

CONDUCTANCIA Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS CONJUGADAS

CONDUCTANCE AND ELECTRONIC STRUCTURE OF CONJUGATED ORGANIC MOLECULES

D. A. Lovey[†] y R. H. Romero^{†,‡}

[†] Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica, CONICET, Av. Libertad 5500, Corrientes, Argentina.

[‡] Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Av. Libertad 5500, Corrientes, Argentina.

e-mail: lovey.da@gmail.com

Recibido 30/03/2012; aprobado 22/08/2012

En este trabajo se estudia el origen de las resonancias y antiresonancias en el espectro de transmisión de sistemas moleculares. La forma general del espectro para una conexión arbitraria de una dada molécula y en particular, la existencia y ubicación de antiresonancias se explican a partir de un conjunto de reglas que surgen de las propiedades de las funciones de Green. Estas reglas son luego interpretadas gráficamente, permitiendo anticipar la forma de la función de transmisión de una molécula mediante la inspección directa de las superficies de nivel de sus orbitales moleculares.

Palabras Claves: Transporte cuántico. Resonancias. Hamiltoniano tight binding. Ceros por caminos.

We study the origin of the resonances and antiresonances in the transmission spectrum of molecular systems. The general form of the spectrum, for an arbitrary connection of a given molecule and, particularly, the existence and position of antiresonances, are explained in terms of a set of rules derived from the properties of the Green functions. These rules are afterwards, graphically interpreted, thus allowing one to determine the transmission function of a molecule from direct inspection of the isosurface plot of its molecular orbitals.

Key Words: Quantum transport. Resonances. Tight binding Hamiltonian. Multipath zeroes.

I. INTRODUCCIÓN

Los avances en las técnicas experimentales de la última década han demostrado que la transmisión electrónica a escala molecular es posible [1–3]. Se presenta entonces el desafío de comprender y predecir las características de tal transmisión a escala nanométrica. Se prevee que su naturaleza cuántica permita el desarrollo de dispositivos electrónicos con nuevas funcionalidades respecto a los dispositivos electrónicos convencionales [4–6]. En particular, los efectos de interferencia presentan gran interés tanto desde el punto de vista teórico como experimental [7–12]. La posibilidad de controlar tales efectos con campos magnéticos o potenciales eléctricos externos ha sido objeto de numerosos trabajos [13, 14]. En el último caso, la modificación de la estructura electrónica mediante el uso de potenciales eléctricos externos localizados en uno o más átomos de una molécula, se presenta como una alternativa hipotética en la actualidad, pero de notable interés si consideramos el control de la transmisión electrónica que ello implica.

El tratamiento teórico tradicional para describir el transporte electrónico a través de uniones moleculares se basa en funciones de Green fuera del equilibrio (NEGF) y teoría funcional de la densidad (DFT)

para describir la estructura electrónica de la unión. Sin embargo, se ha mostrado que descripciones más aproximadas de tales estructuras tales como métodos basados en Hartree-Fock o *tight binding*, también dan una descripción cualitativa e incluso, razonablemente cuantitativa, de tales fenómenos. Los modelos basados en Hamiltonianos *tight binding* poseen la virtud de ser simples y proveer las características más relevantes del mecanismo que domina la transmisión. A este respecto se han propuesto numerosos métodos para discutir la relación entre la estructura electrónica y las propiedades de transmisión de dispositivos moleculares [15–18].

En este trabajo se estudia la relación entre el espectro de transmisión de una unión molecular y la estructura electrónica de la molécula. Para ello, primero identificamos en las funciones de Green el origen y las características de las resonancias y los ceros de transmisión. Luego, resumimos tales propiedades en simples reglas que pueden aplicarse gráficamente a las superficies de nivel de orbitales moleculares. Para ganar claridad, aplicamos el análisis a moléculas orgánicas conjugadas (naftaleno y fenaleno) que pueden describirse razonablemente bien mediante Hamiltonianos *tight binding*. Esta interpretación gráfica nos permite

inferir el espectro de transmisión completo para una conexión arbitraria, a partir de una inspección directa de los orbitales moleculares. El cálculo de la función de transmisión se lleva a cabo con funciones de Green fuera del equilibrio. La descripción de las uniones electrodos-molécula se hace en la aproximación de banda ancha y contactos débilmente acoplados.

II. PROPIEDADES DE LA FUNCIÓN DE TRANSMISIÓN

Consideremos una molécula conectada a través de los átomos l y r a dos electrodos izquierdo L y derecho R a través de los acoplamientos t_{Ll} y t_{Rr} respectivamente. En el marco de la teoría de funciones de Green fuera del equilibrio, la función de transmisión en tal caso se escribe $T(E) = 4 \Sigma_L \mathcal{G}_{LR} \Sigma_R \mathcal{G}_{LR}^*$, donde \mathcal{G}_{LR} es la función de Green que liga ambos electrodos y $\Sigma_{L,R}$ son las respectivas autoenergías. Mediante la utilización de la ecuación de Dyson, \mathcal{G}_{LR} puede escribirse de un modo más conveniente en términos de los acoplamientos electrodos-molécula (t_{Ll} y t_{Rr}), de las funciones de Green de los electrodos (G_{LL} y G_{RR}) y de las funciones de Green de la molécula aislada ($G_{i,j} \{i, j = l, r\}$), de la siguiente manera

$$G_{lr} = \frac{G_{lr}}{1 + \Sigma_L \Sigma_R (G_{ll} G_{rr} - |G_{lr}|^2) - (\Sigma_L G_{ll} + \Sigma_R G_{rr})}. \quad (1)$$

Aquí, la parte real de las autoenergías $\Sigma_L = t_{lL} G_{LL} t_{Ll}$ y $\Sigma_R = t_{rR} G_{RR} t_{Rr}$ dan cuenta de las correcciones a los niveles de energías de la molécula aislada debido a la presencia de los electrodos, en tanto que la parte imaginaria les confiere un ancho finito a tales niveles. En lo que sigue, restringiremos el estudio al régimen de electrodos débilmente acoplados ($\Re\{\Sigma_{R,L} = 0\}$) y aproximación de banda ancha. Además, por simplicidad y sin perder generalidad, consideraremos sólo acoplamientos simétricos. Con las consideraciones anteriores, las autoenergías pueden escribirse: $\Sigma_L = \Sigma_R = i\Gamma$ y la ec. (1) queda

$$G_{lr} = \frac{G_{lr}}{1 - \Gamma^2 (G_{ll} G_{rr} - |G_{lr}|^2) - i\Gamma (G_{ll} + G_{rr})}, \quad (2)$$

en tanto que la función de transmisión del sistema entre los sitios l y r se reduce a

$$T_{lr} = 4\Gamma^2 |G_{lr}|^2. \quad (3)$$

II.a. Resonancias y antiresonancias

Los autovalores de energía de un dado sistema son, en general, energías para las cuales se encuentran máximos o ceros en el espectro de transmisión. El origen de tal comportamiento puede entenderse si se expresa la función de Green en su forma espectral

$$G_{ij}(E) = \sum_k \frac{c_{ki} c_{kj}^*}{E - E_k}, \quad (4)$$

donde, $c_{kij} = \langle i, j | \psi_k \rangle$ representan la proyecciones de los orbitales moleculares ψ_k sobre la base de orbitales centrados en cada átomo o sitio y E_k son

los autovalores de energía de la molécula. En el caso de estados no degenerados y para energías cercanas a E_k , las funciones de Green divergen como: $G_{ij}(E) \approx R_{ij}^k / (E - E_k)$, siendo $R_{ij}^k = c_{ki} c_{kj}^*$ el residuo de G_{ij} en el polo simple E_k . Por lo tanto, podemos escribir la ec. (2), cerca del polo $E = E_k$ como

$$G_{lr}(E \rightarrow E_k) \approx \frac{R_{lr}^k}{(E - E_k) - i\Gamma (R_{ll}^k + R_{rr}^k)}, \quad (5)$$

lo cual muestra que la transmisión en el polo E_k es siempre finita: $T_{lr}(E_k) = 4(R_{lr}^k)^2 / (R_{ll}^k + R_{rr}^k)^2$. En particular, cuando el peso de la función de onda ψ_k es el mismo sobre ambos sitios de conexión, resulta $R_{ll}^k = R_{rr}^k = R_{lr}^k$, y la transmisión es perfecta: $T(E_k) = 1$. Sin embargo, cuando el peso de un orbital sobre uno de los sitios de conexión es nulo, es decir, $R_{lr}^k = \langle l | \psi_k \rangle \langle \psi_k | r \rangle = 0$, la función de transmisión se anula en $E = E_k$. Debido a que estos ceros en la función de transmisión ocurren exactamente para energías coincidentes con los autovalores de energía del sistema, se dice que son *ceros resonantes* o *antiresonancias*.

Si el autovalor de energía E_k estuviera degenerado, el resultado anterior ya no es válido. Consideremos por simplicidad, que el nivel de energía E_k está doblemente degenerado y sus autofunciones son $|\psi_k^{(p)}\rangle = \sum_i c_{ki}^{(p)} |i\rangle$, ($p = 1, 2$). La descomposición espectral de la función de Green G_{lr} ahora toma la forma

$$G_{lr}(E) = \sum_k \frac{c_{kl} c_{kr}^*}{E - E_k}, \quad R_{lr}^k = c_{kl}^{(1)} c_{kr}^{*(1)} + c_{kl}^{(2)} c_{kr}^{*(2)},$$

y la propiedad $R_{ll}^k R_{rr}^k - (R_{lr}^k)^2 = 0$, que permite hallar (5) ya no se cumple. En cambio, se obtiene

$$R_{ll}^k R_{rr}^k - (R_{lr}^k)^2 = \left(c_{kl}^{(1)}\right)^2 \left(c_{kr}^{(2)}\right)^2 + \left(c_{kl}^{(2)}\right)^2 \left(c_{kr}^{(1)}\right)^2 - 2\Re\{c_{kl}^{(1)} c_{kr}^{(1)*} c_{kl}^{(2)} c_{kr}^{(2)*}\}. \quad (6)$$

La anulación de esta expresión requiere ahora situaciones de alta simetría donde los sitios de conexión l y r sean topológicamente equivalentes. Si esto último ocurre, entonces toda la discusión hecha para el caso no degenerado resulta válida. En caso contrario, existirá una antiresonancia en el valor de energía E_k [19].

II.b. Interferencia por caminos

De las ecs. (2) y (3) vemos que, en general, toda raíz de G_{lr} dará lugar a un cero en la función de transmisión. Si utilizamos un Hamiltoniano *tight binding* para describir la molécula, podemos ver que la función de transmisión $T(E)$ poseerá tantos ceros como raíces tenga el polinomio en E dado por el numerador de G_{lr} ($G_{lr} = \mathcal{C}_{lr} / \det(E - H)$) donde \mathcal{C} es el cofactor de la matriz $(E - H)$, es decir, un determinante de orden $N - 1$, siendo N el número de átomos de la molécula). La posición exacta de estas raíces requiere resolver tales polinomios.

No obstante, podemos predecir la existencia de tales ceros y estimar sus posiciones fácilmente si consideramos nuevamente la descomposición espectral de

la función de Green G_{lr} . Si $E \rightarrow E_k$, entonces vale la discusión hecha en la sección anterior. Sin embargo, si nos apartamos del valor E_k , con buena aproximación, podemos escribir la función de Green entre dos autovalores de energía consecutivos, como

$$G_{lr}(E) \approx \frac{R_{lr}^k}{E - E_k} + \frac{R_{lr}^{k+1}}{E - E_{k+1}}, \quad (E_k < E < E_{k+1}). \quad (7)$$

Por lo tanto, la existencia o no de un cero en la función de transmisión dependerá de los signos relativos de los residuos R_{lr}^k y R_{lr}^{k+1} .

Consideremos inicialmente, el caso $R_{lr}^k > 0$. Entonces, si $R_{lr}^{k+1} < 0$ la ec. (7) resulta

$$G_{lr}(E) \approx \frac{R_{lr}^k}{E - E_k} - \frac{|R_{lr}^{k+1}|}{E - E_{k+1}} > 0. \quad (8)$$

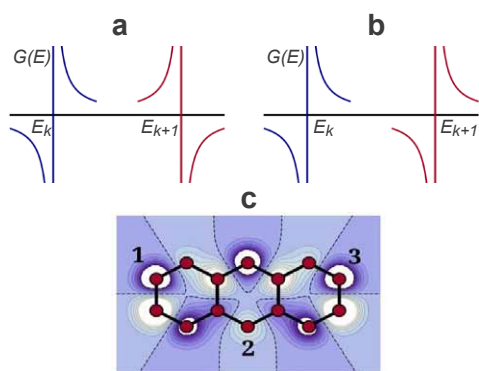


Figura 1. Esquema de la función de Green cerca de dos polos consecutivos E_k y E_{k+1} cuando los residuos tienen (a) signos opuestos y (b), el mismo signo. (c) Gráfica típica de un orbital molecular; la líneas nodales sobre el plano de la molécula separan regiones positivas y negativas de la función de onda (zonas claras y oscuras). Pares de átomos situados en regiones de signos opuestos (átomos 1 y 2) dan residuos negativos mientras que aquellos situados en regiones de igual signo (átomos 1 y 3) dan residuos positivos.

De la Figura 1 (a) vemos que en este caso, la función de Green G_{lr} no se anula en ningún punto entre las energías E_k y E_{k+1} bien, lo hace dos veces. Esta última situación se verifica esporádicamente en los espectros de transmisión. Sin embargo, si $R_{lr}^{k+1} > 0$, la función de Green cambiará de signo entre E_k y E_{k+1} [Figura 1 (b)]. La anulación de la ec. (7) nos da entonces la posición del cero de transmisión:

$$E = \frac{R_{lr}^k E_{k+1} + R_{lr}^{k+1} E_k}{R_{lr}^k + R_{lr}^{k+1}}. \quad (9)$$

El análisis y los resultados para el caso $R_{lr}^k < 0$ son análogos a los anteriores pero con el signo opuesto de R_{lr}^{k+1} .

Si bien el análisis anterior permite estimar rápidamente la existencia y posición de ceros en la función de transmisión, su origen puede relacionarse con efectos de interferencias debido a la contribución de distintos caminos dentro de la molécula. Por esta razón son llamados a veces *multipath zeroes* o *ceros por caminos*

[16, 19]. Es importante notar que a diferencia de los ceros resonantes, la posición de estos ceros en la función de transmisión en ningún caso coincide con los autovalores de energías del sistema.

II.c. Relación entre orbitales moleculares y espectro de transmisión

Los gráficos típicos de orbitales moleculares muestran regiones de diferentes signos (representados mediante zonas claras y oscuras) separados por líneas nodales resultantes de la intersección entre las superficies nodales con el plano de la molécula [ver Figura 1 (c)]. A partir de la observación de los orbitales moleculares, podemos entonces resumir todas las consideraciones anteriores a cerca de la existencia y posición de las resonancias, antiresonancias y ceros por caminos en las siguientes reglas:

- (I) Existirá una antiresonancia en el espectro de transmisión a una energía igual a un valor de autoenergía del sistema, si el correspondiente orbital posee una línea nodal que atraviesa un sitio de conexión o bien, el nivel de energía se encuentra degenerado. En caso contrario, en tales energías se observarán máximos de transmisión.
- (II) Además de las antiresonancias, el espectro de transmisión puede presentar ceros adicionales a energías situadas entre dos autovalores de energía moleculares consecutivos E_n y E_{n+1} . Si en las gráficas de los correspondientes orbitales moleculares ψ_n y ψ_{n+1} los átomos l y r tienen la misma fase relativa (ambos átomos en regiones del mismo signo o ambos en regiones de signos opuestos), existirá un cero de transmisión a una energía dada aproximadamente por la ec. (9).
- (III) Cuanto más cercanas son las líneas nodales de un orbital molecular ψ_n a los sitios de conexión l y r , menor será la transmisión entre estos sitios cuando la energía de los electrones incidentes coincida con el correspondiente autovalor de energía E_n .

Con estas simples reglas se pueden predecir y entender el origen y posición de los máximos y ceros en los espectros de transmisión [20]. En la siguiente sección mostraremos algunos ejemplos.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección aplicaremos los resultados hallados en la sección anterior para explicar los espectros de transmisión de moléculas de naftaleno y fenaleno descritas con Hamiltonianos *tight binding*. Las moléculas aromáticas tienen la particularidad de poseer electrones deslocalizados que favorecen notablemente la conducción a través de ellas. En un modelo *tight binding* simple, se supone que cada átomo o sitio contribuye con un orbital π_z . Para describir ambas moléculas consideramos iguales todas las energías de sitio: $\varepsilon = 0$ eV, y un parámetro de *hopping*: $t = -2,7$ eV. Para el acoplamiento molécula-electrodo

utilizamos: $\Gamma_l = \Gamma_r = \Gamma = 0,05$ eV. Las gráficas de los orbitales moleculares fueron obtenidas a partir de las correspondientes combinaciones lineales de funciones de onda centradas en cada sitio. Como funciones de prueba de estas últimas se utilizaron funciones gaussianas.

Si una molécula no posee niveles de energía degenerados, en los valores de energías coincidentes con las autoenergías del sistema se esperan, en general, máximos de resonancias (regla I). Las excepciones a esta generalidad corresponden a aquellas energías coincidentes con autovalores de energías cuyos orbitales poseen una línea nodal que atraviesa uno de los sitios de conexión. En estos casos los picos de resonancias son reemplazados por antiresonancias. En la Figura 2, se observa esta situación para los orbitales con energías E_4 y E_7 cuando se conecta una molécula de naftaleno entre los sitios 1-7 (curva azul a trazos) y 1-9 (curva roja continua). Los restantes tres ceros de transmisión de la conexión 1-7 deben su origen a la regla II. El cero de transmisión situado entre las energías E_2 y E_3 se debe a que el producto de las proyecciones del orbital ψ_2 sobre los sitios 1 y 7 es el mismo que el signo del producto de las proyecciones del orbital ψ_3 sobre los

mismos sitios, es decir: $\text{Sign}(c_{21}c_{27}) = \text{Sign}(c_{31}c_{37})$ (en ausencia de campos magnéticos, todos los coeficientes c_{ki} son reales). El mismo argumento explica los ceros entre los pares (E_5, E_6) y (E_8, E_9) .

Con el análisis anterior podemos explicar también la mayoría de los máximos y ceros de transmisión de la conexión 1-9. Sin embargo, este espectro presenta dos ceros de transmisión adicionales situados entre los pares de energías (E_3, E_4) y (E_7, E_8) . Sus orígenes se deben a la anulación de los términos (en la representación espectral de G_{19}) que contienen las proyecciones sobre el sitio 9 de los orbitales con energías E_4 y E_7 . En estos casos, la comparación entre signos de los productos anteriores debe llevarse a cabo entre pares consecutivos de orbitales con proyección no nula, en este caso (E_3, E_5) y (E_6, E_8) .

De acuerdo al análisis hecho en la sección anterior vemos que los ceros por antiresonancias poseen un carácter divergente, a diferencia de los ceros obtenidos por caminos, los cuales surgen de la anulación de un polinomio. En los espectros de transmisión esto se evidencia mediante disminuciones bruscas de la función de transmisión en los correspondientes autovalores de energía, montadas sobre la curva suave.

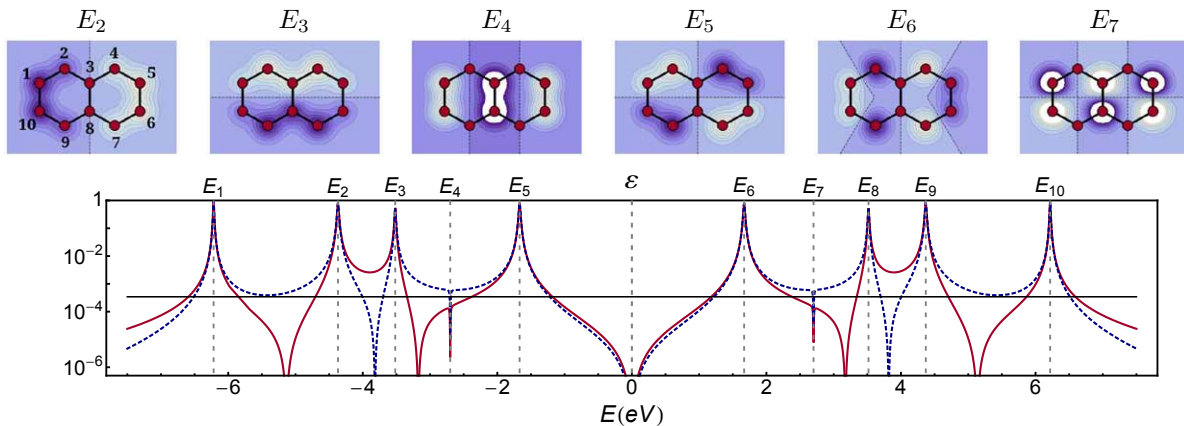


Figura 2. **Arriba.** Superficies de nivel de los orbitales moleculares de una molécula de naftaleno descrita con un Hamiltoniano *tight binding*. Los parámetros utilizados fueron: energías de sitio $\varepsilon = 0$ eV y hopping $t = -2,7$ eV. **Abajo.** Espectro de transmisión para las conexiones entre los sitios 1-7 (curva azul a trazos) y 1-9 (curva roja continua). La línea negra situada entre 10^{-3} y 10^{-4} es Γ^2/t^2 ; representa el orden de magnitud de la transmisión si no existen resonancias o antiresonancias en el espectro.

Como ejemplo del efecto introducido cuando existen degeneraciones, mostramos en la Figura 3 el espectro de transmisión de una molécula de fenaleno conectada entre los sitios 1 y 7, descrita con los mismos parámetros que la molécula de naftaleno estudiada antes. Con línea azul a trazos observamos el espectro de transmisión de la molécula sin *gate* adicional mientras que la línea roja continua muestra el mismo espectro cuando la energía del sitio 4 se incrementó en 1 eV. En el primer caso, las energías (E_2, E_3) , (E_4, E_5, E_6) , (E_8, E_9, E_{10}) y (E_{11}, E_{12}) están degeneradas. De la regla I, esperamos entonces que para tales energías existan antiresonancias, exceptuando casos de alta simetría donde se cumple la condición $R_{ll}^k R_{rr}^k - (R_{lr}^k)^2 = 0$ [ver ec. (6)]. Esta situación excepcional se da para los pares de energías (E_2, E_3) y (E_{11}, E_{12}) (ver detalle en la Figura 3). En rojo pode-

mos ver el efecto sobre el espectro de transmisión que produce la introducción del *gate* externo sobre el sitio 4. Al romperse la degeneración del par (E_2, E_3) , ninguno de los orbitales resultantes posee una línea nodal que atraviese los sitios de conexión dando origen a dos máximos (ver detalle en la Figura 3). La rotura de la degeneración del terceto (E_4, E_5, E_6) en cambio, no es total. Como resultado, dos de tales energías permanecen degeneradas: (E_4, E_5) y por tanto la antiresonancia para tal energía, subsiste.

La transformación de antiresonancia en resonancia para la energía E_7 luego de aplicado el *gate* externo se sigue de la regla I. La importancia relativa de este máximo sin embargo, puede preverse a partir de la regla III. Vemos que el efecto del *gate* externo es correr ligeramente la posición de la línea

nodal dejando una proyección casi nula sobre los sitios de conexión del correspondiente orbital. Como conse-

cuencia, el máximo para esta energía es del orden de 0.1% de la transmisión perfecta.

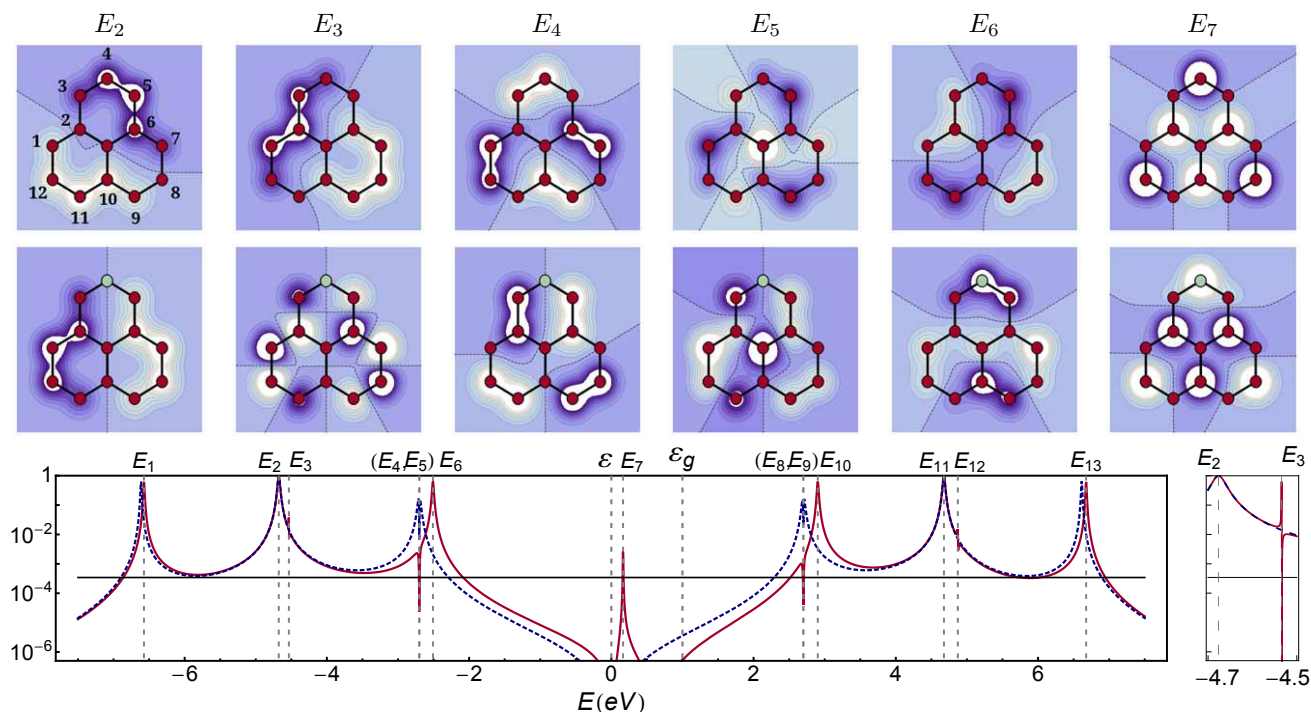


Figura 3. **Arriba.** Superficies de nivel de los orbitales moleculares de una molécula de fenileno sin y con potencial externo aplicado sobre el sitio 4. Aquí también la molécula fue descrita con un Hamiltoniano *tight binding* con parámetros idénticos a los de la Figura 2. El potencial externo o gate consiste en un corrimiento en un 1 eV en la energía de sitio del sitio 4. **Abajo.** Espectro de transmisión para las conexiones entre los sitios 1-7 sin gate (curva azul a trazos) y con gate (curva roja continua). Los autovalores de energía corresponden a la molécula con gate. A la derecha se observa un detalle del espectro entre las energías E_2 y E_3 .

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo hemos mostrado de qué manera pueden explicarse el origen y posición de los máximos y ceros de transmisión de una molécula a partir de las gráficas de sus orbitales moleculares. Para ganar claridad, las reglas enunciadas que resumen de manera simple tales conceptos fueron aplicadas a moléculas aromáticas descritas mediante Hamiltonianos *tight binding* pero deben su origen a las propiedades de las funciones de Green, las cuales son independientes del modelo utilizado para describirlas.

V. REFERENCIAS

- [1] M. Reed, C. Zhou, C. Muller, T. Burgin, J. Tour, *Science* **278** 252 (1997).
- [2] X.D. Cui et al., *Science* **294** 571 (2001).
- [3] A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfohr, V. Engelkes, C. Frisbie. *Adv. Mater.* **15**, 1881 (2003).
- [4] O. Hod, R. Baer, E. Rabani, *J. Phys.: Condens. Matter.* **20** 383201 (2008).
- [5] D. Darau, G. Begemann, A. Donarini, M. Grifoni, *Phys. Rev. B* **79** 235404 (2009).
- [6] C. Stafford, D. Cardamone, S. Mazumdar, *Nanotechnology* **18** 424014 (2007).
- [7] C. Patoux, C. Coudret, J. Launay, C. Joachim, A. Gourdon, *Inorg. Chem.* **36** 5037 (1997).
- [8] R. Baer, D. Neuhauser, *J. Am. Chem. Soc.* **124** 4200 (2002).
- [9] D.M. Cardamone, C.A. Stafford, S. Mazumdar, *Nano Lett.* **6** 2422 (2006).
- [10] R. Stadler, *Phys. Rev. B* **80** 125401 (2009).
- [11] J. Rincón, K. Hallberg, A.A. Aligia, *Phys. Rev. Lett.* **103** 266807 (2009).
- [12] D. Rai, O. Hod, A. Nitzan, *Phys. Chem. Lett.* **2** 2118 (2011).
- [13] B. Xu, X. Xiao, X. Yang, L. Zang, N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **127** 2386 (2005).
- [14] H. Song, Y. Kim, Y.H. Jang, H. Jeong, M.A. Reed, T. Lee, *Nature* **462** 1039 (2009).
- [15] K. Yoshizawa, T. Tada, A. Staykov, *J. Am. Chem. Soc.* **130** 9408 (2008).
- [16] T. Hansen, G. Solomon, D. Andrews, M. Ratner, *J. Chem. Phys.* **131** 194704 (2009).
- [17] T. Markussen, R. Stadler, K. Thygesen, *Nano Lett.* **10** 4260 (2010).
- [18] M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **135** 014104 (2011).
- [19] D. Lovey, S. Gomez, R. Romero, *J. Phys.: Condens. Matter.* **23** 425303 (2011).
- [20] D. Lovey, R. Romero, *Chem. Phys. Lett.*, **530** 86 (2012).