDL (MORAES, 2016). Como a análise de densidade de estados é uma importante ferramenta de estudo nesse trabalho, todos os cálculos de pós-processamento serão discutidos pelas simulações GGA+U.

A Tabela 11 apresenta os parâmetros principais e a variação de energia eletrônica para as duas conformações estudadas (Figura 14) de Zn₂Al-Fe(TDCSPP)Cl. A variação de energia eletrônica mostra que a conformação 2 é mais estável que a conformação 1. Esse aspecto também corrobora com o excelente acordo obtido entre os parâmetros simulados e experimentais para a conformação 2 (HALMA, 2008), especialmente para *d(00l)*. Halma *et al.* demonstraram por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho que ânions carbonato estão presentes como contaminantes nas amostras. Todavia, pelo excelente acordo entre os parâmetros geométricos, pode-se inferir que essas pequenas contaminações não afetam a conformação estrutural dos porfirinatos. A grande diferença energética entre as duas conformações estudadas também indica que o empilhamento mútuo das duas é bem improvável.

Tabela 11: Principais parâmetros com seus respectivos erros relativos e a variação de energia eletrônica obtidos por GGA+U.

Zn ₂ Al-Fe(TDCSPP)Cl	Experimental (HALMA, 2008)	Conformação 1	Conformação 2
<i>a</i> (Å)	3,07	3,08/0,32%	3,15/2,60%
<i>d(00l)</i> (Å)	21,60	22,56/4,44%	21,29/1,43%
ΔE (kcal mol ⁻¹)	0,00	20,72	0,00

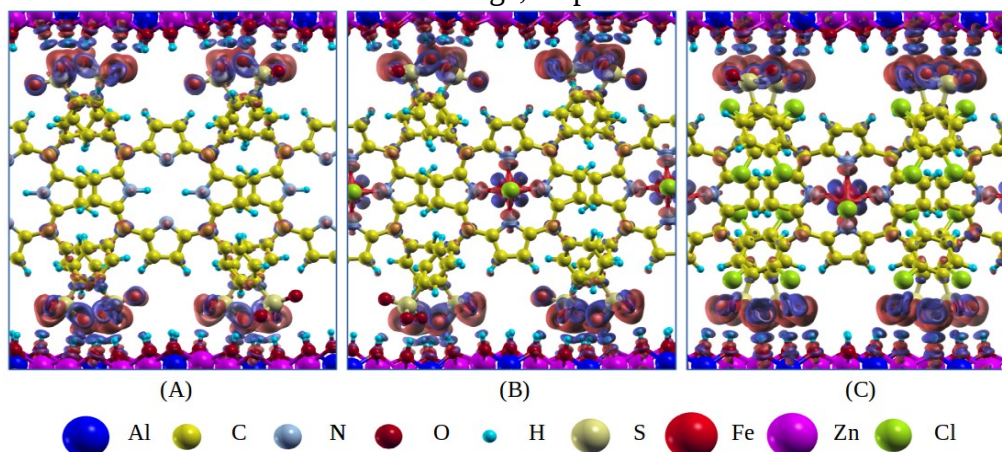
As distâncias de ligação C-N, Fe-N e Fe-Cl de Zn₂Al-Fe(TDCSPP)Cl são, respectivamente, iguais a 1,38 Å, 2,09 Å e 2,25 Å, sendo bem similares aos valores simulados de Zn₂Al-Fe(TSPP)Cl. O deslocamento do átomo de ferro também foi bem similar com um valor igual a 0,51 Å. Em contrapartida, os ângulos de diedro foram diferentes em comparação aos outros simulados. Os ângulos de diedro entre os grupos fenil e o plano pirrólico foram iguais a 62,05°, 60,05°, 73,35° e 73,86°.

Como mencionado na metodologia, diferenças de densidade de carga foram construídas para a visualização das transferências de densidade de carga entre os porfirinatos e as lamelas de HDL. Como pode ser visto na Figura 30, os porfirinatos são estabilizados por transferência de densidade de cargas entre os grupos sulfonatos e as hidroxilas das lamelas para os três sistemas estudados. Os intervalos de distância entre os átomos de oxigênio dos

grupos sulfonato e as hidroxilas das lamelas de $Zn_2Al-H_2(TSPP)$, $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ e $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$ foram, respectivamente, iguais a 1,61-1,94 Å, 1,62-2,01 Å e 1,59-2,09 Å.

A comparação entre os mapas de diferença de densidade de carga e os intervalos de ligação indicam que os modos de estabilização não são afetados pela presença do cátion de ferro e pelas substituições dos grupos fenil, já que os intervalos e os mapas da Figura 30 são bem similares. No caso de $Zn_2Al-H_2(TSPP)$, há redistribuição de carga nos átomos de nitrogênio e nos carbonos do anel. Enquanto que para $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ e $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$, as redistribuições de carga ocorrem também no cátion de ferro.

Figura 30: Diferença de densidade de carga de (A) $Zn_2Al-H_2(TSPP)$, (B) $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ e (C) $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$. O valor de isosuperfície foi igual a 0,003 e/Bohr³. Os lobos vermelhos e azuis correspondem ao aumento e à diminuição de densidade de carga, respectivamente.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

As cargas de Bader dos cátions das lamelas de HDL foram as mesmas para todos os materiais intercalados (3,00e e 1,36e para Al e Zn, respectivamente). As cargas de Bader dos átomos de nitrogênio de $Zn_2Al-H_2(TSPP)$ apresentaram diferentes valores para N_H (-2,45e) e N (-2,83e). No caso dos materiais intercalados contendo ferro, os átomos de nitrogênio apresentaram o mesmo valor (-2,61e) e os mesmos não se alteraram em relação ao tipo de porfirinato presente na região interlamelar.

O mesmo comportamento foi observado para as cargas de Bader de Fe ($1,64e$) e Cl coordenado ao cátion de ferro ($-0,59e$). Por outro lado, as cargas de Bader dos átomos de enxofre dos grupos sulfonatos apresentaram uma variação com o tipo de substituição do grupo fenil. As cargas de enxofre foram iguais a $4,77e$ para $Zn_2Al-H_2(TSPP)$ e para $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$, e $4,82e$ para $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$. Esta pequena diferença ($0,05e$) concorda com a análise feita para as diferenças de densidade de carga, já que nenhuma mudança significativa pôde ser observada nos lobos de transferência. Ademais, as cargas de Bader dos átomos de oxigênio de sulfonato ocorreram no intervalo entre $-1,84e$ e $-1,90e$ para $Zn_2Al-H_2(TSPP)$ e $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ e entre $-1,86e$ e $-1,89e$. Esses valores evidenciam que a transferência de carga entre os porfirinatos e as lamelas de HDL não é afetada pela coordenação do cátion de ferro, tampouco pela substituição dos grupos fenil. Obviamente, essa observação não pode ser generalizada para todos os porfirinatos, visto que esse estudo se restringe somente em porfirinatos com grupamentos sulfonatos.

A Figura 31 mostra o PDOS de $Zn_2Al-H_2(TSPP)$, $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ e $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$. Os estados projetados de Zn e Al são os mesmos para os três materiais intercalados. Como pode ser notado na Figura 31, os sítios mais básicos de $Zn_2Al-H_2(TSPP)$ são os átomos de nitrogênio do anel pirrólico, já que seus estados de valência estão mais próximos do nível de Fermi.

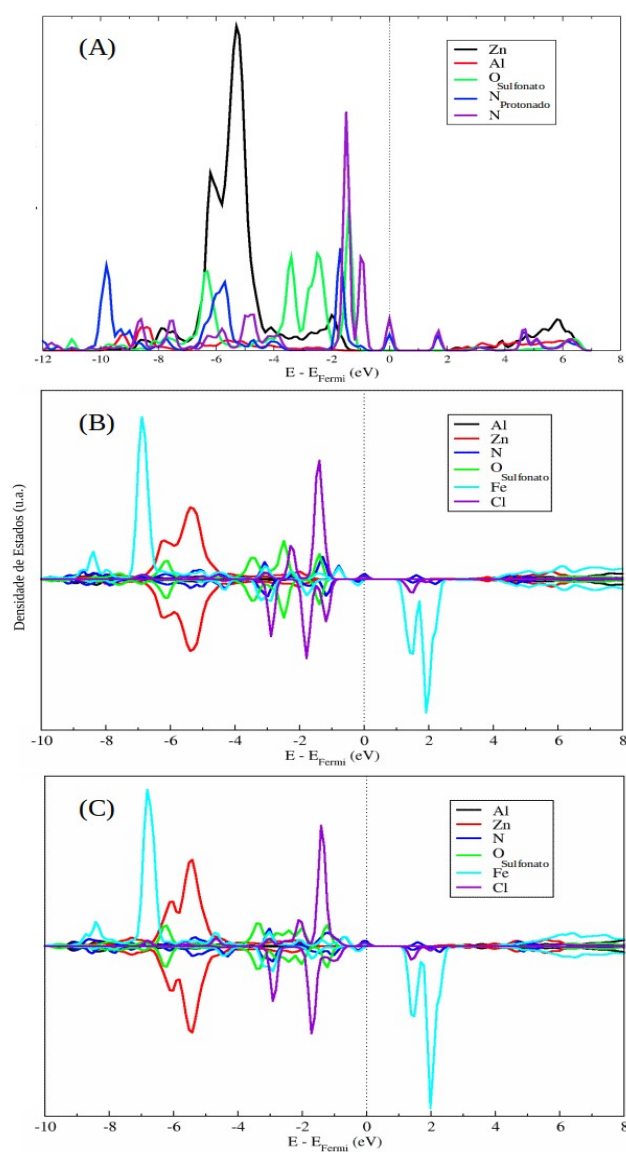
No caso de $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ e $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$, os sítios mais básicos são também os átomos de nitrogênio assim como o cloreto coordenado ao ferro. As projeções dos estados dos átomos de oxigênio dos grupos sulfonato estão presentes também na Figura 31 e pode-se notar facilmente que esses sítios são pouco básicos em comparação com os nitrogênios pirrólicos.

As projeções dos estados de Fe mostram a sua grande acidez para ambos os sistemas, visto que seus estados nas bandas de condução estão mais próximos do nível de Fermi. Os estados de Fe tanto de $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ como de $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$ possuem a mesma acidez pelo fato de suas projeções caírem na mesma faixa de energia. Isso significa que esses sítios tendem a interagir mais com espécies doadoras de elétrons. Como mencionado previamente na análise estrutural, os ângulos de diedro entre os grupos fenil e os planos pirrólicos são diferentes para as substituições presentes em (TSPP) e em (TDCSPP).

Logo, pode-se supor que a captura de um oxigênio radicalar, produzido durante a catálise de reações de oxidação, dependa do impedimento estérico causado por esses diedros.

Figura 31: PDOS de (A) $Zn_2Al-H_2(TSPP)$, (B) $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ e (C) $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$.

O nível de Fermi foi normalizada para zero. No caso de (B) e (C), os níveis de Fermi foram normalizados pelos estados *down*.

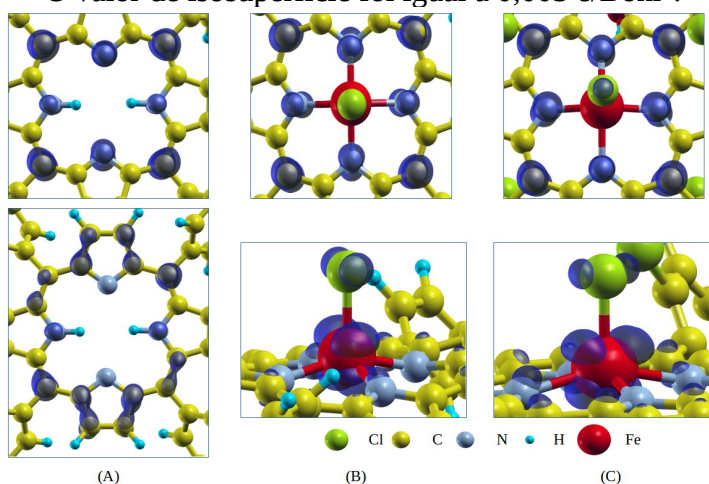


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

O módulo ao quadrado dos estados HOMO e LUMO dos materiais intercalados foi computado para auxiliar a discussão feita para a análise PDOS. A Figura 32 mostra os níveis HOMO e LUMO de $Zn_2Al-H_2(TSPP)$, $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ e $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$. O nível HOMO de $Zn_2Al-H_2(TSPP)$ é majoritariamente composto por orbitais p de N, N_H e C dos grupos fenil, enquanto que o nível LUMO consiste da hibridização dos orbitais p de todo anel pirrólico. Os orbitais p de N não aparecem na Figura 32 por causa do valor de isosuperfície escolhido. Quando valores um pouco mais baixos são escolhidos, os lobos dos orbitais p podem ser visualizados nos átomos de nitrogênio. No caso do nível LUMO, os planos nodais são observados entre os átomos de carbono e de nitrogênio. Os níveis HOMO de $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ e $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$ são bastante similares. A hibridização dos orbitais p dos átomos de nitrogênio e de carbono dos grupos fenil ocorrem com o orbital p do cloreto coordenado ao ferro. No caso dos níveis LUMO, a hibridização ocorre entre os orbitais $Fe-d$, $Cl-p$ e dois $N-p$ com planos nodais entre os átomos de Cl, Fe e N, assim mostrando o seu caráter antiligante. Portanto, essas análises dos níveis HOMO e LUMO confirmam as análises de basicidade e de acidez mostradas anteriormente para os cálculos de PDOS. Fica enfatizada também a similaridade da acidez de ambos os porfirinatos contendo Fe.

Figura 32: Módulo ao quadrado dos níveis HOMO (figuras superiores) e LUMO (figuras inferiores) de (A) $Zn_2Al-H_2(TSPP)$, (B) $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ e (C) $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$.

O valor de isosuperfície foi igual a $0,003 e/Bohr^3$.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

5.5 – Adsorções em ZIF-9.

A captura das interações não-locais foi também de grande interesse para as simulações do ZIF-9, tanto do ponto de vista estrutural como do ponto de vista das predições dos dados espectroscópicos dessa MOF. Logo, os testes dos funcionais PBE e vdW-DF, e do método DFT-D2 se fizeram necessários devido à ausência de dados experimentais para validar a metodologia de simulação adotada.

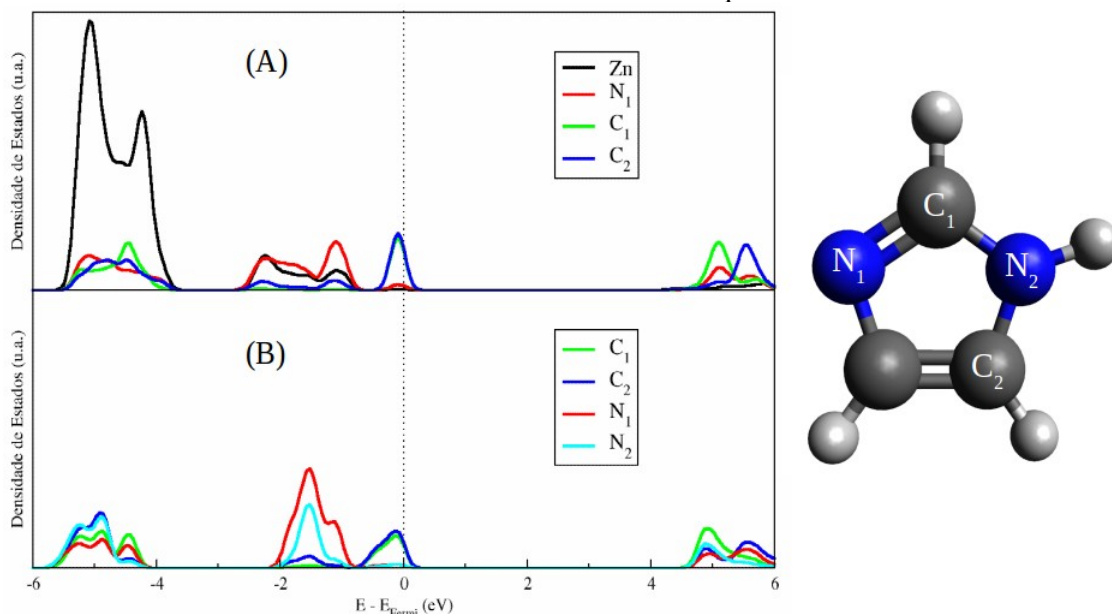
A Tabela 12 apresenta os parâmetros de rede obtidos por PBE, PBE-D2 e vdW-DF para o ZIF-9. Pode-se observar que o funcional PBE subestima os parâmetros a , b e c , e o método PBE-D2 prevê valores ainda menores. Por outro lado, o funcional vdW-DF fornece um excelente acordo com os parâmetros reportados por Lewis *et al.* (LEWIS, 2009). Nota-se também que os erros relativos dos parâmetros de rede estão abaixo de 0,96% para todos os métodos considerados. A Tabela 12 também mostra que todos os métodos de cálculo geraram resultados similares para as principais distâncias de ligação e dos ângulos presentes na estrutura cristalina. Conseqüentemente, pode-se concluir por essa análise estrutural que todos os métodos de simulação aplicados para o ZIF-9 podem ser considerados para estudos geométricos dessa MOF.

Tabela 12: Parâmetros de rede, principais distâncias de ligação e ângulos, e seus respectivos erros relativos obtidos por PBE, PBE-D2 e vdW-DF para ZIF-9. Os valores de referência correspondem aos dados reportados por Lewis *et al.*

Parâmetros	Referência	PBE/Erro (%)	PBE-D2/Erro (%)	vdW-DF/Erro (%)
a (Å)	22,91	22,84/0,30	22,71/0,87	22,95/0,17
b (Å)	22,91	22,83/0,35	22,69/0,96	22,94/0,13
c (Å)	15,88	15,82/0,38	15,74/0,88	15,90/0,12
α (°)	90,12	90,12/0,00	90,12/0,00	90,12/0,00
β (°)	90,01	90,01/0,00	90,02/0,00	90,01/0,00
γ (°)	119,95	119,97/0,02	119,95/0,00	119,95/0,00
Zn-N (Å)	2,02	2,01	1,99	2,02
N-Zn-N (°)	117,20	117,20	117,40	117,26
N-C-N (°)	111,84	112,72	112,53	112,78

Foi feita a identificação das principais diferenças da distribuição eletrônica entre o ZIF-9 e a estrutura cristalina do imidazol ($a = 7,57 \text{ \AA}$, $b = 5,37 \text{ \AA}$ e $c = 9,78 \text{ \AA}$) (MCMULLAN, 1979), a qual foi utilizada como um sistema de referência. Primeiramente, a análise de carga de Bader evidenciou que as cargas de zinco ($1,23e$) e de nitrogênio ($-2,70e$) do anel de imidazol são iguais para a estrutura do ZIF-9. O carbono C_1 ligado aos dois átomos de nitrogênio tem uma carga mais positiva ($2,57e$) em comparação ao C_2 ligado ao átomo de nitrogênio e de carbono ($0,97e$). O mesmo comportamento pode ser observado para a estrutura cristalina do imidazol com valores de carga bem similares, $2,54e$ e $0,97e$ respectivamente. Em contrapartida, as cargas de N se alteram significativamente se comparadas com as presentes na estrutura do imidazol ($-2,50e$ e $-2,85e$ for N_2 e N_1 , respectivamente) principalmente por causa das ligações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina do imidazol. Uma diferença similar pode ser observada pela consideração do PDOS representada na Figura 33. Enquanto as projeções dos diferentes átomos de nitrogênio são as mesmas para a estrutura do ZIF-9, a situação é oposta para a estrutura do imidazol (Figura 33). O PDOS dos átomos de carbono seguem o mesmo comportamento observado para a análise de cargas de Bader. Como pode ser observado na Figura 33, os átomos de carbono C_1 e C_2 apresentam basicidade distinta e C_2 é mais básico que C_1 em ambas as estruturas, já que a projeção de C_2 nas bandas de valência está mais perto do nível de Fermi do que aquelas associadas a C_1 . Essa análise indica que espécies ácidas podem potencialmente ser atraídas por estes sítios em ZIF-9.

Figura 33: PDOS de (A) ZIF-9 e (B) da estrutura cristalina de imidazol. Os rótulos dos diferentes átomos estão ilustrados no esquema à direita.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Os deslocamentos químicos isotrópicos de ^{13}C foram em seguida computados para as estruturas otimizadas do ZIF-9 obtidas pelos diferentes métodos. A Tabela 13 indica que os parâmetros de RMN para C_1 e C_2 são bem similares com o funcional PBE e com a inclusão das forças de dispersão pelo método DFT-D2. O método PBE-D2 também não indica nenhuma mudança drástica em relação ao funcional PBE. O funcional vdW-DF leva a uma notável mudança dos deslocamentos químicos isotrópicos para ambos C_1 e C_2 . Como não há nenhum experimento de RMN reportado até agora para o ZIF-9, todas essas simulações foram comparadas com os dados experimentais coletados em MOF pertencentes à mesma família ZIF.

Baxter *et al.* reportaram experimentos de RMN de ^{13}C para sistemas similares (ZIF-4 e ZIF-zni) e os valores descritos de deslocamento químico para ^{13}C estão em acordo com os valores previstos nesse trabalho, como visto na Tabela 13 (BAXTER, 2015). Mesmo com o excelente acordo entre os valores previstos por vdW-DF e os experimentais, pode-se notar que todos os outros métodos fornecem valores adequados para os deslocamentos

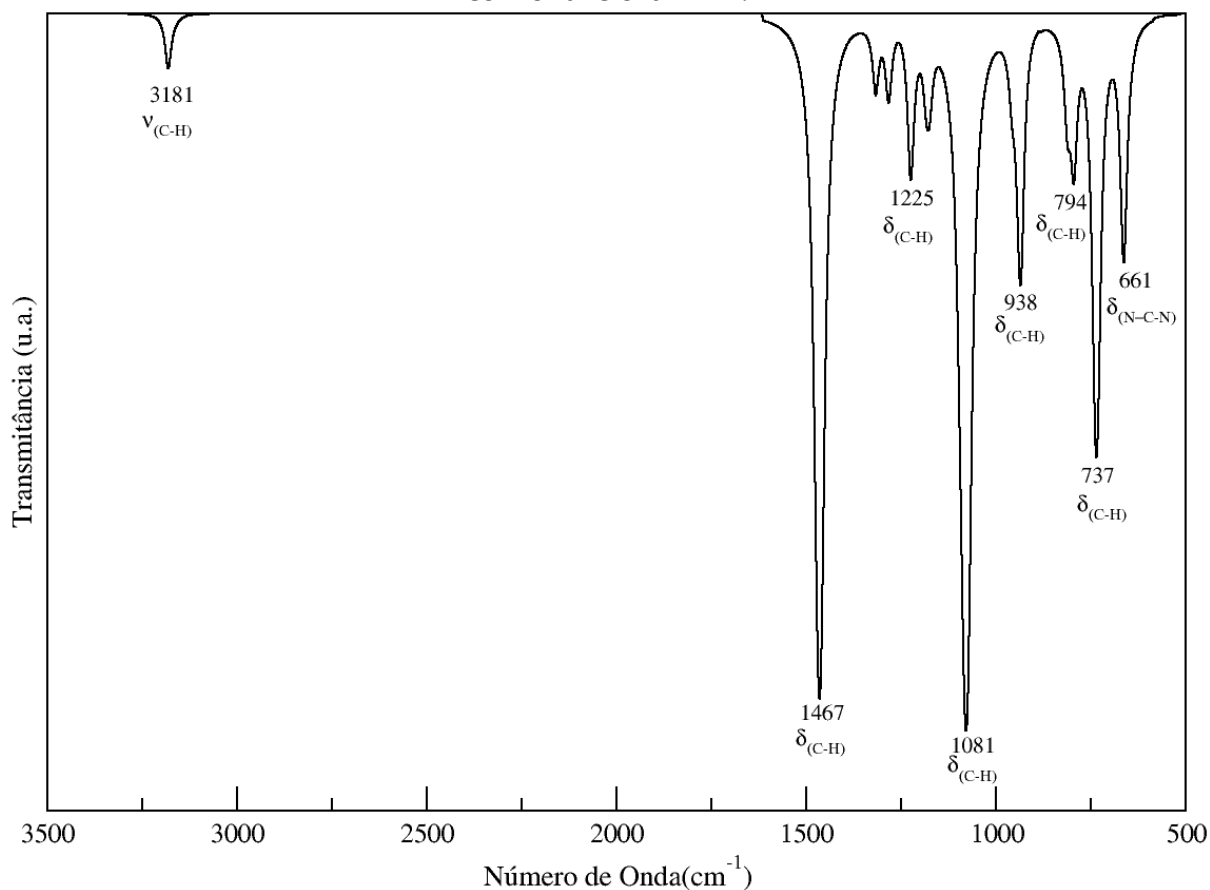
químicos. Por isso, o funcional PBE foi escolhido para as próximas etapas de estudo do ZIF-9.

Tabela 13: Deslocamentos químicos isotrópicos de ^{13}C (δ_{iso}) para ZIF-9. A notação dos átomos de carbono está representada na Figura 33. Os dados experimentais foram retirados do trabalho de Baxter *et al.*

Método de Cálculo	C ₁ (ppm)	C ₂ (ppm)
PBE	139,6	122,9
PBE-D2	138,1	121,6
vdW-DF	142,21	124,1
ZIF-4 experimental	142,5-143,9	123,9-125,8
ZIF-zni experimental	142,0-142,7	124,5-128,3

Cálculos de fônons foram também realizados para a estrutura do ZIF-9. Os modos vibracionais simulados com os seus respectivos assinalamentos estão presentes na Figura 34. As bandas de absorção em 661 cm^{-1} , e entre 737 cm^{-1} e 1467 cm^{-1} podem ser assinaladas ao modo de deformação do ângulo N-C-N e da ligação C-H do ligante imidazol, respectivamente. Esses modos se estendem no mesmo intervalo de número de onda reportado experimentalmente por Baxter *et al.* para ZIF-4 e ZIF-zni, respectivamente (BAXTER, 2016). As intensidades relativas também estão em excelente acordo com os dados experimentais. O modo de estiramento da ligação C-H está localizado em 3181 cm^{-1} .

Figura 34: Espectro de absorção na região do infravermelho para a estrutura do ZIF-9 obtido com o funcional PBE.

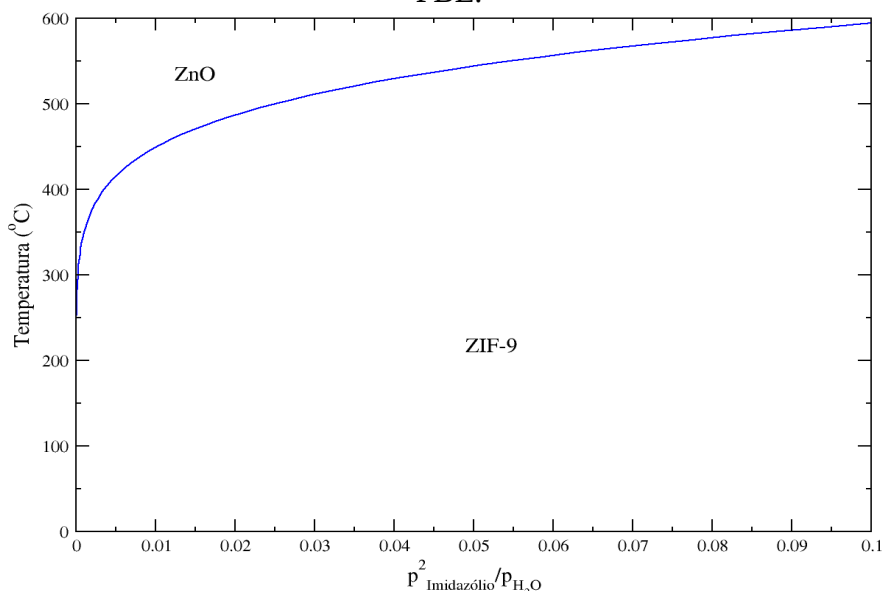


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Logo após a simulação dos dados espectroscópicos de interesse, o estudo termodinâmico e cinético da decomposição do ZIF-9 foi conduzido para a análise da estabilidade térmica do material em presença de vapor de água. A Figura 35 apresenta o estudo termodinâmico da estabilidade do ZIF-9 a partir de um diagrama de fase da formação de ZnO pela decomposição da estrutura por vapor de água, simulado pelo funcional PBE. A variação de energia eletrônica e do ZPE da reação R_2 como definida na seção de metodologia são, respectivamente, iguais a 24,83 kcal mol⁻¹ e 0,29 kcal mol⁻¹. As contribuições translacional, rotacional e vibracional para a entropia de reação foram iguais a 0,05 kcal mol⁻¹ K⁻¹, 0,02 kcal mol⁻¹ K⁻¹ e 0,07 kcal mol⁻¹ K⁻¹, respectivamente, em 25 °C e em 1 atm para ambas as pressões parciais. Esses valores mostram que a contribuição eletrônica é muito

maior que o termo vibracional para a energia interna e o termo vibracional é o mais predominante para a entropia. Essa reação é endotérmica com o valor de entalpia de 23,16 kcal mol⁻¹ nas mesmas condições consideradas anteriormente. Como pode ser observado na Figura 35, quando a contribuição da pressão se aproxima de zero (umidade infinita), a temperatura na qual a reação é espontânea é aproximadamente 300 °C. O contrário é observado quando a umidade decresce. Por esse motivo, esse diagrama de fase enfatiza a grande estabilidade da estrutura do ZIF-9 com vapor de água. Yin *et al.* reportaram que a estabilidade térmica do ZIF-8 depende da atmosfera na qual o material é submetido e a decomposição ocorre na presença de vapor de água acima de 400 °C (YIN, 2015). Esse aspecto mostra a grande estabilidade da família ZIF e corrobora com a conclusão sobre o ZIF-9 nesse trabalho. Deve-se ressaltar que não há nenhuma evidência experimental da formação de ZnO resultante da decomposição de ZIF-9. Logo, não se sabe se a fase de ZnO formada é cristalina ou amorfa nesse processo.

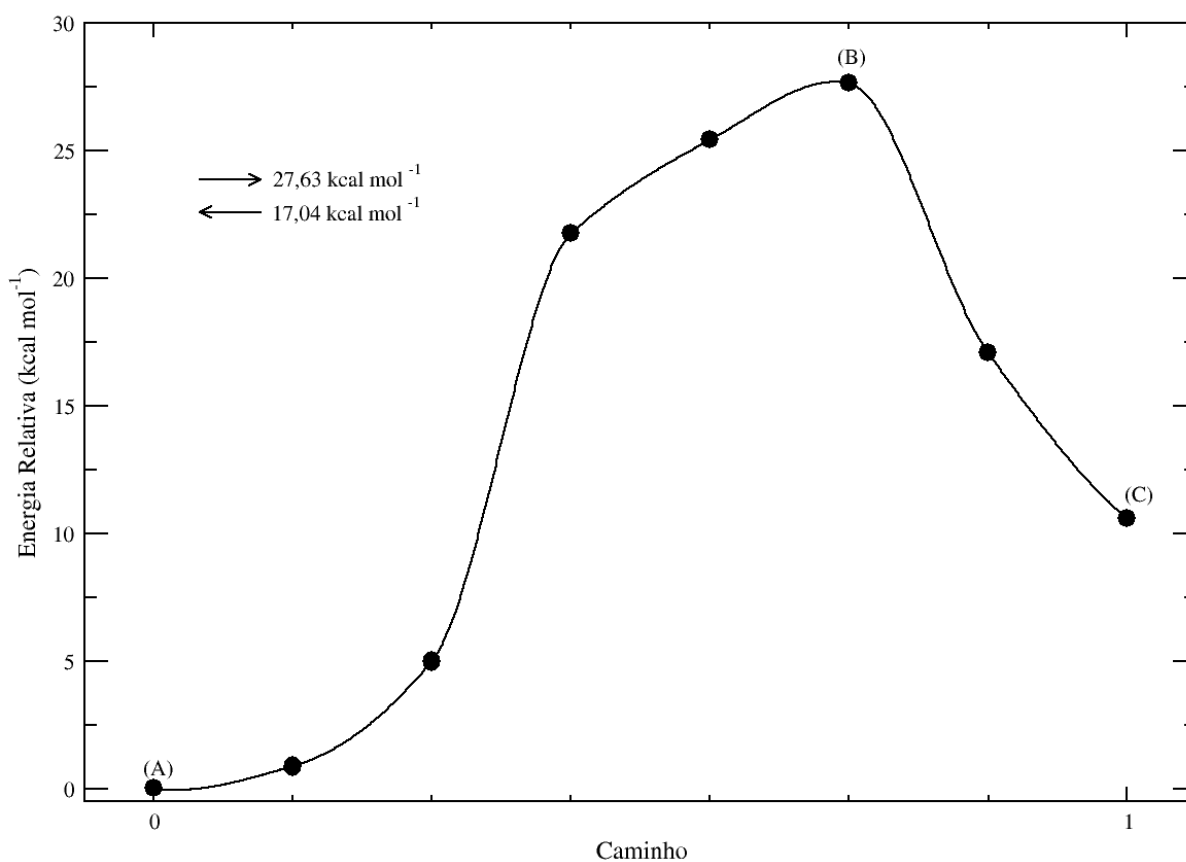
Figura 35: Diagrama de fase correspondente à reação de decomposição do ZIF-9 por vapor de água com a formação de ZnO calculado pelo funcional PBE.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A Figura 36 ilustra o caminho de dissociação da molécula de água e a energia de barreira para a etapa inicial da decomposição de ZIF-9, simulada pelo funcional PBE. Essa etapa foi utilizada para o estudo cinético do processo de decomposição do ZIF-9. Como pode ser observado, a barreira de energia para a decomposição da molécula de água é bem alta ($27,63 \text{ kcal mol}^{-1}$), e a barreira reversa é levemente mais baixa ($17,04 \text{ kcal mol}^{-1}$). Esse valor de energia também evidencia a grande estabilidade dessa MOF. Pode-se ver facilmente que o último estágio do caminho é menos estável, ou seja, a quebra da ligação Zn-N e a dissociação da água desestabilizam a rede. A diferença de energia entre os estágios final e inicial é igual a $10,59 \text{ kcal mol}^{-1}$. Por consequência, a reconstrução da estrutura não seria esperada nesse processo já que a diferença entre as barreiras direta e reversa é relativamente alta.

Figura 36: Barreira de energia da dissociação da molécula de água em ZIF-9.

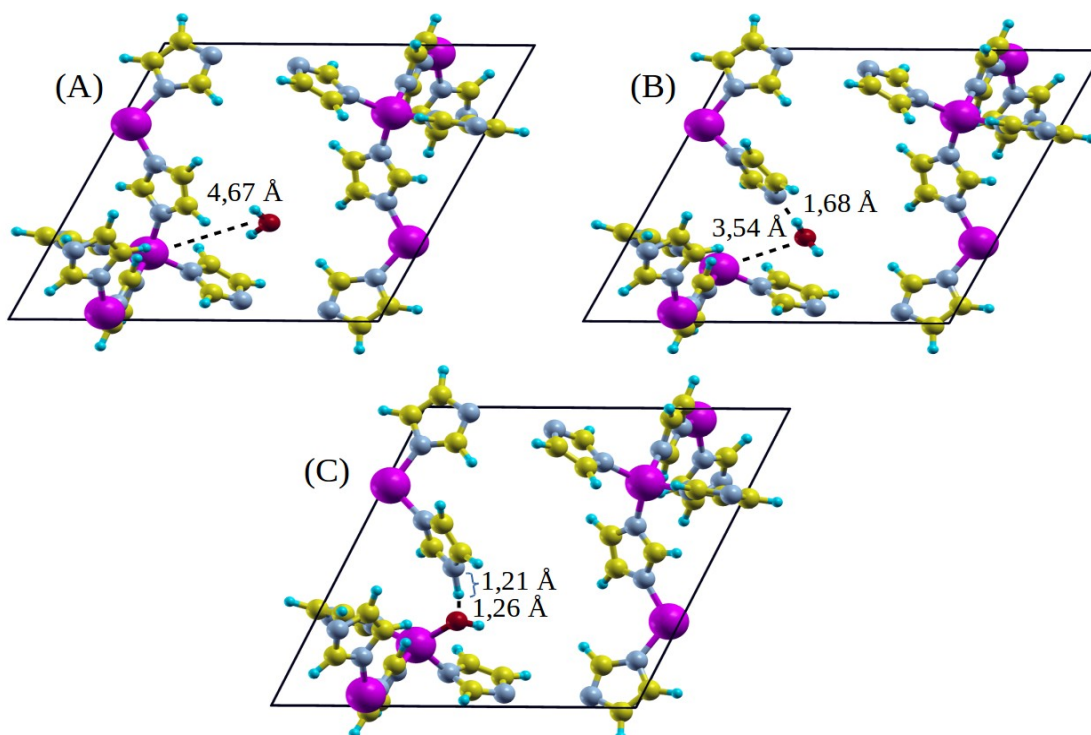


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A Figura 37 apresenta as configurações estruturais do estágio inicial (A), do estado de transição (B) e do estágio final (C) da primeira etapa da reação R_1 com suas principais distâncias interatômicas. Inicialmente, a molécula de água está distanciada do cátion de zinco por uma longa distância de 4,67 Å, com os seus átomos de hidrogênio orientados a esse mesmo cátion. Logo após, a molécula de água se rotaciona para que os seus respectivos átomos de hidrogênio possam se alinhar ao anel de imidazol. A ligação Zn-N então se quebra como mostrado no estado de transição (B) enquanto a molécula de água se aproxima do cátion de zinco (3,54 Å) e os seus átomos de hidrogênio estão bem próximos do átomo de nitrogênio do anel de imidazol (1,68 Å). Por último, a dissociação de água ocorre e um átomo de hidrogênio se liga ao anel de imidazol. No estágio final (C), a hidroxila formada é ligada ao cátion de zinco.

Figura 37: Representação do estágio inicial (A), o estado de transição (B) e o estágio final (C) com suas principais distâncias interatômicas.

Os átomos de zinco, carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio estão representados de rosa, amarelo, azul, cinza e vermelho, respectivamente.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Finalizadas as análises de estabilidade térmica do ZIF-9 pela investigação termodinâmica e cinética, foram feitos os estudos de adsorção das moléculas de interesses nos nanoporos do material. A Tabela 14 mostra as energias de adsorção obtidas para as diferentes moléculas estudadas nesse trabalho (ΔE_{ads}). As energias simuladas por PBE-D2 sugerem que a adsorção de H₂S é favorecida em relação ao CO₂ e a seguinte ordem de afinidade de adsorção pôde ser encontrada: etanol > metanol > H₂S > CO₂.

Tabela 14: Energias de adsorção (ΔE_{ads}) para os sistemas de adsorção com CO₂, H₂S, metanol e etanol.

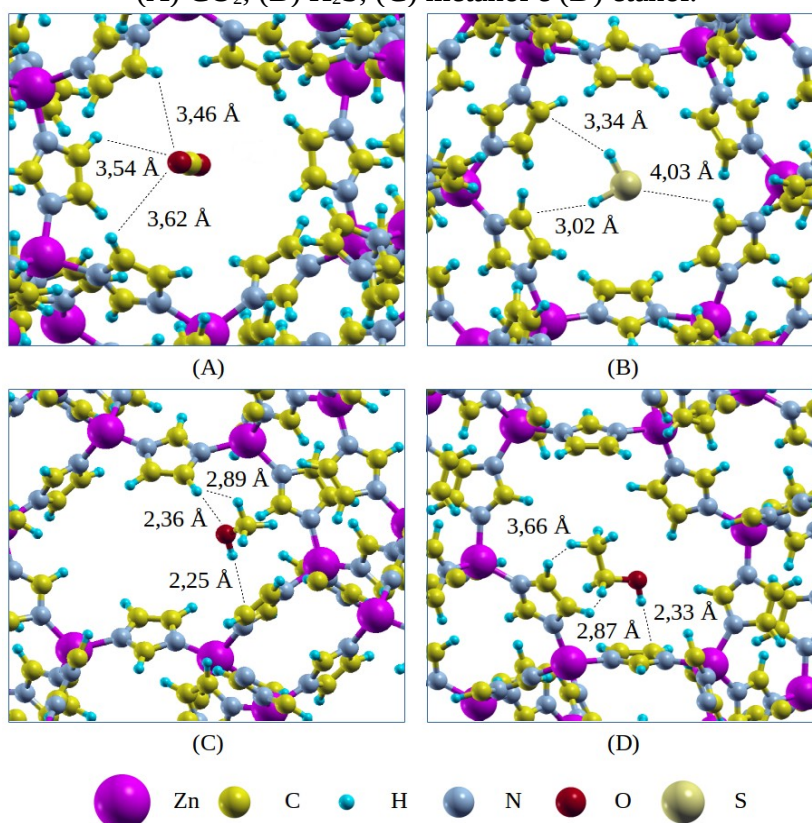
Sistemas de Adsorção	PBE-D2 (kcal mol ⁻¹)
ZIF-9-CO ₂	-5,62
ZIF-9-H ₂ S	-6,50
ZIF-9-Metanol	-9,80
ZIF-9-Etanol	-12,62

As configurações estruturais das geometrias otimizadas de todas as moléculas foram exploradas para a avaliação das possíveis interações entre os adsorvatos e os poros do ZIF-9. A Figura 38 representa as distâncias mais próximas entre o ZIF-9 e as moléculas de H₂S, CO₂, metanol e etanol. Inicialmente, pode-se verificar que os átomos de oxigênio de CO₂ estão aproximadamente afastados dos átomos de hidrogênio das paredes do ZIF-9 por uma distância de no mínimo 3,40 Å. No caso de H₂S, os átomos de hidrogênio estão orientados aos átomos de carbono dos ligantes (com uma distância de 3,02 Å e 3,34 Å). Esses dados de distância indicam que essas moléculas nos poros são majoritariamente estabilizadas via interações não-locais, acarretando a uma distribuição dessas espécies no centro do poro. Em contrapartida, as moléculas de álcool se localizaram mais perto das paredes da MOF com distâncias adsorvato/adsorvente entre os grupos OH de ambas as moléculas de metanol e etanol e dos ligantes em torno de 2,3 Å. Como esperado, as interações entre os adsorvatos e os adsorventes não são apenas compostas por interações dipolo-dipolo de curto alcance, mas também por fracas interações entre os grupos alifáticos e os ligantes. Os hidrogênios metálicos

e metilênicos do metanol e do etanol estão bem próximos dos outros átomos de hidrogênio dos anéis de imidazolato. Essas configurações levam a uma maior estabilização das moléculas de álcool nos poros em comparação com as moléculas de CO₂ e H₂S, consistente assim com as energias de adsorção da Tabela 14.

As principais distâncias de ligação e ângulos das moléculas foram comparadas com os seus respectivos valores nas fases gasosas. As distâncias H-S e C-O de H₂S e CO₂ não apresentaram nenhuma variação em relação às fases gasosas (1,35 Å e 1,17 Å para H₂S e CO₂, respectivamente), enquanto que houve uma pequena modificação do ângulo H-S-H da molécula adsorvida. O ângulo H-S-H da molécula no estado gasoso e da espécie adsorvida foi, respectivamente, igual a 92,19° e 92,14°. A mesma constatação pode ser feita para o metanol e etanol, pois os valores de distância de ligação de O-H, C-O e C-H permaneceram inalterados.

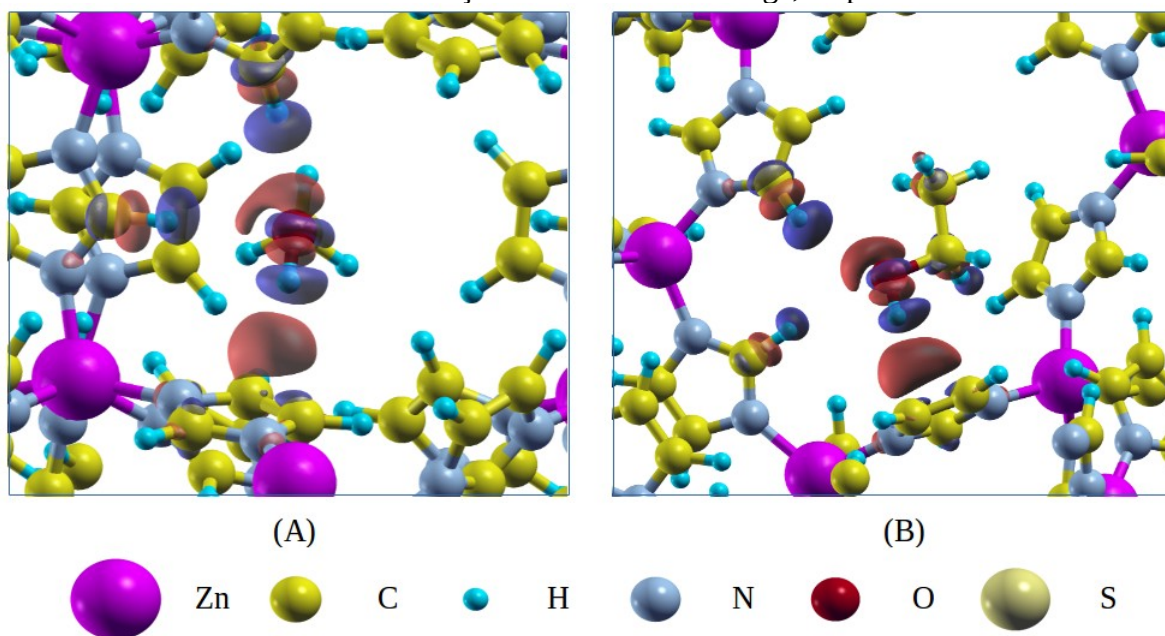
Figura 38: Geometrias otimizadas por PBE-D2 para as adsorções de (A) CO₂, (B) H₂S, (C) metanol e (D) etanol.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

As diferenças de densidade de carga também foram feitas para os sistemas de adsorção estudados para sustentar as análises de distância de ligação entre as moléculas e o ZIF-9 feitas anteriormente. No caso de CO_2 e H_2S , nenhuma transferência de densidade de carga foi evidenciada e isso indica claramente que as interações dominantes com a MOF ocorrem via forças de van der Waals. O contrário ocorre para as adsorções com metanol e etanol, como ilustradas na Figura 39. Pode-se verificar que a maior transferência de densidade de carga observada ocorre para o etanol com um tipo de interação no formato de dipolo com a MOF. Esses mapas, dessa forma, sustentam tanto a ordem de afinidade de adsorção das moléculas estudadas assim como as distâncias verificadas previamente entre a MOF e os adsorvatos.

Figura 39: Diferença de densidade de carga entre as moléculas de (A) metanol e (B) etanol. O valor de isosuperfície foi igual a $0,001 \text{ e/Bohr}^3$. Os lobos vermelhos e azuis correspondem ao aumento e à diminuição de densidade de carga, respectivamente.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

As otimizações de geometria para a família estudada dos carboxilatos de zinco lamelares mostrou que os funcionais PBE e vdW-DF são capazes de fornecer valores apropriados para os parâmetros da célula unitária. O funcional vdW-DF contabiliza melhor as interações não-locais do que o funcional PBE, prevendo valores melhores para os espaçamentos basais simulados dos carboxilatos de zinco. Entretanto, os resultados de otimização de geometria obtidos pelo funcional PBE foram aceitáveis em termos das descrições estruturais. O método PBE-D2 não forneceu resultados melhores que os outros dois funcionais, tornando-se dispensável para futuros estudos de otimização de geometria envolvendo outros carboxilatos de zinco lamelares como, por exemplo, o estearato e laurato de zinco.

O processo de desidratação do acetato de zinco diidratado foi também investigado a partir das três metodologias empregadas. A temperatura de desidratação prevista pelo funcional vdW-DF foi a mais próxima do valor reportado experimentalmente. Portanto, essa análise termodinâmica indica que o funcional vdW-DF é bem adequado para futuros estudos termodinâmicos. As entalpias simuladas obtidas pelos três diferentes métodos mostraram que o processo de desidratação é endotérmico, estando assim em acordo com os trabalhos experimentais. A temperatura de desidratação e a variação de energia eletrônica desse processo obtidas pelo método PBE-D2 foram superestimadas, fornecendo um valor de temperatura bem mais alto do que aquele estimado experimentalmente.

As energias de esfoliação simuladas mostraram que o funcional PBE não é adequado para a captura das interações entre as lamelas, pois alguns valores de energia foram negativos, mostrando assim que a formação das estruturas esfoliadas é favorável energeticamente. Os métodos PBE-D2 e vdW-DF forneceram valores positivos de energia de esfoliação, porém deve-se lembrar que o método PBE-D2 falhou nas previsões dos parâmetros de rede dos carboxilatos de zinco. Pode-se notar claramente que o funcional vdW-

DF é o melhor para estudos energéticos das interações entre os grupos metálicos desses compostos.

A análise estrutural das estruturas esfoliadas indicou que não há notáveis modificações estruturais com a inserção da camada de vácuo, exceto para os ângulos de inclinação das cadeias carbônicas com o plano contendo as ligações Zn-O. O tipo de coordenação também não foi alterado durante as otimizações de geometria das estruturas esfoliadas. Contudo, outros tipos de conformação e de coordenação não foram contabilizados nesses estudos de esfoliação, ou seja, essa análise estrutural só levou em conta a inserção da camada de vácuo e uma subsequente otimização das lamelas separadas.

Cálculos de pós-processamento como cargas de Bader e diferenças de densidade de carga foram feitos para o estudo das interações existentes no *bulk* e das estruturas esfoliadas. As diferenças de densidade de carga mostraram que as lamelas da estrutura de acetato de zinco interagem fracamente entre os grupos metálicos e os átomos de oxigênio dos grupos carboxilato. Os outros compostos estudados interagem entre os grupos metálicos das lamelas vizinhas. As cargas de Bader computadas para a família de carboxilatos de zinco estudada nesse trabalho puderam mostrar que a inserção da camada de vácuo para a separação das lamelas não afeta a distribuição eletrônica desses materiais. Além disso, a hidratação do acetato de zinco e a consequente formação de sítios octaédricos não afetaram as cargas de Bader dos átomos de zinco.

Logo após toda a investigação dos carboxilatos de zinco lamelares e a validação da metodologia empregada, as simulações dos sítios ácidos de zinco nas superfícies (001) e (010) do acetato de zinco foram feitas. Cálculos termodinâmicos entre as duas superfícies contendo sítios de zinco disponíveis mostraram que a superfície (001) é a mais estável. As energias livres de Gibbs inclusive mostraram que essa superfície permanece mais estável na faixa de temperatura na qual o material não se funde.

As simulações de PDOS demonstraram também a acidez dos sítios de zinco em ambas as superfícies. Foi possível constatar também que esses sítios promovem as adsorções das espécies químicas envolvidas nas reações de esterificação e transesterificação. As energias de adsorção das moléculas de ácido acético, metanol e de triacetina foram estimadas e a seguinte afinidade de adsorção pôde ser determinada: triacetina > ácido acético > metanol. A

barreira de reação da formação do alcóxido a partir da molécula de metanol adsorvida foi estimada e observou-se que esse processo não é favorecido cineticamente. Ademais, esse processo tampouco é favorecido energeticamente, sendo uma etapa endotérmica. A partir desses resultados, pode-se afirmar que o mecanismo de esterificação e transesterificação consiste na adsorção das moléculas de ácido graxo e de triglicerídeo, respectivamente, seguida de um ataque nucleofílico da molécula de metanol.

Semelhantemente aos testes metodológicos feitos para os carboxilatos de zinco lamelares, as otimizações de geometria mostraram que os parâmetros de rede a e b não foram afetados pela contabilização das interações não-locais. Por outro lado, os espaçamentos basais foram afetados por essas interações. As estruturas otimizadas via vdW-DF e PBE-D2 apresentaram distâncias interplanares entre as lamelas menores que aquelas obtidas pelo funcional PBE, mostrando assim a natureza atrativa desses métodos de simulação. As energias de esfoliação também corroboraram com essas afirmações. Pôde-se concluir, diferentemente dos resultados dos carboxilatos de zinco lamelares, que o funcional PBE é bem adequado para análises estruturais devido ao seu acordo entre os parâmetros simulados e experimentais. Entretanto, esse mesmo funcional falha ao computar as interações não-locais desses compostos, pois, em certos casos, as energias de esfoliação previstas são negativas. As otimizações de geometria indicaram uma orientação inclinada das cadeias carbônicas com uma sobreposição entre as mesmas. As otimizações estruturais puderam mostrar também que os processos de esfoliação desses materiais não leva a nenhuma modificação estrutural significativa, com os parâmetros das lamelas permanecendo inalterados. Consequentemente, essas simulações contribuíram para o entendimento estrutural dessas intercalações em suportes de HDL e de HSL, assim como de suas respectivas esfoliações.

Cálculos de pós-processamento também evidenciaram as transferências de carga existentes entre as lamelas e os ânions estudados e puderam também localizar com precisão seus sítios ácidos e básicos. O efeito das moléculas de água de hidratação interagentes com as cabeças polares dos ânions foi investigado e pôde-se perceber que essas moléculas afetam não só a estrutura desses materiais intercalados, pelo suave aumento dos espaçamentos basais, como também as estruturas eletrônicas, pela modificação dos sítios ácidos e básicos dos ânions. Essa análise de acidez e basicidade permite informar que espécies químicas ácidas

adsolubilizadas nesses materiais tendem a interagir mais com os átomos de oxigênio das cabeças polares dos ânions. A análise de PDOS mostrou também que nenhuma distinção dos estados projetados dos átomos de oxigênio foi observada, quando as moléculas de água estavam presentes na região interlamelar. Dessa forma, não seria absurdo afirmar que apenas efeitos de impedimento estérico na região interlamelar sejam os responsáveis pela estabilização das moléculas adsolubilizadas.

Em relação aos cálculos de intercalação de porfirinatos de ferro(III), um bom acordo entre os parâmetros experimentais e simulados foi obtido, mostrando a excelente confiabilidade da DFT para esse tipo de estruturas. Além disso, a análise estrutural dos porfirinatos de ferro(III) foi feita por cálculos de camada fechada, aberta e pela correção de Hubbard. Pôde-se concluir que a polarização de spin somente afeta a estrutura localmente (ligações Fe-N, Fe-Cl e distanciamento do átomo de ferro ao longo do plano pirrólico). Uma análise conformacional da porfirina de segunda geração contendo Fe³⁺ elucidou a geometria mais estável de Fe(TDCSPP)Cl na região interlamelar. Devido às muitas diferenças observadas para os ângulos de diedro dos grupos fenil e dos anéis pirrólicos, os resultados apresentados aqui indicam que efeitos de impedimento estérico causados pelo porfirinato intercalado podem ter um papel importante nos processos catalíticos desses compostos. As diferenças de densidade de carga aliadas às cargas de Bader indicaram os mecanismos de estabilização desses porfirinatos de ferro(III) na região interlamelar. As estabilizações para os três porfirinatos estudados ocorrem via transferência de carga entre os grupos sulfonato e as hidroxilas das lamelas. Uma redistribuição eletrônica pôde ser observada também para os átomos de ferro através das diferenças de densidade de carga. Simulações de PDOS e dos módulos ao quadrado dos orbitais HOMO e LUMO também destacaram a basicidade dos átomos de nitrogênio dos anéis pirrólicos e da grande acidez dos centros de ferro(III).

A avaliação do impacto dos funcionais PBE e vdW-DF, e da metodologia PBE-D2 nas predições estruturais e espectroscópicas foi feita para a MOF ZIF-9. Pôde-se demonstrar que, para todas as metodologias consideradas, uma descrição adequada da estrutura cristalina dessa MOF foi alcançada. O mesmo pode ser dito para a predição dos deslocamentos químicos de ¹³C e do espectro simulado de absorção na região do infravermelho do ZIF-9 em comparação com os dados experimentais obtidos para essa mesma família de MOF.

Simulações termodinâmicas apontaram uma grande estabilidade desse material em relação ao vapor de água e uma análise cinética da primeira etapa de decomposição da estrutura mostrou uma grande energia de ativação, demonstrando assim a grande estabilidade do ZIF-9 do ponto de vista termodinâmico e cinético.

As energias de adsorção das moléculas de CO₂, H₂S, metanol e etanol foram computadas e suas configurações geométricas foram totalmente caracterizadas pela análise cuidadosa das principais distâncias entre os adsorvatos e as paredes dos poros. Foi evidenciado que, enquanto as moléculas de CO₂ e H₂S interagem fracamente com as paredes dos poros, as moléculas de álcool adsorvem preferencialmente mais próximas aos ligantes de imidazolato, com distâncias de separação em torno de 2,3 Å, acompanhadas por interações de dipolo-dipolo fracas.

Em suma, pôde-se demonstrar, através de todos esses resultados, as diversas aplicações dos materiais constituídos pelo elemento zinco e suas grandes potencialidades nas áreas de adsorção, intercalação de espécies químicas e nas áreas de catálise heterogênea. Também foram estudadas as propriedades de esfoliação para os carboxilatos de zinco lamelares e para os surfactantes DDS e DBS intercalados em HDL e HSL, as quais são extremamente atraentes para processos de revestimento de superfícies e de polímeros. Alguns aspectos catalíticos dos carboxilatos de zinco lamelares foram elucidados pelo estudo dos sítios ácidos presentes na estrutura do acetato de zinco. Estudos da intercalação de porfirinatos de ferro(III) em HDL desvendaram também alguns aspectos estruturais até então desconhecidos das configurações geométricas dessas espécies na região interlamelar. Por último, as predições via DFT das estabilidades do ZIF-9 e das adsorções de moléculas de interesse se mostraram como uma excelente ferramenta para a elaboração de materiais com grande aplicação tecnológica.

Como perspectivas futuras, os testes com diferentes metodologias de cálculo (funcionais de troca e correlação, aproximações semi-empíricas e, inclusive, a correção de Hubbard para estados fortemente correlacionados) servirão como base para predições e investigações do ponto de vista atomístico para diversas aplicações não abordadas aqui. Por exemplo, estudos de adsolubilização de espécies químicas neutras nos carboxilatos de zinco lamelares e nos surfactantes intercalados em HDL e em HSL poderão ser planejados pelos

dados disponibilizados e discutidos nesse trabalho. Futuros trabalhos de modelagem molecular dos porfirinatos de ferro(III) immobilizados em HDL e em HSL terão um ótimo ponto de partida pelos resultados mostrados para o *bulk*, já que espera-se que as conformações dessas espécies químicas não sejam significativamente alteradas nas superfícies desses suportes. Simulações das possíveis alterações estruturais e da dependência energética com a pressão também são bastante desejadas para a família ZIF. Estudos das interações adsorvato-adsorvato para diferentes cargas de adsorção também se mostram de grande interesse para essa família de MOF.

REFERÊNCIAS

ADACHI-PAGANO, M., FORANO, C., BESSE, J. P. **Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants.** Chem. Commun. 2000 91–92.

ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH F. **Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications.** Solid State Ionics 178 (2007) 1143-1162

BABAKHANI, S., TALIB, Z. A., HUSSEIN, M. Z., AHMED, A. A. **Optical and thermal properties of Zn/Al-layered double hydroxide nanocomposite intercalated with sodium dodecyl sulfate.** J. Spectrosc. 2014, 1–10.

BARMAN, S.; VASUDEVAN, S. **Melting of Saturated Fatty Acid Zinc Soaps.** J Phys Chem B 110 (2006) 22407

BARONI, S.; GIANNOZZI, P.; TESTA, A. **Green's-function approach to linear response in solids,** Phys. Rev. Lett. 58, 18, 1987, 1861-1864.

BARONI, S.; GIRONCOLI, S, CORSO, A.; GIANNOZZI, P. **Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory,** Rev. Mod. Phys. 73, 2, 2001, 515-562.

BAXTER, E. F.; BENNETT, T. D.; MELLOTT-DRAZNIKES, C.; GERVAIS, C.; BLANC, F.; CHEETHAM, A. K. **Combined experimental and computational nmr study of crystalline and amorphous zeolitic imidazolate frameworks,** Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17, 25191-25196

BAXTER, E. F., BENNETT, A. B., CAIRNS, A. B., BROWNBILL, N. J., GOODWIN, D. A. K., CHATER, P. A., BLANC, F., CHEETHAM, A. K. **A comparison of the amorphization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) and aluminosilicate zeolites by ball-milling,** Dalton Trans. 45, 2016, 4258-4268

BELL, S. E. J., COOKE, P. R., INCHLEY, P., LEANORD, D. R., SMITH, J. R. L., ROBBINS, A. A. **Oxoiron(IV) porphyrins derived from charged iron(III) tetraarylporphyrins and chemical oxidants in aqueous and methanolic solutions.** J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1991, 2, 549–559.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. **Zur Quantentheorie der Moleküle**, Annalen der Physik. Leipzig, v. 84 (1927) p. 457-484.

BLAIR, J.; HOWIE, R. A.; WARDELL, J. L. **Structure of monoclinic zinc n-butanoate.** Acta Crystallographica Section C 1993, 49, 219-221

CAPELLE, K. **A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory**, resumo publicado na revista da Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Editora Livraria da Física, Juiz de Fora 2002

CASPERSEN, K. J.; CARTER, E.A. **Finding transition states for crystalline solid–solid phase transformations.** Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., v.102, n.19, p.6738-6743, 2005

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. **Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method.** Physical Review Letters, v. 45 n. 7, p. 566, 1980

CICEK, V.; OZDEMIR, M. **Synthesis and characterization of zinc carboxylates as aqueous corrosion inhibitors for mild steel and 2024, 6061, 7075 aluminum alloys.** International Journal of Chemistry, 5, 2013, 7-11

CLEGG, W.; LITTLE, I. R.; STRAUGHAN, B. P. **Orthorhombic anhydrous zinc(II) propionate.** Acta Cryst. C 1987, 43, 456-457

CORDEIRO, C. S., ARIZAGA, G. G. C., RAMOS, L. P., WYPYCH, F. **A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils.** Catalysis Communications, 9, 2008, 2140-2143

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. **Ab Initio Simulation of Changes in Geometry, Electronic Structure, and Gibbs Free Energy Caused by Dehydration of Hydrotalcites Containing Cl⁻ and CO₃²⁻ Counteranions.** Phys. Chem. B 2011, 115, 3531–3537

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. **Structural and Energetic Analysis of Mg_xM_{1-x}(OH)₂ (M = Zn, Cu or Ca) Brucite-Like Compounds by DFT Calculations.** J Phys Chem C 112 (2008) 10681

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; DINIZ R.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO A. A. **Structural Model Proposition and Thermodynamic and Vibrational Analysis of Hydrotalcite-Like Compounds by DFT Calculations.** J. Phys. Chem. C 2010, 114, 14133–14140

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. **Comparative Structural, thermodynamic and electronic analyses of Zn-Al-Aⁿ⁻ hydrotalcite-like compounds (Aⁿ⁻ = Cl⁻, F⁻, Br⁻, OH⁻, CO₃²⁻ or NO₃⁻): An ab initio study.** Applied Clay Science, 56 (2012) 16-22

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. **Ab Initio Study of Reaction Pathways Related to Initial Steps of Thermal Decomposition of the Layered Double Hydroxide Compounds.** J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 13679-13687

CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. **A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils.** Catalysis Communications 9 (2008) 2140-2143

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel).** Quim. Nova 34, 2011, 477-486

CUNNANE, S. C. **Zinc:** clinical and biochemical significance. CRC Press, Florida, USA, 1988

CURSINO, A. C. T.; MANGRICH, A. S.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; MATTOSO, N.; WYPYCH, F. J. **Effect of confinement of anionic organic ultraviolet ray absorbers into two-dimensional zinc hydroxide nitrate galleries.** Braz. Chem. Soc., Vol. 22, No. 6, 1183-1191, 2011.

CURSINO, A.C.T., LISBOA F. S., SANTOS, A. P., SOUZA, V. P., WYPYCH, F. **Layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants/benzophenone as potential materials for sunscreens.** J. Colloid Interface Sci. (2013) 397, 88–95.

CURSINO, A.C.T., RIVES, V., CARLOS, L. D., ROCHA, J. A., WYPYCH, F. **Layered zinc hydroxide salts intercalated with anionic surfactants and adsorbed with UV absorbing organic molecules.** J. Braz. Chem. Soc. 26, (2015) 1769–1780.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. **Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination.** Coord Chem Rev 33 (1980) 227.

DEMEL, J.; HYNEK, J., KOVAR, P.; DAI, Y.; TAVIOT-GUEHO, C., DEMEL, O., POSPISIL, M., LANTG, K. **Insight into the structure of layered zinc hydroxide salts intercalated with dodecyl sulfate anions.** J. Phys. Chem. C 118 (46), 2014, 27131–27141.

DEMEL, J., KUBAT, P., JIRKA, I., KOVAR, P., POSPISIL, M., LANG, K. K. **Inorganic-organic hybrid materials: layered zinc hydroxide salts with intercalated porphyrin sensitizers.** J. Phys. Chem. C 114, 2010, 16321–16328.

DION, M.; RYDBERG, H.; SCHRÖDER, E.; LANGRETH, D. C.; LUNDQVIST, B. I. **Van der Waals Density Functional for General Geometries,** Physical Review Letters, v. 92, n. 24, p. 246401, 2004

DORADO, M. P., BALLESTEROS, E., ARNAL, J. M., GÓMEZ, J., LÓPEZ, F. J. **Exhaust emissions from a diesel engine fueled with transesterified waste olive oil.** Fuel, 82, 2003, 1311-1315

DUAN, Y.; LI, J.; YANG, X.; HU, L.; WANG, Z.; LIU, Y.; WANG, C. **Kinetic analysis on the non-isothermal dehydration by integral master-plots method and TG–FTIR study of zinc acetate dihydrate.** J. Anal. Appl. Pyrolysis 2008, 83, 1-6

FERREIRA, A. R.; KÜÇÜKBENLİ, E.; LEITÃO, A. A.; GIRANCOLI, S. **Ab initio ^{27}Al NMR chemical shifts and quadrupolar parameters for Al_2O_3 phases and their precursors.** Phys Rev B 84 (2011) 235119

FEUCHT, C. L.; ALLEN, B. S.; CHALKER, D. K.; SMITH, J. G. **Topical erythromycin with zinc in acne: A double-blind controlled study.** J. Am. Acad. Dermatol. 3, 1980, 483-491

FUJITA, M.; KWON, Y. J.; WASHIZU, S.; OGURA, K. **Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine.** J. Am. Chem. Soc. 116, 1994, 1151-1152

FEYNMAN, R. P. **Forces in Molecules.** Phys. Rev. v. 56, p. 340-343, 1939

GHULE, A. V.; GHULE, K.; CHEN, C.; CHEN, W.; TZING, S.; CHANG, H.; LING, Y. **In situ thermo-TOF-SIMS study of thermal decomposition of zinc acetate dihydrate.** J. Mass Spectrom. 2004, 39, 1202-1208

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R. *et al.* **Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials;** J. Phys. Condes. Mater.; v. 21; p. 395502-395521; 2009 <http://www.quantum-espresso.org>

GOH, Y. M., NAM, W. **Significant electronic effect of porphyrin ligand on the reactivities of high-valent iron(IV) oxo porphyrin cation radical complexes.** Inorg. Chem. 38, 1999, 914–920.

GRIMME, S. **Accurate Description of van der Waals Complexes by Density Functional Theory including Empirical Corrections.** Journal of Computational Chemistry, 2004, 25, 1463-1473

GRIMME, S. **Semiempirical GGA-Type Density Functional constructed with a Long-Range Dispersion Correction.** Journal of Computational Chemistry, 2006, 27, 1787-1799

GROENHOF, A. R., SWART, M., EHLERS, A. W., LAMMERTSMA, K. **Electronic ground states of iron porphyrin and of the first species in the catalytic reaction cycle of cytochrome P450s.** J. Phys. Chem. A 109, 2005, 3411–3417.

GUEDES, A. A., SMITH, J. R. L., NASCIMENTO, O. R., GUEDES, D. F. C., ASSIS, M. D. **Catalytic activity of halogenated iron porphyrins in alkene and alkane oxidations by iodosylbenzene and hydrogen peroxide.** J. Braz. Chem. Soc. 16, 2005, 835–843.

HAMANN, D. R.; M. SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. **Norm-Conserving Pseudopotentials** Rev. Lett., v. 43, p. 1494, 1979

HALMA, M.; CASTRO, K. A. D. F.; TAVIOT-GUEHO, C.; PRÉVOT, V.; FORANO, C.; WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S. **Synthesis, characterization, and catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins intercalated into layered double hydroxides.** Journal of Catalysis, 257 (2008) 233-243

HALMA, M., DE FREITAS CASTRO, K. A. D., PREVOT, V., FORANO, C., WYPYCH, F., NAKAGAKI, S. S. **Immobilization of anionic iron(III) porphyrins into ordered macroporous layered double hydroxides and investigation of catalytic activity in oxidation reactions.** J. Mol. Catal. A-Chem. 310, 2009, 42–50.

HANWELL, M. D., CURTIS, D. E., LONIE, D. C., VANDERMEERSCH, T., ZUREK, E., HUTCHISON, G.R **Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform.** J. Cheminform. 4, 2012, 17.

HEAD, J. D.; ZERNER, M. C. **A Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno Optimization Procedure for Molecular Geometries**, Chemical Physics Letters, Volume 122, Issue 3, 1985, 264 – 270

HENKELMAN, G., UBERUAGA, B. P., JÓNSON, H. **A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths**, J. Chem. Phys. 113, 22, 2000, 9901-9904.

HENKELMAN, G., JÓHANENSON, G., JÓNSON, H. **Saddle Points and Minimum Energy Paths**, Springer Netherlands, Dordrecht, 2002, pp. 269-302.

HOFFMANN, H. C., DEBOWSKI, M., MÜLLER, P., PAASCH, S., SENKOVSKA, I. , KASKEL, S., BRUNNER, E., **Solid-state nmr spectroscopy of organic framework compounds (MOFs)**, Materials 5, 12, 2012, 2537.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas**. Physical Review B; v. 136 n. 3b p. B864-&, 1964.

HONGSHAN, H. **A new monoclinic polymorph of anhydrous zinc acetate**. Acta Crystallographica Section E, 2006, 62, 3291-3292

HOU, X., QI, Y., QIAO, X., WANG, G., QIN, Z., WANG, J. **Lewis acid-catalyzed transesterification and esterification of high free fatty acid oil in subcritical methanol**. Korean Journal of Chemical Engineering, 24, 2007, 311-313

IN, J. H. PARK, S. E., SONG, R., NAM, W., **Iodobenzene diacetate as an efficient terminal oxidant in iron(III) porphyrin complex-catalyzed oxygenation reactions**. Inorg. Chim. Acta 343, 2003, 373–376.

ISHIOKA, T.; SHIBATA, Y.; TAKAHASHI, M.; KANESAKA, A. **Vibrational spectra and structures of zinc carboxylates II**. Anhydrous zinc acetate and zinc stearate. Spectrochim Acta A 54 (1998) 1811.

ISHIOKA, T.; SHIBATA, Y.; TAKAHASHI, M.; KANESAKA, I.; KITAGAWA, Y.; NAKAMURA, T. K. **Vibrational spectra and structures of zinc carboxylate I. Zinc acetate dihydrate.** Spectrochim Acta A 54 (1998) 1827-1836

ISHIOKA, T.; KIRITANI, A.; KOJIMA, T. **Infrared study on annealing effect on conformation of zinc stearate.** Spectrochim Acta A 66 (2007) 1048-1051

JAVIDIALESAADI, A., RAEISSI, S. **Biodiesel production from high free fatty acid-content oils: Experimental investigation of the pretreatment step.** APCBEE Procedia, 5, 2013, 474-478

JOHANSSON, M. P., SUNDHOLM, D. **Spin and charge distribution in iron porphyrin models: a coupled cluster and density-functional study.** J. Chem. Phys. 120, 2004, 3229–3236.

KAFUNKOVA, E., TAVIOT-GUEHO, C., BEZDICKA, P., KLEMENTOVA, M., KOVAR, P., KUBAT, P., MOSINGER, J., POSPISIL, M., LANG, K. K. **Porphyrins intercalated in Zn/Al and Mg/ Al layered double hydroxides: properties and structural arrangement.** Chem. Mater. 22, 2010, 2481–2490.

KAIM, W.; SCHWEDERSKI, B. **Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life - An Introduction and Guide.** John Wiley & Sons, Chichester, England, 1994.

KAN, M.; WANG, J.Y.; LI, X. W.; ZHANG, S. H., LI, Y. W.; KAWAZOE, Y., SUN, Q., JENA, P., **Structures and phase transition of a MoS₂ monolayer.** J. Phys. Chem. C 118 (3), 2014,1515–1522.

KIHARAI, K.; DONNAY, G. **Anharmonic Thermal Vibrations in ZnO.** Canadian Mineralogist 23, 1985, 647-654

- KIMURA, E.; KOIKE, T. **Intrinsic properties of zinc(II) ion pertinent to zinc enzymes.** Advances in Inorganic Chemistry, 44, 1997, 229
- KLEINMANN, L.; BYLANDER, D. M. **Efficacious Form for Model Pseudopotentials.** Phys. Rev. Lett., v. 48, n. 20 p. 1425-1428, 1982
- KOHN, W.; SHAM, L. J. **Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects.** Physical Review; v. 140 n. 4a p. 1133-&, 1965.
- KOKALJ, A. J.; Mol. Graphics Modell. 1999, 17, 176.
- KOKALJ, A.; **Computer Graphics and Graphical User Interfaces as Tools in Simulations of Matter at the Atomic Scale.** Comp. Mater. Sci. 2003, 28, 155-168.
- KOVÁŘ, P., POSPÍŠIL, M., KÁFUŇKOVÁ, E., LANG, K., KOVANDA, F. F. **Mg-Al layered double hydroxide intercalated with porphyrin anions: molecular simulations and experiments.** J. Mol. Model. 16, 2010, 223–233.
- KULKARNI, M., GOPINATH, R., MEHER, L. C., DALAI, A. K.. **Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification.** Green Chem., 8, 2006, 1056-1062
- KUMAR, P. P., KALINICHEVA, A.G., KIRKPATRICK, R. J., **Molecular dynamics simulation of the energetics and structure of layered double hydroxides intercalated with carboxylic acids.** J. Phys. Chem. C, 36, 2007, 13517–13523.
- LACOUTURE, F.; PEULTIER, J.; FRANÇOIS, M.; STEINMETZ, J. **Anhydrous polymeric zinc(II) octanoate.** Acta Crystallographica Section C 2000, 56, 556-557
- LANG, K., BEZDICKA, P., BOURDELANDE, J. L., HERNANDO, J., JIRKA, I., KAFUNKOVA, E., KOVANDA, F., KUBAT, P., MOSINGER, J., WAGNEROVA, D.M.D.M. **Layered double hydroxides with intercalated porphyrins as photofunctional materials:**

subtle structural changes modify singlet oxygen production. Chem. Mater. 19, 2007, 3822–3829.

LEWIS, D. W.; RUIZ-SALVADOR, A. R.; GOMEZ, A.; RODRIGUES-ALBELO, L. M.; COUDERT, F.; SLATER, B.; CHEETHAM, A. K.; MELLOTT-DRAZNIK, C. **Zeolitic imidazole frameworks: structural and energetics trends compared with their zeolite analogues,** CrystEngComm 11, 2009, 2272-2276

LI, B., HE, J., **Multiple effects of dodecanesulfonate in the crystal growth control and morphosynthesis of layered double hydroxides.** J. Phys. Chem. C 112, 2008, 10909–10917.

LIN, C.; LI, Y **Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate.** Materials Chemistry and Physics 2009, 113, 334-337

LI, Q.; KIM, H. **Hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis via Co-ZIF-9 catalyst,** Fuel Process. Technol. 100, 2012, 43-48

LISBOA, F. S.; GARDOLINSKI, J. E. F.; CORDEIRO, C. S.; WYPYCH, F. J. **Layered metal laurates as active catalysts in the methyl/ethyl esterification reactions of lauric acid.** Braz. Chem. Soc. vol.23 no.1 São Paulo Jan. 2012

LOUËR, D.; LOUËR, D.; GRANDJEAN **Étude Structurale des Hydroxynitrates de Nickel et de Zinc. I.** Classification Structurale. Acta Crystallogr., B Struct. Sci. 29 (1973) 1696

MANOHARA, G., KAMATH, P. V., MILLUS, W.. **Reversible hydration and aqueous exfoliation of the acetate-intercalated layered double hydroxide of Ni and Al: observation of an ordered interstratified phase.** J. Solid State Chem. 196, 2012, 356–361.

MARANGONI, R.; MIKOWSKI, A.; WYPYCH, F. **Effect of adsorbed/intercalated anionic dyes into the mechanical properties of PVA: Layered zinc hydroxide nitrate nanocomposites.** Journal of Colloid and Interface Science 351 (2010) 384–391.

MARUYAMA, S. A.; KRAUSE, F.; TAVARES, S. R.; LEITÃO, A. A.; WYPYCH, F. **Synthesis, cation exchange and dehydration/rehydration of sodium gordaite: $\text{NaZn}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.** Applied Clay Science 146 (2017) 100-105

MARZARI, N., VANDERBILT, D., DE VITA, A., PAYNE, M.C. **Thermal contraction and disordering of the Al(110) surface.** Phys. Rev. Lett. 82, 1999, 3296–3299.

MCMULLAN, R. K.; EPSEIN, J.; RUBLE, J. R.; CRAVEN, B. M. **The crystal structure of imidazole at 103K by neutron diffraction.** Acta Cryst. (1979). B35, 688-691

MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10, 2006, 248-268

MESUBI, M. A. **An infrared study of zinc, cadmium, and lead salts of some fatty acids.** J. Mol. Struct. 81, 1982, 61

METHFESSEL, M., PAXTON, A. T. **High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals.** Phys. Rev. B 40, 1989, 3616–3621.

MONKHORST, H. J., PACK, J. D. **Special points for Brillouin-zone integrations.** Phys Rev B 13 (1976) 5188

MORAES, P. I. R., TAVARES, S. R., VAISS, V .S., LEITÃO, A.A. **Ab initio study of layered double hydroxides containing iron and its potential use as fertilizer.** J. Phys. Chem. C 120, 2016, 9965–9974.

MORCOMBE, C. R., ZILM, K. W. **Chemical shift referencing in (MAS) solid state (NMR),** J. Magn. Reson. 162, 2, 2003, 479-486

MUÑIZ, J., CASTILLO, R., ROBLES, J. B., SANSORES, E. **Density functional theory study of the reactivity and electronic structure of the transesterification of triacetin in**

biodiesel production via a sulfated zirconia heterogeneous catalysis. International Journal of Quantum Chemistry, 116, 2016, 988-999

MURRAY, L. J.; DINCA, M.; LONG, J. R. **Hydrogen storage in metal-organic frameworks.** Chemical Society Reviews, 38, 2009, 1294-1314

NAKAGAKI, S.; MACHADO, G. S.; WYPYCH, F. **Selective Oxidation Catalysts Obtained by the Immobilization of Iron(III) Porphyrins on Layered Hydroxide Salts.** Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition, 2012, 1-17.

NAKAGAKI, S., CASTRO, K. A. D. F., UCOSKI, G. M., HALMA, M., PREVOT, V., FORANOB, C., WYPYCH, F., **Anionic iron(III) porphyrin immobilized on/into exfoliated macroporous layered double hydroxides as catalyst for oxidation reactions.** J. Braz. Chem. Soc. 2014 2329–2338.

NAKAGAKI, S., MACHADO, G. S., HALMA, M., DOS SANTOS A. A. M., DE FREITAS, K. A. D. C., MATTOSO, N., WYPYCH, F. **Immobilization of iron porphyrins in tubular kaolinite obtained by an intercalation/delamination procedure.** J. Catal. 242, 2006, 110–117.

NAM, W. **High-valent iron(IV)-oxo complexes of heme and non-heme ligands in oxygenation reactions.** Accounts Chem. Res. 40, 2007, 522–531.

NAM, W., LEE, H. J., OH, S. Y., KIM, C., JANG, H.G., **First success of catalytic epoxidation of olefins by an electron-rich iron(III) porphyrin complex and H₂O₂: imidazole effect on the activation of {H₂O₂} by iron porphyrin complexes in aprotic solvent.** J. Inorg. Biochem. 80, 2000, 219–225 Contributions from the 9th International Conference on Biological.

NARA, M.; TORII, H.; TASUMI, M. **Correlation between the vibrational frequencies of the carboxylate group and the types of its coordination to a metal ion: an ab initio molecular orbital study.** J Phys Chem 100 (1996) 19812.

NIEKERK, J. N.; SCHOENING, F. R. L.; TALBOT, J. H. **The crystal structure of zinc acetate dihydrate.** $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. Acta Cryst. 1953, 6, 720-723

PAIVA, E. J. M., STERCHELE, S., CORAZZA, M. L., MURZIN, D. Y., WYPYCH, F. , SALMI, T. **Esterification of fatty acids with ethanol over layered zinc laurate and zinc stearate** - kinetic modeling. Fuel, 153, 2015, 445-454

PANCHMATIA, P. M.; SANYAL, B.; OPPENEER, P. M. **GGA+U modeling of structural, electronic, and magnetic properties of iron porphyrin-type molecules.** Chemical Physics, 343 (2008), 47-60

PANICH, M. A.; SHAMES, I. A.; VIETH, H. M.; OSAWA, E.; TAKAHASHI, M.; YA, A. V., **Nuclear magnetic resonance study of ultrananocrystalline diamonds,** Eur. Phys. J. B Condens. Matter Complex Syst. 52, 3, 2006, 397-402

PARK, K. S.; NI, Z., CÔTÉ, A. P.; CHOI, J. Y.; RUDAN, H.; URIBE-ROMO, F. J.; CHAE, H. K.; O'KEEFFE, M. ; YAGHI, O. M. **Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks.** PNAS, 103, 27, 2006, 10187-10191.

PENG, J. B.; BARNES, G. T.; GENTLE, I. R. **The structures of Langmuir-Blodgett films of fatty acids and their salts.** Advances in Colloid and Interface Science 91 (2001) 163-219

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. **Generalized Gradient Approximation made simple,** Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865

PEULTIER, J.; FRANÇOIS, M.; STEINMETZ, J. **Anhydrous polymeric zinc(II) heptanoate.** Acta Cryst. C 1999, 55, 2064-2065

PICKARD, C. J., MAURI, F. **All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts,** Phys. Rev. B 63, 2001, 245101

RAPPE, A. K., CASEWIT, C. J., COLWELL, K. S., GODDARD, W. A., SKIFF, W. M. **UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations.** J. Am. Chem. Soc. 114, 1992, 10024–10035.

REINOSO, D. M., FERREIRA, M. L., TONETTO, G. M. **Study of the reaction mechanism of the transesterification of triglycerides catalyzed by zinc carboxylates.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 377, 2013, 29-41

ROSI, N. L.; ECKERT, J.; EDDAOUDI, M.; VODAK, D. T.; KIM, J.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. **Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks.** Science, 300, 2003, 1127-1129

ROVIRA, C., KUNC, K., HUTTER, J., BALLONE, P., PARRINELLO, M. **Equilibrium geometries and electronic structure of iron-porphyrin complexes: a density functional study.** J. Phys. Chem. A 101, 1997, 8914–8925.

RYDBERG, P., OLSEN, L. **The accuracy of geometries for iron porphyrin complexes from density functional theory.** J. Phys. Chem. A 113, 2009, 11949–11953.

SCHERLIS, D. A., ESTRIN, D.A. **Structure and spin-state energetics of an iron porphyrin model: an assessment of theoretical methods.** Int. J. Quantum Chem. 87, 2002, 158–166.

SILVA, A. C. H., KUHNEN, C. A., SILVA, S. C., DALL'OGGIO, E. L SOUSA, P. T. **DFT study of alkaline-catalyzed methanolysis of pentylic acid triglyceride: Gas phase and solvent effects.** Fuel, 107, 2013, 387-393

SILVA, A. C. H., DALL'OGGIO, E. L., SOUSA, P. T., SILVA, S. C., KUHNEN, C. A.. **DFT study of the acid-catalyzed ethanolysis of butyric acid monoglyceride: Solvent effects.** Fuel, 119, 2014, 1-5

SOARES, C. V., BORGES, D. D., WIERSUM, A., MARTINEAU, C., NOAUR, F., LLEWELLYN, P. L., RAMSAHYE, N. A., SERRE, C., MAURIN, G., LEITÃO, A. A. **Adsorption of Small Molecules in the Porous Zirconium-Based Metal Organic Framework MIL-140A (Zr): A Joint Computational-Experimental Approach.** J. Phys. Chem. C. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01428.

STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R. **The crystal structure of zinc hydroxide nitrate, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.** Acta Crystallogr., B 26 (1970) 860

STEPHENSON, N. A., BELL, A. T., **Effects of porphyrin composition on the activity and selectivity of the iron(III) porphyrin catalysts for the epoxidation of cyclooctene by hydrogen peroxide.** J. Mol. Catal. A-Chem. 272, 2007, 108–117.

STEPHENSON, N. A., BELL, A.T. **Mechanistic insights into iron porphyrin- catalyzed olefin epoxidation by hydrogen peroxide: factors controlling activity and selectivity.** J. Mol. Catal. A-Chem. 275, 2007, 54–62.

TANG, W., SANVILLE, E., HENKELMAN, G., J Phys: Condens Matter, 21, 2009, 084204

TAPANES, N. C. O., ARANDA, D. A. G., CAMEIRO, J. W. M., ANTUNES, O. A. C. **Transesterification of jatropha curcas oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction.** Fuel, 87, 2008, 2286-2295

TAVARES, S. R.; VAISS, V. S.; WYPYCH, F.; LEITÃO, A. A. **Similarities between Zinc Hydroxide Chloride Monohydrate and Its Dehydrated Form: A Theoretical Study of Their Structures and Anionic Exchange Properties** J. Phys. Chem. C, 118 (2014), 19106-19113

TAVARES, S. R.; VAISS, V. S.; WYPYCH, F.; LEITÃO, A. A. **Theoretical study of the anion exchange properties and the thermal decomposition of $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$.** Applied Clay Science, 114 (2015) 103-111

TAVARES, S. R., WYPYCH, F., LEITÃO, A. A. **A theoretical study of a homologous series of zinc n-alkanoates ($2 \leq n_c \leq 8$):** Structural analysis, evaluation of their interactions and monofilm formation. *Chemical Physics Letters* 636 (2015) 154-162

TAVARES, S. R.; WYPYCH, F.; LEITÃO, A. A. **DFT study of the intercalation of layered double hydroxides and layered hydroxide salts with dodecylsulfate and dodecylbenzene sulfonate:** Exfoliation and hydration properties. *Applied Clay Science* 143 (2017) 107–114

TAVARES, S. R.; NAKAGAKI, S.; WYPYCH, F.; LEITÃO, A. A. **Ab initio simulations of the intercalation of iron(III) porphyrinates in Zn₂Al-LDH:** Structural analysis and evaluation of their basic and acid sites. *Applied Clay Science* 143 (2017) 220–226

TAVARES, S. R.; RAMSAHYE, N.; MAURIN, G.; LEITÃO, A. A. **Computational exploration of the structure, stability and adsorption properties of the ZIF-9 metal-organic framework.** *Microporous and Mesoporous Materials*. (2017) 1-8

TAYLOR, R. E. **¹³C CP/MAS: application to glycine,** *Concepts Magn. Reson. Part A* 22A, 2, 2004, 79-89

TAYLOR, R. A.; ELLIS, H. A.; MARAGH, P. T.; WHITE N. A. S. **The room temperature structures of anhydrous zinc(II) hexanoate and pentadecanoate.** 2006, 787, 113-120

TAYLOR, R. A.; ELLIS, H. A. **Room temperature molecular and lattice structures of a homologous series of anhydrous zinc(II) n-alkanoate.** *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 68, 99-107

TAYLOR, R. A.; ELLIS, H. A. **Anhydrous polymeric zinc(II) pentanoate.** *Acta Crystallographica Section E* 2008, 64, 895

THONHAUSER, T.; COOPER, V. R.; LI, S.; PUZDER, A.; HYLDGAARD, P.; LANGRETH, D. C. **Van der Waals Density Functional: Self-Consistent Potential and the Nature of the Van der Waals Bond,** *Physical Review B*, 76, 2007, 125112

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L.; **Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations.** Phys. Rev. B, v. 43, n. 3, p.1993-2006, 1991

VALLEE, B. L.; AULD, D. S. **Zinc Coordination, Function, and Structure of Zinc Enzymes and Other Proteins.** Biochemistry, 24, 1990, 5647

VANDERBILT, D. **Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism,** Physical Review B; v. 41 n. 11 p. 7892-7895, 1990.

VICENTE, G., MARTINEZ, M., ARACIL, J. **Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.** Bioresource Technology, 92, 2004, 297 -305

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. N. **Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts.** Appl. Catal. A 353, 2009, 203

YANG, Q.; VAESEN, S.; RAGON, F.; WIERSUM, A. D.; WU, D.; LAGO, A.; DEVIC, T.; MARTINEAU, C.; TAULELLE, F.; LLEWELLYN, P. L.; JOBIC, H.; ZHONG, C.; SERRE, C.; WEIRELD, G.; MAURIN, G. **A Water Stable Metal–Organic Framework with Optimal Features for CO₂ Capture.** Angewandte Chemie, Int. 52, 2013, 10316-10320

YATES, J. R., PICKARD, C. J., MAURI, F. **Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials,** Phys. Rev. B 76, 2007

YIN, P., CHEN, L., WANG, Z., QU, R., LIU, X., REN, S. **Production of biodiesel by esterification of oleic acid with ethanol over organophosphonic acid-functionalized silica.** Bioresource Technology, 110, 2012, 258-263

YIN, H., KIM, H., CHOI, J., YIP, A. C. K. **Thermal stability of ZIF-8 under oxidative and inert environments: a practical perspective on using ZIF-8 as a catalyst support,** Chem. Eng. J. 278, 2015, 293-300

WYPYCH, F., BAIL, A., HALMA, M., NAKAGAKI, S. S. **Immobilization of iron(III) porphyrins on exfoliated MgAl layered double hydroxide, grafted with (3-aminopropyl)triethoxysilane.** J. Catal. 234, 2005, 431–437.

ZAKZESKI, F.; DEBCZAK, A.; BRUIJNINCX, P. C. A.; WECKHUUSEN, B. M. **Catalytic oxidation of aromatic oxygenates by the heterogeneous catalyst Co-ZIF-9,** Appl. Catal. A General 394, 1-2, 2011, 79-85

ZARAMELLO, L., KUHNEN, C. A., DALL'OGGIO, E. L., SOUSA, P. T. **DFT study of gas phase acid-catalyzed ethanolysis of butyric acid triglyceride.** Fuel, 94, 2012, 473 -479

ZELEŇÁK, V.; GYÖRYOVÁ, K.; MLYNARCÍK, D. **Antibacterial and antifungal activity of zinc(II) carboxylates with/without N-donor organic ligands.** Metal Based Drugs, 8, 2002

ZELENÁK, V.; VARGOVÁ, Z.; GYÖRYOVÁ, K. **Correlation of infrared spectra of zinc(II) carboxylates with their structures.** Spectrochim Acta A 66 (2007) 262-272

ZHANG, W.; YANAGISAWA, K. **Hydrothermal synthesis of zinc hydroxide chloride sheets and their conversion to ZnO.** Chem. Mater. 2007, 19, 2329-2334

ZHANG, Y., YANG, W. **Comment on 'Generalized Gradient Approximation Made Simple'.** Phys. Rev. Lett. 1998, 80, 890

APÊNDICE A

A Tabela 15 apresenta as energias de adsorção das moléculas de ácido acético, triacetina e metanol na superfície (010). Toda a metodologia empregada para a superfície (001) foi também utilizada para a determinação dessas energias. Como pode ser observado, as adsorções das moléculas estudadas na superfície (010) são mais exotérmicas que as obtidas para a superfície (001). A mesma ordem de afinidade de adsorção (triacetina > ácido acético > metanol) determinada para a superfície (001) foi obtida para essa superfície.

Tabela 15: Energias de adsorção (ΔE_{ads}) de ácido acético, triacetina e metanol na superfície (010).

Sistema de Adsorção	vdW-DF (kcal mol ⁻¹)
Zn(CH ₃ COO) ₂ (010) – Ácido Acético	-28,14
Zn(CH ₃ COO) ₂ (010) – Triacetina	-54,40
Zn(CH ₃ COO) ₂ (010) – Metanol	-24,69

As moléculas estudadas também interagiram da mesma forma com a superfície (010). Todas as moléculas interagiram pelo oxigênio do grupo carbonila e do grupo hidroxila com os sítios de zinco da superfície. No caso da molécula de ácido acético, o oxigênio do grupo carbonila se distanciou do sítio de zinco por uma distância igual a 2,08 Å. A molécula de metanol também interagiu com o sítio de zinco por uma distância de 2,11 Å. Ambas as moléculas também apresentaram seus respectivos átomos de hidrogênio direcionados aos átomos de oxigênio das superfícies, por valores de distância iguais a 1,74 Å e 1,85 Å para as moléculas de ácido acético e metanol, respectivamente. A molécula de triacetina interagiu com três sítios de zinco da superfície, com valores de distância interatômica iguais a 2,13 Å, 2,07 Å e 2,22 Å para, respectivamente, Zn₁-O, Zn₂-O e Zn₄-O.

APÊNDICE B

As adsorções das moléculas de CO₂, H₂S, metanol e etanol com diferentes quantidades de moléculas (de um até cinco) foram estudadas para os funcionais PBE, revPBE, vdW-DF e para o método PBE-D2. O funcional revPBE foi escolhido para esses testes para avaliar a sua contribuição da interação de troca no funcional vdW-DF. A molécula de glicerol também foi utilizada nesse estudo, visto que essa molécula apresenta três hidroxilas e, dessa forma, seria esperado uma forte interação entre o adsorvato e as paredes dos poros. Pela presença dessa forte interação, pode-se avaliar inclusive se as estabilizações dos adsorvatos são superestimadas por algum método.

Esse teste foi conduzido pela alocação de cinco moléculas de CO₂, H₂S, metanol, etanol e glicerol na célula unitária do ZIF-9 de forma aleatória. Essas estruturas contendo cinco moléculas de cada espécie foram otimizadas e, em seguida, as moléculas foram removidas individualmente para que o sistema de adsorção de carga menor fosse obtido. Esse procedimento foi feito até que o sistema de adsorção de menor carga (uma molécula) fosse alcançado. Como a estrutura inicial contendo cinco moléculas foi gerada a partir do ZIF-9 vazio e pela inserção aleatória das espécies, esse procedimento de remoção gradual se fez necessário para uma melhor precisão das geometrias simuladas. As otimizações de geometria foram feitas não só para as posições atômicas mas também para os vetores de rede para todas as cargas de adsorção.

As energias de adsorção integradas foram também estimadas para cada sistema de adsorção pela seguinte equação:

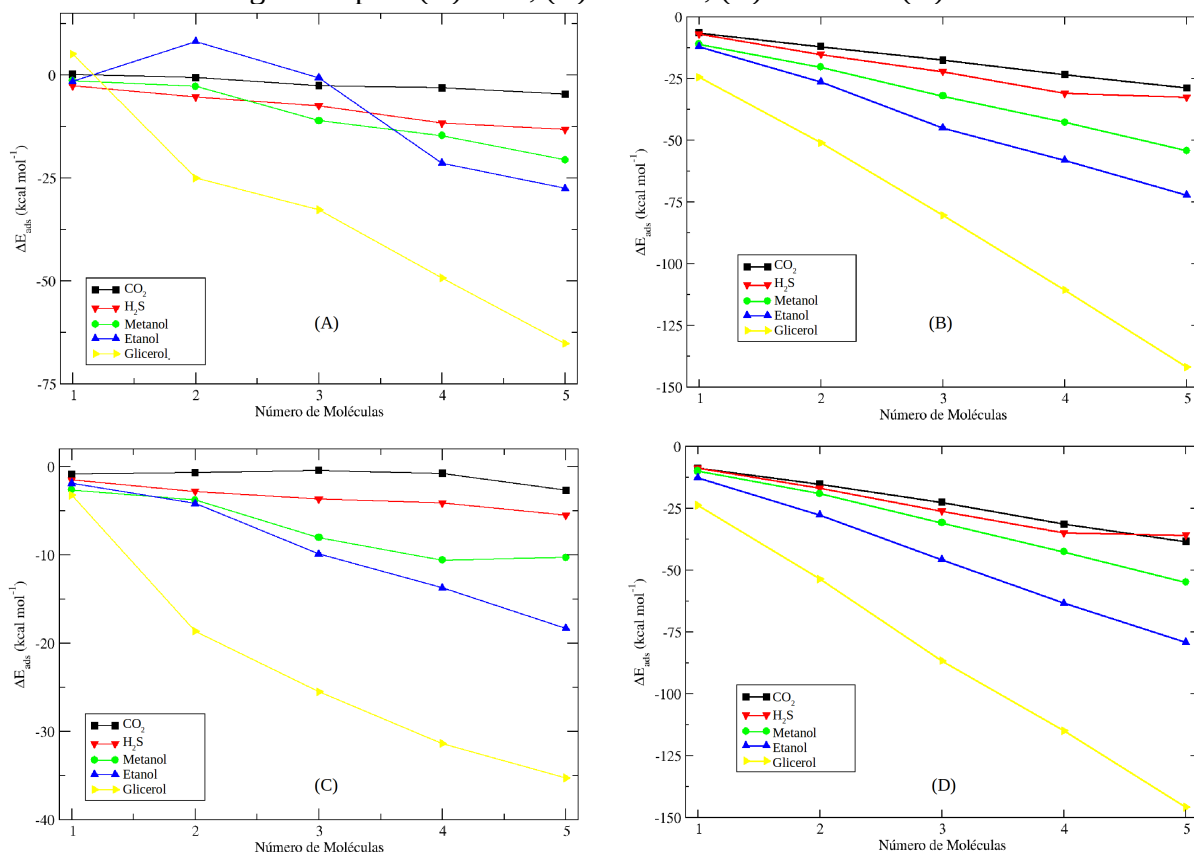
$$\Delta E_{ads} = E_{ZIF-9/(N)moléculas} - E_{ZIF-9} - N \cdot E_{moléculas} \quad (127)$$

onde $E_{ZIF-9/(N)moléculas}$, E_{ZIF-9} e $E_{moléculas}$ são, respectivamente, a energia total convergida para o sistema de adsorção com N moléculas, a energia total do ZIF-9 vazio e a energia total das moléculas isoladas em uma caixa cúbica de 20 Å. O valor N representa o número de moléculas estudadas no respectivo sistema de adsorção.

Como pode ser visto pela Figura 40, as tendências mostradas pelos métodos PBE-D2 e vdW-DF são bem similares com a seguinte ordem de afinidade de adsorção: glicerol > etanol > metanol > H₂S > CO₂. Essa afinidade de adsorção foi observada para todas as cargas estudadas dessas moléculas. Percebe-se também que as energias de ligação previstas pelos funcionais PBE e revPBE foram menores que as previstas pelo método PBE-D2 e pelo funcional vdW-DF. No caso das adsorções de duas e três moléculas de etanol para o funcional PBE, os valores de energia de adsorção foram positivos, mostrando a falha desse funcional para os estudos de adsorção de diferentes cargas. A adsorção de uma molécula de glicerol simulada pelo funcional PBE também forneceu um valor positivo. Nota-se que, para as adsorções de CO₂ e H₂S simuladas pelos funcionais PBE e revPBE, as energias integradas se mantiveram aproximadamente constantes com as diferentes quantidades de moléculas adsorvidas. Esse aspecto mostra que não só as interações adsorvato/adsorvente são bem fracas mas também as interações adsorvato/adsorvato. Pôde ser observado também pelos funcionais PBE e revPBE que, ao todo, as adsorções das moléculas de glicerol foram também as mais estáveis em relação às outras espécies. No caso das moléculas de etanol e metanol, as tendências observadas para esses mesmos funcionais foram bem distintas, sendo a curva de adsorção de etanol obtida por PBE a mais oscilante.

Pode-se concluir até esse ponto pela análise energética que os métodos PBE-D2 e vdW-DF apresentaram a mesma tendência para cinco moléculas bem distintas e para diferentes quantidades de adsorvato. Pela natureza semi-empírica do método DFT-D2, pode-se afirmar que essa metodologia é mais atraente para o estudo das adsorções devido aos seus baixos custos computacionais.

Figura 40: Energias de adsorção integradas para até cinco moléculas de CO₂, H₂S, metanol, etanol e glicerol para (A) PBE, (B) PBE-D2, (C) revPBE e (D) vdW-DF.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A Figura 41 mostra os volumes simulados da célula primitiva do ZIF-9 contendo diferentes quantidades de moléculas adsorvidas de CO₂, H₂S, metanol, etanol e glicerol. Os volumes simulados por PBE, PBE-D2, revPBE e vdW-DF da célula primitiva do ZIF-9 vazio estão indicados por uma linha pontilhada a fim de facilitar a análise dos dados. Nota-se que o método PBE-D2 e o funcional vdW-DF tendem a prever uma contração do volume em relação aos seus respectivos valores obtidos para o ZIF-9 vazio. Percebe-se também que a dependência do volume, com as diferentes quantidades de moléculas adsorvidas, observada para PBE-D2 e vdW-DF foi bem similar. Os volumes simulados para as moléculas de CO₂, H₂S e metanol apresentam um comportamento constante em relação à carga de adsorção estudada. No caso da molécula de etanol, para ambas as metodologias empregadas, um comportamento oscilante do volume foi observado, enquanto que o volume para a adsorção

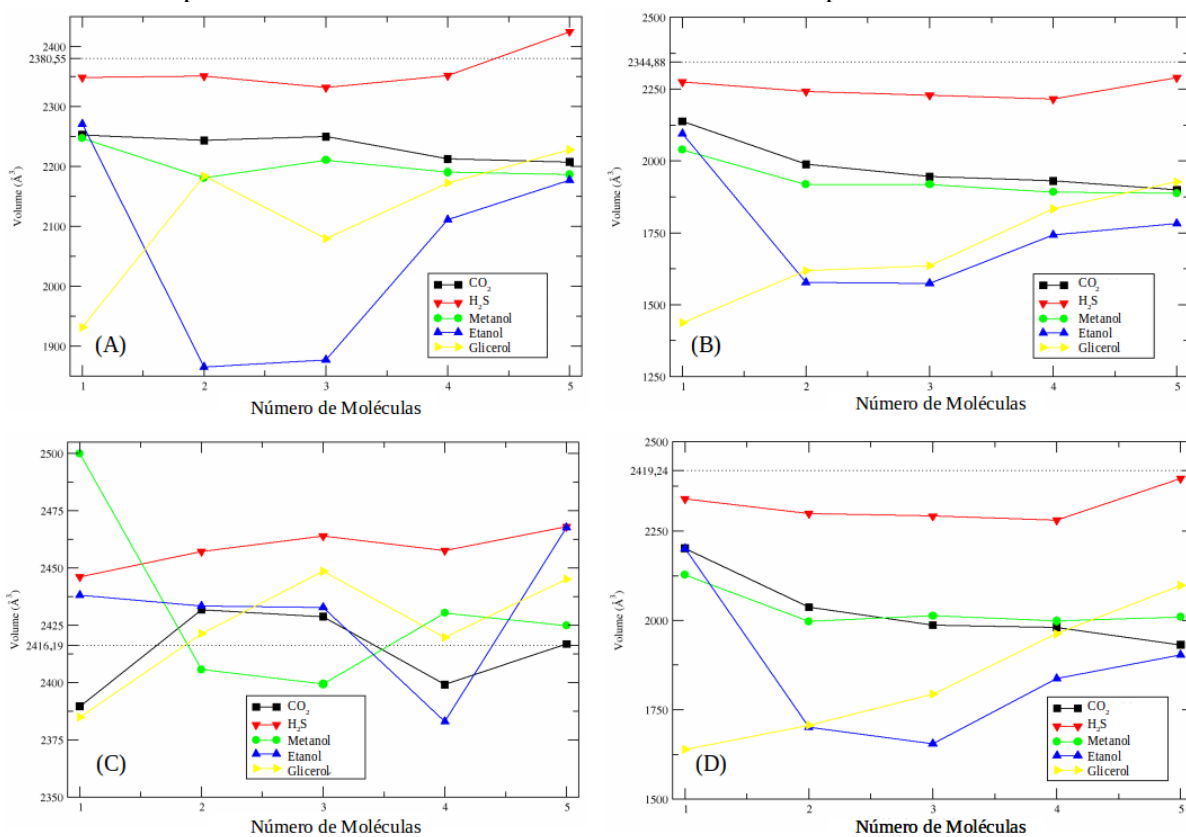
de glicerol apresenta uma tendência crescente com a carga de adsorção. A partir dos resultados obtidos por PBE-D2 e vdW-DF, pode-se dizer que as moléculas estudadas contendo grupos OH interagem fortemente com as paredes dos poros do ZIF-9, já que as energias de ligação dessas moléculas foram maiores e uma maior contração dos poros foi observada.

Observa-se que, para o funcional PBE, uma contração do volume da célula primitiva do ZIF-9 ocorreu para todas as espécies químicas estudadas, exceto para a adsorção de cinco moléculas de H₂S. Todavia, o funcional revPBE previu, na maioria dos casos estudados, uma expansão do volume em relação à célula primitiva do ZIF-9. Esse funcional também apresentou um comportamento oscilante para todas as moléculas, exceto para a molécula de H₂S, alternando até mesmo nas previsões de contração e expansão do volume em determinadas quantidades de moléculas. Conclui-se então que é impossível correlacionar os resultados produzidos pelos funcionais PBE e revPBE em termos das modificações estruturais dos poros acarretadas pelas moléculas adsorvidas.

Logo, fica evidente que os resultados obtidos pelo método PBE-D2 e pelo funcional vdW-DF convergem no sentido de prever a energética e os aspectos estruturais dos processos de adsorção das moléculas propostas nesse trabalho. Soares *et al.* reportaram as entalpias de adsorção, obtidas por microcalorimetria, e as energias de ligação, simuladas pelo método PBE-D2, para as moléculas de CO₂, CH₄, CO e N₂ adsorvidas na MOF MIL-140A de Zr. Um bom acordo entre os dados experimentais e simulados foi obtido, mostrando a boa resposta do método DFT-D2 para os estudos de adsorção. Dessa forma, como já mencionado, o método PBE-D2 e o funcional vdW-DF geraram resultados similares para as cinco moléculas utilizadas nesse teste. Como todas as interações não-locais são descritas de maneira *ab initio* pelo funcional vdW-DF, o método PBE-D2 foi escolhido para reduzir os custos computacionais das previsões energéticas e estruturais das adsorções das moléculas de CO₂, H₂S, metanol e etanol.

Figura 41: Volumes simulados das células primitivas dos sistemas de adsorção para até cinco moléculas de CO₂, H₂S, metanol, etanol e glicerol para (A) PBE, (B) PBE-D2, (C) revPBE e (D) vdW-DF.

As linhas pontilhadas indicam o volume simulado da célula primitiva do ZIF-9 vazio.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.



A theoretical study of a homologous series of zinc n-alkanoates ($2 \leq n_C \leq 8$): Structural analysis, evaluation of their interactions and monofilm formation



Sérgio R. Tavares^a, Fernando Wypych^b, Alexandre A. Leitão^{a,*}

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-330, Brazil

^b CEPESQ – Research Center in Applied Chemistry, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, P.O. Box 19032, 81531-980 Curitiba, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 April 2015

In final form 15 July 2015

Available online 31 July 2015

ABSTRACT

A series of homologous zinc carboxylates were studied by means of DFT calculations in order to elucidate some interactions in their structures. Geometry optimizations were conducted with two different exchange–correlation functionals (PBE and vdW-DF) and an exchange–correlation approach (DFT-D2) to verify which method could better describe the compounds. Their corresponding monofilms were also studied and post-processing calculations (Bader charge analysis and PDOS) showed that the weak Van der Waals forces affect neither the coordination nor the zinc acidity. This means that the differences observed by experiments are majorly influenced by the conformational disorder of the carbon chains.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The structure of the zinc n-alkanoates ($\text{Zn}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO})_2$), also known as zinc soaps is formed when zinc cations are tetrahedrally coordinated by oxygen atoms from four different carboxylate anions. This zinc bridge bidentate carboxylate coordination allows the formation of two-dimensional layers along the *bc* plane of the structure, which are stacked along the *a* axis. Those carbon chains interact with one another by weak Van der Waals forces and their general conformation is all-trans and is slightly tilted. The unit cell of smaller carboxylates ($n < 6$) consists of two layers which are rotated by 180° along the basal spacing, whereas bigger carboxylates only contain one layer in their unit cells ($n = 8$) [1].

Those compounds also present several utilities such as ZnO precursors by thermal decomposition [2,3], lubricants and surfactants, rubber, plastic and cosmetic industry, as catalysts, etc. The layered zinc hydroxide nitrate $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been already studied as a catalyst of methyl esterification reactions of fatty acids [4,5]. However, it was observed that this same hydroxide salt was not responsible for the catalytic activity. Instead, a zinc carboxylate is formed *in situ* from the reagents. Powder X-ray diffraction experiments and infrared absorption spectra showed that the zinc hydroxide nitrate was consumed in the process. The isolated carboxylate salt has a layer structure and the same carbon chain of

the fatty acid used in the reaction. In the case of fatty acids mixture, instead of forming more than one crystalline phase, single phases are obtained when more than one carboxylate anions can be simultaneously intercalated between the layers.

The structural study of those carboxylates is of great importance in a catalytic point of view due to the formation of Lewis active site due to the partial disruption of the structure in the reaction medium. During esterification/transesterification reactions, these catalysts behave like in homogeneous catalysis during the reaction and are recovered in the solid state after cooling the reaction medium [6,7].

In normal conditions, one can obtain the so-called Langmuir (L) or Langmuir–Blodgett (LB) monofilms, which consist of molecules forming a monolayer bidimensional carboxylate film. The L and LB monofilms differ from the interface in which they exist: the former occurs in air/liquid interface and the latter occurs in solid/liquid interface. During the fusion process, the layer structure is destroyed and carboxylate slabs are formed [8]. Although the carbon chain conformation is all-trans in the solid state, distorted conformations can be also located in the liquid state including in the L and LB monofilms [11,12].

Mesubi conducted spectroscopy experiments of a homologous series (from 8 to 18 carbons) of the zinc carboxylates in order to verify the coordination type of the carboxylate group with the cation [9]. It was verified that the coordination tends to be monodentate by increasing the temperature, showing that this coordination type is preferred in the liquid state. This effect seems to be responsible

* Corresponding author.

for the catalytic behavior in homogeneous medium during esterification/transesterifications reactions and recovery of the catalysts after the structure is rebuilt after cooling [6,7].

Berkesi et al. also reported that the symmetric and asymmetric stretching modes of the carboxylate groups become narrower by increasing the temperature [10], corroborating Mesubi's work [9]. However, the use of infrared/Raman spectroscopy can be misleading in terms of the coordination type [13]. The variation between the asymmetric and symmetric carboxylate stretches allegedly indicates whether the coordination is chelating, bridging, ionic or monodentate. However, when those are compared with the crystal structures, they are not able to have general validity, since many effects such as hydrogen bonds and translational symmetry influence the vibrational modes. Those experimental divergences could be easily solved by computer simulations.

In this present work, we aim to perform a study of the functionalities that better describe the interactions of this class of compounds. Therefore, we performed several calculations with a homologous family of zinc carboxylates including a hydrated form of zinc acetate. This hydrated form was first reported in 1953 and its structure consists of acetate anions and water molecules chemically bonded to the zinc cations and hydrogen bonds between the water molecules and the acetate oxygens [14]. Langmuir monofilms had also their geometry optimized in order to compare their possible differences and to calculate the energy involved in the interactions between the layers.

2. Methodology

All of the ab initio calculations were performed using the codes available in the Quantum Espresso package [15], which implements the DFT [16,17] framework with periodic boundary conditions. For the calculation of the exchange-correlation term, we computed and compared the generalized gradient approximation (GGA/PBE) [18], its revision made by Zhang and Yang (REVPBE) [19] including dispersion interactions by using a Van der Waals-aware density functional (vdW-DF) [20,21] and an inclusion of dispersion interaction based on Grimme's work (DFT-D2) [22]. The dispersion interactions accounted in DFT-D2 are determined by a perturbative correction term added to the total energy:

$$E_{DFT-D2} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (1)$$

where E_{DFT} is the converged total energy obtained with a chosen exchange-correlation functional and E_{disp} is the contribution of the dispersion interactions computed within an interatomic pairwise approach [22].

The ion cores were described by Vanderbilt [23] ultrasoft pseudopotential, and the Kohn–Sham one-electron states were expanded in a plane wave basis set until the kinetic cutoff energy of 50 Ry (500 Ry for the density). Monkhorst–Pack [24] meshes of $3 \times 3 \times 3$ k -point sampling in the first Brillouin zone were used for all cells. Equilibrium lattice parameters and atomic positions for all structures were found by minimizing the total energy gradient. For each set of lattice parameters, the relative ion positions were relaxed until all of the force components were lower than 0.001 Ry/Bohr. All of the molecular graphics were generated by XCRYSDEN [25,26] graphical package, and the simulated X-ray powder diffraction patterns were obtained by Mercury software [27].

We carried out vibrational calculations to characterize some optimized structures as either minimal or maximal and to perform thermodynamical calculations. The vibrational modes were obtained from phonon calculations, which were based on the harmonic approximation by the density-functional perturbation theory (DFPT) [28,29], at Γ q -point and the convergence threshold

was 10^{-14} . These vibrational modes were computed only for the relaxed structures obtained by the PBE functional, since the computation with the vdW-DF functional is not yet implemented in the Quantum Espresso package. In order to analyze the thermodynamics, we computed the variation of the Gibbs free energy related to the dehydration, which was obtained from the calculated thermodynamic property of each solid or isolated species by Eq. (2):

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) + T\Delta S(T) \quad (2)$$

where $\Delta H(T)$ and $\Delta S(T)$ are the variation of the enthalpy and entropy of the reaction as a function of the temperature.

The enthalpy and the entropy of minerals in solid state were calculated through the following approximation (Eqs. (3) and (4)):

$$H_{solid}(T) = E_{elec} + E_{ZPE} + E_{vib}(T) \quad (3)$$

$$S_{solid}(T) = S_{vib}(T) \quad (4)$$

where E_{elec} , E_{ZPE} , $E_{vib}(T)$ and $S_{vib}(T)$ are the electronic energy, the zero point energy and the vibrational contributions to the enthalpy and entropy, respectively. The term pV is negligible in Eq. (3) because the variation of volume of solids are much smaller in comparison with gases.

The molecules involved in the thermal treatment study in gas state were treated by computing the rotational and translational contribution to the enthalpy and the entropy. In this case, the contributions to the enthalpy were calculated as indicated in Eq. (5):

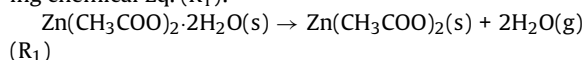
$$H_{gas}(T) = E_{elec} + E_{ZPE} + E_{vib}(T) + E_{trans}(T) + E_{rot}(T) + RT \quad (5)$$

where $E_{trans}(T)$ and $E_{rot}(T)$ are the translational and the rotational contributions and both are equal to $(3/2)RT$, R being the gas constant. The RT term equals pV . The entropy $S(p, T)$ for a gas can be calculated by Eq. (6):

$$S_{gas}(p, T) = S_{trans}(p, T) + S_{rot}(T) + S_{vib}(T) \quad (6)$$

where $S_{trans}(p, T)$ and $S_{rot}(T)$ are the translational and the rotational contributions to the entropy.

The studied dehydration reaction of zinc acetate has the following chemical Eq. (R₁):



The monofilms were calculated by inserting a vacuum layer of 8 Å along the stacking direction and the other vectors were unaltered. The kinetic cutoff energy and the k -point sampling were maintained except for the mesh corresponding to the basal spacing, which was reduced to 1. The atomic coordinates were also relaxed until all of the force components were lower than 0.001 Ry/Bohr. The monofilm formation energy was calculated by Eq. (7):

$$\Delta E = E_{monofilm} - E_{bulk} \quad (7)$$

where $E_{monofilm}$ and E_{bulk} are the monofilm and the bulk electronic energies, respectively. Those energies were divided by the number of zinc cations in the structure, in order to normalize ΔE .

3. Results and discussion

3.1. Study of layered zinc carboxylates and zinc acetate dihydrate

Tables 1 and 2 show, respectively, the comparison between the experimental [30–33,35,36] and simulated unit cell parameters of zinc acetate, zinc propionate, zinc butanoate, zinc pentanoate, zinc hexanoate, zinc heptanoate and zinc octanoate and their main bond distances and angles. Even though the geometry optimizations were conducted for different crystal systems (orthorhombic and monoclinic), there was a good predictability for them. The relative errors were the highest for the calculations with the DFT-D2, especially for the cell parameters a , b , c and volumes. One can also

Table 2
Comparison between the experimental and simulated geometry parameters of the zinc carboxylates.

Compound	Geometric parameters	Experimental	PBE/Relative error (%)		vdW-DF/Relative error (%)		DFT-D2/Relative error (%)	
Zinc acetate	C–O (Å)	1.26	1.28	1.59	1.28	1.59	1.28	1.59
	Zn–O (Å)	1.95	1.98	1.72	2.01	3.08	1.99	2.05
	C–C (Å)	1.49	1.47	1.34	1.52	2.01	1.50	0.67
	O–C–O (°)	120.83	120.26	0.47	120.92	0.07	119.46	1.13
	O–Zn–O (°)	109.32	109.33	0.01	109.44	0.11	109.34	0.02
Zinc propionate	C–O (Å)	1.25	1.28	2.40	1.28	2.40	1.28	2.40
	Zn–O (Å)	1.96	1.99	1.53	2.01	2.55	1.99	1.53
	C–C (Å)	1.49	1.51	1.34	1.53	2.68	1.51	1.34
	O–C–O (°)	121.27	120.28	0.82	120.74	0.44	119.25	1.66
	O–Zn–O (°)	111.40	111.60	0.18	111.19	0.19	112.12	0.65
Zinc butanoate	C–O (Å)	1.27	1.28	0.79	1.28	0.79	1.28	0.79
	Zn–O (Å)	1.94	1.98	2.06	2.01	3.61	1.98	2.06
	C–C (Å)	1.51	1.52	0.66	1.54	1.99	1.52	0.66
	O–C–O (°)	121.87	120.51	1.11	120.86	0.83	119.50	1.94
	O–Zn–O (°)	109.41	109.36	0.04	109.41	0.00	109.35	0.05
Zinc pentanoate	C–O (Å)	1.26	1.28	1.59	1.28	1.59	1.28	1.59
	Zn–O (Å)	1.96	1.98	1.02	2.00	2.04	1.98	1.02
	C–C (Å)	1.50	1.52	1.33	1.54	2.67	1.52	1.33
	O–C–O (°)	120.70	120.50	0.16	121.00	0.25	119.03	1.38
	O–Zn–O (°)	107.30	106.93	0.34	107.62	0.30	106.15	1.07
Zinc heptanoate	C–O (Å)	1.26	1.28	1.59	1.28	1.59	1.28	1.59
	Zn–O (Å)	1.95	1.98	1.54	2.00	2.56	1.99	2.05
	C–C (Å)	1.51	1.52	0.66	1.54	1.99	1.52	0.66
	O–C–O (°)	120.58	120.57	0.01	120.74	0.13	118.59	1.65
	O–Zn–O (°)	109.40	109.38	0.02	109.41	0.01	109.11	0.26
Zinc octanoate	C–O (Å)	1.26	1.28	1.59	1.28	1.59	1.28	1.59
	Zn–O (Å)	1.97	1.98	0.51	2.00	1.52	1.98	0.51
	C–C (Å)	1.52	1.52	0.00	1.54	1.31	1.52	0.00
	O–C–O (°)	120.73	120.48	0.21	120.54	0.16	118.93	1.49
	O–Zn–O (°)	109.86	109.72	0.13	110.01	0.14	109.81	0.04
Zinc acetate dihydrate	C–O (Å)	1.26	1.28	1.59	1.29	2.38	1.28	1.59
	Zn–O _{carboxylate} (Å)	2.19	2.22	1.37	2.25	2.74	2.22	1.37
	Zn–O _{water} (Å)	1.99	2.02	1.51	2.07	4.02	2.01	1.00
	C–C (Å)	1.51	1.49	1.32	1.52	0.66	1.49	1.32
	O–C–O (°)	117.45	117.88	0.37	118.85	1.19	117.70	0.21

Experimental data taken from ref. [30–36,14].

Costa et al. performed geometry optimizations for the brucite and portlandite structures with the PBE functional and the simulated cell parameters had a good agreement with the experimental data (the relative errors were below 0.9% and 3.0% for the brucite and the portlandite, respectively) [37]. Those calculations indicate that the GGA/PBE functional is able to describe systems driven by dipole–dipole interactions at close range [22], which exist in the brucite and portlandite structures. Such interactions are present in the zinc carboxylates between the zinc cations and the carboxylates and that is the reason why the PBE functional could better describe the cell parameters corresponding to those bonds.

Tables 1 and 2 show the main unit cell and geometrical parameters of the zinc acetate dihydrate, which had a good agreement with the experimental data [14]. The PBE functional could describe the parameters *b* and *c* better, whereas the vdW-DF functional predicted better results for the parameter *a*, therefore following the same trend of the other carboxylates. The DFT-D2 approach also presented the worst values for the cell parameters. Table 2 showed that the vdW-DF functional presented the worst values of bond distances and angles for the zinc acetate dihydrate. This could be explained by the fact that this compound is stabilized mainly by hydrogen bonds instead of weak Van der Waals forces. Hence the non-local interactions accounted in the vdW-DF did not have an important role for the geometry optimization. Even though the DFT-D2 presented poor results for the unit cell parameters, it was able to present good results for the bond distances and angles. It is good to take note that DFT-D2 underestimated the volumes of all the unit cells, whereas vdW-DF overestimated the volumes in some cases compared with PBE. Actually, this same feature presented by

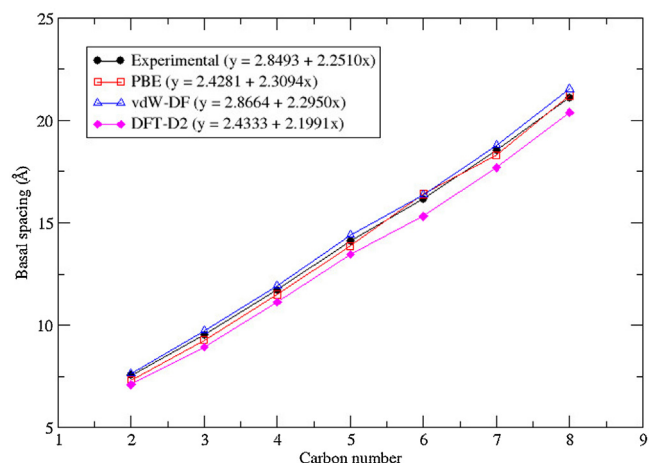


Figure 1. Correlation between the basal distance and the carbon chain length.

vdW-DF also occurs for alumina, gibbsite and boehmite [38]. Ferreira et al. conducted geometry optimizations for α -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, κ -Al₂O₃, γ -AlO(OH) and γ -Al(OH)₃ with PBE, revPBE and vdW-DF and concluded that vdW-DF always overestimates the volumes of their unit cells compared with PBE.

Figure 1 also shows the dependence between the basal distance between the layers and the carbon chain length, which is in good agreement with the experimental work [1]. One can notice that the basal distance has a linear correlation with the number of

carbon atoms of the chain, that is, with the chain length. The linear coefficient and the slope of the experimental and simulated basal distance are also shown in Figure 1. The adjusted equation obtained by the vdW-DF calculations presented the lowest relative error for the slope (1.95%), whereas the highest error was obtained by the PBE simulations (2.59%). Although the PBE functional provided better values for the parameter c compared to the DFT-D2, as shown in Table 1 and Figure 1, the relative error for the DFT-D2 slope was 2.30%. This is due to the deviation from the line of the basal distance of zinc hexanoate obtained by PBE, which leads to a worse linear fit. That means that the linear dependence of the carbon chain was best described by the vdW-DF functional. This functional also presented the lowest relative error for the linear coefficient (0.60%). However, the other functionals presented very poor results for this coefficient (14.78 and 14.60% for PBE and DFT-D2, respectively). In fact, the linear coefficients obtained by those functionals were very similar. This analysis concerning the linear dependence of the carbon chain length confirms that the vdW-DF functional is the best choice for geometry optimizations of this class of compounds. One can notice so far that the DFT-D2 approach presents very poor results for the structural study. In fact, DFT-D2 is based on the parametrization of the dispersion coefficients C_6^{ij} for a pair of atoms ij . However, this class of functionals present shortcomings, e.g. difficult transferability, because of the empirical nature of the C_6 coefficients. For instance, different hybridization states of carbon atoms can lead to a variation of the C_6 on the order of 10–20% [39]. Furthermore, as a good alternative for this problem, more recent and complex schemes are available. For example, the many-body dispersion method (MBD), which models the system as a collection of quantum harmonic oscillators, includes the short and long range screening of the polarizability. This method can provide accurate results for many applications such as soft organic materials, hard solids with and without defects and interfaces between inorganic and organic materials [39].

We also performed simulations of XRD of those carboxylates for the sake of comparison with the experimental ones. This comparison between the simulated and the experimental x-ray diffraction patterns of the zinc carboxylates corroborated the above-cited information. The XRD of zinc acetate shows that the vdW-DF functional describes the parameter a better, whereas the PBE functional presents better values for the parameters b and c of zinc acetate. The XRD patterns of zinc propionate (see Supplementary Material) show that the peaks corresponding to the basal spacing along the carbon chain length obtained from the vdW-DF functional are closer to the experimental diffraction peaks than the PBE peaks, which means that the vdW-DF functional is very suitable to describe the interactions between the methyl groups (see Supplementary Material). However, the PBE simulated peak (002) position was closer to the experimental diffraction peak than the vdW-DF peak. The XRD patterns of zinc butanoate, pentanoate and heptanoate showed a similar diffraction pattern and the peaks corresponding to basal spacing were better described by the vdW-DF functional (see Supplementary Material). But, one can notice in the XRD of zinc octanoate that the PBE peaks (100), (200) and (300) were closer to experimental peaks of zinc octanoate, which is in agreement with Table 1.

As mentioned in the methodology, the vibrational frequencies of the structures were carried out to obtain the thermodynamical potentials in order to study the dehydration of the zinc acetate dihydrate. Therefore, it is worth to compare these simulated frequencies with the experimental ones to validate the conducted calculations. Table 3 shows the comparison between the experimental [40,41] and the simulated wavenumbers of the zinc acetate and zinc acetate dihydrate. For the zinc acetate, the bands at 692 and 1027 cm^{-1} are assigned as the angular deformation of the carboxyl and the

Table 3Comparison between the experimental and simulated wavenumbers (cm^{-1}) of zinc acetate and zinc acetate dihydrate

Zinc acetate ^a		
Assignment	Simulated	Experimental
δ_{OCO}	507	522
δ_{OCO}	594	612
δ_{OCO}	692	697
R_{CC}	943	955
δ_{CH_3}	1027	1032
δ_{CH_3}	1337	1343
δ_{CH_3}	1409	1415
ν_{OCO}	1454	1450
ν_{OCO}	1558	1565
ν_{CH_3}	2968	2940
ν_{CH_3}	3086	3000
Zinc acetate dihydrate ^b		
δ_{OCO}	635	622
δ_{OCO}	693	696
$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	778	750
$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	837	847
R_{CC}	952	953
δ_{CH_3}	1015	1020
δ_{CH_3}	1039	1057
δ_{CH_3}	1356	1355
δ_{CH_3}	1381	1390
ν_{OCO}	1448	1445
ν_{OCO}	1527	1558
$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	1663	1670
$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	3076	3110

^{ab} Experimental data taken from ref. [40,41].

methyl groups, respectively. The bands at 1409 and 1558 cm^{-1} correspond to angular deformation modes of the methyl groups and the stretching modes of the carboxyl groups. The symmetric and asymmetric stretching modes of the methyl groups are located at 2968 and 3086 cm^{-1} . For the zinc acetate dihydrate, the bands at 778 and 837 cm^{-1} are assigned as the angular deformation of the water molecules. The symmetric and asymmetric stretching modes of the carboxyl groups are located at 1448 and 1527 cm^{-1} , respectively. The band at 3076 cm^{-1} corresponds to the stretching mode of the water molecule. Those values show that a good agreement between the experiments and the simulations was obtained. It is also worth to mention that our calculated frequencies for the asymmetric and symmetric could predict the coordination type of the carboxylate according to their difference. Our obtained values were 104 cm^{-1} and 79 cm^{-1} for the zinc acetate and zinc acetate dihydrate, respectively. Although this method for the determination of the coordination type can be sometimes deceiving as mentioned in the introduction, those differences followed the empirical rule of Deacon and Phillips [42]. The difference between the asymmetric and the symmetric stretching mode of zinc acetate was higher than the one calculated for zinc acetate dihydrate, which indicates that the coordination types are bridging and chelating, respectively. Nara et al. conducted *ab initio* molecular orbital calculations in order to study this particular feature and proposed an equation based on geometric parameters to predict the difference between the asymmetric and symmetric stretching mode of the carboxylate group [43]. However, this proposed equation failed to predict the difference for the zinc acetate dihydrate [41]. Therefore, it is good to comment that DFT calculations with periodic boundary conditions can be an excellent tool to study the vibrational frequencies and their assignments of the zinc carboxylates, since the experimental assignments are conducted by normal mode analysis.

The Gibbs free energy variation of the $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dehydration was calculated by PBE, vdW-DF and DFT-D2 in order to verify the temperature in which the process becomes spontaneous ($\Delta G < 0$). The calculated dehydration temperatures were 41, 51 and 74 °C for PBE, vdW-DF and DFT-D2, respectively. This means that

the dehydration process becomes spontaneous above those temperatures. The experimental values are dependent on the heating rate. Ghule et al. reports the first weight loss at 50–90°C (under O₂ with a heating rate of 5°C min⁻¹) [44], whereas other conditions show different temperature values (weight loss at 50–97°C under N₂ with a heating rate of 5°C min⁻¹) [3]. Duan et al. also reports a weight loss between 50 and 125°C with a heating rate of 20°C min⁻¹ [45]. Thus, this result shows that the vdW-DF functional is the most adequate to study the thermodynamic properties of zinc carboxylates, since the simulated dehydration temperature was the closest to the lowest experimental value. Those calculations also showed that this dehydration is an endothermic process and the enthalpy increases with the temperature, which is in agreement with experimental works [46,45]. The average enthalpies within the studied temperature range were 22.8, 23.4 and 25.0 kcal mol⁻¹ obtained by the PBE, vdW-DF and DFT-D2, respectively. The variations of the electronic energy of the dehydration process were 25.1, 25.7 and 27.4 kcal mol⁻¹ for PBE, vdW-DF and DFT-D2, respectively. As mentioned in the methodology, the vibrational frequencies were only computed with the PBE functional because of the limitations of the Quantum Espresso package. Thereby, the variations of the Gibbs free energy obtained by PBE, vdW-DF and DFT-D2 had the same vibrational contribution. The variation of E_{ZPE} was -5.1 kcal mol⁻¹. The rotational contribution for the entropy was approximately the same for the three simulations because the geometry optimization of the water molecule was not affected too much by the use of PBE, vdW-DF and DFT-D2. The average of the entropy was 0.07 kcal K⁻¹ mol⁻¹.

Charge difference plots were also made to study the interactions of the zinc carboxylates. In order to obtain the plots of Figure 2, the unit cell density containing two layers was computed and each layer density was subtracted. Those plots were also made for the zinc acetate dihydrate, however its structure is not lamellar. In this case, each zinc octahedron density was subtracted from the total density. These equations are represented by Eqs. (8) and (9):

$$\Delta\rho_{\text{zinc acetate}} = \rho_{\text{supercell}} - \rho_{\text{upper layer}} - \rho_{\text{lower layer}} \quad (8)$$

$$\Delta\rho_{\text{zinc acetate dihydrate}} = \rho_{\text{supercell}} - \rho_{\text{octahedron 1}} - \rho_{\text{octahedron 2}} - \rho_{\text{octahedron 3}} - \rho_{\text{octahedron 4}} \quad (9)$$

Figure 2 shows the charge difference plots of the zinc acetate and the zinc acetate dihydrate with the vdW-DF functional. This plot shows the interactions along the basal spacing and those indicate that there is a tiny charge transfer in the zinc acetate structure (Figure 2A). One can observe that the methyl groups interact with the carboxyl oxygen in the zinc acetate structure. Figure 2B shows the interactions between the zinc octahedra of zinc acetate dihydrate. One can notice that those interactions also occur between the methyl groups and the carboxyl oxygens and between the water hydrogen atoms and the carboxyl oxygen atoms. It is very interesting to mention that the values of the contour spacings are different for both structures and this feature explains why the electric dipoles in the zinc acetate structure are very weak. If the same value of contour spacing of the zinc acetate dihydrate is used for the plot of zinc acetate structure, no charge transfer is observed. These charge difference plots were not computed for the other compounds because the interactions between the layers are driven by weak Van der Waals forces, so it would be pointless to expect a charge transfer between the layers.

3.2. Calculation of monofilms

The electronic contribution to the formation of zinc carboxylate monofilms was computed with the PBE, vdW-DF and DFT-D2 and

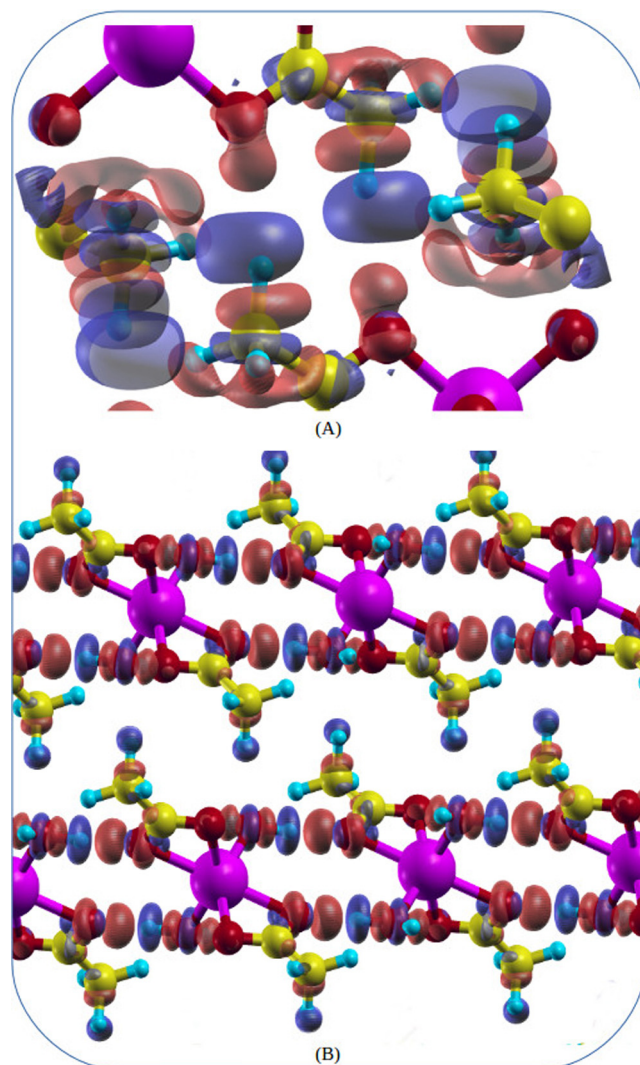


Figure 2. Charge difference plots of (A) zinc acetate and (B) zinc acetate dihydrate. The contour spacings are 0.0003 and 0.003 e/Bohr³ for (A) and (B), respectively. The red region indicates increase of charge density and the blue one indicates the depletion of charge density. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

compared (Table 4). This energy computation indicates the strength of the methyl group interactions of the layers because those films consist of bidimensional distanced layers. Table 4 shows that the film formation energies obtained from the PBE functional were negative for all of the studied carboxylates. However, the energy values obtained from vdW-DF and DFT-D2 were positive. Those results indicate that the PBE functional is not suitable to compute the weak Van der Waals forces of the carbon chains, that is, those interactions become repulsive for the PBE functional. Although the energies of

Table 4
Electronic energy of the zinc carboxylate film formation

Compound	PBE (kcal mol ⁻¹)	vdW-DF (kcal mol ⁻¹)	DFT-D2 (kcal mol ⁻¹)
Zinc acetate	-1.73	6.73	4.29
Zinc propionate	-2.02	6.39	4.48
Zinc butanoate	-1.52	6.11	3.77
Zinc pentanoate	-1.09	5.72	3.80
Zinc hexanoate	-1.71	4.76	2.43
Zinc heptanoate	-0.63	5.90	3.20
Zinc octanoate	-0.67	5.90	4.32

Table 5
Interatomic distances and angles of the langmuir films and their comparison with the bulk parameters. $d = (a_{\text{bulk}} - a_{\text{langmuir}})100/a_{\text{bulk}}$.

Zinc carboxylate	Geometric parameters	vdW-DF	d (%)
Zinc acetate	C–O (Å)	1.28	0.00
	Zn–O (Å)	2.01	0.00
	C–C (Å)	1.52	0.00
	O–C–O (°)	121.36	0.36
	O–Zn–O (°)	109.39	0.04
Zinc propionate	C–O (Å)	1.28	0.00
	Zn–O (Å)	2.01	0.00
	C–C (Å)	1.53	0.00
	O–C–O (°)	120.66	0.07
	O–Zn–O (°)	111.43	0.21
Zinc butanoate	C–O (Å)	1.28	0.00
	Zn–O (Å)	2.01	0.00
	C–C (Å)	1.54	0.00
	O–C–O (°)	120.25	0.50
	O–Zn–O (°)	110.31	0.82
Zinc pentanoate	C–O (Å)	1.28	0.00
	Zn–O (Å)	2.00	0.00
	C–C (Å)	1.54	0.00
	O–C–O (°)	120.93	0.06
	O–Zn–O (°)	110.16	2.36
Zinc heptanoate	C–O (Å)	1.28	0.00
	Zn–O (Å)	2.01	0.50
	C–C (Å)	1.54	0.00
	O–C–O (°)	120.71	0.02
	O–Zn–O (°)	109.42	0.01
Zinc octanoate	C–O (Å)	1.28	0.00
	Zn–O (Å)	2.00	0.00
	C–C (Å)	1.54	0.00
	O–C–O (°)	120.50	0.03
	O–Zn–O (°)	109.35	0.60

the monofilm formation obtained by the PBE functional were all negative, the cleavage energy of the brucite and portlandite structures obtained by the PBE functional were positive (1.9 kcal mol⁻¹ and 2.2 kcal mol⁻¹ for brucite and portlandite, respectively) [37]. This is due to the lack of strong electric dipoles between the layers of the zinc carboxylates and it explains why the PBE functional failed to compute their energies of monofilm formation. The vdW-DF and DFT-D2 formation energies shown in Table 4 indicate that the interactions between the layers are attractive because the non-local interactions are computed more precisely in those methods. One can also observe that the energy values do not have a linear tendency with the carbon chain length. At this point, we can conclude that the vdW-DF functional is very adequate to describe this class of compounds, since the geometry optimizations and the interlayer interaction computation were successful. Although, the PBE formation energies showed that the interlayer interactions are repulsive, the results presented in Tables 1 and 2 indicated that the PBE functional can also be very suitable for geometry optimization studies.

Having known so far that the vdW-DF functional could best describe the monofilm formation, we compared the geometries between the bulk and film structures obtained by the optimization with this functional. Table 5 shows this comparison for some bond distances and angles. The all-trans conformation was maintained for the monofilm structures. One can observe that the bond distances (C–O, Zn–O and C–C) did not alter by the monofilm formation, except for the zinc heptanoate. In those cases, there were changes for the Zn–O distances, though those variations were very low (0.50%). The analyzed angles (C–O–C and O–Zn–O) presented variations for the zinc carboxylate monofilms. However, those variations were very low and the highest variation of all was the O–Zn–O angle of the zinc pentanoate monofilm (2.36%). The variations of the O–C–O angles are not high enough to indicate any modification of the coordination type of the carboxylates, i.e. the

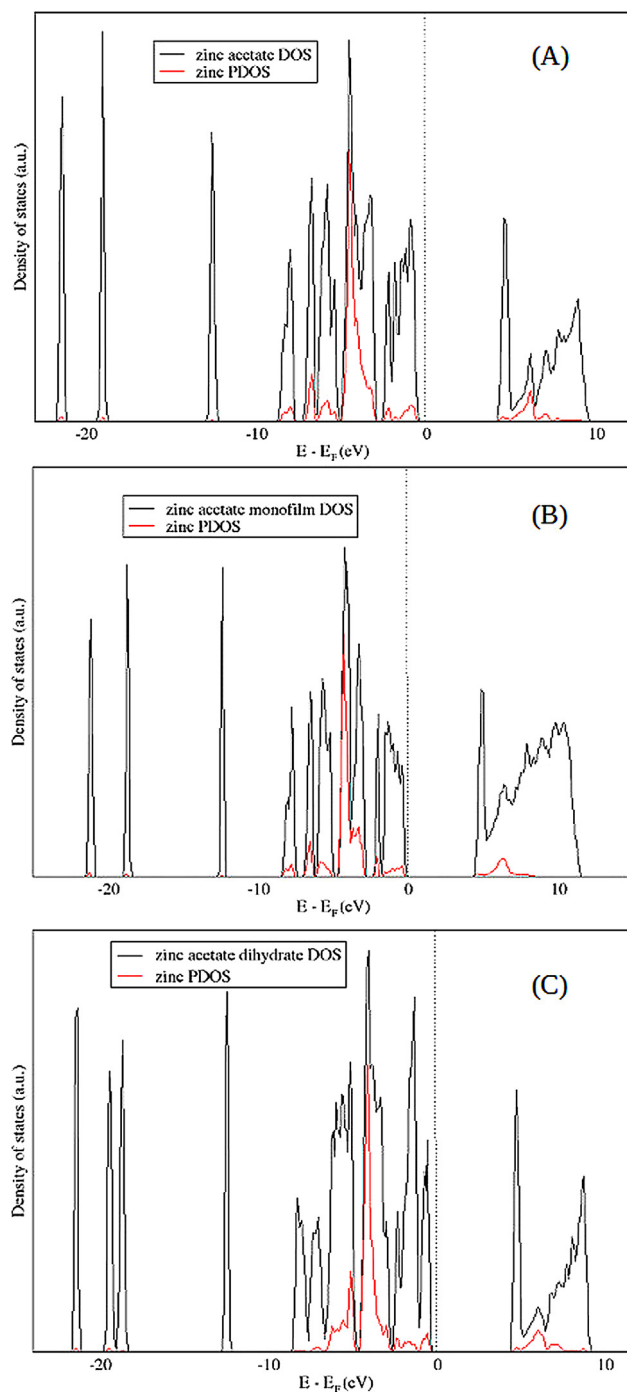


Figure 3. DOS and PDOS of the zinc cations of (A) zinc acetate, (B) zinc acetate film and (C) zinc acetate dihydrate. The Fermi energy was considered as the zero of energy and is represented by the vertical dotted lines.

bridging coordination remained during the geometry optimization. We also estimated the inclination of the carbon chains in relation to the plane containing the Zn–O bonds for the sake of comparison. The angle between the Zn–O plane and the carbon chains increased 2°, 3° and 1° compared to the bulk structure of the zinc propionate, pentanoate and heptanoate, and octanoate, respectively. The carbon chains of the zinc hexanoate were more inclined compared to the bulk structure with a decrease of 4°. The angles of the zinc butanoate monofilm showed no remarkable alterations. For the zinc acetate monofilm, certain carbon chains were more inclined (decrease of 8° compared to the bulk structure), whereas other

carbon chains presented higher angle values (increase of 1° compared to the bulk structure). This analysis shows that the weak van der Waals forces do not affect the geometry of the zinc carboxylates so much, since the monofilms were simulated by the insertion of vacuum only. As mentioned in the introduction, many different conformations of the carbon chains could be observed experimentally when these monofilms were formed [11,12]. Therefore, it is important to take note that our study is not taking into account these different conformations.

DOS and PDOS calculations were also performed in order to analyze the zinc cations acidity of the studied compounds. Figure 3 shows the DOS of the structures and the zinc projections. It is very clear to notice that the DOS does not alter drastically when the films are formed, which means that the layer interaction potential is very weak. The same happens for the zinc cations. The acidity of the zinc cations do not change when the layers are separated. This same feature also happens with the hydration of the zinc cations. Figure 3C shows that the zinc projected states do not alter when the zinc acetate compound is hydrated. One can notice that the zinc cations contribute highly between -10 and 0 eV to the density of states for all of the structures. The DOS and zinc projections for the other compounds can be seen in the supplementary material.

Bader charge analysis calculations were conducted for the sake of comparison between the bulk and film structures. The software used for this process consists of a fast algorithm for performing such analysis on a sample of charge density [47]. The zinc cation and the oxygen anion charges were not affected by the formation of the films and the carbon number. All of the zinc cations and oxygen anions had almost the same charge mean values (1.37 and -1.77 , respectively) with little variations. The carboxyl group carbons have also the same positive charge regardless of the structure type and the carbon numbers. The other carbons have low negative charges. Those values also show that the carboxylates of all the monofilm structures bond to the zinc cations in a bridging way, which corroborates with our structural analysis of the monofilms, since the charges did not alter in the monofilms. Experimental data inform that the Langmuir films adopt a monodentate coordination [9], therefore this fact does show that the layer interactions do not affect the coordination type, since the film calculations only took into account the vacuum insertion and neglected the many available conformations in liquid state. The bader charge of zinc acetate dihydrate was also computed. The zinc charges were approximately 1.35 , which means that the water molecules do not affect these cations. However, the negative charges were not equally distributed between the oxygens, as they were in the other structures. These charges were, respectively, -1.98 and -1.77 for the water oxygens and the carboxyl oxygens.

4. Conclusions

The geometry optimizations showed that the PBE and vdW-DF functionals are able to provide good results for the unit cell parameters. The vdW-DF functional can take into account the non-local interactions better than the PBE functional, thus the simulated basal spacing for the layered carboxylates could be better described. However, the optimization results obtained by the PBE functional were very acceptable. The DFT-D2 approach could not provide better results, therefore one can reject it for future optimization studies concerning the zinc carboxylates.

The dehydration of zinc acetate dihydrate was also investigated and the simulated dehydration temperature obtained by the vdW-DF functional was the closest one to the experimental value. Therefore, this analysis indicates that this functional is very adequate for thermodynamic studies besides geometry optimizations. The simulated enthalpies obtained by the three different methods

showed that the dehydration is an endothermic process, which is in agreement with experimental works.

The monofilm formation energy showed that the PBE functional was not suitable to compute the layer interactions because all of the energy values were negative, which means that the monofilm formation is energetic favorable. The vdW-DF and DFT-D2 generated positive values, however the DFT-D2 approach could not give good optimization results so it is pointless to consider it as an adequate calculation method for those compounds. It could be concluded that vdW-DF is the best functional for energy computations.

The structural analysis of the monofilms indicated that there were no major structural modifications, except for the change of the inclinations of the carbon chains in relation to the plane containing the Zn–O plane. The coordination type did not alter during the geometry optimization of the monofilms. However, the simulations of the monofilms were performed by the slab model and other possible conformations were not accounted. Therefore, this structural analysis only took into account the insertion of vacuum in order to separate the layers.

Post-processing calculations were used in order to study the interactions in the bulk structure and to compare the bulk- and the film structures. Charge difference plots showed that the layers of zinc acetate interact between the methyl and the carboxylate oxygens. The other compounds interact between the methyl groups of neighbor layers. DOS and PDOS calculations were useful to compare the monofilms with the bulk structures. The DOS was almost unaltered by the formation of the monofilms and the zinc projections did not change either. Bader charge calculations also corroborated this feature.

Supplementary data

See supplemental material for the XRD patterns of zinc acetate (0SM) zinc propionate (1SM), butanoate (2SM), pentanoate (3SM), zinc heptanoate (4SM) and octanoate (5SM) and for the DOS and zinc projections of the bulk and monofilm structures of zinc propionate (6SM), butanoate (7SM), pentanoate (8SM), hexanoate (9SM), heptanoate (10SM) and octanoate (11SM). The graph of the Gibbs free energy as a function of the temperature of the dehydration process of zinc acetate is also provided (12SM).

Acknowledgements

The authors would like to thank the Brazilian agencies CAPES (PhD fellowship for SRT), CNPq (research grant for AAL and FW and process 477706/2013–4) and FAPEMIG (CEX BDP-00256/13 and CEX PPM-00262/13) and Vale S.A./FAPEMIG (CEX RDP-00138/10) for the financial support. We thank also the computational center CENAPAD-SP for the use of its facilities.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2015.07.036>

References

- [1] R.A. Taylor, H.A. Ellis, *Spectrochim Acta A* 68 (2007) 99.
- [2] R.A. Mereu, A. Mesaros, T. Petrisor Jr., M. Gabor, M. Popa, *Synthesis, J Anal Appl Pyrol* 104 (2013) 653.
- [3] A.V. Ghule, B. Lo, S. Tzing, K. Ghule, H. Chang, Y.C. Ling, *Chem Phys Lett* 381 (2003) 262.
- [4] C.S. Cordeiro, G.G.C. Arizaga, L.P. Ramos, F. Wypych, *Catal Commun* 9 (2008) 2140.
- [5] F.S. Lisboa, J.E.F. Gardolinski, C.S. Cordeiro, F. Wypych, *J Braz Chem Soc* 23 (2012) 46.
- [6] M.L. Corazza, E. Paiva, V. Graeser, F. Wypych, *Fuel* 117 (2014) 125.

- [7] L.P. Ramos, R.J. Brugnago, F.R. Silva, C.S. Cordeiro, F. Wypych, *Quím Nova* 38 (2015) 46.
- [8] J.B. Peng, G.T. Barnes, I.R. Gentle, *Adv Colloid Interface Sci* 91 (2001) 163.
- [9] M.A. Mesubi, *J Mol Struct* 81 (1982) 61.
- [10] O. Berkesi, T. Katona, I. Dreveni, J.A. Andor, Mink, *Vib Spectros* 8 (1995) 167.
- [11] S. Barman, S. Vasudevan, *J Phys Chem B* 110 (2006) 22407.
- [12] T. Ishioka, A. Kiritani, T. Kojima, *Spectrochim Acta A* 66 (2007) 1048.
- [13] V. Zeleňák, Z. Vargová, K. Györyová, *Spectrochim Acta A* 66 (2007) 262.
- [14] J.N. Niekerk, F.R.L. Schoening, J.H. Talbot, *Acta Cryst* 6 (1953) 720.
- [15] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, et al., *J Phys: Condens Matter* 21 (2009) 395502.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys Rev* 136 (1964) 864B.
- [17] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys Rev* 140 (1965) 1133A.
- [18] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys Rev B* 45 (1992) 13244.
- [19] Y. Zhang, W. Yang, *Phys Rev Lett* 80 (1998) 890.
- [20] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, *Phys Rev Lett* 92 (2004) 246401.
- [21] T. Thonhauser, V.R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hyldgaard, D.C. Langreth, *Phys Rev B* 76 (2007) 125112.
- [22] S. Grimme, *J Comput Chem* 27 (2006) 1787.
- [23] D. Vanderbilt, *Phys Rev B* 41 (1990) 7892.
- [24] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys Rev B* 13 (1976) 5188.
- [25] A. Kokalj, *J Mol Graphics Model* 17 (1999) 176.
- [26] A. Kokalj, *Comp Mater Sci* 28 (2003) 155.
- [27] C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, et al., *J Appl Cryst* 41 (2008) 466.
- [28] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, *Phys Rev Lett* 58 (1987) 1861.
- [29] S. Baroni, S. Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev Mod Phys* 73 (2001) 515.
- [30] H. Hongshan, *Acta Crystallogr E* 62 (2006) 3291.
- [31] W. Clegg, I.R. Little, B.P. Straughan, *Acta Crystallogr C* 43 (1987) 456.
- [32] J. Blair, R.A. Howie, J.L. Wardell, *Acta Crystallogr C* 49 (1993) 219.
- [33] R.A. Taylor, H.A. Ellis, *Acta Crystallogr E* 64 (2008) 895.
- [34] R.A. Taylor, H.A. Ellis, P.T. Maragh, N.A.S. White, *J Mol Struct* 787 (2006) 113.
- [35] J. Peultier, M. Francois, J. Steinmetz, *Acta Crystallogr C* 55 (1999) 2064.
- [36] F. Lacouture, J. Peultier, M. Francois, J. Steinmetz, *Acta Crystallogr C* 56 (2000) 556.
- [37] D.G. Costa, A.B. Rocha, W.F. Souza, S.S.X. Chiaro, A.A. Leitao, *J Phys Chem C* 112 (2008) 10681.
- [38] A.R. Ferreira, E. Küçükbenli, A.A. Leitão, S. Gironcoli, *Phys Rev B* 84 (2011) 235119.
- [39] A. Tkatchenko, *Current Understanding of Van der Waals Effects in Realistic Materials*, *Adv Funct Mater* 25 (2015) 2054.
- [40] T. Ishioka, Y. Shibata, M. Takahashi, *Spectrochim Acta A* 54 (1998) 1811.
- [41] T. Ishioka, Y. Shibata, M. Takahashi, I. Kanesaka, Y. Kitagawa, T.K. Nakamura, *Spectrochim Acta A* 54 (1998) 1827.
- [42] G.B. Deacon, R.J. Phillips, *Coord Chem Rev* 33 (1980) 227.
- [43] M. Nara, H. Torii, M. Tasumi, *J Phys Chem* 100 (1996) 19812.
- [44] A.V. Ghule, K. Ghule, C. Chen, W. Chen, S. Tzing, H. Chang, Y. Ling, *J Mass Spectrom* 39 (2004) 1202.
- [45] Y. Duan, J. Li, X. Yang, L. Hu, Z. Wang, Y. Liu, C. Wang, *J Anal Appl Pyrolysis* 83 (2008) 1.
- [46] C. Lin, Y. Li, *Mater Chem Phys* 113 (2009) 334.
- [47] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, *J Phys: Condens Matter* 21 (2009) 084204.



DFT-based calculations of the adsorptions of acetic acid, triacetin, methanol and the alkoxide formation on the surfaces of zinc acetate

Sérgio R. Tavares^a, Fernando Wypych^b, Alexandre A. Leitão^{a,*}

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-330, Brazil

^b CEPESQ – Research Center in Applied Chemistry – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, P.O. Box 19032, 81531-980 Curitiba, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 September 2016

Received in revised form 14 March 2017

Accepted 8 July 2017

Keywords:

Zinc acetate

Biodiesel

Transesterification

Esterification

Adsorption

ABSTRACT

DFT calculations with periodic boundary conditions were performed in order to study the esterification/transesterification mechanisms involved in the biodiesel production. The simulation of the adsorptions of acetic acid, methanol and triacetin was carried out on zinc acetate as the catalyst. The adsorption energies of these processes could be obtained and PDOS of the zinc sites and the carboxylate group carbons of the acetic acid and the triacetin were explored for the evaluation of their acidity. The adsorption energies and the reaction barrier of the alkoxide formation showed that the triglyceride adsorption is very likely to occur first in transesterification processes. The barriers also denote that an alkoxide formation from the methanol is not favored and, consequently, a nucleophilic attack from the methanol molecule occurs.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The search for new energy sources represents a great development for all technology areas, since fossil fuels are not renewable. Furthermore, the increase of environmental pollution and the magnification of the greenhouse effect are nowadays serious problems. One way to circumvent these issues is the production of green fuels based on renewable resources such as biodiesel. Biodiesel can be used in a mixture of fossil diesel, provides a better combustion and is biodegradable [12,39].

The production of biodiesel consists mainly of the transesterification of vegetable oils or animals fats (triglycerides) with alcohols such as methanol, thus forming a fatty acid methyl ester (FAME). The esterification of a free fatty acid (FFA) with an alcohol can also be done for the formation of FAME. Both reactions can also be performed simultaneously by choosing the correct catalyst [40]. When using the traditional alkaline catalysts in homogeneous media, biodiesel production requires a somewhat pure feedstock, which increases its production costs [29]. The presence of fatty acid during alkaline transesterification produces soaps, which can emulsify the mixture, difficulting the separation of the products. The water molecules present in the raw materials can also poison some catalysts especially in transesterification reactions. The presence of

undesirable compounds (especially FFA and water) is also strictly controlled in the formulated biodiesel. Some authors suggest that the research of intelligent catalysts, which catalyze the reaction and remove the water formed as byproduct, may circumvent this problem [41,19].

Several works investigated the mechanisms of these reactions [40,43,7,8]. Tapanes et al. investigated the homogeneous catalysis of the transesterification by means of semi-empirical calculations [36]. Muñiz et al. studied this process catalyzed by sulfated zirconia by means of density functional theory (DFT) calculations [31]. These results suggested that the mechanism comprises the nucleophilic attack of the triglyceride by the alcohol molecule. It was already reported that this mechanism may also occur by the methanol adsorption on the Lewis basic sites of the catalyst. Thereafter, an intermediate based on an oxygen anion is formed and submitted to a subsequent nucleophilic attack to the triglyceride [40].

Hou et al. showed that acetates formed by Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} are active for esterification/transesterification reactions and, in the case of zinc, it presents the highest conversion rate for FFA [18]. Furthermore, layered zinc carboxylates can be easily obtained *in situ* by using $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ during the catalytic process [5,25]. Due to the increasing interest in esterification/transesterification reactions catalyzed by layered zinc carboxylates [25,9,10], our work aims to clarify some aspects of the mechanisms behind these processes.

For this purpose, we chose to simulate via DFT calculations and periodic boundary conditions the adsorptions of acetic acid,

* Corresponding author.

E-mail address: alexandre.leitao@ufjf.edu.br (A.A. Leitão).

methanol and triacetin on the surfaces of zinc acetate. Zinc acetate may occur as layered material formed by the interconnection of zinc tetrahedral and part of the carboxylate bridges will be broken if the reaction is performed above the material melting point, exposing Zn acid Lewis sites [1,32]. Consequently, the structure of zinc acetate is a very adequate simple model to investigate these mechanisms of the heterogeneous catalysis with the family of layered zinc carboxylates. Triacetin was picked for this study because it was already demonstrated that high-molecular-weight triglycerides can be modelled by this smaller molecule [26,24]. The alkoxide formation from the methanol adsorption was also studied in order to evaluate the kinetics behind this process.

2. Methodology

The slab models used for these calculations were constructed by the supercell $1 \times 2 \times 1$ of the PBE-optimized bulk system of the dehydrated zinc acetate [37]. The simulated cell parameters presented a good agreement with the experimental values ($a = 14.6 \text{ \AA}$, $b = 4.8 \text{ \AA}$, $c = 9.2 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 98.79^\circ$ and $\gamma = 90.00^\circ$ with the relative errors less than 3.3%) [14]. This specific supercell was adopted for this investigation because its facets lead to the same amount of atoms and, consequently, the same number of zinc sites. This choice of the supercell ensures that the studied facets have the same number of relaxed atoms. ets lead to the same amount of atoms and, consequently, the same number of zinc sites. This choice of the supercell ensures that the studied facets have the same number of relaxed atoms.

Since no experimental data regarding the existing surfaces of zinc acetate is available in the literature, as far as we know, we chose to study only low-index surfaces, such as (001) and (010). These surfaces are more likely to present less dangling bonds than the other ones. After the cell optimization of zinc acetate and the subsequent construction of the supercell, the surfaces were later formed by the insertion of a vacuum layer of 17 \AA along the directions (001) and (010), thus forming two-layer-thick slabs. Throughout the discussion of the results, the analysis of the electronic structure (PDOS, Bader charge and charge density difference plots) will show that this thickness was appropriate to conduct our simulations. The lattice vectors and the second layer of the slab were fixed during all optimizations, while the surface atoms were allowed to relax.

All ab initio calculations were performed using the codes available in the Quantum Espresso package [13], which implements the Density Functional Theory [17,20] under periodic boundary conditions [27] with plane wave functions as a basis set [4]. The geometry optimizations of the adsorptions and the surfaces were performed with the generalized gradient approximation (GGA/PBE) [33]. The van der Waals-aware functional vdW-DF was also tested in order to observe the role of these interactions in these simulations [11].

The ion cores were described by Vanderbilt ultrasoft pseudopotential [38], and the Kohn-Sham one-electron states were expanded in a planewave basis set with a cutoff energy of 50 Ry (500 Ry for the density). The calculations were performed with Monkhorst-Pack [30] meshes of $1 \times 3 \times 1$ and $1 \times 1 \times 3$ for the surfaces (001) and (010), respectively, and the equilibrium atomic positions of the adsorptions were found by minimizing the total energy gradient. The Marzari-Vanderbilt smearing technique was used [28] with a broadening of 0.01 Ry in order to smooth the Fermi distribution for the surfaces. For each set of cell parameters, the relative ion positions were relaxed until all of the force components were lower than 0.026 eV/\AA . All of the molecular graphics were generated by the XCRYSDEN graphical package [22,21].

The stability of these surfaces was determined by the direct comparison of their converged total energies and also by the com-

parison of the surface energies. The surface energy was estimated by the following equation [42]:

$$E_{\text{surface}} = \frac{E_{\text{slab}} - E_{\text{bulk}}}{A_{\text{slab}}} \quad (1)$$

where E_{slab} , E_{bulk} and A_{slab} are, respectively, the total energy of the respective slab, the total energy of the bulk and the surface area of the respective slab.

In order to study the stability of these surfaces with respect to the temperature, the Gibbs free energy ($G = H - TS$) of the slabs were computed for the PBE-optimized structure. The calculation method of the Gibbs free energy is reported elsewhere [6]. The phonon calculations were carried out to determine the vibrational contribution of both surfaces. The phonon calculations were based on the harmonic approximation using the Density Functional Perturbation Theory (DFPT) [2,3] at the Γ -point, and the convergence threshold was set to 10^{-14} . In order to reduce the computational costs, these calculations were performed for 48 degrees of freedom regarding the zinc atoms and the oxygen atoms surrounding them.

The energetic study of the adsorption of the studied molecules was performed by considering the interaction of 1 molecule on the surface. The adsorption energies (ΔE_{ads}) of acetic acid, triacetin and methanol were estimated by the following equation.

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{surface/molecule}} - E_{\text{molecule}} - E_{\text{surface}} \quad (2)$$

where $E_{\text{surface/molecule}}$, E_{molecule} and E_{surface} are, respectively, the total energy of the adsorption of the respective molecule on the surface, the total energy of the molecule and the total energy of the pure surface. The total energy of the molecule was calculated by having the studied species in a cubic cell of 20 \AA . In order to ensure that the interactions between the periodic images of the adsorbates are decoupled, we tested these adsorptions on a supercell $2 \times 4 \times 1$ and used the same equation for the computation of the adsorption energies. Due to the size and the amount of atoms of this expanded supercell, these simulations were performed with a cutoff energy of 25 Ry (250 Ry for the density) and at the Γ -point. The total energies of the isolated molecules, in this case, were also calculated in the same supercell.

Charge density difference plots were also made in order to analyze the stabilization of the molecules on the surface. These plots were carried out by the following equation.

$$\Delta \rho(r) = \rho(r)_{\text{surface/molecule}} - \rho(r)_{\text{molecule}} - \rho(r)_{\text{surface}} \quad (3)$$

where $\rho(r)_{\text{surface/molecule}}$, $\rho(r)_{\text{molecule}}$ and $\rho(r)_{\text{surface}}$ are, respectively, the charge density of the whole system, the charge density of the molecule and the charge density of the pure surface.

The minimum energy path (MEP) was constructed in order to obtain the transition state, the reaction barrier and the main structural modifications involved in the process of the alkoxide formation from methanol. The calculation of the MEP connecting different minimum geometries is based on the climbing image nudged elastic band (CI-NEB) method which accurately describes the MEP between the initial and the final states of a reaction, and evaluates the transition state and the energy barrier [15,16]. A total of 7 configurations were used to compute the MEP and each geometry was optimized to establish the MEP on the potential surface of the system until energy variations were less than 0.1 eV/\AA .

3. Results and discussion

3.1. Comparison between the surfaces (001) and (010)

The direct comparison between the total energies of the surfaces indicates that the surface (001) is more stable, i.e., the surface (010) is more reactive. The energy difference between the surfaces

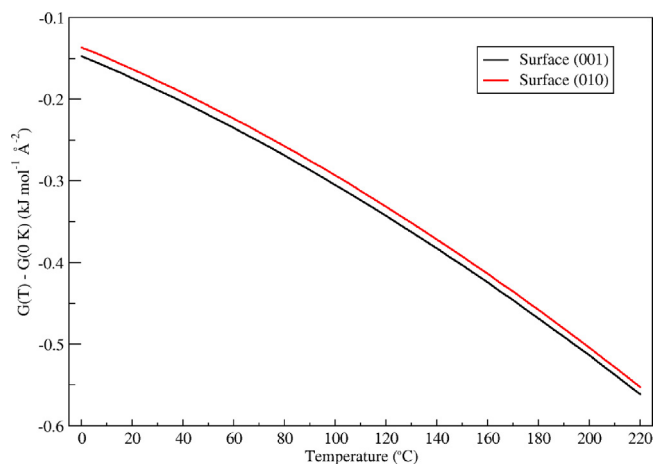


Fig. 1. Gibbs free energy normalized of surfaces (001) and (010). The Gibbs free energies were normalized by their respective values at 0 K.

is $30.79 \text{ kJ mol}^{-1}$. The functional vdW-DF also predicted this stability of surface (001) with an energy difference of $29.01 \text{ kJ mol}^{-1}$. The difference between the surface energies obtained by PBE was $0.54 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$. Fig. 1 shows the Gibbs free energy of both surfaces normalized by their surface areas and it can be noticed that surface (001) is also stable in the studied temperature range. The variation of ZPE (Zero Point Energy) between surface (001) and (010) was $-2.34 \text{ kJ mol}^{-1}$, while this difference normalized by their respective surface areas was $-0.08 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$. In fact, the stabilization of surface (001) occurs not only by the enthalpic but also by the entropic contribution to the Gibbs free energy. The enthalpy and the entropy of surface (001) are, respectively, lower and higher than the values obtained for surface (010). Since PBE and vdW-DF provided the same energetic trend for both surfaces, their structural and electronic features will be discussed from the results obtained from PBE.

The insertion of the vacuum layer generates tricoordinated zinc sites which are bonded to the oxygen atoms of the carboxylate groups of the acetates. The bond distances between the surface zinc atoms and the oxygen of the acetates present the following range $1.88\text{--}2.04 \text{ \AA}$ and $1.85\text{--}2.03 \text{ \AA}$ for the surfaces (001) and (010), respectively. These high ranges differ from the values obtained for the PBE-optimized bulk structure [37], which indicates a structural reconstruction of the surface. In certain cases, the surface zinc sites presented close distance values with both oxygen atoms of the bridging acetate bonded to the frozen zinc atom of the frozen layer. In the case of the surface (001), these Zn–O bond distances were 2.08 \AA , while, for the surface (010), the values were 2.11 \AA and 2.14 \AA . For that reason, it can be stated that these surfaces are mainly composed of tricoordinated zinc sites formed by bridging acetates and tetracoordinated zinc sites formed by bridging and chelate acetates.

The PDOS (projected density of states) of both surfaces showed the great acidity of the surface zinc atoms. Fig. 2 shows the projected states of the surface zinc atoms and their respective labels (Zn_1 , Zn_2 , Zn_3 and Zn_4). As can be seen for both surfaces, the zinc sites present different projections near the Fermi level, i.e., some zinc sites are more acid than others. The acidity of the states can be analyzed by the conduction bands. The closer the states are to the Fermi level, the more acid they are.

In the case of the surface (001), Zn_1 is the most acid site on the surface, whereas, in the case of the surface (010), Zn_2 is the most acid one. These zinc sites are the ones present in the tricoordinated sites, which can be formed after the melting of layered carboxylates [1,32]. Consequently, it can be inferred that these sites interact

Table 1

Adsorption energies (ΔE_{ads}) of acetic acid, triacetin and methanol on the surface (001).

Adsorption system	PBE (kJ mol^{-1})	vdW-DF (kJ mol^{-1})
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(001)$ – Acetic acid	–63.22	–87.05
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(001)$ – Triacetin	–109.79	–202.47
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(001)$ – Methanol	–52.97	–80.00

strongly with electron donors for adsorptive processes. Furthermore, the PDOS shows that the formation of available zinc sites during the catalytic process leads to an increase of the acidity of the catalyst. The projections of the frozen Zn states were also very similar to the Zn PDOS of the bulk structure [37] and this feature was also present for the adsorptions of the studied molecules.

The Bader charges of these surfaces were also computed in order to verify the changes in the electronic structure. The Bader charges of the frozen zinc atoms were approximately $1.35 e$ for both surfaces. This value is quite close to the one reported for the bulk system ($1.37 e$) indicating the robustness of our model in terms of the charge distribution. This feature was also observed for the adsorption studies. However, the Bader charges of the surface zinc atoms presented some alterations following the pattern observed in the PDOS analysis. The most acid sites of the surface (001) presented different values ($1.19 e$ and $1.30 e$ for Zn_1 and Zn_3 , respectively). In the case of the surface (010), the Zn_2 site has a value of $1.18 e$, which is close to the former value presented for the surface (001). Therefore, the Bader charge analysis clearly shows that there is a charge redistribution on the surface when tricoordinated zinc sites are formed.

3.2. Adsorption of acetic acid, triacetin and methanol

As aforementioned, the surface (001) is more stable than surface (010). Hence, the simulations of the adsorptions of acetic acid, triacetin and methanol were carried out for the surface (001). Table 1 summarizes the adsorption energies of these molecules.

As can be observed, the calculated values indicate that the triacetin adsorption is the most favored with respect to the electronic contribution to the adsorption energy. It could be also observed that the energetic trend of these adsorptions was not altered by the computation of the van der Waals forces. The following adsorption affinity can be found from the simulated values of both approaches: triacetin > acetic acid > methanol. Hence, it can be inferred that, for transesterification reactions, the initial step tends to be the adsorption of the triglyceride on the surface instead of the methanol adsorption. It should be noted that, in the case of acetic acid and triacetin, the adsorptions were tested on the most acid zinc on the surface. On the other hand, the adsorption of methanol was tested in the center of the surface in order to allow a possible interaction between the hydroxyl proton and the surface oxygens. However, during the geometry optimization, the methanol favored the interaction with the most acid zinc center (Zn_1). The binding energies obtained by vdW-DF were also higher than the PBE ones. In the case of triacetin, the adsorption energy for vdW-DF was almost 92 kJ mol^{-1} more negative than that obtained with PBE. This strong binding ($-202.47 \text{ kJ mol}^{-1}$) would lead to the poisoning of the catalysis. Thus, this comparison shows that, although the energy difference between the two surfaces obtained for both functionals was very similar, vdW-DF overestimates the adsorption energies. Since the adsorption affinity was the same and the structural features were very similar for both functionals, all the discussion for these adsorptions will be based on the PBE simulations.

Table 2 presents the adsorption energies tested on the expanded supercell with the PBE functional. As expected, the adsorption energies calculated by this expanded supercell are more negative than

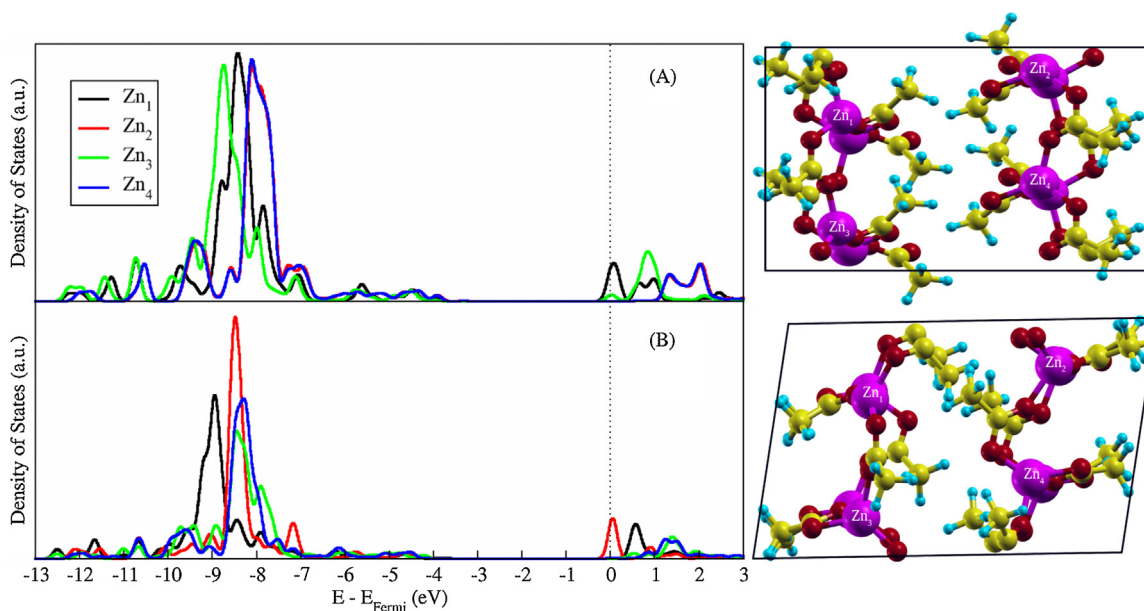


Fig. 2. PDOS of the surface zinc atoms of (A) surface (001) and (B) surface (010). The Fermi level was set to zero. The right scheme represents the different projected zinc sites.

Table 2

Adsorption energies (ΔE_{ads}) of acetic acid, triacetin and methanol on the surface (001) tested with the expanded supercell $2 \times 4 \times 1$.

Adsorption system	PBE (kJ mol^{-1})
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(001)$ – Acetic acid	–88.34
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(001)$ – Triacetin	–137.68
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(001)$ – Methanol	–101.99

the previous cases, owing to the relaxation of the surface atoms. The adsorption energy of triacetin was the most negative one, as observed in the previous cases. However, the energy values of the adsorptions with methanol and acetic acid presented a different pattern in relation to Table 1. Consequently, one can still assume that the adsorption of triglycerides is favored over the other molecules involved in the transesterification reactions.

Reinoso et al. performed semi-empiric simulations for the adsorption of fatty acid and methanol on a zinc laurate cluster and the obtained enthalpy values suggested that these adsorptions occur simultaneously [34]. Our results also show that, for transesterification reactions, the triacetin adsorption is favored over the methanol adsorption. On the other hand, the simulations performed by Reinoso et al. showed that methanol is actually favored over triacetin. These results clearly indicate that the mechanism can be influenced by the melting of the catalyst and consequently partial structure disruption, since the two simulations are different because of the boundary conditions.

A structural analysis of the molecules was performed in order to stress the possible changes of the bond distances and angles. The distance between the surface zinc atom and the oxygen of the carbonyl group of the acetic acid was 2.10 Å. The hydroxyl hydrogen of the acetic acid was also oriented to the surface oxygen of the acetate group with a value of 1.63 Å, clearly indicating a hydrogen bond. The Zn–O bond distances between the triacetin and the surface (001) were, respectively, 2.06 Å for $\text{Zn}_1\text{–O}$ and $\text{Zn}_3\text{–O}$, and 2.16 Å for $\text{Zn}_2\text{–O}$. In the case of the methanol adsorption, the Zn–O bond distance was 2.10 Å and the hydroxyl hydrogen atom of the methanol was oriented to the surface oxygen with a value of 2.06 Å.

These values explain the energetic trend observed in Table 1, since the triacetin interacts with the surface by three carbonyl groups, while the other molecules interact only by one group. The

hydrogen bond present in the interaction between the acetic acid and the surface also stabilizes the adsorption, thus providing a more negative adsorption energy than the one observed for the methanol. These structural data also explain the differences between our calculations and the ones previously cited. Reinoso et al. reported that the triacetin interacts with the cluster by only one carbonyl group. Hence, the adsorption enthalpy of the methanol was lower.

In certain adsorptions, the bond distances and the angles of the molecules changed in relation to their respective gas phases. The C=O, C–O and O–H distances of the acetic acid adsorbed on the surface (1.25 Å, 1.33 Å and 1.02 Å respectively) changed very little with respect to the gas phase (1.22 Å, 1.37 Å and 0.98 Å respectively). The O–C–O angle also presented a small variation (1.19°). The C–O and O–H distances of the adsorbed methanol did not alter. However, the C–O–H angle presented a variation of 3.93°. The C=O distance of the adsorbed triacetin did not change, whereas the O–C–O and C–C–C angles presented variations of 2.34° and 0.18°, respectively. As can be noticed, only angle values presented significant variations in relation to their values obtained from the gas phases. Hence, these values show that the interaction between the surface and the molecules is very intense, since such small distortions were observed.

Charge density difference plots of the adsorption systems were constructed in order to support the previous structural discussion. Fig. 3 shows the charge density transfers between the molecules and the surface. As can be observed, there are charge density transfers between the oxygen atoms of the molecules and the zinc sites on the surface. A charge transfer can also be observed in the plots of the adsorptions of acetic acid and methanol. The distance between the hydrogen atom and the surface oxygen is lower for the acetic acid adsorption than for methanol. The plots also show that no charge density transfer is observed between the frozen layer and the adsorbed molecules, thus indicating again that the thickness of the slab is adequate for our studies. Therefore, the structural analysis and the charge density difference plots sustain the energetic trend observed for these adsorptions.

Bader charge analysis was also performed in order to determine the modifications of the electronic structure driven by the adsorptions on the surface. The software used for this process consists of a fast algorithm for performing such analysis on a sample of

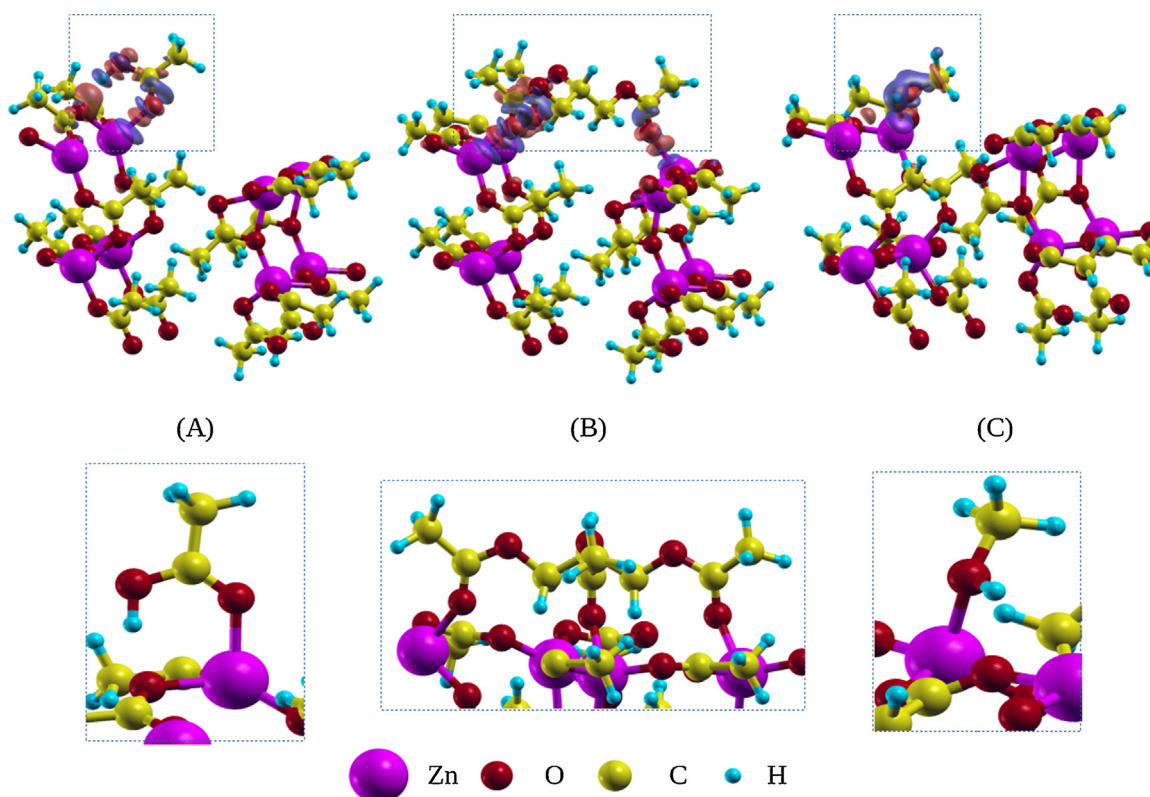


Fig. 3. Charge density difference plots of the adsorption of (A) acetic acid, (B) triacetin and (C) methanol according to Eq. (3). The contour spacing is 0.003 electrons/Bohr³. The red lobe indicates charge density surplus, whereas the blue lobe indicates charge density deficit. The boxes indicated in the dashed lines above were expanded in the boxes below for better visualization. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

charge density [35]. The variation of the Bader charges in relation to their respective values obtained from the gas phases was higher for the carbon atom of the carboxylate group and for the oxygen atom of the carbonyl of the acetic acid (variation of 0.05 e and 0.08 e respectively). This same feature happened for the methanol with variations of 0.08 e and 0.06 e for the carbon and oxygen atoms, respectively. In the case of triacetin, the Bader charges of the oxygen atoms of the carbonyl groups did not alter. However, the Bader charges of the carbon atoms of the carboxylate groups presented a variation of 0.12 e. The Bader charges of the surface zinc sites also presented some variations. Their values increased 0.17 e, 0.15 e and

0.18 e for the adsorptions of acetic acid, methanol and triacetin, respectively. These results illustrate the stabilization between the surface and the adsorption molecules driven by charge transfer.

The PDOS of the carbon atoms of the triacetin and the acetic acid (Fig. 4) were made in order to evaluate their acidity. It can be seen that the carbon atoms of the carboxylate groups are very acid and are extremely susceptible to nucleophilic attacks. In the case of the PDOS of the triacetin, the projections of the carbon atoms near the Fermi level are almost overlapped, i.e., a subsequent nucleophilic attack would not have a preferential site to take place.

The dissociation of methanol was studied in order to determine the reaction barriers of the alkoxide formation during the catalytic

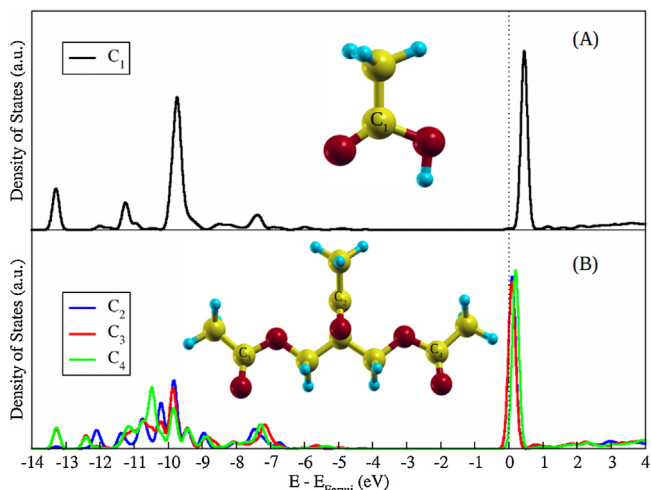


Fig. 4. PDOS of the carbon atoms of (A) acetic acid and (B) triacetin. The Fermi level was set to zero. The inner scheme represents the different projected carbon atoms.

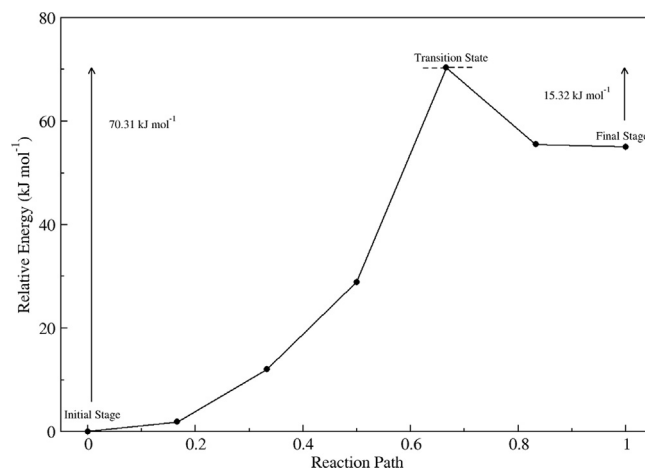


Fig. 5. Reaction barriers of the alkoxide formation from the methanol adsorption computed by PBE.

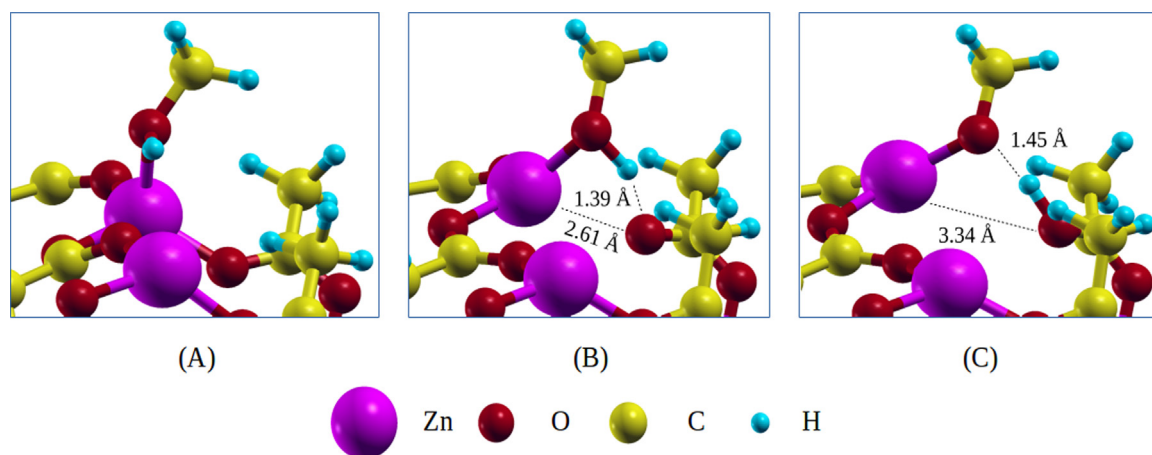


Fig. 6. Representation of the initial stage (A), transition state (B) and final stage (C) of the alkoxide formation.

process. Fig. 5 shows the reaction barriers of this step. Fig. 6 also depicts the initial and final stage of this process including the transition state. The alkoxide formation is not energetically favored in relation to the electronic contribution, since the electronic energy variation with respect to the methanol adsorption is $54.99 \text{ kJ mol}^{-1}$. As can be noticed, the direct barrier is $70.31 \text{ kJ mol}^{-1}$, while the reverse barrier is $15.32 \text{ kJ mol}^{-1}$. This shows that the alkoxide formation is not only energetically unfavored but also kinetically hindered, since the reverse barrier is lower than the direct one. The transition state consists of the orientation of the methanol molecule to the surface acetate with a distance of 1.39 \AA . The acetate is also distanced from the zinc cation with a distance of 2.61 \AA . The final stage depicted in Fig. 6 is formed only by the hydrogen donation to the acetate, thus forming the acetic acid. As can be noticed, the acetic acid also interacts with the alkoxide by hydrogen bonding (1.45 \AA) and its oxygen is more distanced from the zinc cation with a value of 3.34 \AA . Since the alkoxide formation is not favored by the zinc acetate surface, it can be assumed that the esterification/transesterification mechanism for zinc acetate occurs by a nucleophilic attack of the alcohol molecule as reported in the literature [23] and suggested experimentally for other long-chain zinc carboxylates [10].

4. Conclusions

PDOS calculations showed that the zinc sites on both studied surfaces are very acid and these sites promote the necessary adsorptions for the esterification/transesterification reactions, as reported in the literature for zinc carboxylates. The thermodynamic analysis shows that the surface (001) is more stable in the studied range of temperature. The adsorption energies of acetic acid, triacetin and methanol were estimated and the reaction barriers of the alkoxide formation from the methanol molecule were also determined. Thus, the adsorption energies and the reaction barrier of the alkoxide formation showed that the triglyceride adsorption is very likely to occur first in transesterification processes. The barriers also denote that an alkoxide formation from the methanol is not favored and, consequently, a nucleophilic attack from the methanol molecule occurs. Since the structure of other zinc carboxylates such as zinc stearate, palmitate and laurate are very similar to the zinc acetate, these conclusions regarding the adsorption stabilizations and the mechanisms can also be made for them.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Brazilian agencies CAPES (PhD fellowship for SRT), CNPq (research grant for AAL and FW

and process 477706/2013-4) and FAPEMIG (CEX PPM-00749/15) for the financial support. We thank also the computational center CENAPAD-SP for the use of its facilities.

References

- [1] S. Barman, S. Vasudevan, Melting of saturated fatty acid zinc soaps, *J. Phys. Chem. B* 110 (45) (2006) 22407–22414.
- [2] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Green's-function approach to linear response in solids, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1861–1864.
- [3] S. Baroni, S. Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515–562.
- [4] F. Bloch, Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern, *Zeitschrift für Physik* 52 (7) (1929) 555–600.
- [5] C.S. Cordeiro, G.G. Carbajal Arizaga, L.P. Ramos, F. Wypych, A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils, *Catal. Commun.* 9 (11–12) (2008) 2140–2143.
- [6] D.G. Costa, A.B. Rocha, R. Diniz, W.F. Souza, S.S.X. Chiaro, A.A. Leitão, Structural model proposition and thermodynamic and vibrational analysis of hydrotalcite-like compounds by DFT calculations, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14133–14140.
- [7] A.C. Huppés da Silva, C.A. Kuhnen, S.C. da Silva, E.L. Dall'Oglio, A.T. de Sousa Jr., DFT study of alkaline-catalyzed methanolysis of pentylic acid triglyceride: gas phase and solvent effects, *Fuel* 107 (2013) 387–393.
- [8] A.C. Huppés da Silva, E.L. Dall'Oglio, A.T. de Sousa Jr., S.C. da Silva, C.A. Kuhnen, DFT study of the acid-catalyzed ethanolysis of butyric acid monoglyceride: solvent effects, *Fuel* 119 (2014) 1–5.
- [9] E.J. Mendes de Paiva, V. Graeser, F. Wypych, M.L. Corazza, Kinetics of non-catalytic and ZnL_2 -catalyzed esterification of lauric acid with ethanol, *Fuel* 117 (Part A) (2014) 125–132.
- [10] E.J. Mendes de Paiva, S. Sterchele, M.L. Corazza, D. Yu Murzin, F. Wypych, T. Salmi, Esterification of fatty acids with ethanol over layered zinc laurate and zinc stearate – kinetic modeling, *Fuel* 153 (2015) 445–454.
- [11] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, Van der waals density functional for general geometries, *Phys. Rev. Lett.* 92 (June) (2004) 246401.
- [12] M.P. Dorado, E. Ballesteros, J.M. Arnal, J. Gómez, F.J. López, Exhaust emissions from a diesel engine fueled with transesterified waste olive oil, *Fuel* 82 (11) (2003) 1311–1315.
- [13] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, et al., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 395502–395520.
- [14] H. He, A new monoclinic polymorph of anhydrous zinc acetate, *Acta Crystallogr. Sect. E* 62 (12) (2006) m3291–m3292.
- [15] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* 113 (22) (2000) 9901–9904.
- [16] G. Henkelman, G. Jónhannesson, H. Jónsson, *Methods for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2002, pp. 269–302.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864B–871B.
- [18] X. Hou, Y. Qi, X. Qiao, G. Wang, Z. Qin, J. Wang, Lewis acid-catalyzed transesterification and esterification of high free fatty acid oil in subcritical methanol, *Korean J. Chem. Eng.* 24 (2) (2007) 311–313.

- [19] A. Javidialesaadi, S. Raeissi, Biodiesel production from high free fatty acid-content oils: experimental investigation of the pretreatment step, *APCBEE Proc.* 5 (2013) 474–478.
- [20] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133A–1138A.
- [21] A. Kokalj, Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale, *Comp. Mater. Sci.* 28 (2003) 155–168.
- [22] A.J. Kokalj, *Mol. Graphics Modell.* 17 (1999) 176.
- [23] M.G. Kulkarni, R. Gopinath, L.C. Meher, A.K. Dalai, Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification, *Green Chem.* 8 (2006) 1056–1062.
- [24] T. Limpanuparb, K. Punyain, Y. Tantirungrotechai, A DFT investigation of methanolysis and hydrolysis of triacetin, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 955 (1–3) (2010) 23–32.
- [25] F. da Silva Lisboa, J.E.F. da Gardolinski, C.S. Cordeiro, F. Wypych, Layered metal laurates as active catalysts in the methyl/ethyl esterification reactions of lauric acid, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (01) (2012) 39–45.
- [26] D.E. Lopez, J.G. Goodwin Jr., D.A. Bruce, E. Lotero, Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 295 (2) (2005) 97–105.
- [27] G. Makov, M.C. Payne, Periodic boundary conditions in ab initio calculations, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 4014–4022.
- [28] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, M.C. Payne, Thermal contraction and disordering of the Al(110) surface, *Phys. Rev. Lett.* 82 (April) (1999) 3296–3299.
- [29] L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 10 (3) (2006) 248–268.
- [30] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [31] J. Muñoz, R. Castillo, J.B. Robles, E. Sansores, Density functional theory study of the reactivity and electronic structure of the transesterification of triacetin in biodiesel production via a sulfated zirconia heterogeneous catalysis, *Int. J. Quantum Chem.* 116 (13) (2016) 988–999.
- [32] P.N. Nelson, R.A. Taylor, Theories and experimental investigations of the structural and thermotropic mesomorphic phase behaviors of metal carboxylates, *Appl. Petrochem. Res.* 4 (3) (2014) 253–285.
- [33] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [34] D.M. Reinoso, M.L. Ferreira, G.M. Tonetto, Study of the reaction mechanism of the transesterification of triglycerides catalyzed by zinc carboxylates, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 377 (2013) 29–41.
- [35] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (8) (2009) 084204.
- [36] N.C. Om Tapanes, D.A. Gomes Aranda, J.W. de Mesquita Carneiro, O.A. Ceva Antunes, Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction, *Fuel* 87 (10–11) (2008) 2286–2295.
- [37] S.R. Tavares, F. Wypych, A.A. Leitao, A theoretical study of a homologous series of zinc n-alkanoates: structural analysis, evaluation of their interactions and monofilm formation, *Chem. Phys. Lett.* 636 (2015) 154–162.
- [38] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892–7895.
- [39] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresour. Technol.* 92 (3) (2004) 297–305.
- [40] S. Yan, S.O. Salley, K.Y. Simon Ng, Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 353 (2) (2009) 203–212.
- [41] P. Yin, L. Chen, Z. Wang, R. Qu, X. Liu, S. Ren, Production of biodiesel by esterification of oleic acid with ethanol over organophosphonic acid-functionalized silica, *Bioresour. Technol.* 110 (2012) 258–263.
- [42] Z. Yufei, G. Zhiyou, G. Xiaoqi, C. Dongxing, D. Yunxiao, Z. Hongtao, First-principles of wurtzite ZnO (0001) and (000 $\bar{1}$) surface structures, *J. Semicond.* 31 (surname>G.ZhiyouG.XiaoqiC.DongxingD.YunxiaoZ.HongtaoFirst-principles of wurtzite ZnO (0001) and (000 $\bar{1}$) surface structures]. *Semicond.* 318 (2010) 082001.
- [43] L. Zaramello, C.A. Kuhnen, E.L. Dall'Oglio, P.T. de Sousa Jr., DFT study of gas phase acid-catalyzed ethanolysis of butyric acid triglyceride, *Fuel* 94 (2012) 473–479.



Research paper

DFT study of the intercalation of layered double hydroxides and layered hydroxide salts with dodecylsulfate and dodecylbenzene sulfonate: Exfoliation and hydration properties

Sérgio R. Tavares^a, Fernando Wypych^b, Alexandre A. Leitão^{a,*}^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-330, Brazil^bCEPESQ - Research Center in Applied Chemistry, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, P.O. Box 19032, 81531-980 Curitiba, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 December 2016

Received in revised form 8 March 2017

Accepted 14 March 2017

Available online xxxx

Keywords:

Layered materials

Hydroxide salts

Density-functional theory

Exfoliation

Density of states

Hydration

ABSTRACT

DFT calculations were performed for the simulation of the intercalations of Zn₂Al-layered double hydroxide and Zn-layered hydroxide salts with dodecylsulfate and dodecylbenzene sulfonate. A structural and energetic analyses of the exfoliation processes were computed and compared with Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation (PBE) and Van der Waals-aware density (vdW-DF) functionals and with the semi-empirical approach DFT-D2. It could be concluded that the layers cell parameters were not affected by the applied approach. On the other hand, the basal spacing and the exfoliation energies presented variations with respect to the simulation. The influence of water molecules hydrating the polar heads of the anions intercalated in the interlayer region was also investigated. Furthermore, the interactions between the anions and the positive layers and the influence of hydration waters could be resolved by means of charge density difference plots and Bader charges. Projected density of states (PDOS) showed the possible acid and basic sites of these compounds for both dehydrated and hydrated structures.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Layered materials such as the layered double hydroxides (LDH) and the layered hydroxide salts (LHS) are widely studied due to their many applicabilities. These structures consist of modifications of the brucite-like structure, common for different double charged metals ($M^{2+}(\text{OH})_2$). The substitution of the divalent cations of the brucite-like layer for trivalent cations and the insertion of anions in the interlayer domain leads to the formation of the LDH structures, with the empirical formula $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} A_{x/m}^{m-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where M^{2+} represents a divalent cation (ex.: Mg^{2+} , Zn^{2+} , etc.), M^{3+} represents a trivalent cation (ex.: Al^{3+} , Fe^{3+} , etc.) and A^{m-} represents an intercalated hydrated anion with a charge m^- (ex.: NO_3^- , CO_3^{2-} , etc.).

In the case of the LHS structures, two modifications can be done in the brucite-like structure. The hydroxyls can be substituted for other anions (type I) or some octahedra can be replaced by two tetrahedra originating a positive charge and a vacancy in the layer (type II) (Louër et al., 1973). The empirical formula of the LHS can be represented by $M^{2+}(\text{OH})_{2-x}(A^{m-})_{x/m} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, where M^{2+} is a cation

(ex.: Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , etc.) and A^{m-} represents an intercalated hydrated anion with a charge m^- (ex.: NO_3^- , CO_3^{2-} , etc.). These structural features enable many properties such as intercalation, anion exchange and delamination, which are vastly reported in the literature (Arizaga et al., 2007; Antonyraj et al., 2010; Tavares et al., 2014; Maruyama et al., 2016).

The use of surfactants such as dodecylsulfate and dodecylbenzene sulfonate has been drawing a great attention in the adsorption research field due to their many advantages for structural delamination/exfoliation. The intercalation of anionic hydrated species in the interlayer region of the LDH and LHS structures can be performed by direct synthesis or via anion exchange reactions, i.e., the interlayer anions can only be replaced by other anions. However, LDH and LHS structures intercalated with surfactants are able to retain neutral species in the interlayer region by a process called adsolubilization. For instance, Cursino et al. reported the adsolubilization of benzophenone and other UV absorbing organic molecules for Zn/LHS and LDH containing zinc and aluminum, generating a new class of sunscreens (Cursino et al., 2013, 2015).

Organic surfactants also facilitate the delamination/exfoliation processes in aqueous solutions as reported by Kumar et al. (2007) or in the presence of polymer in the formulation of functional polymer nanocomposites (Arizaga et al., 2007). Their dynamics simulations

* Corresponding author.

E-mail address: alexandre.leitao@ufjf.edu.br (A.A. Leitão).

showed that the hydration energy as a function of the number of water molecules in the interlayer region filled with carboxylate anions presents no energy minimum and tends only to increase. Thus, these compounds are more easily delaminated/exfoliated by the use of organic anions. Babakhani et al. also investigated the optical properties of Zn-Al LDH intercalated with dodecylsulfate in relation to the concentration of surfactant, which is tuned by changing the M^{+2}/M^{+3} molar ratio of the layers (Babakhani et al., 2014). The optical properties may also change when the delamination/exfoliation occurs, for instance in the case of the molybdenum disulfide ($2H-MoS_2$) which presents an indirect energy gap for the bulk system and a direct energy gap in the single layers (Kan et al., 2014). Therefore, it would be very interesting to investigate the variation of the electronic band structure in relation to the delamination/exfoliation process, especially in the LDH and LHS intercalated with surfactants, which represent an unusual inorganic two dimensional micelle, after delamination or exfoliation.

However, differently from the well known applicabilities, the complete elucidation of the structural features of these synthesized materials was not yet achieved. Li and He reported that the basal spacing between the layers depends on the synthesis conditions (Li and He, 2008). The coprecipitation and the urea hydrolysis methods resulted in different basal spacing values. The surfactant concentration, the aging times and the layer charge density also played important roles in the variation of the basal spacing. Likewise, the treatment of the synthesized materials with different organic solvents is able to alter the basal distance (Adachi-Pagano et al., 2000; Demel et al., 2014).

Demel et al. also showed that the zinc tetrahedra can also be removed from the LHS layer by the treatment of these compounds with other organic solvents (Demel et al., 2014). This feature is well known for the LDH structures because of the removal of the trivalent cations, which leads to different cation fractions of the layers (Cursino et al., 2013). On the other hand, the removal of these tetrahedral sites of the LHS is something new in the literature. Interstratification is also possible for these structures during the heat treatment and, consequently, new phases can be obtained (Demel et al., 2014). All these experimental results imply that the use of surfactants is a promising way to design new materials and, therefore, may represent an excellent breakthrough in the materials science.

Due to the complexity and the variety of the structural modifications driven by the use of surfactant, several computational simulations were performed in order to better comprehend the experimental results. Many molecular dynamics simulations were utilized to study the carbon chain arrangement in the interlayer region. For example, calculations with formate, acetate, propanoate and citrate intercalated in LDH showed that the basal spacing between the layers increases with the amount of water molecules in the interlayer region (Kumar et al., 2007). In fact, several thermogravimetric analyses indicate weight losses assigned as water removal from the synthesized compounds (Costa et al., 2008; Cursino et al., 2013, 2015). However, differently from other compounds, the precise amount of water molecules present in the interlayer region cannot be determined, especially because the adsorbed water molecules release cannot be easily separated from the water molecules interacting with the surfactant polar head. During dehydration it is also possible that the intercalated anions can be grafted to the layers, generating pillared structures which cannot be obtained by another strategy (Costa et al., 2008). This exemplifies the importance of the computational simulations to guide the interpretation of the experimental results.

Therefore, our goal is to perform DFT simulations in order to contribute to the structural understanding of these compounds and to investigate their delamination/exfoliation processes. Thereby, two surfactants reported in the literature (dodecylsulfate (DDS) and dodecylbenzene sulfonate (DBS)) within the layers of LDH and of the zinc hydroxide salts were chosen for this work.

The performance of the functionals PBE and the Van der Waals-aware vdW-DF were compared in order to evaluate the role of the weak van der Waals forces in the stabilization of the structures. The vdW-DF functional was picked for this study because it was already reported that this functional presents reasonable results for similar structures, such as the zinc alkanooates (Tavares et al., 2015b). We also considered the case where the dispersion corrections were based on Grimme's scheme (DFT-D2) (Grimme, 2006). Charge difference plots and Bader charges were constructed and computed for the better comprehension of the interlayer interactions. Projected density of states (PDOS) calculations were also performed in order to compare the alkalinity and the acidity of the sites of the bulk system and the delaminated/exfoliated structure. The effect of the presence of the hydration waters in the interlayer region was also studied with respect to the structural features and post-processing calculations were also performed for these hydrated structures.

2. Methodology

All *ab initio* calculations were performed using the codes available in the Quantum Espresso package (Giannozzi et al., 2009), which implements the DFT framework with periodic boundary conditions (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965). For the calculation of the exchange-correlation term, the generalized gradient approximation (GGA/PBE) (Perdew and Wang, 1992), its revision made by Zhang and Yang (REVPBE) (Zhang and Yang, 1998) including the dispersion interactions by using the Van der Waals-aware density functional (vdW-DF) (Dion et al., 2004; Thonhauser et al., 2007) and the semi-empirical approach by Grimme's scheme (Grimme, 2006) were computed and compared.

The ion cores were described by Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials (Vanderbilt, 1990), and the Kohn-Sham one-electron states were expanded in a plane wave basis set until the kinetic cut-off energy was of 60 Ry (600 Ry for the density). Monkhorst-Pack meshes of $1 \times 3 \times 1$ and $1 \times 3 \times 2$ k-point sampling in the first Brillouin zone were used for the intercalations of LDH and LHS, respectively (Monkhorst and Pack, 1976). Equilibrium lattice parameters and atomic positions for all structures were found by minimizing the total energy gradient. For each set of lattice parameters, the relative ion positions were relaxed until all of the force components were lower than 0.001 Ry/Bohr. All the molecular graphics were generated by XCRYSDEN graphical package (Kokalj, 2003).

In the case of LDH, the supercell ($2 \sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° was used (Costa et al., 2010), whereas, in the case of LHS, the primitive cell of $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ was used (Tavares et al., 2015a). The simulation of the exfoliation states was conducted by the insertion of vacuum layer in the interlayer region. A minimal vacuum layer of thickness 16 Å was used for the study of the exfoliation in order to maintain the same basis set for all the exfoliated structures. The same value of thickness for the vacuum layer was used for the calculations with PBE, vdW-DF and PBE-D2. The exfoliated structures were also fully optimized using the same criteria of the bulk structures, except for the vacuum layer, which remained frozen during the optimization. The exfoliation energy of the studied compounds was also computed by the following equation:

$$\Delta E_{exfoliation} = E_{monolayer} - E_{bulk} \quad (1)$$

where $E_{monolayer}$ and E_{bulk} are, respectively, the electronic energy of the monolayer structure (exfoliated structure) and the energy of the bulk system. This equation allows the energetic evaluation of the applied calculation approaches with respect to the interactions between the anions.

In terms of the qualitative analysis of the intermolecular interactions of the studied compounds, charge density difference plots were made in order to verify the charge transfer between the anions and the layers. The following equation was used for the plot construction:

$$\Delta\rho(r) = \rho(r)_{intercalated\ system} - \rho(r)_{layer} - \rho(r)_{anions} \quad (2)$$

where $\rho(r)_{intercalated\ system}$, $\rho(r)_{layer}$ and $\rho(r)_{anions}$ are, respectively, the charge density of the whole system, the charge density of the layer and the charge density of the anions. The charge density of the anions was subtracted individually in Eq. (2) in order to verify whether there is a charge transfer between them. The contour spacing used for the plot construction was $0.003\ e/\text{Bohr}^3$.

The simulation of the hydrated models of these compounds was also performed for dodecylsulfate on Zn_2Al LDH and LHS. This anion was chosen for this study in order to investigate the effect of water molecules in the interlayer region of different inorganic hosts. The amount of water molecules in the interlayer region was taken from the experimental work of Manohara et al. for the intercalation of Ni-Al LDH with acetate (Manohara et al., 2012). Hence, five water molecules per anion were computed for both LDH and LHS. In the case of LHS, only four water molecules per anion were inserted in the structure because two water molecules are grafted to the positive layer, thus resulting in five water molecules per anion with the following composition $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{DDS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{DDS})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Charge density difference plots were also made in order to determine the interactions between the water molecules, and the anions and the layers. Therefore, the following equation was used for the plot construction:

$$\Delta\rho(r) = \rho(r)_{intercalated\ system} - \rho(r)_{layer/anions} - \rho(r)_{water\ molecules} \quad (3)$$

where $\rho(r)_{intercalated\ system}$, $\rho(r)_{layer/anions}$ and $\rho(r)_{water\ molecules}$ are, respectively, the charge density of the whole system, the charge density of the layer and the anions and the charge density of the water molecules. The charge density of the water molecules was not subtracted individually in Eq. (3) in order to avoid the possible interactions between them. The contour spacing used for the plot construction was also $0.003\ e/\text{Bohr}^3$.

3. Results and discussion

3.1. Comparison between PBE, vdW-DF and PBE-D2

For the sake of simplicity, LDH and LHS intercalated with dodecylbenzene sulfonate and dodecylsulfate will be designated as Zn_2Al -DBS, Zn_2Al -DDS and LHS-DDS, respectively. Table 1 presents the

main unit cell parameters of the intercalations and the layer parameters of the delaminated systems.

As can be observed in Table 1, the parameters a and b of the Zn_2Al systems do not alter very much with respect to the applied functional and to the insertion of the vacuum layer. These values are in agreement with the experimental data (Cursino et al., 2013). The same trend can be noticed for the parameters b and c of the LHS systems.

Differently from the behavior of the layer parameters, the basal spacings were highly influenced by the studied functional. In all the cases, the PBE functional overestimated the basal spacing in relation to the vdW-DF. In fact, these differences between the functionals were already reported for a class of zinc n-alkanoates (Tavares et al., 2015b). Although, these differences between the performances of both functionals were not as accentuated as the ones observed here. This class of zinc n-alkanoates does not present an overlap between the layers, instead there is only an interaction between the methyl groups of the carbon chains.

These results show that the interactions described by vdW-DF and PBE-D2 are much more attractive than by PBE due to the carbon chain overlap. Pagano et al. and Cursino et al. report an experimental basal spacing of 25.20 Å and 26.10 Å, respectively for hydrated samples of Zn_2Al -DDS, respectively (Adachi-Pagano et al., 2000; Cursino et al., 2013). These values are in good agreement with our simulated ones.

The experimental values of Zn_2Al -DBS and LHS-DDS were, respectively, 30.60 Å and 31.11 Å (Cursino et al., 2013, 2015). These experimental values are quite close to the simulated ones with PBE, as can be noticed in Table 1. However this functional cannot be assumed as the most adequate for geometry optimization studies, since the basal spacings are highly dependent of the synthesis method and of the surfactant intercalation ratio (Li and He, 2008). Furthermore, as mentioned in the Introduction, molecular dynamics simulations show that the amount of water molecules in the interlayer region increases the distance between the layers (Kumar et al., 2007) and this is not being accounted in our simulations.

The bond distances of the Zn_2Al layers were not affected by the studied functional, since the layer parameters a and b were very similar for both functionals. However, the functionals, as aforementioned, presented differences with respect to the basal spacing, thus the conformation of the anions was different for each method. In the case of the intercalation in Zn_2Al , vdW-DF predicted a total overlap of the anions in the interlayer region, whereas the PBE functional presented an overlap distance of 15.41 Å and 13.97 Å for DBS and DDS, respectively.

PBE-D2 also presented an overlap value of 17.74 Å for DBS and a total overlap of DDS anions. This overlap distance was estimated by the distance between the carbon atoms of the same carbon chain. These results also indicate the attractive nature of the vdW-DF and PBE-D2. The tilted angles were also estimated. In the case of the intercalation with DDS and DBS, the tilted angles were not affected

Table 1

Main geometric parameters of the intercalation systems obtained with PBE, vdW-DF and PBE-D2.

Intercalation compound	Parameters	Bulk			Exfoliated			Experimental
		PBE	vdW-DF	PBE-D2	PBE	vdW-DF	PBE-D2	
Zn_2Al -DBS	a (Å)	3.09	3.10	3.04	3.09	3.11	3.06	3.05 ^a
	b (Å)	3.15	3.15	3.11	3.15	3.13	3.12	3.05 ^a
	$d(00l)$ (Å)	30.54	24.79	28.14	–	–	–	30.60 ^a
Zn_2Al -DDS	a (Å)	3.09	3.15	3.08	3.09	3.10	3.05	3.05 ^a
	b (Å)	3.15	3.15	3.11	3.15	3.13	3.10	3.05 ^a
	$d(00l)$ (Å)	25.23	20.52	19.11	–	–	–	25.20 ^b , 26.10 ^a
LHS-DDS	$d(h00)$ (Å)	30.90	28.64	27.02	–	–	–	31.11 ^c
	b (Å)	6.42	6.50	6.33	6.30	6.25	6.20	6.22–6.23 ^d
	c (Å)	5.62	5.57	5.47	5.57	5.53	5.48	5.49 ^d

^a, ^b, ^c and ^d taken, respectively, from Refs. Cursino et al. (2013), Adachi-Pagano et al. (2000), Cursino et al., 2015, and Demel et al. (2014).

by the applied approach because their values were very close to each other.

The tilted angles were 59.37°, 53.50° and 51.24° for DDS with PBE, vdW-DF and PBE-D2, respectively, and 66.43°, 66.63° and 62.91° for DBS with PBE, vdW-DF and PBE-D2, respectively. The analysis regarding the overlap distances and the tilted angles of the intercalated Zn₂Al infers that both functionals predict a tilted orientation of the anions in the interlayer region. On the other hand, these functionals present discrepancies between the simulated overlap distances. The PBE functional tends to predict an intermediate overlap, whereas the vdW-DF functional always predicts a total overlap between the anions.

The total overlap of the anions did not occur in the intercalation in LHS for the vdW-DF. Instead, an intermediate overlap was predicted for all calculation approaches. The simulated overlap distances estimated between the carbon atoms of the same anion were higher for the PBE-D2 simulations (11.51 Å) than the distances predicted by PBE (10.19 Å and 9.09 Å for PBE and vdW-DF, respectively). The anions were also more inclined towards the layer for PBE-D2 (61.92°) than for the vdW-DF and PBE simulations (76.01° and 81.37° for vdW-DF and PBE, respectively). These values also highlight the tendency of these anions to adopt a tilted orientation in the interlayer region.

The exfoliation energy was computed for the studied calculation approaches in order to evaluate the interactions between the anions in the interlayer region. Table 2 presents the exfoliation energy ($\Delta E_{\text{exfoliation}}$) of the studied intercalation systems. One can notice that the values obtained with vdW-DF are higher than the ones obtained with PBE and PBE-D2 in all the studied cases. In fact, PBE provides negative values for the exfoliation of LHS-DDS, i.e., the energy value indicates that the formation of the delaminated structures is favored over the bulk structures.

This group of energy values clearly indicates that the PBE functional fails to capture the existing interactions in the interlayer region. This specific failure of the PBE functional was already reported for a class of zinc n-alkanoates (Tavares et al., 2015b). This energetic analysis also explains why PBE should not be considered as the most adequate functional for these compounds. The simulated structural and the energetic data can also be correlated, since the basal spacing predicted by vdW-DF is lower for all the intercalation studies. Therefore, the energetic and the structural analyses indicate the attractive nature of the vdW-DF functional.

3.2. Effect of water molecules

Due to the better agreement with the structural experimental data observed for PBE, the simulations of the water molecules in the interlayer region of Zn₂Al-DDS and LHS-DDS were also carried out with this exchange-correlation functional. Table 3 summarizes the main geometric parameters simulated for the hydrated phases. As expected, the layer parameters *a* and *b* did not present significant changes in relation to the dehydrated structures. The basal spacing of the hydrated LHS-DDS presented a small variation of 0.58 Å in relation to the dehydrated structure. On the other hand, a variation of 1.13 Å was observed for the hydrated Zn₂Al-DDS in relation to the dehydrated structure. These values show that the hydration waters in the interlayer region tend to increase the basal spacing for both intercalation compounds.

Table 2
Exfoliation energy ($\Delta E_{\text{exfoliation}}$) of the intercalated systems obtained with PBE, vdW-DF and PBE-D2.

Intercalation compound	PBE (kJ mol ⁻¹)	vdW-DF (kJ mol ⁻¹)	PBE-2 (kJ mol ⁻¹)
Zn ₂ Al-DBS	11.46	265.52	118.49
Zn ₂ Al-DDS	4.81	153.84	110.67
LHS-DDS	-29.54	135.73	133.22

Table 3

Main geometric parameters of the hydrated intercalation systems with DDS obtained with PBE.

Intercalation compound	Parameters	Simulated values
Hydrated Zn ₂ Al-DBS	<i>a</i> (Å)	3.15
	<i>b</i> (Å)	3.15
	<i>d</i> (001) (Å)	26.36
Hydrated Zn ₂ Al-DDS	<i>d</i> (<i>h</i> 00) (Å)	31.48
	<i>b</i> (Å)	6.58
	<i>c</i> (Å)	5.91

In terms of the interlayer content, the geometry optimizations did not predict a total overlap of the anions. The overlap distances measured from the carbon atoms of the same carbon chain were, respectively, 13.98 Å and 10.22 Å for hydrated Zn₂Al-DDS and hydrated LHS-DDS. It can be noticed that a small variation occurs for both overlap distances in relation to the dehydrated structures (0.01 Å and 0.03 Å for Zn₂Al-DDS and LHS-DDS, respectively). However, the inclinations between the carbon chains and the layers present considerable variations. The highest variation observed was for Zn₂Al-DDS (2.54°), while the variation for LHS-DDS was 1.68°.

The distances between the water molecules and the rest of the structures were also measured and some of them are depicted in Fig. 1. The distance ranges between the water molecules and the sulfate group were 1.71–2.02 Å and 1.73–1.96 Å for Zn₂Al-DDS and LHS-DDS, respectively. The distance range of 1.60–1.71 Å was also observed between the water molecules and the layer hydroxyls of Zn₂Al LDH. In the case of LHS-DDS, only one water molecule presented a close distance (1.84 Å) between the layer hydroxyl. The distance ranges of 1.62–1.88 Å and 1.57–2.20 Å were also observed between the water molecules for Zn₂Al-DDS and LHS-DDS, respectively. These values indicate that the water molecules do not only stabilize the anion in the interlayer region but also the positive layers. The distance ranges between the sulfate groups and the waters show that the layers do not affect the interaction between the anion and the molecules, since both ranges are very similar. On the other hand, the other values suggest that the LDH facilitate the interactions between the waters and the positive layers instead of the LHS. This could be explained by the greater steric hindrance present in the LHS unit cell, since the anions are better distributed on the LDH layer than on the LHS layer.

3.3. Post-processing calculations

The structural and energetic analyses of the dehydrated structures inferred that PBE could be very suitable to reproduce the structural parameters of the intercalation processes with the studied anions, even though it does not capture some non-local interactions in the interlayer region. Thus, the post-processing calculations were performed with the PBE-optimized structures due to their good agreement with the experimental data.

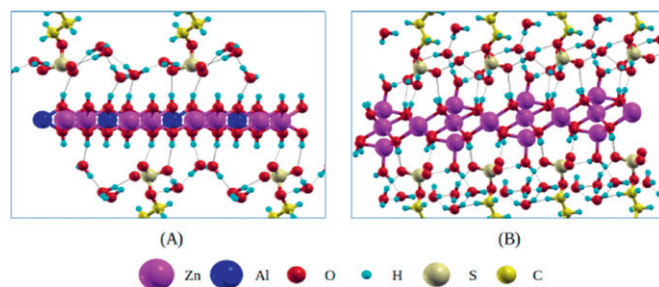


Fig. 1. Overview of the hydrated structures of (A) Zn₂Al-DDS and (B) LHS-DDS. The black dotted lines represent the hydrogen bonds.

Post-processing calculations such as Bader charges, charge density difference plots and projected density of states (PDOS) were performed in order to analyze the interactions between the layers and the basicity of the sites of the dehydrated structures. Fig. 2 shows the charge density difference plots of these intercalated systems. This type of analysis provides important qualitative information concerning the strength of the interactions which stabilize the structure. As can be observed, there is a charge transfer between the layers and the anions. The charge density is transferred from the layer hydroxyls to the sulfate and sulfonate oxygens of the anions. No charge density transfer is observed for the layer hydroxyls, which are distant from the anions. This trend can also be observed for the intercalated LHS systems. In these cases, there is also a charge density transfer from the grafted waters to the anion oxygens. The range of the hydrogen bonding distances between the positive layers and the anions are 1.67–2.22 Å, 1.64–2.36 Å and 1.67–2.26 Å for, respectively, Zn₂Al-DDS, Zn₂Al-DBS and LHS-DDS. No charge transfer is observed between the anions, i.e., the carbon chain conformations are not driven by dipole-dipole interactions. Instead, weak van der Waals forces are responsible for the structural arrangement of these anions in the interlayer region and they play a major role in the exfoliation energy.

Fig. 3 shows the charge density difference plots of the hydrated structures containing DDS. As can be observed, the interactions between the water molecules and the anion polar heads also occur via charge transfer. The plots clearly indicate that these transfers take place between the layer hydroxyls and the sulfate groups of the anions, and the water molecules, as was discussed in the previous section. It can also be noticed that, in the case of the sulfate groups, the water molecules tend to interact more with the oxygen atoms closer to the LDH layer. The plots also indicate that there is more charge transfer between the LDH layers and the water molecules than with the LHS layers, since more lobes are observed in the LDH hydroxyl groups. In the case of the LHS layer, a charge redistribution was also observed in the methylenic groups of the anions. This feature shows that the water molecules play an important role in the stabilization of these anions.

The computation of the Bader Charges is a reliable tool for the sake of comparison between several structures, since the alteration of these charges indicates a structural and a chemical modification. The software used for this process consists of a fast algorithm for performing such analysis on a sample of charge density (Tang et al., 2009). The Bader charge analysis showed that the charges of the aluminum (3.00 *e*) and zinc (1.35 *e*) do not change with the insertion of the vacuum layer. The sulfur charges (5.87 *e* and 4.81 *e* for DDS and

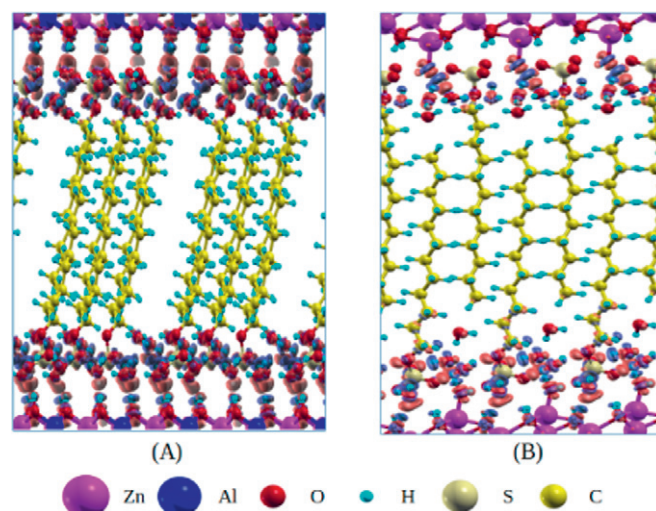


Fig. 3. Charge density difference plots of (A) hydrated Zn₂Al-DDS and (B) hydrated LHS-DDS. The red and blue lobes correspond to charge density surplus and deficit, respectively. The contour spacing is 0.003*e*/Bohr³. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

DBS, respectively) do not change either with the exfoliation process for the Zn₂Al systems. In the case of the exfoliated-Zn₂Al-DBS, a low variation of 0.04 *e* was observed for the sulfur charges of exfoliated-Zn₂Al-DBS. These charge values corroborate the structural analysis, which asserts that the layers and the anions are not affected by the exfoliation. The charges of the tetrahedral (1.31 *e*) and octahedral zincs (1.34 *e*) remained the same with the insertion of vacuum for DDS intercalated in LHS. The sulfur charges (5.87 *e*) also presented the same pattern shown for the intercalated Zn₂Al structures. These results sustain the observations made for the charge density difference plots, i.e., the stabilizations of these anions occur in the same manner.

The Bader charges of the hydrated structures containing DDS did not present significant variations in relation to their dehydrated structures. The Bader charges of Al and Zn of Zn₂Al-DDS remained the same. The sulfur charge of the sulfate group presented a low variation (0.01 *e*) in relation to the anions of the dehydrated structures. The charges of the tetrahedral and octahedral zincs of the hydrated LHS-DDS did not alter and the same holds true for the sulfur charges. These results show that, although the water molecules present

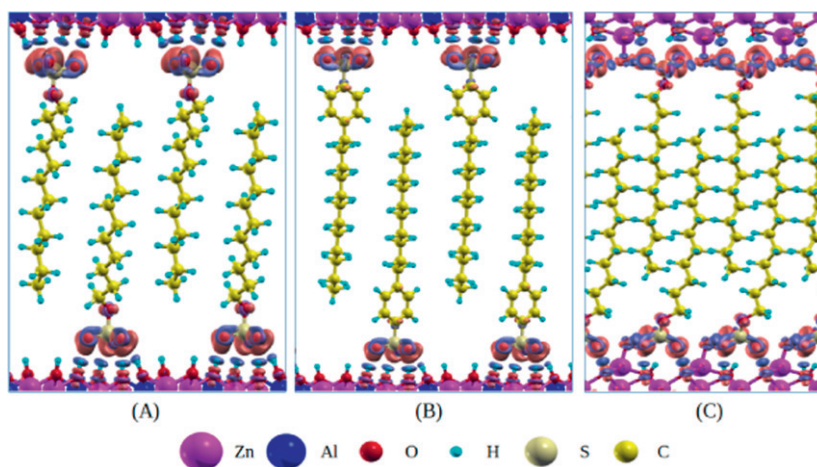


Fig. 2. Charge density difference plots of (A) Zn₂Al-DDS, (B) Zn₂Al-DBS and (C) LHS-DDS. The red and blue lobes correspond to charge density surplus and deficit, respectively. The contour spacing is 0.003*e*/Bohr³. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

charge transfers between the hydroxyl groups and the anions, no significant alteration was observed for the cation and the sulfur charges of the hydrated structures.

The projected density of states (PDOS) analysis is a good way to analyze the acid and basic sites of a given structure and, consequently, to provide accurate chemical properties. Fig. 4 shows the PDOS of the bulk and the delaminated systems. In the case of the intercalated Zn_2Al , the projection of the zinc and aluminum states is not altered with the insertion of the vacuum layer. In both cases, the zinc states are more acid than the aluminum ones. The sulfur states of the sulfonate and the sulfate groups are very acid, as can be noticed in the projection of the conduction bands. In the case of use of this material as catalysts, this indicates that nucleophilic attacks are more likely to occur with DDS and DBS in the interlayer region.

The oxygen states of the anions bonded directly to the sulfur atoms (O_2) are also more basic than the oxygen states bonded between the carbon and sulfur atoms (O_1), thus these oxygens are more likely to interact with acid species. This result also corroborates the way in which a water molecule would be stabilized in the interlayer region. The water molecules of the well-known hydrotalcite-like compounds interact strongly with the layer hydroxyls and with the interlayer anion. However, since the studied anions are very large, a steric hindrance would also be expected in the interlayer, thus favoring the interaction with the anion oxygen over the hydroxyl oxygen.

The PDOS analysis of the intercalated LHS shows that there is a difference between the projected states of the tetrahedral and octahedral zincs for the bulk and the delaminated structures of LHS-DDS. The acidity of the sulfur also followed the same trend observed for the intercalated Zn_2Al . The energy gaps of the bulk structures were 3.79 eV, 3.68 eV and 3.25 eV for Zn_2Al -DDS, Zn_2Al -DBS and LHS-DDS, respectively. In the case of the energy gaps of the exfoliated structures, the values were 3.80 eV, 3.69 eV and 3.26 eV for Zn_2Al -DDS, Zn_2Al -DBS and LHS-DDS, respectively. These values indicate that the insertion of the vacuum layer does not influence the band gaps of the studied compounds, i.e., the exfoliation process does not alter their electronic properties.

Fig. 5 shows the PDOS of the hydrated Zn_2Al -DDS and LHS-DDS. It could be observed that the projected states of Zn and Al of the Zn_2Al layers were not affected by the presence of the water molecules interacting with the polar head group anion. On the other hand, the oxygens of the sulfate groups could not be differentiated, i.e., they share the same basicity. Consequently, this feature shows that the water molecules affect the oxygen states of the sulfate groups of the anions. In the case of LHS-DDS, the projections of the layer zinc atoms presented the same pattern of the dehydrated structures. The projected states of the sulfate oxygens were also in the same region near the Fermi level, thus indicating the same basicity. Therefore, the water molecules also influenced the anions in LHS. The projections of sulfur for both structures followed the same pattern of the dehydrated structures.

In terms of the energy gaps, it could be observed that the hydration of Zn_2Al -DDS led to a decrease of acidity because its energy gap value increased to 3.92 eV. On the contrary, the energy gap of LHS-DDS decreased to 3.14 eV with the presence of water molecules in the interlayer region, thus showing the increase of acidity.

4. Conclusions

The geometry optimizations showed that the layer parameters a and b are not altered by the computation of non-local interactions, since they did not change during the optimizations. However, the basal spacings are affected by these interactions. The vdW-optimized and PBE-D2-optimized distances were always lower than the values obtained from PBE functional, thus showing the attractive nature of these calculation approaches. The exfoliation energies also corroborated these remarks. It could be concluded that PBE is very suitable for structural analyses due to the good agreement with the experimental data, although it fails to compute the non-local interactions of these compounds. The optimized geometries indicated a tilted orientation of the carbon chains with an overlap between them. The structural optimizations also indicated that the exfoliation of these compounds does not lead to any change of the layer parameters a

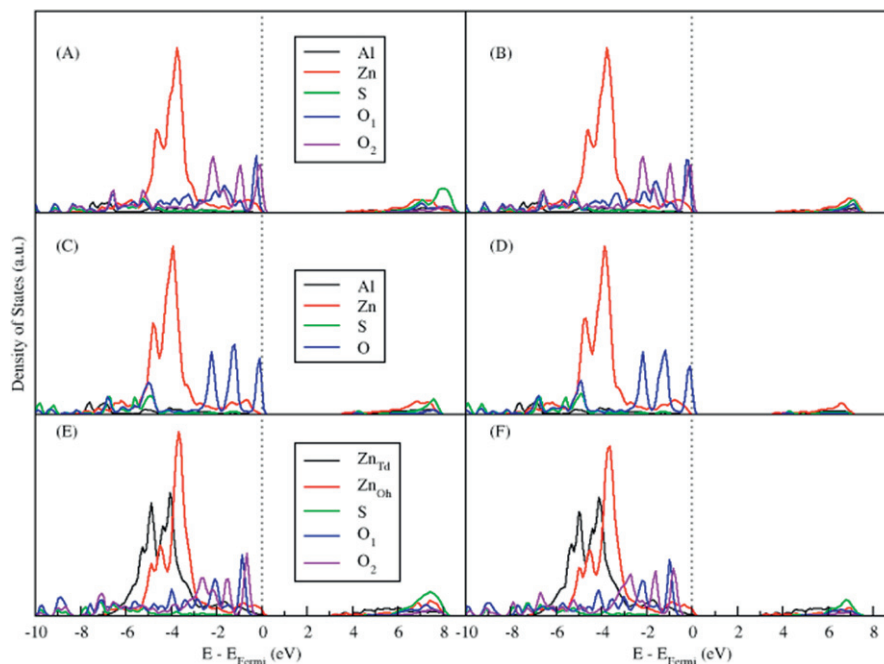


Fig. 4. PDOS of the PBE-optimized structures of (A) Zn_2Al -DDS, (B) exfoliated- Zn_2Al -DDS, (C) Zn_2Al -DBS, (D) exfoliated- Zn_2Al -DBS, (E) LHS-DDS and (F) exfoliated-LHS-DDS. The Fermi level was set to zero.

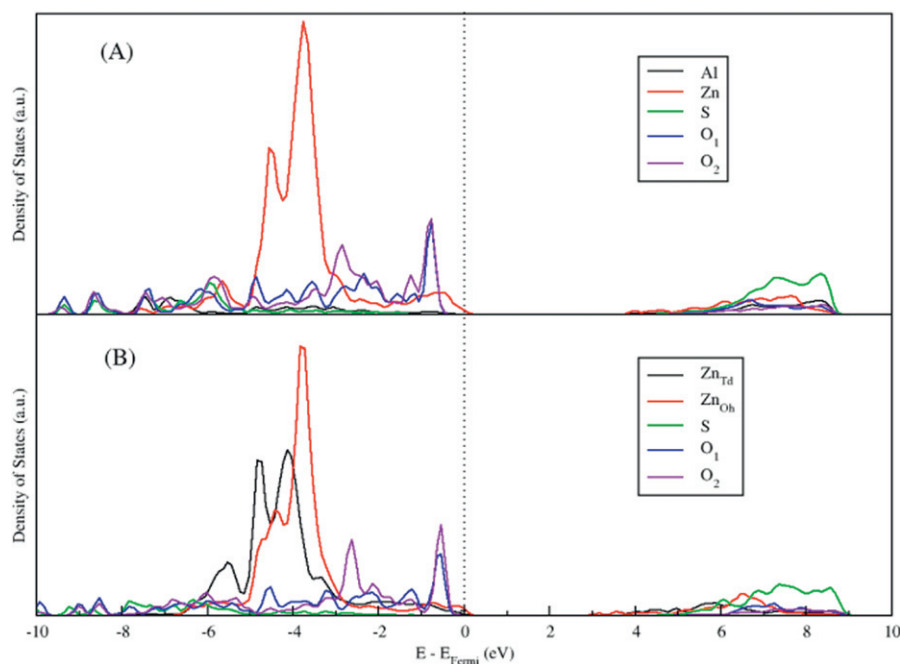


Fig. 5. PDOS of the hydrated structures of (A) Zn₂Al-DDS and (B) LHS-DDS. The Fermi level was set to zero.

and *b*. Therefore, the simulations could contribute to the structural understanding of these intercalations of LDH and LHS hosts and their respective exfoliations.

The post-processing calculations also showed the charge transfers between the layers and the studied anions and could also pinpoint their acid and basic sites. The effect of the water molecules hydrating the polar head of anions in the interlayer region was also studied and it could be noticed that these anions not only affect the compounds structurally, by slightly increasing the basal spacing, but also their electronic structures as well, by modifying the basic sites of the anions. This analysis shows that acid species adsorbed in these compounds are more likely to interact with the oxygen atoms of the polar heads of the anions. The PDOS analysis also showed that no distinction could be observed for these oxygen states when water molecules are present in the interlayer region. Therefore, only the steric hindrance would affect the interaction of guest molecules in the interlayer region.

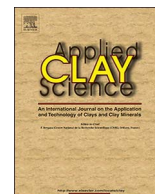
Acknowledgments

The authors would like to thank the Brazilian agencies CAPES (PhD fellowship for SRT), CNPq (research grant for AAL and FW and process 477706/2013-4) and FAPEMIG (CEX PPM-00749/15) for the financial support. We thank also the computational center CENAPAD-SP for the use of its facilities.

References

- Adachi-Pagano, M., Forano, C., Besse, J.-P., 2000. Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants. *Chem. Commun.* 91–92.
- Antonyraj, C.A., Koilraj, P., Kannan, S., 2010. Synthesis of delaminated LDH: a facile two step approach. *Chem. Commun.* 46, 1902–1904.
- Arizaga, G.G.C., Satyanarayana, K.G., Wypych, F., 2007. Layered hydroxide salts: synthesis, properties and potential applications. *Solid State Ionics* 178 (15–18), 1143–1162. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273807001518>.
- Babakhani, S., Talib, Z.A., Hussein, M.Z., Ahmed, A.A., 2014. Optical and thermal properties of Zn/Al-layered double hydroxide nanocomposite intercalated with sodium dodecyl sulfate. *J. Spectrosc.* 2014, 1–10.
- Costa, D.G., Rocha, A.B., Diniz, R., Souza, W.F., Chiaro, S.S.X., Leitão, A.A., 2010. Structural model proposition and thermodynamic and vibrational analysis of hydroxalite-like compounds by DFT calculations. *J. Phys. Chem. C* 114, 14133–14140.
- Costa, F.R., Leuteritz, A., Wagenknecht, U., Jehnichen, D., Haeussler, L., Heinrich, G., 2008. Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anionic surfactants: preparation and characterization. *Appl. Clay Sci.* 38 (3–4), 153–164.
- Cursino, A.C.T., da Silva Lisboa, F., dos Santos Pyrrho, A., de Sousa, V.P., Wypych, F., 2013. Layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants/benzophenone as potential materials for sunscreens. *J. Colloid Interface Sci.* 397, 88–95.
- Cursino, A.C.T., Rives, V., Carlos, L.D., Rocha, J.A., Wypych, F., 2015. Layered zinc hydroxide salts intercalated with anionic surfactants and adsorbed with UV absorbing organic molecules. *J. Braz. Chem. Soc.* 26, 1769–1780. 09.
- Demel, J., Hynek, J., Kovar, P., Dai, Y., Taviot-Gueho, C., Demel, O., Pospisil, M., Lang, K., 2014. Insight into the structure of layered zinc hydroxide salts intercalated with dodecyl sulfate anions. *J. Phys. Chem. C* 118 (46), 27131–27141.
- Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D.C., Lundqvist, B.I., 2004. Van der Waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.* 92, 246401 Jun.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., et al. 2009. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* 21, 395502–395520.
- Grimme, S., 2006. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* 27 (15), 1787–1799.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136, 864B–871B.
- Kan, M., Wang, J.Y., Li, X.W., Zhang, S.H., Li, Y.W., Kawazoe, Y., Sun, Q., Jena, P., 2014. Structures and phase transition of a MoS₂ monolayer. *J. Phys. Chem. C* 118 (3), 1515–1522.
- Kohn, W., Sham, L.J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140, 1133A–1138A.
- Kokalj, A., 2003. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comp. Mater. Sci.* 28, 155–168.
- Kumar, P.P., Kalinichev, A.G., Kirkpatrick, R.J., 2007. Molecular dynamics simulation of the energetics and structure of layered double hydroxides intercalated with carboxylic acids. *J. Phys. Chem. C* (36), 13517–13523.
- Li, B., He, J., 2008. Multiple effects of dodecylsulfonate in the crystal growth control and morphosynthesis of layered double hydroxides. *J. Phys. Chem. C* 112 (29), 10909–10917.
- Louër, P.M., Louër, D., Grandjean, D., 1973. Etude Structurale des Hydroxynitrates de Nickel et de Zinc. I. Classification Structurale. *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* 29, 1696–1703.
- Manohara, G., Kamath, P.V., Milius, W., 2012. Reversible hydration and aqueous exfoliation of the acetate-intercalated layered double hydroxide of Ni and Al: observation of an ordered interstratified phase. *J. Solid State Chem.* 196, 356–361.
- Maruyama, S.A., Tavares, S.R., Leitao, A.A., Wypych, F., 2016. Intercalation of indigo carmine anions into zinc hydroxide salt: a novel alternative blue pigment. *Dyes Pigments* 128, 158–164.

- Monkhorst, H.J., Pack, J.D., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* 13, 5188–5192.
- Perdew, J.P., Wang, Y., 1992. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. B* 45, 13244–13249.
- Tang, W., Sanville, E., Henkelman, G., 2009. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys. Condens. Matter* 21, 084204.
- Tavares, S.R., Vaiss, V.S., Wypych, F., Leitão, A.A., 2014. Similarities between zinc hydroxide chloride monohydrate and its dehydrated form: a theoretical study of their structures and anionic exchange properties. *J. Phys. Chem. C* 118, 19106–19113.
- Tavares, S.R., Vaiss, V.S., Wypych, F., Leitao, A.A., 2015a. Theoretical study of the anion exchange properties and the thermal decomposition of $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$. *Appl. Clay Sci.* 114, 103–111.
- Tavares, S.R., Wypych, F., Leitão, A.A., 2015b. A theoretical study of a homologous series of zinc n-alkanoates: structural analysis, evaluation of their interactions and monofilm formation. *Chem. Phys. Lett.* 636, 154–162.
- Thonhauser, T., Cooper, V.R., Li, S., Puzder, A., Hyldgaard, P., Langreth, D.C., 2007. Van der Waals density functional: self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond. *Phys. Rev. B* 76, 125112.
- Vanderbilt, D., 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* 41, 7892–7895.
- Zhang, Y., Yang, W., 1998. Comment on “Generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.* 80, Jan, 890–890.



Ab initio simulations of the intercalation of iron(III) porphyrinates in Zn₂Al-LDH: Structural analysis and evaluation of their basic and acid sites



Sérgio R. Tavares^a, Shirley Nakagaki^b, Fernando Wypych^b, Alexandre A. Leitão^{a,*}

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora 36036-330, MG, Brazil

^b Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, P.O. Box 19032, Curitiba 81531-980, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

LDH
Iron(III) porphyrin
Hubbard
Zn-Al hydrotalcite
PDOS

ABSTRACT

Density functional theory (DFT) calculations were performed to study the interaction between three dehydrated porphyrinates anions after the intercalation between Zn₂Al layered double hydroxide layers, reported experimentally. A good agreement was obtained for the unit cell parameters and an analysis of the simulation approaches was conducted for the first-generation porphyrin metallated with iron(III). Post-processing calculations were also performed in order to evaluate the stabilization of these intercalation compounds and to pinpoint the acid/basic sites. These intercalation compounds are mainly stabilized by charge transfers and, for the case of the iron(III)metallated porphyrins studied in the present work, the acidity of the iron(III) centers analyzed by PDOS was not significantly affected by the porphyrin ring phenyl substitutions.

1. Introduction

Layered materials have been drawing great attention for many years due to their several applications and to their low-cost synthesis (Khalidi et al., 1997). Layered Double Hydroxides (LDHs) are a good example of this family of materials. Their structures can be understood from the brucite structure (Mg(OH)₂) by the substitution of some divalent cations for trivalent cations. This modification leads to the generation of a positive layer and, thus, hydrated interlayer anions are present in the structure in order to balance the charge. The general formula of the LDH or Brucite-like compounds is [M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂]^{x+}(Aⁿ⁻_{x/n})_x·mH₂O, where M²⁺ and M³⁺ are the divalent and trivalent cations, respectively. Aⁿ⁻_{x/n}·mH₂O is a hydrated n-valent anion and x is the molar fraction between the trivalent cation and the total amount of cations. Many applications of these materials were already investigated and explored in the literature, such as mixed nanostructured oxides production through thermal treatment (Hadnadev-Kostic et al., 2011), exfoliation/delamination (Manohara et al., 2012), and the intercalation of anionic species (Nangoi et al., 2015) and adsorption of neutral molecules between organic surfactant anionic pillars (Cursino et al., 2013).

The intercalation processes in LDHs promote the chemical, photochemical and thermal stability of guest species and the control of their releases can also be tuned (Kafunkova et al., 2010). LDHs were already intercalated with hydrated porphyrins and metalloporphyrins due to their many applications. Their fluorescence properties and the produc-

tion of cytotoxic singlet O₂ (¹Δ_g) make them great photosensitizers to be used in photodynamic therapy (Lang et al., 2007; Kafunkova et al., 2010). The catalytic activity of porphyrins has also been reported for the oxidation reactions of alkane and alkene by iodosylbenzene and hydrogen peroxide as the oxygen donors (Guedes et al., 2005; Wypych et al., 2005; Stephenson and Bell, 2007a,b; Halma et al., 2008; Halma et al., 2009; Nakagaki et al., 2014).

The mechanistic features of these oxidation reactions are also of great interest since the oxygen donor seems to affect the catalytic activity (Bell et al., 1991; In et al., 2003; Guedes et al., 2005). For example, in the case of the use of hydrogen peroxide, the oxygen radical released by the oxygen donor is captured by the iron(III) center and a homolytic or heterolytic path may occur (Goh and Nam, 1999; Nam et al., 2000; Nam, 2007; Stephenson and Bell, 2007b).

The heterogeneous catalytic activity of porphyrins was also studied, for example, with the immobilization on tubular kaolinite and on layered hydroxide salts - LHS (Nakagaki et al., 2006; Wypych et al., 2012) and promising results were obtained. The intercalation of anionic iron(III)porphyrins into ZnAl LDH was conducted but the catalytic activity was not good, due to the difficult access of the reactants to the reactive metalloporphyrin center, which are probably hidden into the interlayer space. The ideal situation would be to exfoliate the layered compounds, exposing the immobilized iron porphyrin active sites. In fact, better results were obtained when the iron porphyrins were adsorbed at the outer LDH and LHS (Layered Hydroxide Salts) tabular crystals surfaces instead of intercalated between the layers, when, in

* Corresponding author.

E-mail address: alexandre.leitao@ufjf.edu.br (A.A. Leitão).

some cases, the heterogeneous catalysis presented higher activity than the homogeneous one (Halma et al., 2008).

The theoretical aspects of these porphyrins and metalloporphyrins were already investigated by computational simulations. The structural aspects of iron porphyrins were studied by means of DFT calculations indicating that the method is very reliable for geometry optimizations (Rovira et al., 1997; Rydberg and Olsen, 2009). Their electronic structures were also a subject of great analysis by many other levels of theory such as unrestricted Hartree-Fock (UHF), Møller-Plesset (MP2) and double coupled-cluster method (CC2) (Scherlis and Estrin, 2002; Johansson and Sundholm, 2004; Groenhof et al., 2005). Panchmatia et al. reported the use of the Hubbard correction coupled with DFT for the correct description of the spin-states and the spin magnetic moments of cluster models of iron(III) porphyrins (Panchmatia et al., 2008). This approach was also utilized for the simulation of Mg₂Fe LDHs for the controlled release of fertilizers and their thermodynamic features could be explored (Moraes et al., 2016).

Due to these many applications and experimental features and the lack of information regarding intercalations of LDH with iron(III) porphyrins, we conducted DFT calculations for the intercalation of three porphyrins: the free base anionic porphyrin [5, 10, 15, 20-tetrakis (4-sulfonatophenyl)porphyrinate] ([H₂(TSPP)]⁴⁻) and the one coordinated with iron(III) ([Fe(TSPP)Cl]⁴⁻), and the second-generation porphyrin (Meunier, 1992) [5, 10, 15, 20-tetrakis-(2,6-dichloro-3-sulfonatophenyl)porphyrinate] ([H₂(TDCSPP)]⁴⁻) coordinated with iron(III) ([Fe(TDCSPP)Cl]⁴⁻) into Zn₂Al LDH. For the sake of simplification, these systems will be designated by these abbreviations with Zn₂Al in order to indicate the positive layers, and the charges of the anionic iron complexes will be omitted and only the simple representations [H₂(TSPP)], [Fe(TSPP)Cl] and [Fe(TDCSPP)Cl] will be used. These structures are represented in Fig. 1. A structural analysis was conducted and compared with the available experimental parameters. The elucidation of their structures in the bulk form is also of great importance for the investigation of the structural features of the immobilized porphyrins, since the interactions between the host and the anion tend to be very similar for intercalations and immobilizations. Post-processing calculations such as charge difference plots, Bader charges, projected density of states (PDOS) and HOMO/LUMO analysis were also carried out for the evaluation of their stabilizations and basic/acid sites. These calculations will be able not only to clarify the structural features of these intercalations but also to provide insights on the proposed oxidation mechanism.

2. Methodology

All *ab initio* calculations were performed using the codes available in the Quantum Espresso package (Giannozzi et al., 2009), which implements the DFT under periodic boundary conditions (Makov and Payne, 1995) with plane wave functions as a basis set (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965). The geometry and cell optimizations of

the intercalation systems were performed with the generalized gradient approximation (GGA/PBE) (Perdew and Wang, 1992). The Hubbard correction was also applied for the systems containing iron(III) and the value of 4 eV for the U term was used based on the work of Panchmatia et al. (Panchmatia et al., 2008).

The ion cores were described by Vanderbilt ultrasoft pseudopotential (Vanderbilt, 1990), and the Kohn-Sham one-electron states were expanded in a plane-wave basis set with a kinetic energy cutoff of 60 Ry (600 Ry for the density). The calculations were performed at the Γ -point and the equilibrium cell parameters and atomic positions of intercalation systems were found by minimizing the total energy gradient. The Methfessel-Paxton and Marzari-Vanderbilt smearing technique was used (Methfessel and Paxton, 1989; Marzari et al., 1999) with a broadening of 0.02 Ry in order to smooth the Fermi distribution for the intercalation compounds Zn₂Al-Fe(TSPP)Cl and Zn₂Al-Fe(TDCSPP)Cl, respectively. For each set of cell parameters, the relative ion positions were relaxed until all of the force components were lower than 0.001 Ry/Bohr. All of the molecular graphics were generated by the XCRYSDEN graphical package (Kokalj, 2003).

The intercalation studies were performed in (2 $\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30° supercells as described by Costa et al. (Costa et al., 2010). The chemical formulas of these supercells were Zn₈Al₄(OH)₂₄(H₂(TSPP)), Zn₈Al₄(OH)₂₄(Fe(TSPP)Cl) and Zn₈Al₄(OH)₂₄(Fe(TDCSPP)Cl). The porphyrinates were constructed and optimized by the universal force field (Rappe et al., 1992) in the Avogadro package (Hanwell et al., 2012) in order to generate an adequate initial structure for the *ab initio* simulations. In the case of [Fe(TDCSPP)Cl], two conformations were tested, in which the arrangements of the sulfonate groups were altered (Fig. 2). In conformation 1, the sulfonates are alternated in the phenyl groups, whereas, in conformation 2, the sulfonates have the same orientation in both sides of the complex. As far as we know, the structure of this complex was not yet resolved.

Charge density difference plots were also made in order to analyze the stabilization of the porphyrinates in the interlayer region. Therefore, the following equations were used for these plots.

$$\Delta\rho(r) = \rho_{intercalation\ compound}(r) - \rho_{layer}(r) - \rho_{porphyrinate}(r) \quad (1)$$

where $\rho_{intercalation\ compound}(r)$, $\rho_{layer}(r)$ and $\rho_{porphyrinate}(r)$ are, respectively, the charge density of the whole intercalation system, the charge density of the LDH layer and the charge density of the respective porphyrinate.

3. Results and discussion

The simulated parameters of Zn₂Al-H₂(TSPP) presented a good agreement with the experimental values (Halma et al., 2008). The simulated parameters *a* and *c*/3 are, respectively, 3.10 Å and 22.66 Å and the experimental values were of 3.08 Å and 22.3 Å or 3.06 Å and 22.99 Å, for the co-precipitation before and after hydrothermally treated, respectively.

Kovar et al. reported different models of [H₂(TSPP)] intercalations

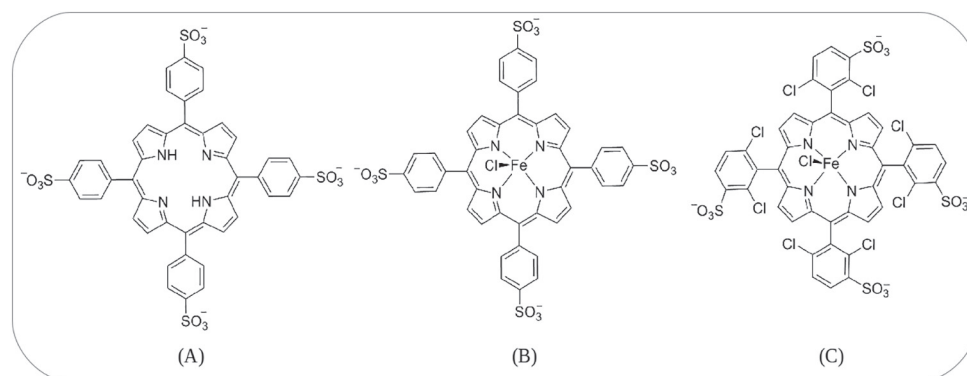


Fig. 1. Representation of (A) [H₂(TSPP)], (B) [Fe(TSPP)Cl] and (C) [Fe(TDCSPP)Cl].

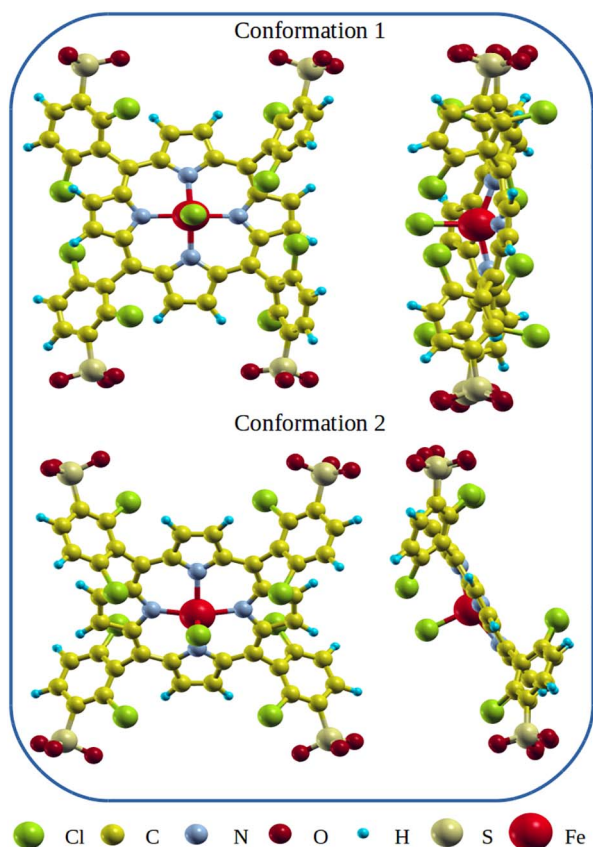


Fig. 2. Representation of the front and side views of the tested conformations of [Fe(TDCSPP)Cl].

into Mg_2Al LDH by means of force field simulations (Kovář et al., 2010). In their models, water molecules were inserted in the interlayer region based on the experimental determinations and a good agreement between the simulated and the experimental X-ray diffraction patterns were obtained. Due to the good agreement of our simulations and the ones reported by Kovar et al., it can be inferred that the presence of water molecules in the interlayer region does not affect the structural stabilization of the porphyrinates. Furthermore, Demel et al. also obtained a good agreement between the simulation and the experimental data of the intercalation of LHS with zinc porphyrin (Demel et al., 2010). Those simulations did not consider the presence of water molecules in the interlayer region, thus also corroborating our previous remark.

The influence of the spin polarization and the Hubbard correction on the geometry optimization was studied for $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$. Therefore, Table 1 shows its simulated parameters in relation to the closed shell, open-shell and open-shell Hubbard calculations.

As can be noticed, the three approaches present good results in relation to the experimental values (Halma et al., 2008) with a relative

Table 1
Simulated cell parameters of $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ in relation to closed shell (GGA), open-shell (GGA-open shell) and the Hubbard correction (GGA-Hubbard). The relative errors are also represented for each approach.

Parameter	Experimental (Halma et al., 2008)	GGA/ error (%)**	GGA-open shell/error (%)**	GGA-Hubbard/ error (%)**
$a(\text{Å})$	3.07 (3.06*)	3.10/0.98	3.09/0.65	3.10/0.98
$c/3(\text{Å})$	22.80 (22.95*)	22.52/ 1.38	22.59/1.06	22.60/1.01

* Hydrothermal treatment, ** error calculated with the sample before thermal treatment.

error less than 1.4%. It can also be observed that the parameters do not change much with respect to the spin polarization and the Hubbard correction. Moraes et al. performed DFT calculations for Mg_2Fe LDHs and this same behavior could be observed (Moraes et al., 2016).

Fig. 3 shows the main bond distances and angles of $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ intercalation compound, considering dehydrated $Fe(TSPP)Cl$. As can be seen, the C-N bond does not alter with respect to the applied approach and it is very close to value obtained for $[H_2(TSPP)]$ (1.37 Å). However, the bond distances Fe-N and Fe-Cl changed when the spin polarization was accounted. These values were approximately the same for GGA-Open Shell and for GGA-Hubbard. The spin polarization also affected the displacement of iron along the pyrrole plane. An increase of 0.29 Å of this displacement was observed for the open shell calculation in relation to the closed-shell.

The dihedral angles between the phenyl groups and the pyrrole ring are also shown in Fig. 3 A. These angles also alter in relation to the utilized calculation approach. In fact, these dihedral angles have different values (50.95°, 58.15°, 56.28° and 53.48°) for $Zn_2Al-H_2(TSPP)$ compared to the ones depicted in Fig. 3. Consequently, the structural analysis indicates so far that the spin polarization only affects the structure locally, i.e., the bond distances nearby the iron center. The dihedral angles are also affected by the spin polarization. Moraes et al. also observed this feature for the bond distances near the iron cation of Mg_2Fe LDHs (Moraes et al., 2016). The distance between the hydroxyls and the layer cations was only affected for Fe^{3+} . It should be reminded that the synthesized compounds obtained from Halma et al. are hydrated (Halma et al., 2008) and our simulations were not performed by accounting the hydration waters in the interlayer region. Therefore, due to the good agreement between the experimental and simulated cell parameters, we can assume that our predicted bond distances and angles are not affected by the presence of water molecules in the interlayer region.

Even though the geometrical results reported so far are very similar for GGA-Open Shell and GGA-Hubbard, the Hubbard correction is necessary for the correct prediction of the total magnetization. EPR measurements show that the observed spin state for these porphyrinates is 5/2 (Halma et al., 2008). On the other, GGA/PBE functional fails to predict this spin state as the most stable and, thus, the Hubbard correction should be used to circumvent this problem. Other works also showed that the Hubbard approach also influences the density of states, thus predicting correctly a semiconducting behavior for LDHs (Moraes et al., 2016). Hence, since we aim to analyze the projected density of states, all the post-processing calculations will be discussed for GGA-Hubbard simulation.

Table 2 shows the main parameters and the electronic energy variation of the studied conformations of $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$ intercalation compound. The electronic energy variation shows that the conformation 2 is more stable than the conformation 1. This result also corroborates the simulated parameters, since the cell parameters of conformation 2 are closer to the experimental values (Halma et al., 2008), especially for $c/3$. Halma et al. demonstrated by infrared spectroscopy that carbonate anions are present as contaminants in the samples. However, due to our good agreement with the experimental values, it can be inferred that these contaminants do not affect the structural conformation of the porphyrins. The high energy difference between the two studied conformations also indicates that their mutual stacking is very unlikely to occur.

The bond distances C-N, Fe-N and Fe-Cl of $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$ are 1.38 Å, 2.09 Å and 2.25 Å, respectively, which are very similar to the simulated values of $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$. The iron displacement along the pyrrole ring was also very similar with a value of 0.51 Å. On the other hand, the dihedral angles were different in relation to the other porphyrinates. The dihedral angles between the phenyl groups and the pyrrole plane were 62.05°, 60.05°, 73.35° and 73.86°.

As mentioned in the methodology, charge density difference plots were constructed in order to visualize the charge transfers between the

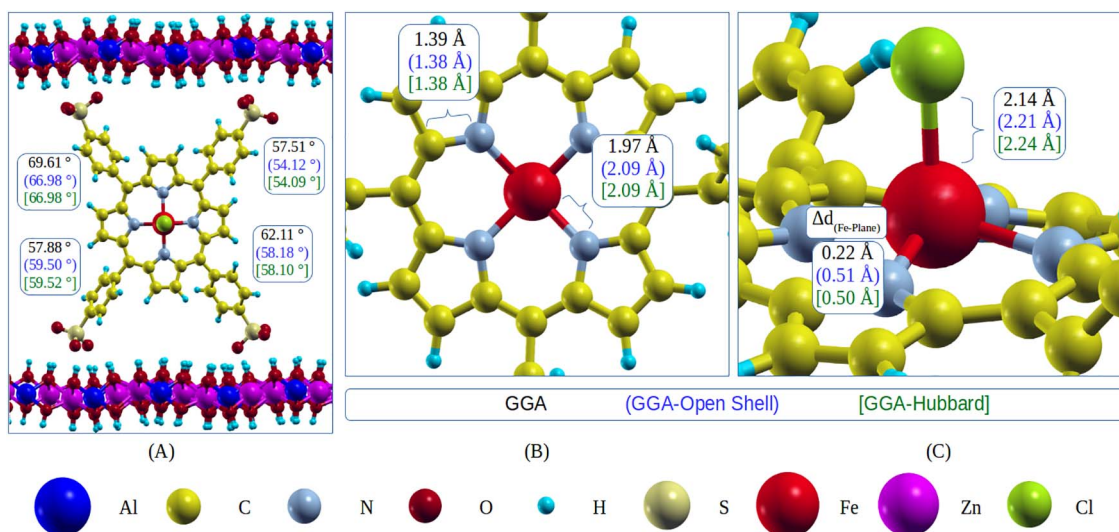


Fig. 3. Main bond distances and angles of Zn_2Al intercalated $[Fe(TSPP)Cl]$. $\Delta d_{(Fe-Plane)}$ represents the displacement of the Fe atom from the pyrrole plane.

Table 2
Main parameters and their relative errors and the electronic energy variation (kJ mol^{-1}).

Zn_2Al-Fe (TDCSPP)Cl	Experimental (Halma et al., 2008)	Conformation 1	Conformation 2
$a(\text{Å})$	3.07	3.08/0.32%	3.15/2.60%
$c/3(\text{Å})$	21.60	22.56/4.44%	21.29/1.43%
ΔE (kJ mol^{-1})	-	86.7	0.00

porphyrinates and the LDH layers. As can be seen in Fig. 4, the porphyrinates are stabilized via charge density transfers between the sulfonate groups and the layer hydroxyls for the three studied systems. The distance ranges between the sulfonate oxygen atoms and the hydroxyl hydrogen atoms of $Zn_2Al-H_2(TSPP)$, $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ and $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$ were, respectively, 1.61–1.94 Å, 1.62–2.01 Å and 1.59–2.09 Å.

The comparison between the plots and the distance ranges indicates that the charge transfers are not affected by the presence of the iron center and by the phenyl substitution, since the ranges and lobes of Fig. 4 are very similar to each other. The plots also show that there is a charge redistribution in the porphyrinates, since there are lobes in the

pyrrole ring. In the case of $Zn_2Al-H_2(TSPP)$, lobes are present in the nitrogen atoms and the phenyl carbon atoms. In the case of $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ and $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$, these lobes are also present and a charge redistribution can also be seen in the iron center.

Bader charge analysis was also conducted in order to support the discussion about the stabilization of the porphyrinates in the interlayer region. The software used for this process consists of a fast algorithm for performing such analysis on a sample of charge density (Tang et al., 2009). The Bader charges of the cations of the LDH layers were the same for all the intercalation systems (3.00 e and 1.36 e for Al and Zn, respectively). The Bader charges of the nitrogen atoms of $Zn_2Al-H_2(TSPP)$ presented different values for NH (−2.45 e) and N (−2.83 e). In the case of the intercalation systems containing iron(III), the nitrogen atoms presented the same value (−2.61 e) and they did not change in relation to type of intercalated porphyrinate.

This same behavior was observed for the Bader charges of Fe (1.64 e) and Cl coordinated to the iron center (−0.59 e), which indicates that the local charge density of the pyrrole ring is not affected by the phenyl substitution. On the other hand, the Bader charges of the sulfur atoms of the sulfonate groups presented a variation with respect to the substitution of the phenyl ring. The sulfur charges were 4.77 e for Zn_2Al-

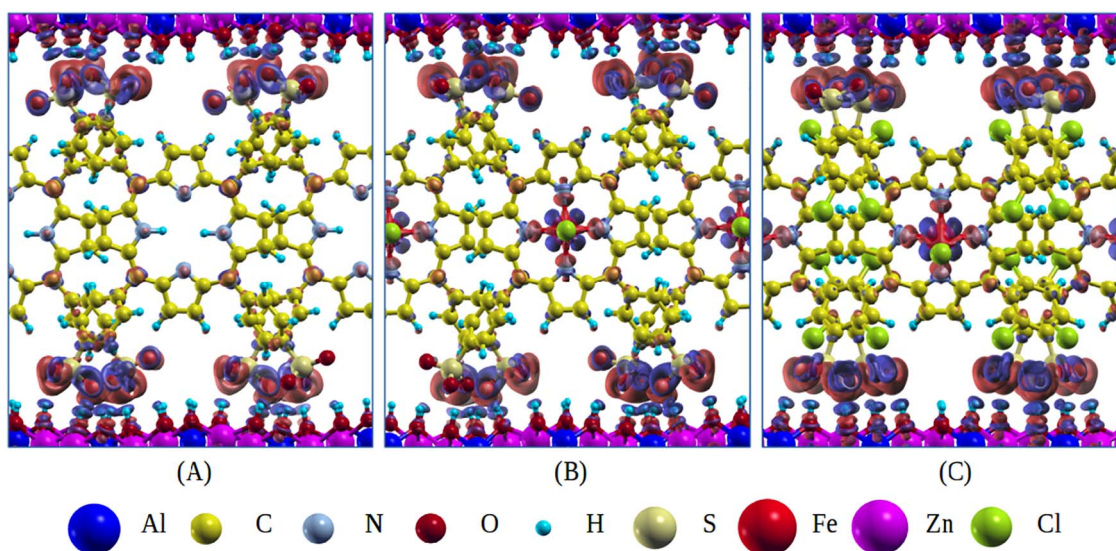


Fig. 4. Charge density difference plots of dehydrated (A) $Zn_2Al-H_2(TSPP)$, (B) $Zn_2Al-Fe(TSPP)Cl$ and (C) $Zn_2Al-Fe(TDCSPP)Cl$ according to Eq. (1). The contour spacing is 0.003 electrons/Bohr³. The red lobe indicates charge density surplus, whereas the blue lobe indicates charge density deficit.

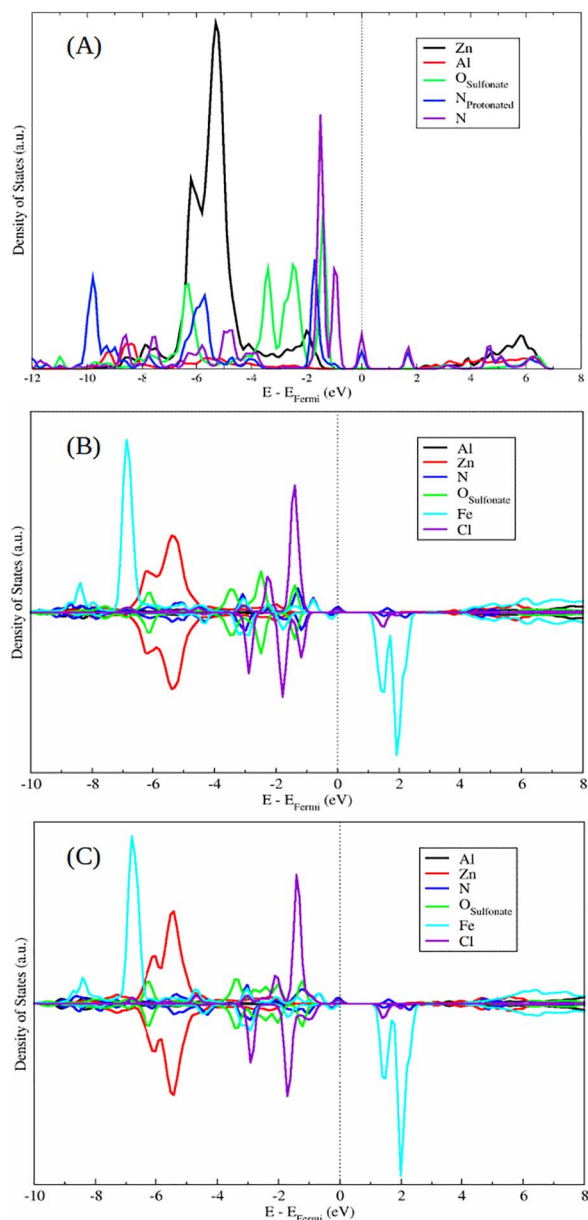


Fig. 5. Projected density of states of (A) dehydrated $\text{Zn}_2\text{Al-H}_2(\text{TSPP})$, (B) $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TSPP})\text{Cl}$ and (C) $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TDCSPP})\text{Cl}$. The Fermi energy was set to zero. In the case of (B) and (C), the Fermi levels used for the normalization correspond to the down states.

$\text{H}_2(\text{TSPP})$ and $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TSPP})\text{Cl}$, and $4.82 e$ for $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TDCSPP})\text{Cl}$. This low variation ($0.05 e$) corroborates the charge density difference plots, since no significant change could be observed in the transfer lobes. Furthermore, the Bader charges of the sulfonate oxygens occurred in a range between $-1.84 e$ and $-1.90 e$ for $\text{Zn}_2\text{Al-H}_2(\text{TSPP})$ and $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TSPP})\text{Cl}$ and between $-1.86 e$ and $-1.89 e$. These results indicate that the charge transfer between the porphyrinates and the LDH layers is not affected by the iron(III) coordination in the pyrrole ring and the phenyl substitution, i.e., the electrostatic stabilization is the same for the three intercalation systems. Obviously this hypothesis cannot be generalized to all porphyrins or porphyrins in homogeneous media because this study was restricted solely for the intercalated anhydrous protonated and metallated porphyrins into Zn_2Al layered double hydroxide.

Fig. 5 depicts the PDOS of dehydrated $\text{Zn}_2\text{Al-H}_2(\text{TSPP})$, $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TSPP})\text{Cl}$ and $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TDCSPP})\text{Cl}$. The projection of the Zn and Al states are the same for the three intercalation systems. As can be observed in Fig. 5 A, the most basic sites of $\text{Zn}_2\text{Al-H}_2(\text{TSPP})$ are the

nitrogen atoms of the pyrrole ring, since their valence states are near the Fermi level.

In the case of $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TSPP})\text{Cl}$ and $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TDCSPP})\text{Cl}$, the most basic sites are the nitrogen atoms and the chloride coordinated to the iron(III) center, as can be seen in Fig. 5 B and C. The projection of the oxygen states of the sulfonate groups are also shown in the PDOS of all systems and it can be observed that these sites have a weak basicity compared to the pyrrole nitrogens.

The projections of Fe also show the great acidity for both systems, since their conduction states are near the Fermi level. The Fe PDOS of dehydrated $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TSPP})\text{Cl}$ and $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TDCSPP})\text{Cl}$ show that the iron center for both systems has the same acidity, which means that these sites would likely interact with electron-donor species and, therefore, these interactions would be mainly determined by the steric hindrance. As aforementioned in the structural analysis, the dihedral angles between the phenyl groups and the pyrrole plane are distinct due to the phenyl substitution. Therefore, the capture of the radical oxygen released by the oxygen donor may depend on the facility to reach the iron(III) center.

The square modulus of HOMO and LUMO of the intercalation systems was constructed in order to support the discussion of the PDOS analysis. Fig. 6 shows the HOMO and LUMO levels of dehydrated $\text{Zn}_2\text{Al-H}_2(\text{TSPP})$, $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TSPP})\text{Cl}$ and $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TDCSPP})\text{Cl}$. The HOMO level of $\text{Zn}_2\text{Al-H}_2(\text{TSPP})$ is mainly formed by p orbitals of N, NH and C of the phenyl groups, whereas the LUMO level consists of the hybridization of p orbitals of the entire pyrrole ring. The p orbitals of N are not shown in Fig. 6 due to the chosen contour spacing. When lower values of contour spacing are picked, the lobes of p orbitals can be seen in the nitrogen atoms. In the case of the LUMO level, nodal planes are observed between the carbon and the nitrogen atoms. The HOMO levels of $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TSPP})\text{Cl}$ and $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TDCSPP})\text{Cl}$ are very similar. The hybridization of p orbitals of the nitrogen atoms and the carbon atoms of the phenyl groups occur with the p orbital of the chlorine coordinated to the iron(III) center. In the case of the LUMO levels, the hybridization occurs between Fe-d, Cl-p and two N-p orbitals with nodal planes between the Cl, Fe and N atoms, thus showing its antibonding behavior. Consequently, these plots confirm the basicity and acidity analyses performed previously by the PDOS calculations and emphasize that the acidity behavior of the dehydrated porphyrinates containing iron(III) is similar regardless of the phenyl substitution for intercalated Zn_2Al LDH.

4. Conclusions

A good agreement between the experimental parameters and the simulated values was obtained, which shows that DFT is a reliable tool for structural studies of this type of compounds. Furthermore, the structural analysis of dehydrated iron(III) containing porphyrinates was also conducted by closed-shell, open shell and Hubbard correction and it could be concluded that the spin polarization only affects the structure locally. A conformational analysis of the second generation porphyrin containing Fe^{3+} elucidated the geometry of dehydrated Fe (TDCSPP)Cl in the interlayer region, which is still unknown as far as we know. Due to the many differences observed for the dihedral angles of the phenyl groups and the pyrrole rings, our results indicate that the steric hindrance could play a major role in the catalytic activity of these compounds. The charge density difference plots and the Bader charges also indicated that these porphyrinates are stabilized in the same manner by charge transfer between the sulfonates and the hydroxyls of the positive layers. PDOS and HOMO/LUMO analysis also highlighted the basicity of the nitrogen atoms of the pyrrole ring and the acidity of the iron(III) center. In fact, the acidity of the iron(III) center, specifically for this case, is not influenced by the phenyl substitutions.

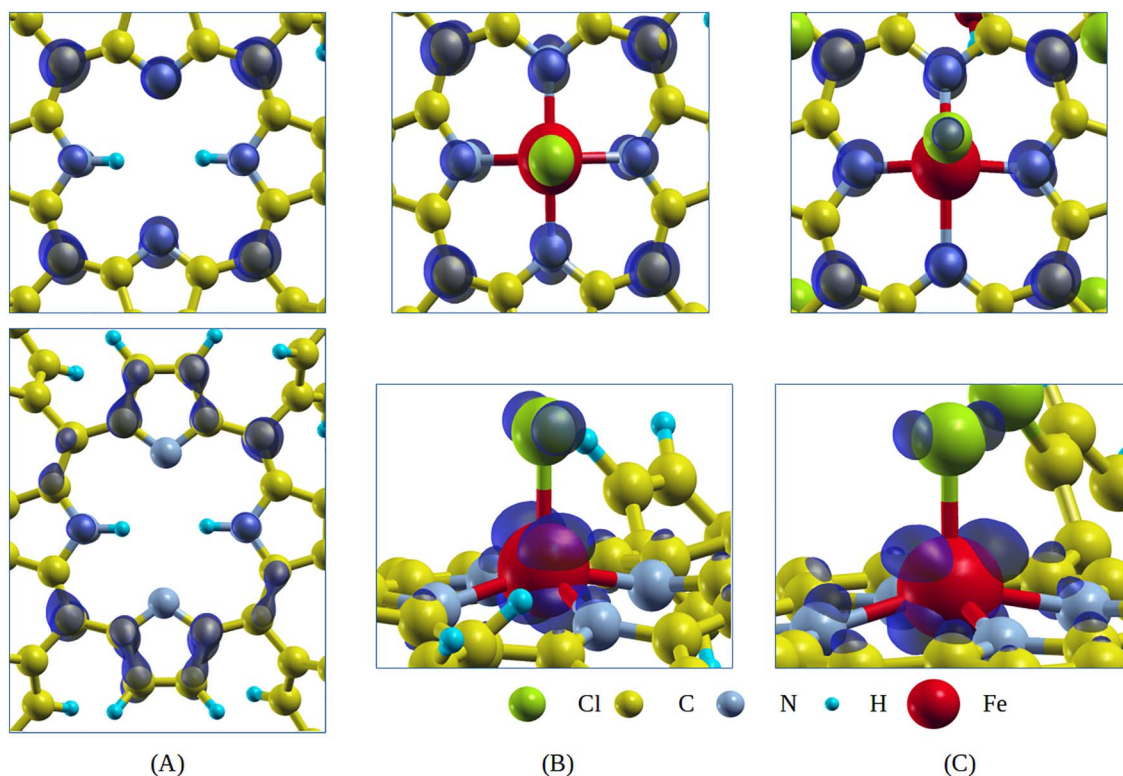


Fig. 6. Plots of calculated square modulus of HOMO (upper plots) and LUMO (lower plots) of dehydrated (A) $\text{Zn}_2\text{Al-H}_2(\text{TSP})$, (B) $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TSP})\text{Cl}$ and (C) $\text{Zn}_2\text{Al-Fe}(\text{TDCSPP})\text{Cl}$. The contour spacing is 0.003 electrons/ Bohr^3 .

Acknowledgments

The authors would like to thank the Brazilian agencies CAPES (PhD fellowship for SRT), CNPq (research grant for AAL and FW and process 477706/2013-4) and FAPEMIG (CEX PPM-00749/15) for the financial support. We thank also the computational center CENAPAD-SP for the use of its facilities.

References

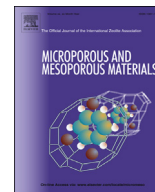
- Bell, S.E.J., Cooke, P.R., Inchley, P., Leanord, D.R., Smith, J.R.L., Robbins, A.A., 1991. Oxoiron(IV) porphyrins derived from charged iron(III) tetraarylporphyrins and chemical oxidants in aqueous and methanolic solutions. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 549–559.
- Costa, D.G., Rocha, A.B., Diniz, R., Souza, W.F., Chiaro, S.S.X., Leitao, A.A.A.A., 2010. Structural model proposition and thermodynamic and vibrational analysis of hydroxalcite-like compounds by DFT calculations. *J. Phys. Chem. C* 114, 14133–14140.
- Cursino, A.C.T., da Silva Lisboa, F., dos Santos Pyrrho, A., de Sousa, V.P., Wypych, F.F., 2013. Layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants/benzophenone as potential materials for sunscreens. *J. Colloid Interf. Sci.* 397, 88–95.
- Demel, J., Kubat, P., Jirka, I., Kovar, P., Pospisil, M., Lang, K.K., 2010. Inorganic-organic hybrid materials: layered zinc hydroxide salts with intercalated porphyrin sensitizers. *J. Phys. Chem. C* 114, 16321–16328.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., et al., 2009. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* 21, 395502–395520.
- Goh, Y.M., Nam, W.W., 1999. Significant electronic effect of porphyrin ligand on the reactivities of high-valent iron(IV) oxo porphyrin cation radical complexes. *Inorg. Chem.* 38, 914–920.
- Greenhof, A.R., Swart, M., Ehlers, A.W., Lammertsma, K.K., 2005. Electronic ground states of iron porphyrin and of the first species in the catalytic reaction cycle of cytochrome P450s. *J. Phys. Chem. A* 109, 3411–3417.
- Guedes, A.A., Smith, J.R.L., Nascimento, O.R., Guedes, D.F.C., Assis, M. d. D.M. d. D., 2005. Catalytic activity of halogenated iron porphyrins in alkene and alkane oxidations by iodobenzene and hydrogen peroxide. *J. Braz. Chem. Soc.* 16, 835–843.
- Hadnadev-Kostic, M.S., Vulic, T.J., Marinkovic-Neducin, R.P., Nikolic, A.D., Branislav, J.J., 2011. Mg-Fe-mixed oxides derived from layered double hydroxides: a study of the surface properties. *J. Serb. Chem. Soc.* 76, 1661–1671.
- Halma, M., de Freitas Castro, K.A.D., Prevot, V., Forano, C., Wypych, F., Nakagaki, S.S., 2009. Immobilization of anionic iron(III) porphyrins into ordered macroporous layered double hydroxides and investigation of catalytic activity in oxidation reactions. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 310, 42–50.
- Halma, M., de Freitas Castro, K.A.D., Taviot-Gueho, C., Prevot, V., Forano, C., Wypych, F., Nakagaki, S.S., 2008. Synthesis, characterization, and catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins intercalated into layered double hydroxides. *J. Catal.* 257, 233–243.
- Hanwell, M.D., Curtis, D.E., Lonie, D.C., Vandermeersch, T., Zurek, E., Hutchison, G.R.G.R., 2012. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminform.* 4, 17.
- Hohenberg, P., Kohn, W.W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136, 864B–871B.
- In, J.-H., Park, S.-E., Song, R., Nam, W.W., 2003. Iodobenzene diacetate as an efficient terminal oxidant in iron(III) porphyrin complex-catalyzed oxygenation reactions. *Inorg. Chim. Acta* 343, 373–376.
- Johansson, M.P., Sundholm, D.D., 2004. Spin and charge distribution in iron porphyrin models: a coupled cluster and density-functional study. *J. Chem. Phys.* 120, 3229–3236.
- Kafunkova, E., Taviot-Gueho, C., Bezdiccka, P., Klementova, M., Kovar, P., Kubat, P., Mosinger, J., Pospisil, M., Lang, K.K., 2010. Porphyrins intercalated in Zn/Al and Mg/Al layered double hydroxides: properties and structural arrangement. *Chem. Mater.* 22, 2481–2490.
- Khalidi, M., Roy, A.D., Chaouch, M., Besse, J.J., 1997. New varieties of zinc-chromium-sulfate lamellar double hydroxides. *J. Solid State Chem.* 130, 66–73.
- Kohn, W., Sham, L.J.L.J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140, 1133A–1138A.
- Kokalj, A., 2003. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comp. Mater. Sci.* 28, 155–168.
- Kovář, P., Pospíšil, M., Káfuňková, E., Lang, K., Kovanda, F.F., 2010. Mg-Al layered double hydroxide intercalated with porphyrin anions: molecular simulations and experiments. *J. Mol. Model.* 16, 223–233.
- Lang, K., Bezdiccka, P., Bourdelande, J.L., Hernandez, J., Jirka, I., Kafunkova, E., Kovanda, F., Kubat, P., Mosinger, J., Wagnerova, D.M.D.M., 2007. Layered double hydroxides with intercalated porphyrins as photofunctional materials: subtle structural changes modify singlet oxygen production. *Chem. Mater.* 19, 3822–3829.
- Makov, G., Payne, M.C.M.C., 1995. Periodic boundary conditions in *ab initio* calculations. *Phys. Rev. B* 51, 4014–4022.
- Manohara, G., Kamath, P.V., Milius, W.W., 2012. Reversible hydration and aqueous exfoliation of the acetate-intercalated layered double hydroxide of Ni and Al: observation of an ordered interstratified phase. *J. Solid State Chem.* 196, 356–361.
- Marzari, N., Vanderbilt, D., De Vita, A., Payne, M.C.M.C., 1999. Thermal contraction and disordering of the Al(110) surface. *Phys. Rev. Lett.* 82, 3296–3299.
- Methfessel, M., Paxton, A.T.A.T., 1989. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B* 40, 3616–3621.
- Meunier, B., 1992. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chem. Rev.* 92, 1411–1456.

- Moraes, P.I.R., Tavares, S.R., Vaiss, V.S., Leitao, A.A.A.A., 2016. Ab initio study of layered double hydroxides containing iron and its potential use as fertilizer. *J. Phys. Chem. C* 120, 9965–9974.
- Nakagaki, S., Castro, K.A.D.F., Ucoski, G.M., Halma, M., Prevot, V., Foranob, C., Wypych, F.F., 2014. Anionic iron(III) porphyrin immobilized on/into exfoliated macroporous layered double hydroxides as catalyst for oxidation reactions. *J. Braz. Chem. Soc.* 2329–2338.
- Nakagaki, S., Machado, G.S., Halma, M., dos Santos Marangon, A.A., de Freitas Castro, K.A.D., Mattoso, N., Wypych, F.F., 2006. Immobilization of iron porphyrins in tubular kaolinite obtained by an intercalation/delamination procedure. *J. Catal.* 242, 110–117.
- Nam, W., 2007. High-valent iron(IV)-oxo complexes of heme and non-heme ligands in oxygenation reactions. *Accounts Chem. Res.* 40, 522–531.
- Nam, W., Lee, H.J., Oh, S.-Y., Kim, C., Jang, H.G.H.G., 2000. First success of catalytic epoxidation of olefins by an electron-rich iron(III) porphyrin complex and H₂O₂: imidazole effect on the activation of {H₂O₂} by iron porphyrin complexes in aprotic solvent. *J. Inorg. Biochem.* 80, 219–225 Contributions from the 9th International Conference on Biological.
- Nangoi, I.M., Vaiss, V.S., Souza, W.F., Chiaro, S.S., Leitao, A.A.A.A., 2015. Theoretical studies of the interaction of terephthalate anion in MgAl-layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* 107, 131–137.
- Panchmatia, P.M., Sanyal, B., Oppeneer, P.M.P.M., 2008. GGA + *U* modeling of structural, electronic, and magnetic properties of iron porphyrin-type molecules. *Chem. Phys.* 343, 47–60.
- Perdew, J.P., Wang, Y.Y., 1992. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. B* 45, 13244–13249.
- Rappe, A.K., Casewit, C.J., Colwell, K.S., Goddard, W.A., Skiff, W.M.W.M., 1992. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10024–10035.
- Rovira, C., Kunc, K., Hutter, J., Ballone, P., Parrinello, M.M., 1997. Equilibrium geometries and electronic structure of iron-porphyrin complexes: a density functional study. *J. Phys. Chem. A* 101, 8914–8925.
- Rydberg, P., Olsen, L.L., 2009. The accuracy of geometries for iron porphyrin complexes from density functional theory. *J. Phys. Chem. A* 113, 11949–11953.
- Scherlis, D.A., Estrin, D.A.D.A., 2002. Structure and spin-state energetics of an iron porphyrin model: an assessment of theoretical methods. *Int. J. Quantum Chem.* 87, 158–166.
- Stephenson, N.A., Bell, A.T.A.T., 2007a. Effects of porphyrin composition on the activity and selectivity of the iron(III) porphyrin catalysts for the epoxidation of cyclooctene by hydrogen peroxide. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 272, 108–117.
- Stephenson, N.A., Bell, A.T.A.T., 2007b. Mechanistic insights into iron porphyrin-catalyzed olefin epoxidation by hydrogen peroxide: factors controlling activity and selectivity. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 275, 54–62.
- Tang, W., Sanville, E., Henkelman, G.G., 2009. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys. Condens. Matter* 21, 084204.
- Vanderbilt, D., 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized Eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* 41, 7892–7895.
- Wypych, F., Bail, A., Halma, M., Nakagaki, S.S., 2005. Immobilization of iron(III) porphyrins on exfoliated mgal layered double hydroxide, grafted with (3-aminopropyl)triethoxysilane. *J. Catal.* 234, 431–437.
- Wypych, F., Nakagaki, S., Machado, G.S.G.S., 2012. Selective oxidation catalysts obtained by the immobilization of iron(III) porphyrins on layered hydroxide salts. In: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* Taylor & Francis.



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

Computational exploration of the structure, stability and adsorption properties of the ZIF-9 metal-organic framework

Sérgio R. Tavares^a, Naseem Ramsahye^b, Guillaume Maurin^c, Alexandre A. Leitão^{a,*}^a Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-330, Brazil^b Institut Charles Gerhardt, 8 Rue de l'École Normale, 34296, Montpellier, France^c Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, Place E. Bataillon, Montpellier Cedex 05, 34095, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 October 2016

Received in revised form

28 April 2017

Accepted 4 May 2017

Available online xxx

Keywords:

Zeolitic materials

MOF

DFT

Adsorption

NMR

ABSTRACT

Density Functional Theory calculations were performed in order to characterize the structural and spectroscopic features of ZIF-9 and to explore its adsorption properties with respect to hydrogen sulphide, carbon dioxide, methanol and ethanol. The spectroscopic analysis of ZIF-9 using different functionals showed that the calculations lead to results in agreement with the experimental data. Furthermore, the high water stability was predicted not only by means of a phase diagram accounting for the partial pressure of water, but also by the estimation of the energy barrier of the first step of ZnO formation. The adsorption energies of the studied molecules were further estimated, and these results suggest that methanol and ethanol are preferentially adsorbed. Post-processing calculations also showed that methanol and ethanol are stabilized by charge transfer although Bader charges analysis showed that this transfer is relatively low.

© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Metal – Organic Frameworks (MOFs) are one of the most recent classes of porous materials. These hybrid materials are built up from the assembly of inorganic nodes and organic linkers, thus forming 1D, 2D and 3D architectures [7–9,17,22,42]. Among this family of materials, the ZIF series (ZIF stands for Zeolitic Imidazolate Framework) have attracted a great deal of attention for a range of applications, due to their high chemical, thermal and mechanical stability [25,26,41]. These frameworks are constructed of metal ions interlinked by imidazolate linkers, forming frameworks of zeolite topologies. ZIF-9, for example, is made of metal (+II) ions connected by imidazolate, leading to a framework of the sodalite topology, with the associated six and four-rings. This material has been investigated for diverse catalytic reactions, including the oxygenation of aromatic oxygenates, the hydrogen production and the Knoevenagel reaction [24,31,45], thus exemplifying its variety of applications. Although ZIF-9 was synthesized in its cobalt form, the substitution of this metal by zinc is of interest owing to the biocompatibility and the low cost of this cation [12,32]. In this context, Lewis *et al.* performed DFT calculations in order to predict

the crystal structure and the stability of a series of Zn²⁺-containing ZIFs [23] including the ZIF-9 structure. Following this preliminary work, here we report a quantum-based molecular simulations study on ZIF-9 that aims to first characterize the structural and spectroscopic (infrared, NMR) features of this material using a series of functionals, including PBE, REV-PBE, vdW-DF and DFT-D2. The water stability of this material under moisture is further explored by constructing the minimum energy path corresponding to the hydrolytic decomposition of ZIF-9. A further step consists of characterizing the adsorption of small molecules that show interests in the fields of gas separation (carbon dioxide, hydrogen sulfide) and transesterification reactions (methanol, ethanol). To that purpose, a careful analysis of the preferential adsorption sites in the pores and the resulting energetics is depicted. These adsorption results together with the stability calculations will be able to guide future experimental works concerning potential technological applicabilities.

2. Methodology

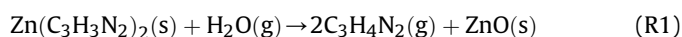
The crystal structure of ZIF-9 was built from the atomic coordinates reported by Lewis *et al.* with the corresponding unit cell parameters $a = 22.91 \text{ \AA}$, $b = 22.91 \text{ \AA}$, $c = 15.88 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.12^\circ$, $\beta = 90.01^\circ$ and $\gamma = 119.95^\circ$ (Space group P-1) [23]. All *ab initio*

* Corresponding author.

E-mail address: alexandre.leitao@ufjf.edu.br (A.A. Leitão).

calculations were performed using the codes available in the Quantum Espresso package [10], which implements the Density Functional Theory under periodic boundary conditions [27] with plane wave functions as a basis set [16,19]. The geometry and cell optimizations of the primitive cell of ZIF-9 with a chemical formula of $\text{Zn}_6(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_{12}$ were performed with different exchange-correlation functionals, coupled with various semi-empirical methods. We thus considered the generalized gradient approximation (GGA/PBE) [34], its revision made by Zhang and Yang (REVPBE) [46] including the dispersion interactions using a van der Waals-aware density functional (vdW-DF) [6,39]. We also considered the case where the dispersion corrections were based on Grimme's scheme (DFT-D2) [11]. The energetic contribution of DFT-D2 was added to the converged total energy obtained with the PBE functional, therefore represented by the abbreviation PBE-D2. The ion cores were described by Vanderbilt ultrasoft pseudopotential [40], and the Kohn-Sham one-electron states were expanded in a planewave basis set with a kinetic energy cutoff of 60 Ry (600 Ry for the density). The calculations were performed at the Γ -point and the equilibrium cell parameters and atomic positions of ZIF-9 were found by minimizing the total energy gradient. For each set of cell parameters, the relative ion positions were relaxed until all of the force components were lower than 0.001 Ry/Bohr. All of the molecular graphics were generated by the XCRYSDEN graphical package [20,21].

We further proposed a chemical reaction for the decomposition of ZIF-9 in order to predict the water stability of this MOF.



Here, since there is no experimental study reported so far on the decomposition of ZIF-9, we assumed that crystalline ZnO is formed rather than an amorphous phase. In this context the ZnO crystal structure used in this study was constructed from the works of Kihara and Donnay [18], i.e. the zincite phase ($a = b = 3.25 \text{ \AA}$, $c = 5.20 \text{ \AA}$).

The kinetic energy cutoff was also of 60 Ry (600 Ry for the density) and Monkhorst-Pack [29] meshes of $6 \times 6 \times 6$ k-point sampling in the first Brillouin zone were used for the cell. For this reaction, the water and imidazole molecules were both optimized at the Γ -point in a cubic cell of 10 \AA with the same kinetic energy cutoff.

The water stability was studied by means of a phase diagram computed by the Gibbs free energy of the reaction R₁, as defined in Equation (1):

$$(-\Delta_r G^\circ / RT) = \ln\left(\frac{p_{\text{imidazole}}^2}{p_{\text{water}}}\right) \quad (1)$$

where $\Delta_r G^\circ$ is the standard Gibbs free energy computed from the stoichiometric coefficients of reaction R₁, R is the universal gas constant, T is the temperature and p is the partial pressure indexed by the respective gas phase. The calculation method of $\Delta_r G^\circ$ is described elsewhere [5]. The standard Gibbs free energy of the gases were computed at 1 atm.

For the computation of the Gibbs free energy, phonon calculations were carried out to determine the vibrational contribution of the PBE-optimized ZIF-9 structure and to simulate the resulting infrared spectrum. The phonon calculations were based on the harmonic approximation using the Density Functional Perturbation Theory (DFPT) [1,2] at the Γ -point, and the convergence threshold was set to 10^{-16} . The vibrational modes of each phase of the reaction R₁ were computed by the same way and with the same k-point sampling described above. The infrared spectrum for the PBE-optimized structure was constructed using a Lorentzian distribution curve with a full width at half-maximum of 10 cm^{-1} .

The minimum energy path (MEP) was constructed in order to obtain the transition state, the reaction barrier and the main structural modifications involved in the process of the water dissociation of ZIF-9 according to reaction R₁. The calculation of the MEP connecting different minimum geometries is based on the climbing image nudged elastic band (CI-NEB) method which accurately describes the MEP between the initial and the final states of a reaction, and evaluates the transition state and the energy barrier [13,14]. A total of 11 configurations were used to compute the MEP and each geometry was optimized to establish the MEP on the potential surface of the system until energy variations were less than 0.05 eV/ \AA .

The chemical shielding tensors (σ) were calculated using gauge-including projector augmented waves (GIPAW). These magnetic resonance properties were calculated at the DFT level, exploiting the full translational symmetry of crystals [35,43]. The interaction of the valence electrons with the nuclei and the core electrons was treated by the projector augmented-wave (PAW) method. Calculations of the shielding constants for crystalline model systems of known structures and experimental shifts were used to accurately calculate the isotropic ^{13}C chemical shifts (δ_{iso}) from the calculated ^{13}C shieldings (σ_{iso}) of ZIF-9. The structures used for the regressions were adamantane, α glycine, benzene and diamond [15,30,33,38]. Fig. 1 presents the linear regressions relating the experimental NMR chemical shifts to the corresponding simulated data using different DFT treatments. One observes that both PBE and vdW-DF lead to a better description of the experimental NMR data.

The energetic study of the adsorption in ZIF-9 was performed by considering the incorporation of 1 molecule of a series of guests including carbon dioxide, hydrogen sulfide, methanol and ethanol. The adsorption energy also called binding energy was further calculated using Equation (2):

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{ZIF-9/guest}} - E_{\text{guest}} - E_{\text{ZIF-9}} \quad (2)$$

where $E_{\text{ZIF-9/guest}}$, E_{guest} and $E_{\text{ZIF-9}}$ are the total converged energies of the adsorption system with one molecule, of the respective molecule in a cubic cell of 20 \AA and of the empty ZIF-9 structure, respectively.

3. Results and discussion

3.1. Structural analysis

Table 1 reports the unit cell parameters of the optimized ZIF-9 that have been obtained by the different tested functionals, i.e. PBE, PBE-D2, REVPBE and vdW-DF. One can observe that the PBE functional leads to an underestimation of the a , b and c cell parameters, with the PBE-D2 predicting even slight shorter cell parameters. In contrast, the REVPBE and vdW-DF functionals lead to an excellent agreement with the cell parameters previously reported by Lewis *et al* [23]. One can however observe that the relative errors of the lattice parameters and cell volumes are lower than 0.96%, and 2.69% respectively for all the considered functionals. Table 1 also shows that all functionals lead to similar results for the main bond distances and angles present in the crystal structure. Therefore, it can be concluded that the considered functionals can be applied for geometrical studies of this MOF.

A further step consisted of identifying the main differences in terms of the electronic distribution between ZIF-9 and the imidazole crystal structure ($a = 7.57 \text{ \AA}$, $b = 5.37 \text{ \AA}$ and $c = 9.78 \text{ \AA}$) [28] which was taken as a reference system. A Bader charge analysis first evidenced that the charges of both zinc (1.23 e) and nitrogen ($-2.70 e$) atoms of the imidazole ring are the same in both solids. Moreover, carbon C₁ bonded to the two nitrogen atoms has a higher

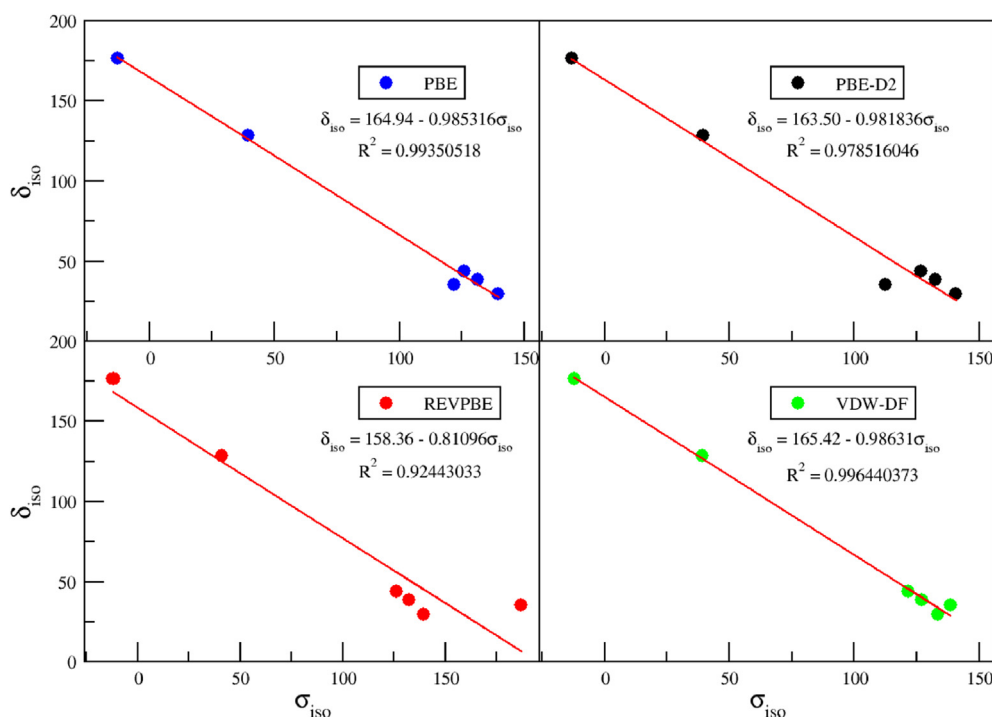


Fig. 1. Experimental ^{13}C isotropic chemical shift δ_{iso} versus theoretical isotropic chemical shielding σ_{iso} for a series of structures with six different chemical environments. Line of best fit is shown as red. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1

Unit cell parameters, main bond distances, angles and their respective relative errors obtained by PBE, PBE-D2, REV-PBE and vdW-DF for ZIF-9. The reference values correspond to the data reported by Lewis *et al.* [23].

Cell parameters	Reference	PBE/Error (%)	PBE-D2/Error (%)	REV-PBE/Error (%)	vdW-DF/Error (%)
$a(\text{\AA})$	22.91	22.84/0.30%	22.71/0.87%	22.94/0.13%	22.95/0.17%
$b(\text{\AA})$	22.91	22.83/0.35%	22.69/0.96%	22.94/0.13%	22.94/0.13%
$c(\text{\AA})$	15.88	15.82/0.38%	15.74/0.88%	15.90/0.12%	15.90/0.12%
$\alpha(^{\circ})$	90.12	90.12/0.00%	90.12/0.00%	90.12/0.00%	90.12/0.00%
$\beta(^{\circ})$	90.01	90.01/0.00%	90.02/0.00%	90.01/0.00%	90.01/0.00%
$\gamma(^{\circ})$	119.95	119.97/0.02%	119.95/0.00%	119.95/0.00%	119.95/0.00%
Volume (\AA^3)	7223.9	7145.3/1.09%	7029.4/2.69%	7249.4/0.35%	7257.9/0.47%
Zn–N (\AA)	2.02	2.01	1.99	2.02	2.02
N–Zn–N ($^{\circ}$)	117.20	117.20	117.40	117.23	117.26
N–C–N ($^{\circ}$)	111.84	112.72	112.53	112.96	112.78

positive charge (2.57 e) compared to carbon C_2 bonded to a nitrogen and a carbon (0.97 e). The same trend is observed for the imidazole crystal structure with a very similar set of charges, 2.54 e and 0.97 e respectively. In contrast, the charge of nitrogen N significantly deviates as compared to that in the imidazole structure ($-2.50 e$ vs $-2.85 e$ for N_2 and N_1 , respectively) mainly because of the hydrogen bonds present in this latter model. A similar difference can be observed with the consideration of the projected density of states (PDOS) represented in Fig. 2. While the plot for the different nitrogen atoms are the same when considering ZIF-9, the situation is different for the imidazole structure (Fig. 2). The PDOS of the carbon atoms follow the same trend than that for the Bader charge analysis. As can be observed in Fig. 2, the carbon atoms C_1 and C_2 present distinct basicity and C_2 is more basic than C_1 in both structures, since the C_2 projection in the valence bands is closer to the Fermi energy than that associated to C_1 . This analysis indicates that acid species can be potentially attracted by these sites in ZIF-9. The PDOS of ZIF-9 also shows that the zinc sites are equivalent in ZIF-9, since their projections are the same. Their projections in the

conduction bands also indicate that the zinc atoms can potentially act as acid sites in the MOF.

The ^{13}C isotropic chemical shifts were further computed for the geometry optimized ZIF-9 obtained with the different functionals. Table 2 shows that the NMR parameters for C_1 and C_2 are very similar using both PBE and REV-PBE and the inclusion of the dispersion forces by the DFT-D2 method does not lead to any drastic change. The consideration of the vdW-DF functional leads to a noticeable shift of isotropic chemical shifts for both C_1 and C_2 . Since there are no NMR experiments reported so far for ZIF-9, we compared our simulations with the experimental data collected on MOFs that belong to the same ZIF family.

Indeed, Baxter *et al.* conducted ^{13}C CP MAS NMR experiments for similar systems, e.g. ZIF-4 and ZIF-zni and the chemical shifts they reported for ^{13}C are in good accordance with our predicted values as can be seen in Table 2 [3]. Although, the vdW-DF functional leads to ^{13}C chemical shifts that are in excellent agreement with the experimental data, one can notice that all the other functionals perform well. Therefore, we decided to keep the PBE functional for the following steps.

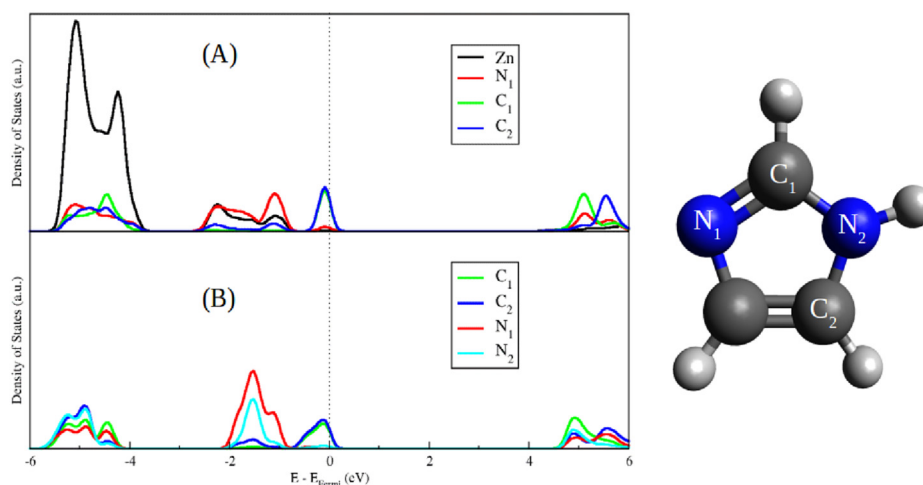


Fig. 2. Projected Density of States (PDOS) of (A) ZIF-9 and (B) the imidazole crystal structure. The labels of the different atoms are illustrated in the right scheme.

Table 2

Calculated ^{13}C isotropic chemical shifts (δ_{iso}) for ZIF-9. The notation of the carbon atoms is represented in Fig. 2. The experimental data are taken from the work of Baxter *et al.* [3].

Calculation approach	C ₁ (ppm)	C ₂ (ppm)
PBE	139.6	122.9
PBE-D2	138.1	121.6
REVPBE	136.4	122.4
vdW-DF	142.21	124.1
Experimental ZIF-4	142.5–143.9	123.9–125.8
Experimental ZIF-zni	142.0–142.7	124.5–128.3

Phonon calculations were further carried out for ZIF-9. The simulated vibrational modes with their respective assignments are presented in Fig. 3. The absorption bands at 661 cm^{-1} and between 737 cm^{-1} and 1467 cm^{-1} can be assigned to the deformation mode of the N–C–N angle and C–H bond of the imidazolate linker respectively. This spans in the same range of wavelength experimentally reported by Baxter *et al.* for ZIF-4 and ZIF-zni respectively [4], the relative intensities of these simulated bands being also in good agreement with the experiment data. The stretching mode of the C–H bond is located at 3181 cm^{-1} . The relative intensities of these simulated bands are also in good agreement with the experiment data [4].

Fig. 4 further reports the phase diagram of the ZnO formation from the decomposition of ZIF-9 structure with water vapour computed using the PBE functional. The electronic energy and ZPE (Zero Point Energy) of the reaction R_1 as defined in the

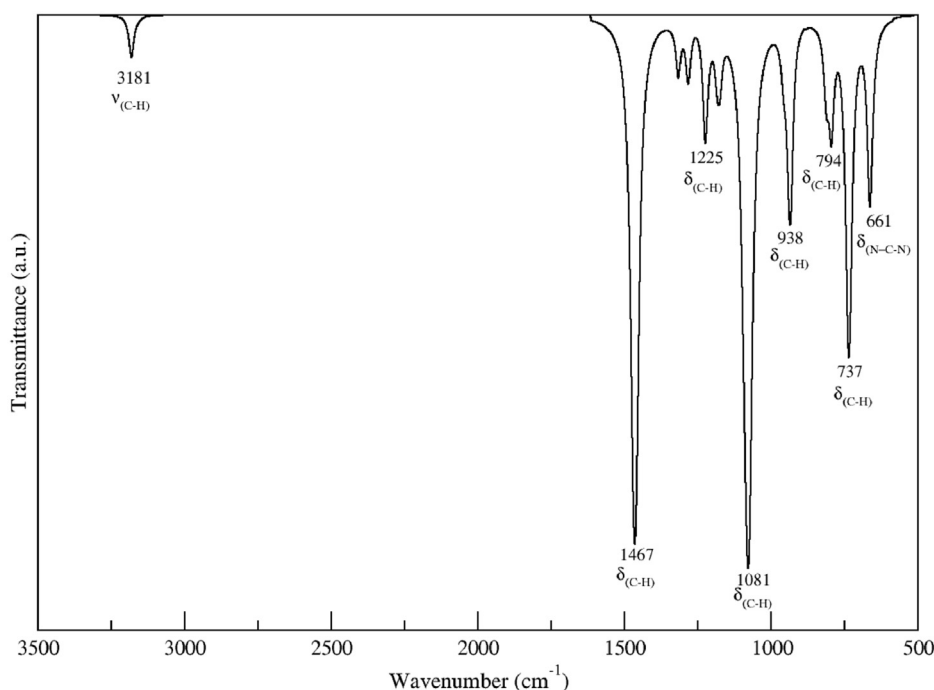


Fig. 3. Simulated infrared spectrum of the ZIF-9 structure using the PBE functional.

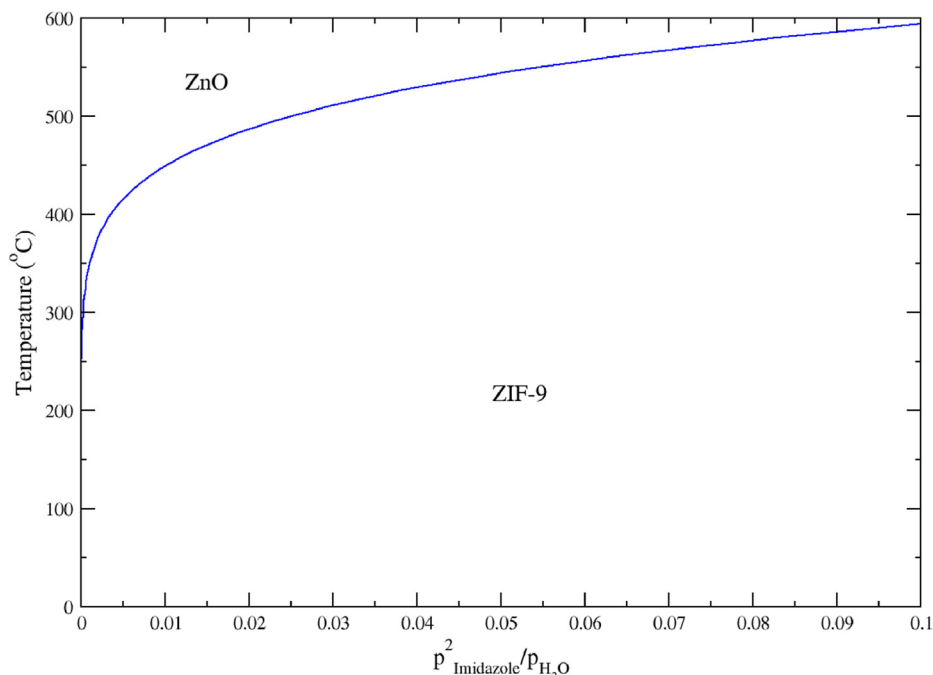


Fig. 4. Phase diagram corresponding to the reaction of decomposition of ZIF-9 by water vapour with the formation of ZnO calculated using the PBE functional.

methodology section are $103.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ and 1.2 kJ mol^{-1} respectively. The translational, rotational and vibrational contributions to the entropy are $0.2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $0.1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $0.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ respectively at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ and 1 atm for both partial pressures. These values show that the electronic contribution is much higher than the vibrational term for the internal energy and that the vibrational term is the most predominant contribution to the entropy. This reaction is endothermic with an enthalpy value of 96.9 kJ mol^{-1} under the same conditions considered above. As can be observed in Fig. 4, when the pressure contribution approaches zero (infinite humidity), the temperature in which the reaction is spontaneous is about $300 \text{ }^\circ\text{C}$. The opposite trend is observed when the humidity decreases. Hence, this phase diagram emphasizes the high water stability of the ZIF-9 structure. Yin et al. previously reported that the thermal stability of ZIF-8 depends on the atmosphere in which the material is subjected and that a decomposition occurs in the presence of water vapour above $400 \text{ }^\circ\text{C}$ [44]. This feature shows the high water stability of the ZIFs family and corroborates our conclusion on ZIF-9. It must be noted that, as far as we know, there is no experimental evidence of ZnO formation resulting from the decomposition of ZIF-9, i.e. it is unknown which ZnO phase is formed in the process and whether amorphous ZnO is obtained.

Fig. 5 shows the water dissociation path and the energy barrier of ZIF-9 decomposition. As can be observed, the energy barrier for the water dissociation is very high ($115.6 \text{ kJ mol}^{-1}$), and the reverse barrier is slightly lower (71.3 kJ mol^{-1}). This energy value also emphasizes the high stability of the MOF. We can see that the final stage is less stable, i.e. the break of the Zn–N bond and the water dissociation both destabilize the system, the energy difference between the initial and the final stages being 44.3 kJ mol^{-1} . Therefore, the reconstruction of the structure would not be expected in this process since the difference between the energy barriers is relatively high.

Fig. 6 further shows the configurations of the initial stage (A), the transition state (B) and the final stage (C) of the reaction R_1 along with their respective main interatomic distances. Initially

the water molecule is separated from the zinc cation by a relatively long distance of 4.67 \AA , with its hydrogen atoms oriented towards the metal center. The water molecule then rotates in order to align its hydrogen atom to the nitrogen atom of the imidazole ring. The Zn–N bond then breaks as shown in the transition state (B) while water comes closer to the zinc cation (3.54 \AA) and its hydrogen atom is very close to the nitrogen atom of the imidazole ring (1.68 \AA). Thereafter, a water dissociation occurs and a proton bonds to the imidazole ring. In the final stage (C), the hydroxyl is bonded to the zinc site.

3.2. Adsorption of carbon dioxide, hydrogen sulphide, methanol and ethanol

Table 3 reports the corresponding adsorption energies obtained for the different considered molecules (ΔE_{ads}). The PBE-D2-simulated energies suggest that the H_2S adsorption is favoured over CO_2 and the following adsorption affinity is found as follows: ethanol > methanol > H_2S > CO_2 .

We further explored the DFT-optimized arrangements of all the molecules in order to highlight how the molecules interact with the ZIF-9 pore wall. Fig. 7 illustrates these findings along with the closest distances between the guests and the MOF framework. One can first observe that the oxygen atoms of CO_2 are almost at a distance of 3.40 \AA from the hydrogen atoms of the imidazolite rings, whereas the hydrogen atoms of H_2S are oriented to the carbon atoms of the linkers (with distance of 3.02 and 3.34 \AA). These distances imply that the molecules are mainly stabilized via non-local interactions leading to a distribution of the molecules in the middle of the pore. In contrast, the alcohols located closer to the pore wall MOF with much shorter host/guest characteristic distances between the –OH groups of both methanol and ethanol and the linkers of around 2.3 \AA . In addition to these interactions that are expected to be driven by dipole-dipole interactions, the aliphatic chains of the alcohols interact also with the linker. The methylic and methylenic hydrogen atoms of methanol and of ethanol are also very close to the other hydrogen atoms of the imidazolite rings.

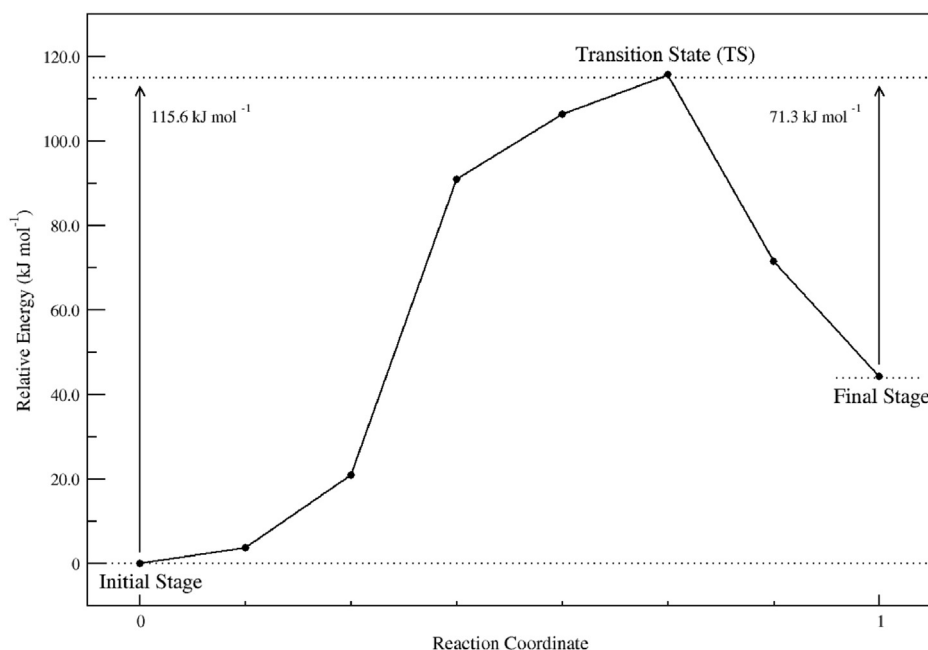


Fig. 5. Energy barrier of the dissociative chemisorption of the water molecule.

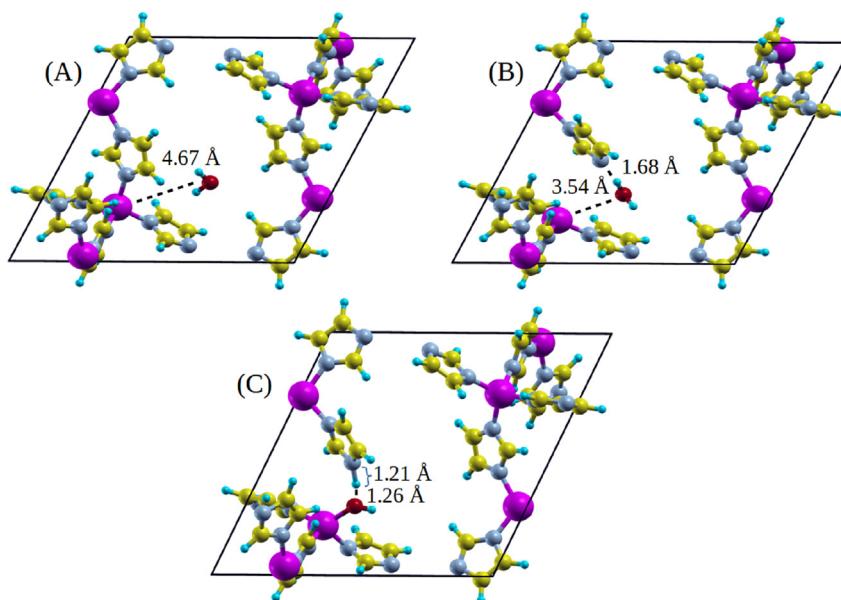


Fig. 6. Structures of the initial stage (A), the transition state (B) and the final stage (C) with their main interatomic distances. Zinc, carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen are represented in pink, yellow, blue, grey and red, respectively. The black lines represent the unit cell. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 3

The adsorption energies (ΔE_{ads}) of the adsorption systems with CO₂, H₂S, methanol and ethanol.

Adsorption Systems	PBE-D2 (kJ mol ⁻¹)
ZIF-9-CO ₂	-23.5
ZIF-9-H ₂ S	-27.2
ZIF-9-Methanol	-41.0
ZIF-9-Ethanol	-52.8

This leads to a much stronger interaction for these alcohols as compared to CO₂ and H₂S consistent with the higher adsorption energies as reported in Table 3.

The main bond distances and angles of the guest molecules were also compared with their values in the gas phase. The H–S and C–O bond distances of H₂S and CO₂ presented no variations in relation to the gas forms (1.35 Å and 1.17 Å for H₂S and CO₂, respectively) while there is a slight decrease in the H–S–H angle of the adsorbed molecule. The H–S–H angle of the gas molecule and the adsorbed species was, respectively, 92.19° and 92.14°. The same

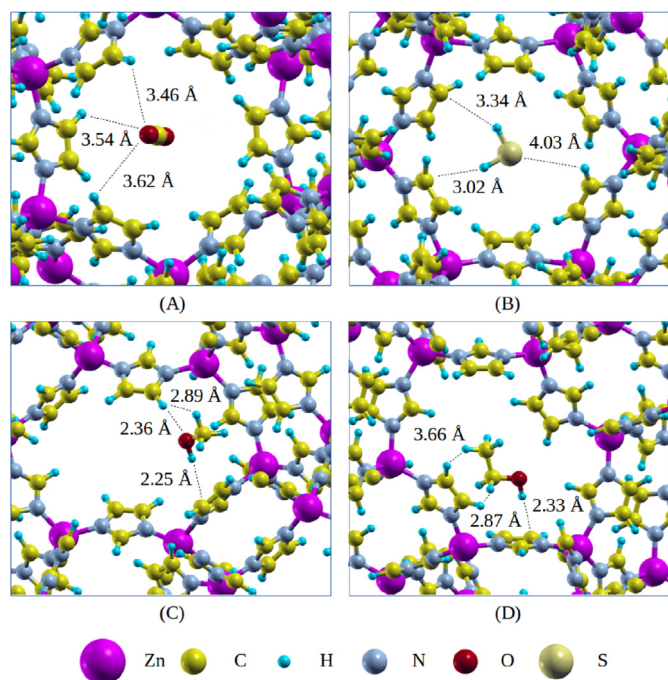


Fig. 7. PBE-D2 DFT-optimized geometries for (A) CO_2 , (B) H_2S , (C) methanol and (D) ethanol.

observation holds true for methanol and ethanol, with the O–H, C–O and C–H bond remaining unchanged.

The charge density difference plots were further constructed to analyze the possible charge transfer between the host and the guest molecules. In the case of CO_2 and H_2S , no charge transfer was evidenced and this clearly indicates that the interactions with the MOF occur via van der Waals forces. The scenario is different for methanol and ethanol and this is illustrated in Fig. 8. One can observe that the highest charge transfer is observed for ethanol which presents a larger number of lobes in the plots reminiscent of a dipole-shape interaction type with the MOF. These plots support that ethanol leads to the strongest interactions with ZIF-9 as revealed by the adsorption energy sequence.

The Bader charges were also computed for the ZIF-9/guests system for the sake of comparison between the ZIF-9 structure and the guest molecules. For CO_2 , the oxygen charges were $-2.00 e$

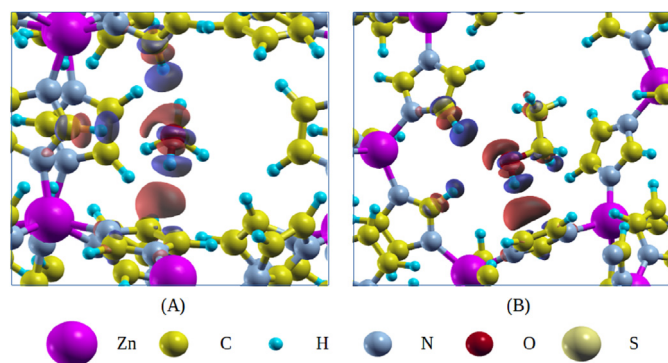


Fig. 8. The charge density difference between the guest molecule and the host for (A) methanol and (B) ethanol. The isosurface contour is $0.001 e/\text{Bohr}^3$. The red region indicates charge surplus whereas the blue region indicates charge deficit. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

and $-2.01 e$ for the gas molecule and the adsorbed species, respectively. In the case of H_2S , the variation of the Bader charges of the hydrogen atoms was $0.02 e$. The hydroxyl charges of methanol and ethanol were only affected by the oxygen atoms. The variation of the oxygen charges for methanol and ethanol was, respectively, $0.03 e$ and $0.01 e$. It was evidenced that only tiny changes of the charges for both ZIF-9 and the guests occur and this indicates that the charge density transfer depicted in Fig. 8 is relatively small as compared to other systems including hydrotalcites and hydroxide salts [5,36,37] where high charge transfer occur via the formation of hydrogen bonds.

4. Conclusions

In summary, a DFT-based molecular simulation approach has been undertaken to evaluate the impact of the functionals on the structural and spectroscopic features of ZIF-9 taken as a typical example of the Zeolitic-Imidazolate Framework family. It was shown that most of the considered functionals, i.e. PBE, PBE-D2, REVPE and vdW-DF lead to an accurate description of the crystal structure of the MOF, with the predicted cell parameters and the ^{13}C NMR parameters being in very good agreement with previous data reported in the literature on ZIF-9 or derivatives. As a further step, subsequent calculations confirmed the very good water stability of this family of materials, the corresponding activation energy for initiating the hydrolysis of ZIF-9 being higher than 115 kJ mol^{-1} . The adsorption of a series of guest molecules was finally characterized through the calculations of the corresponding adsorption energies and a careful analysis of the preferential sittings of the molecules into the pores and the potential host/guest charge transfer. It was evidenced that while CO_2 and H_2S only weakly interact with the pore wall, the alcohols preferentially adsorb more closely to the imidazolate linkers, with separating distances of about 2.3 \AA , and this is accompanied with a small electron transfer between the molecules and the pore wall.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Brazilian agencies CAPES (PhD fellowship for SRT), CNPq (research grant for AAL and FW and process 477706/2013-4), FAPEMIG (CEX PPM-00749/15) for the financial support. We thank also the computational center CENAPAD-SP for the use of its facilities. The research leading to these results has received funding from the Bilateral Project COFECUB-CAPES 778-13. G.M. thanks the Institut Universitaire de France for its support.

References

- [1] Stefano Baroni, Paolo Giannozzi, Andrea Testa, Green's-function approach to linear response in solids, *Phys. Rev. Lett.* 58 (18) (1987) 1861–1864.
- [2] Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso, Paolo Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2) (2001) 515–562.
- [3] Emma F. Baxter, Thomas D. Bennett, Caroline Mellot-Draznieks, Christel Gervais, Frederic Blanc, Anthony K. Cheetham, Combined experimental and computational nmr study of crystalline and amorphous zeolitic imidazolate frameworks, *Phys. Chem. Phys.* 17 (2015) 25191–25196, <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP02552D>.
- [4] Emma F. Baxter, Thomas D. Bennett, Andrew B. Cairns, Nick J. Brownbill, Andrew L. Goodwin, David A. Keen, Philip A. Chater, Frederic Blanc, Anthony K. Cheetham, A comparison of the amorphization of zeolitic imidazolate frameworks (zifs) and aluminosilicate zeolites by ball-milling, *Dalton Trans.* 45 (2016) 4258–4268, <http://dx.doi.org/10.1039/C5DT03477A>.
- [5] Deyse G. Costa, Alexandre B. Rocha, Renata Diniz, Wladimir F. Souza, Sandra Shirley X. Chiaro, Alexandre A. Leitão, Structural model proposition and thermodynamic and vibrational analysis of hydrotalcite-like compounds by DFT calculations, *J. Phys. Chem. C* 114 (33) (2010) 14133–14140.

