



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
GRUPO DE FÍSICA DE SUPERFÍCIES E MATERIAIS - GSUMA

RAFAEL RODRIGUES DE QUEIROZ FREITAS

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÁGUA SOBRE A SUPERFÍCIE DE
GRAFENO E A FACE (100) DA SUPERFÍCIE DE FERRO VIA
TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SALVADOR, BA
OUTUBRO DE 2011

RAFAEL RODRIGUES DE QUEIROZ FREITAS

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÁGUA SOBRE A SUPERFÍCIE DE
GRAFENO E A FACE (100) DA SUPERFÍCIE DE FERRO VIA
TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Caio Mário Castro de Castilho

Co-orientador:

Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

SALVADOR, BA

OUTUBRO DE 2011

RAFAEL RODRIGUES DE QUEIROZ FREITAS

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÁGUA SOBRE A SUPERFÍCIE DE
GRAFENO E A FACE (100) DA SUPERFÍCIE DE FERRO VIA
TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Data de aprovação: ___ / ___ / ____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Caio Mário Castro de Castilho

Universidade Federal da Bahia

Dr. Luis Carlos Ogando Dacal

Instituto de Estudos Avançados (IEAv - CTA)

Prof. Dr. Sérgio André Fontes de Azevedo

Universidade Federal da Paraíba

*Dedico esta dissertação aos meus pais, às minhas irmãs e
à minha namorada.*

Agradecimentos

A Deus, simplesmente por ser grande e poderoso, e por ser o principal responsável pelas minhas conquistas atuais.

A minha mãe Maria e as minhas irmãs Mércia, Celma, Mônica e Alassol pelo incentivo ao longo desta caminhada.

Ao meu avô Didi e minha avó Lizete pela amizade e pelos momentos de alegria que me proporcionaram.

Aos meus tios, Nilton e Leni, pelo acolhimento ao longo desses anos.

Aos meus primos, Wanessa e Rafael Preto, pela convivência e compreensão.

A minha namorada Izis Anjos, inicialmente e principalmente pela grande paciência que teve durante esta árdua tarefa e, também, por todo o carinho, elogios e amor dedicado.

A todos os meus amigos, obrigado pela companhia e amizade sincera.

Ao Prof. Caio Castilho pela orientação, paciência e empenho que teve comigo em me ensinar e motivar a estudar Física.

Ao Prof. Roberto Rivelino, pela orientação, discussões, correções e comentários importantes para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Fernando Mota, pelas sugestões, críticas, comentários que foram importantes na realização deste trabalho.

Aos professores da graduação e pós-graduação do IF.

Aos meus colegas do GSUMA, pelos momentos de trabalho, estudo e diversão.

À CAPES pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

“Em condições normais, corro para vencer e venço. Em condições adversas, também posso vencer. E, mesmo em condições muito desfavoráveis, ainda sou páreo.”

—AYRTON SENNA

Resumo

Nesta dissertação são investigadas a estrutura, a adsorção, os estados eletrônicos e a transferência de carga de pequenos agregados de água sobre a superfície de uma camada de grafeno e da face (100) do ferro, utilizando a teoria do funcional da densidade. Os cálculos foram realizados para adsorvatos de água contendo até cinco moléculas de água interagindo com um e ambos os lados de uma folha perfeita, no caso do grafeno, e sobre a face (100) no caso do ferro. Diferentes orientações dos agregados com relação aos sítios do grafeno e da face (100) do ferro foram considerados. Os resultados mostram que a energia de adsorção de uma molécula de água é determinado principalmente pela sua orientação. A fim de investigar a tendência doador/aceitador dos agregados de água em relação ao grafeno e à superfície do ferro, foi realizado o estudo da transferência de carga utilizando o método de Bader. Considerando o mecanismo de transferência de carga, nota-se que deve ocorrer, preferencialmente, da água para o grafeno somente quando o átomo de oxigênio está apontando em direção à superfície. Por outro lado, no caso de maiores agregados adsorvidos, a transferência de carga ocorre sistematicamente a partir do grafeno para a água. No caso da superfície de ferro o sentido da transferência de carga ocorre sempre da superfície para os agregados. A adsorção de uma molécula de água sobre a superfície (100) foi calculada utilizando células com diferentes tamanhos. Além disto, a adsorção dos átomos de oxigênio e de hidrogênio também foram investigados, juntamente com o radical OH. A partir dos resultados obtidos, foram realizados cálculos com o método NEB (do inglês, Nudged Elastic Band) e o método CI-NEB (do inglês, Climbing Image Nudged Elastic Band) para determinar a dissociação da molécula de H_2O e da espécie OH sobre a superfície Fe(100).

Abstract

In this dissertation we have investigated structure, adsorption, electronic states and charge transfer of small aggregates of water on the surface of a graphene layer and on the Fe(100) surface of iron, using the density functional theory. The calculations were performed for water adsorbates containing up to five molecules interacting with one and both sides of a perfect sheet, in the case of graphene, and on the Fe(100) surface in the case of iron. Different orientations of the aggregates with respect to the sites of the graphene and the Fe(100) surface of iron were considered. The results show that the adsorption energy of a molecule of water is determined primarily by their orientation. To investigate the donor/acceptor trends of the water clusters respect to the graphene surface and the Fe(100) surface, it was performed a study of the charge transfer using the method of Bader. Considering the charge transfer mechanism, is noted that it should occur, preferably from water to graphene only when the oxygen atom is pointing toward the surface. On the other hand, in the case of larger aggregates adsorbed, the charge transfer occurs systematically from graphene to the water. In the case of Fe(100) surface the charge transfer occurs from the surface for the aggregates. The adsorption of a water molecule on the Fe(100) surface (100) was calculated using cells with different sizes. Additionally, the adsorption of oxygen and hydrogen atoms was also investigated, together with the OH radical. From these results, calculations are performed with the NEB method (Nudged Elastic Band) and CI-NEB method (Climbing Image Nudged Elastic Band) to determine the dissociation of the H₂O molecule and OH species on the Fe(100) surface.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Introdução	1
1 Sistemas de Muitos Elétrons e Muitos Núcleos	5
1.1 Introdução	5
1.2 A aproximação de Born-Oppenheimer	6
1.3 Teoria do Funcional da Densidade	7
1.3.1 Teorema de Hohenberg-Kohn	7
1.3.2 A Equação de Kohn-Sham	11
1.3.3 Aproximações para o termo de troca e correlação	13
1.4 Método do Pseudopotencial	14
1.5 Funções Base	17
1.5.1 Método APW - <i>Augmented Plane Wave</i>	18
1.5.2 Método LAPW - <i>Linear Augmented Plane Wave</i>	20
1.5.3 Método PAW - <i>Projector Augmented Wave</i>	20
2 Detalhes Computacionais	23
3 Estudo da Adsorção da Molécula de Água Sobre a Superfície de Grafeno.	25
3.1 Adsorção de uma molécula de água sobre a superfície de grafeno.	26
3.2 Adsorção de agregados de água sobre a superfície de grafeno.	30
3.3 Superfície de grafeno intercalada por agregados de água.	34
4 Estudo da Adsorção da Molécula de Água sobre a Superfície Fe(100).	39
4.1 Adsorção do átomo de hidrogênio sobre a superfície Fe(100)	41
4.2 Adsorção do átomo de oxigênio sobre a superfície Fe(100)	42
4.3 Adsorção do radical OH sobre a superfície Fe(100)	43
4.4 Adsorção da molécula H ₂ O sobre superfície Fe(100)	44
4.5 Dissociação da molécula de água sobre a superfície Fe(100)	46
4.6 Dissociação do radical OH sobre a superfície Fe(100)	47

4.7	Adsorção de agregados de água sobre a superfície Fe(100)	48
5	Conclusões	53
	Referências Bibliográficas	59
	Apêndices	59
A	Teoria do Funcional da Densidade com Polarização de Spin	60
B	Teoria do Funcional da Densidade e a Interação de van der Waals	61
C	Teoria do Estado de Transição Harmônica	64
D	<i>Nudged Elastic Band</i> - NEB	67

Lista de Figuras

1	Construção dos fulerenos, nanotubos de carbono e do grafite através de uma monocamada de grafeno. Figura retirada da Ref. [2].	2
1.1	Comportamento do pseudopotencial e da pseudofunção de onda (linha tracejada), e do potencial e função de onda real (linha sólida).Figura retirada da Ref. [51]	16
1.2	Divisão de uma célula unitária com dois átomos na região <i>muffin tin</i> e na região intersticial. O ponto no centro da esfera S_{β} corresponde ao centro do eixo de coordenadas. Figura retirada da Ref. [54]	19
3.1	Adsorção de uma molécula de água sobre a superfície de grafeno. A figura mostra o caso da molécula situada no centro do anel hexagonal: a) vista superior e b) vista lateral.	26
3.2	Densidade de estados para a superfície de grafeno isolada ($n=0$) e com uma molécula de água adsorvida ($n=1$).	29
3.3	Energia de adsorção em função da distância da molécula de água à folha de grafeno, considerando a posição (C) com orientação (u)	29
3.4	Vista superior e lateral dos agregados de água sobre a superfície de grafeno. As figuras 2a, 2b e 2c, correspondem a três configurações distintas nas orientações do dímero em relação à folha de grafeno. Similarmente para 3a e 3b no caso do trímero, 4a e 4b para o tetrâmero e 5a e 5b para o pentâmero.	32
3.5	Densidade de estados, para os sistemas com maior energia de adsorção, com $n = 2$ até $n = 5$ moléculas adsovidas na superfície de grafeno.	34
3.6	Superfície de grafeno intercalada por agregados contendo n moléculas de água, desde $n = 1$ até $n = 5$. Cada figura mostra o sistema em vista superior e em vista lateral.	35
3.7	Densidade de estados, para os sistemas com maior energia de adsorção, com $n = 1$ até $n = 5$ moléculas intercalada pela superfície de grafeno.	38

4.1	Comportamento do parâmetro de rede calculado para a superfície Fe(100), utilizando a célula primitiva contendo um átomo de ferro. O valor calculado experimentalmente é de 2,87 Å [69], enquanto o valor que minimiza a energia, obtido neste trabalho, foi de 2,826 Å.	40
4.2	Vista superior (1a) e lateral (1b) das posições correspondentes aos sítios estudados no mecanismo de adsorção das espécies O, H, OH e da molécula de água sobre a superfície (100) do ferro. A figura representa a supercélula 3x3. Na figura 1b a posição “bridge” não aparece por estar situada imediatamente atrás da posição “hollow”.	40
4.3	Estado inicial (a), estado de transição (b) e o estado final(c) para a dissociação da molécula de água sobre a superfície de ferro	46
4.4	Caminho de energia mínima para a dissociação da molécula de água sobre a superfície de ferro	47
4.5	Estado inicial (a), estado de transição (b) e o estado final(c) para a dissociação do radical OH sobre a superfície Fe(100)	47
4.6	Caminho de energia mínima (MEP) para a dissociação do radical OH nas espécies O e H	48
4.7	Diagrama ilustrando a completa dissociação da molécula de água sobre a superfície Fe(100), considerando $\theta = 0,25$	49
4.8	Geometrias obtidas após o processo de relaxação para os sistemas com agregados adsorvidos sobre a superfície Fe(100), numa visão de topo e de perfil. . . .	50
4.9	Vistas, superior e lateral, de uma isosuperfície da distribuição de carga eletrônica total em uma supercélula 3x3 do ferro com $n = 2$ até $n = 5$ moléculas adsorvidas. . . .	51
C.1	Perfil da energia em uma dimensão mostrando dois mínimos locais separados por um estado de transição. Figura retirada da Ref. [87]	64
D.1	Duas componentes compõem a força do NEB: a força perpendicular, devido ao potencial (F_i^\perp), e a força elástica (F_i^{\parallel}). Figura retirada da Ref. [87]	67

Lista de Tabelas

3.1	Propriedades estruturais da molécula de água isolada e da superfície de grafeno: comprimento de ligação O-H, ângulo H-O-H, momento de dipolo, parâmetro de rede da folha de grafeno e comprimento de ligação C-C	25
3.2	Distância média entre a superfície de grafeno e a molécula de água para as várias posições e orientações. Os cálculos efetuados com os funcionais PW91-USPP, PBE-PAW e PW91-PAW são comparados com resultados da literatura obtidos com o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins (TM) com o funcional PBE.	27
3.3	Energia de adsorção para os sistemas com uma molécula de água adsorvida sobre a superfície de grafeno, para os vários sítios de adsorção e orientações. Os cálculos efetuados com os funcionais PW91-USPP, PBE-PAW e PW91-PAW são comparados com resultados da literatura obtidos com o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins (TM) com o funcional PBE.	27
3.4	Transferência de carga da superfície de grafeno para a molécula de água para os vários sítios de adsorção e as orientações. Os cálculos efetuados com os funcionais PBE-PAW e PW91-PAW são comparados com resultados da literatura obtidos com o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins (TM) com o funcional PBE.	28
3.5	Momento de dipolo dos agregados de água. Os cálculos efetuados com os funcionais PBE-PAW e PW91-PAW são comparados com resultados da literatura obtidos com o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins (TM) com o funcional PBE.	31
3.6	Energia de ligação, em eV, para cada um dos agregados de água, calculada no seu conjunto e por molécula. Os cálculos efetuados com os funcionais PBE-PAW e PW91-PAW são comparados com resultados da literatura obtidos com o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins (TM) com o funcional PBE.	31

3.7	Energia de adsorção, em meV, para os sistemas com agregados de água sobre a superfície de grafeno e por molécula. Os cálculos efetuados com os funcionais PBE-PAW e PW91-PAW são comparados com resultados da literatura obtidos com o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins (TM) com o funcional PBE. As informações contidas nas duas primeiras colunas (2a, 2b, ..., 5b) guardam correspondência com a Figura 3.4	33
3.8	Transferência de carga, em unidades de carga elementar, da superfície de grafeno para os agregados de água. Os cálculos efetuados com os funcionais PBE-PAW e PW91-PAW são comparados com resultados da literatura obtidos com o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins (TM) com o funcional PBE. As informações contidas nas duas primeiras colunas (2a, 2b, ..., 5b) guardam correspondência com a Figura 3.4	33
3.9	Energia de adsorção, em meV, para os sistemas com a monocamada de grafeno intercalada pelos agregados de água e por molécula. Os cálculos foram efetuados com os funcionais PBE-PAW e PW91-PAW. As informações contidas nas duas primeiras colunas (1a, 1b, ..., 5b) guardam correspondência com a Figura 3.6	36
3.10	Transferência total de carga, em unidades de carga elementar, da superfície de grafeno para os agregados de água, e por molécula. Os cálculos foram efetuados com os funcionais PBE-PAW e PW91-PAW. As informações contidas nas duas primeiras colunas (1a, 1b, ..., 5b) guardam correspondência com a Figura 3.6	37
4.1	Propriedades estruturais da superfície de Ferro e do radical OH: comprimento de ligação O-H (d) e parâmetro de rede (a) da superfície de ferro	41
4.2	Energia de adsorção (E_{ads}), distância entre o átomo hidrogênio e a superfície Fe(100) (d) e a transferência de carga da superfície para o átomo de hidrogênio (CT), para distintas coberturas.	41
4.3	Energia de adsorção (E_{ads}), distância entre o átomo oxigênio e a superfície de ferro (d) e a transferência de carga da superfície para o átomo de oxigênio (CT), para distintas coberturas.	43
4.4	Energia de adsorção (E_{ads}), distância média entre o radical OH e a superfície Fe(100) (d) e a transferência de carga da superfície para o radical OH(CT) para distintas coberturas.	44
4.5	Energia de adsorção (E_a), distância média entre a molécula de água e a superfície Fe(100)(d) e a transferência de carga da superfície para a molécula de água (CT) para distintas coberturas.	45

4.6	Energia de adsorção e transferência de carga (CT) da superfície de ferro para os agregados de água. As informações contidas nas duas primeiras colunas (2a, 2b, ..., 5b) guardam correspondência com a Figura 4.8.	51
-----	--	----

Introdução

O grafeno é um material bidimensional (2D), cujos átomos estão dispostos em anéis hexagonais [1]. Os átomos de carbono no grafeno apresentam hibridização sp^2 , formada pela combinação linear de um orbital “s” com dois orbitais “p”, que podem formar três ligações σ , enquanto os orbitais p_z , não hibridizados, formam ligações π deslocalizadas e sobre o plano dos anéis. As ligações σ são ligações de natureza covalente e, portanto extremamente fortes, o que confere a este material boa estabilidade estrutural. Por sua vez, as ligações π é responsável por sua alta mobilidade eletrônica[2]. Em face destas características, o grafeno tem sido visto como um promissor material para a confecção de futuros dispositivos eletrônicos em substituição aos atuais dispositivos feitos a partir do silício. Entre possíveis dispositivos a serem produzidos baseado nas propriedades do grafeno estão o transistor de efeito de campo de alta frequência [3] e os flexíveis *touch-screens* [4].

Uma folha de grafeno é a base para a construção de outros materiais, como os fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafite (ver Figura 1). O grafite é uma material frágil, no qual as diferentes camadas encontram-se unidas por forças de van der Waals. Os fulerenos, por sua vez, possuem uma estrutura semelhante à do grafite, porém o empacotamento hexagonal se combina com pentágonos. Já os nanotubos de carbono podem ser descritos como uma folha de grafeno enrolada em uma forma cilíndrica, sendo que esta estrutura quase unidimensional possui um eixo de simetria, podendo exibir uma conformação espiralada ao longo do eixo de simetria.

Estudos sobre os efeitos de moléculas adsorvidas sobre a superfície de grafeno, bem como a interação através desta monocamada, são importantes para compreender diversas aplicações baseadas em uma membrana bidimensional [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Um bom exemplo destas aplicações é o caso de um revestimento atômico fino de grafeno, que tem permitido sondar a estrutura microscópica da primeira camada de água sobre mica em condições ambiente [5]. Curiosamente, o ajuste das propriedades eletrônicas do grafeno puro, por meio da adsorção de moléculas em sua superfície, é considerado como um dos grandes desafios para o desenvolvimento de dispositivos nanoeletrônicos baseados em grafeno [9, 13]. Como é conhecido [14], este material apresenta uma estrutura de bandas com dispersão linear próximo ao nível de Fermi, formando um semicondutor de gap-zero. Isto, obviamente, limita o uso do grafeno em dispositivos eletrônicos. No entanto, a presença de átomos ou moléculas adsorvidos pode mudar significativamente a sua condutividade [15].

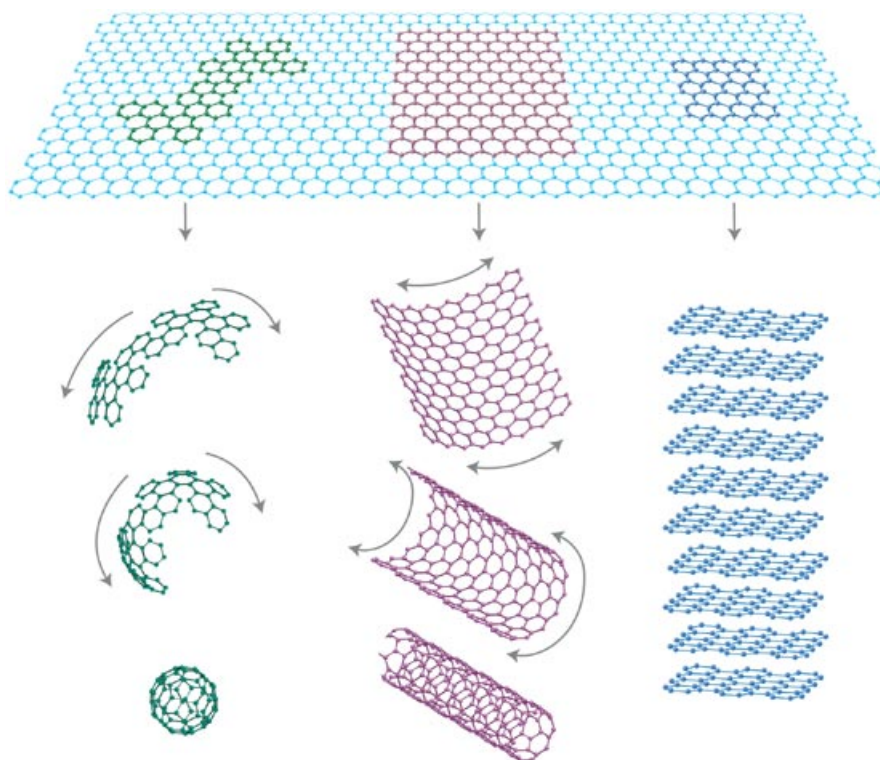


Figura 1: Construção dos fullerenos, nanotubos de carbono e do grafite através de uma monocamada de grafeno. Figura retirada da Ref. [2].

Entre as várias possibilidades [16, 17, 18, 19] de abertura do gap de energia na estrutura de banda de grafeno, a adsorção de moléculas água tem sido proposta na literatura desde a sua produção original [1, 20, 21]. Recentemente, um *gap* de 0,21 eV foi obtido por Yavari et al. [13], com uma técnica baseada na adsorção de água sobre a superfície de grafeno. Este procedimento tem a vantagem de ser reversível e não altera quimicamente a superfície de grafeno. No entanto, estes efeitos de dopagem, encontrados experimentalmente, são mecanismos mais complexos do que simples interações de moléculas de água com a monocamada de grafeno. Deste modo, os cálculos de estrutura eletrônica baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) previram que apenas a fisissorção de água pode induzir estados de impureza próximo do nível de Fermi [20]. Neste sentido, a presença de pequenos agregados adsorvidos em grafeno não deve mudar significativamente a mobilidade dos elétrons.

Apesar da aproximação de algumas moléculas em direção à superfície de grafeno produzir apenas um pequeno efeito em sua mobilidade eletrônica, medições de resistividade em grafeno têm demonstrado uma alta sensibilidade na detecção de moléculas em sua superfície [11, 15, 19]. Além disto, os sítios de ligação preferencial em grafeno podem favorecer a orientação e a agregação de moléculas próximas da superfície [22]. Vários trabalhos teóricos, com base em cálculos de DFT [11, 15, 19, 20, 22, 23], tem ajudado a desvendar as propriedades de moléculas individuais e de agregados moleculares em uma folha de grafeno. Por outro lado, poucos trabalhos [5, 24], têm abordado o papel de uma folha de grafeno nas interações inter-

moleculares separadas por essa membrana fina.

Outro papel importante da água sobre superfícies de materiais diz respeito à oxidação. A maioria dos materiais em contato com o meio ambiente, forma um sistema termodinamicamente instável. Com a excessão dos metais nobres, todos os demais metais em contato com o ar estão sujeitos ao processo de oxidação [25].

A corrosão metálica é a transformação de um material ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, resultando na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia. A corrosão química ocorre em altas temperaturas, na ausência de água. O processo de corrosão eletroquímica é mais frequente na natureza, envolvendo necessariamente a presença de água e a transferência de elétrons. Este processo espontâneo ocorre devido à diferença de potencial químico entre o metal e o meio, envolvendo a reação desses materiais com substâncias não metálicas presentes no meio [25].

O ferro é um sólido cristalino acinzentado, maleável, dúctil, duro e brilhante. Dentre as suas propriedades físicas, destacam-se seu magnetismo que é facilmente observado à temperatura ambiente, mas é de difícil observação quando aquecido. Quando exposto ao ar ou a ambientes úmidos, ele sofre corrosão, reduzindo desta forma sua resistência e a sua durabilidade, tornando-o impróprio para diversas utilidades [25].

Um exemplo importante relacionado à corrosão metálica ocorre no contato de combustíveis derivados de petróleo e biocombustíveis com diversos materiais metálicos constituintes dos sistemas veiculares de transporte e armazenamento. Deste modo, a corrosão metálica é responsável por enormes prejuízos econômicos[26].

A interação de moléculas com superfícies metálicas, particularmente a superfície Fe(100) e Fe(110), é de fundamental importância para a compreensão dos mecanismos envolvidos na eletroquímica, catálise heterogênea e corrosão e tem motivado diversos estudos [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39].

O estágio inicial do processo de oxidação da superfície de Ferro envolve a adsorção de moléculas de água sobre a superfície, sua dissociação em $H + OH$ e, posteriormente, a dissociação de HO em $H + O$.

A orientação preferencial da molécula de água sobre a superfície na qual é adsorvida é importante, uma vez que esta determina como a molécula responde a uma campo eletroquímico aplicado, como ela dissocia-se, o que se reflete também na estabilidade e na estrutura de agregados que a molécula pode ou não formar. Neste sentido, o estudo da adsorção do monômero H_2O sobre uma variedade de metais foi feito por Michaelidis *et al* [35]. Os resultados obtidos para a adsorção da molécula sobre as superfícies de Ru(0001), Rb(111), Pd(111), Pt(111), Cu(111) e Ag(111) indicam que a molécula liga-se preferencialmente em um sítio “top” e encontra-se quase plana sobre a superfície. Este resultado está de acordo com o obtido neste trabalho para a superfície Fe(100), como será mostrado nas próximas seções.

De acordo com resultados obtidos experimentalmente [40], a dissociação da molécula de água sobre a superfície Fe(100) é espontânea em 130 K e 160 K. No entanto, Hung *et al* [41], observou adsorvatos moleculares sobre a superfície Fe(100) em uma temperatura de 100 K.

O estudo do processo de adsorção em uma supercélula com diferentes tamanhos foi feito no sentido de avaliar a influência das interações dipolares e de dipolo induzido, desde que há na literatura estudos dos mecanismos de adsorção e da dissociação de moléculas sobre a superfície Fe(100), que ora utiliza a supercélula como sendo 2x2 [29, 31], outra hora a supercélula 3x3 [38] sem discutir *a priori* a influência desta escolha. Saliencia-se ainda que a utilização da supercélula 2x2 é, do ponto de vista computacional, mais conveniente. Porém, deve-se assegurar que as interações entre as supercélulas vizinhas sejam pequenas o suficiente para serem desconsideradas no cálculo.

Esta dissertação trata, através de simulação computacional utilizando a teoria do funcional da densidade, dos mecanismos envolvidos na adsorção da molécula e de pequenos agregados de água sobre a folha de grafeno e a face (100) da superfície de ferro. O capítulo 1 introduz os aspectos teóricos envolvidos na realização deste trabalho. O capítulo 2 contém as informações acerca dos parâmetros computacionais utilizados na simulação. Os capítulos 3 e 4 tratam, respectivamente, dos resultados obtidos no processo de adsorção da molécula de água sobre a superfície de grafeno e sobre a face (100) do ferro. Por fim, as conclusões são apresentadas no capítulo 5.

Sistemas de Muitos Elétrons e Muitos Núcleos

1.1 Introdução

A teoria que trata de um sistema físico de muitos elétrons e íons interagindo é a mecânica quântica. Neste sentido, o problema de moléculas, agregados e superfícies pode ser tratado resolvendo-se a equação de Schrödinger. Esta equação permite obter as funções de estado, que fornecem as propriedades físicas de um dado sistema. Entretanto, não é possível obter a solução exata desta equação para sistemas de muitos corpos.

Para contextualizar este problema tomemos como base o hamiltoniano de uma molécula, ou sólido cristalino descrito pela equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi_j = E_j\Psi_j \quad (1.1)$$

Nesta equação \hat{H} é o operador Hamiltoniano e Ψ_j é um conjunto de soluções, ou autoestados, do hamiltoniano. Para cada uma destas soluções, Ψ_j , existe um associado autovalor, E_j , um número real que satisfaz à equação de autovalores. As suas propriedades são descritas pelo hamiltoniano completo não relativístico:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (1.2)$$

Na Equação 1.2, M_A é a massa do núcleo, \vec{r}_i e \vec{r}_j correspondem às posições dos elétrons e \vec{R}_A e \vec{R}_B correspondem às posições dos núcleos. Nesta equação os dois primeiros termos correspondem à energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Os dois termos seguintes correspondem, respectivamente, à energia de interação elétron-elétron e núcleo-núcleo e o último termo representa a energia de interação elétron-núcleo. No entanto, o sistema descrito pela Equação 1.2 não pode ser resolvido analiticamente e uma maneira de obter uma solução para este problema, e consequentemente determinar as propriedades físicas de interesse, é impor simplificações ao hamiltoniano total, de modo a transformar o sistema original de muitos corpos em um sistema fictício equivalente que seja tratável computacionalmente.

1.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer baseia-se no fato que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons e, deste modo, os elétrons movem-se mais rapidamente em um campo de núcleos fixos. Portanto, em primeira aproximação, a energia eletrônica não é afetada pelo movimento dos núcleos e, assim, pode-se negligenciar o termo da energia cinética dos núcleos e a interação núcleo-núcleo pode ser tratada como uma constante. Tendo em vista esta simplificação, o hamiltoniano total do sistema fica reduzido a:

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_N \quad (1.3)$$

onde \hat{V}_N é a interação núcleo-núcleo e o hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (1.4)$$

Uma importante característica do hamiltoniano eletrônico é que este comuta com as posições nucleares, $[\hat{H}_{ele}, \vec{R}] = 0$. Isto significa que pode-se determinar os autovalores de \hat{H}_{ele} para determinadas posições nucleares \vec{R} , isto é:

$$\hat{H}_{ele} \Psi_j(\vec{r}; \vec{R}) = E_{ele}(\vec{R}) \Psi_j(\vec{r}; \vec{R}) \quad (1.5)$$

Deste modo, para obter a energia total E_T , autovalor de \hat{H}_T para posições fixas do núcleo atômico, faz-se necessário somar a repulsão nuclear aos valores de E_{ele} , ou seja:

$$E_T(\vec{R}) = E_{ele}(\vec{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (1.6)$$

Portanto, a equação que descreve o movimento eletrônico é solucionado para posições fixas dos núcleos atômicos. Para um dado conjunto de elétrons, movendo-se em no campo de núcleos, obtém-se de modo aproximado [42] a configuração de mais baixa energia ou estado fundamental dos elétrons.

1.3 Teoria do Funcional da Densidade

Em virtude da sua praticidade, e do sucesso obtido para as aproximações associadas ao termo de troca e correlação, a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, DFT - Density Functional Theory) é o método mais largamente utilizado para o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas quânticos, tais como moléculas, aglomerados e superfícies. Esta metodologia consiste em determinar o estado fundamental de um dado sistema de interesse através da solução da equação auto-consistente de Kohn-Sham para sistemas com grande número de constituintes e que tem na densidade eletrônica a variável fundamental, em lugar da função de onda. Em comparação aos métodos pós-Hartree-Fock [43], a DFT fornece os cálculos em um menor tempo computacional e não negligencia a correlação eletrônica.

A primeira tentativa em propor um funcional da energia foi feita por Thomas-Fermi [44, 45], em 1927, a qual consistia em aproximar a energia cinética de um sistema eletrônico como um funcional da densidade, considerando os elétrons não interagentes em um gás homogêneo com densidade constante. Entretanto, esta aproximação não levava em conta a energia de troca e correlação entre os elétrons.

A teoria do funcional da densidade está baseada nos teoremas de Hohenberg-Kohn [46].

1.3.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg-Kohn [46] mostram que é possível calcular qualquer propriedade do estado fundamental através da densidade eletrônica. Este procedimento é construído de modo que não precisamos calcular primeiramente a função de onda para depois determinar a densidade, ou seja, o cálculo da densidade é direto. Entretanto, o teorema de Hohenberg-Kohn mostra somente que é possível calcular, mas não mostra como. Esta formulação é aplicável para qualquer sistema de partículas interagentes sob a influência de um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ e está baseada em dois teoremas, como seguem:

Teorema 1: - O Potencial externo, $V_{ext}(\vec{r})$, “sentido” pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica.

Considerando o hamiltoniano de um sistema de N elétrons movendo-se sobre ação de um potencial externo, que neste caso corresponde ao potencial do núcleo, sendo descrito pela Equação 1.4:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (1.7)$$

onde:

$$\hat{T} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (1.8)$$

$$\hat{V} = - \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (1.9)$$

$$\hat{U} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.10)$$

A prova deste teorema conduz ao fato que, para uma dada densidade eletrônica do estado fundamental, não é permitido ter dois diferentes potenciais externos $V_{ext}(\vec{r})$ que conduzam à mesma densidade. Desta forma, supondo inicialmente que existam dois potenciais externos diferentes $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$, que diferem no máximo por uma constante e conduzem a dois distintos hamiltonianos, tem -se:

$$\hat{H}_1 = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N v_{ext,1}(\vec{r}_i) + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.11)$$

$$\hat{H}_2 = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N v_{ext,2}(\vec{r}_i) + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.12)$$

Deste modo, haveriam duas diferentes funções de ondas para o estado fundamental, ψ_1 caracterizada pelo hamiltoniano H_1 , e ψ_2 caracterizada pelo hamiltoniano H_2 , de tal forma que:

$$\psi_1 \neq \psi_2 \quad (1.13)$$

Entretanto assumiremos, por hipótese que tanto ψ_1 quanto ψ_2 conduzem a mesma densidade eletrônica, isto é:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \int \int \dots \int \psi_1^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (1.14)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int \int \dots \int \psi_2^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \psi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (1.15)$$

De acordo com o princípio variacional

$$\langle \psi | H_1 | \psi \rangle > \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = E^{(1)} \quad (1.16)$$

Onde ψ é qualquer função de onda diferente de ψ_1 . Escolhendo $\psi = \psi_2$,

$$E^{(1)} < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | H_1 - H_2 + H_2 | \psi_2 \rangle \quad (1.17)$$

$$= \langle \psi_2 | H_1 - H_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle \quad (1.18)$$

$$= \langle \psi_2 | V_{ext}^{(1)} - V_{ext}^{(2)} | \psi_2 \rangle + E^{(2)} \quad (1.19)$$

No qual, o valor esperado do potencial externo é dado por:

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | V_{ext}^{(1,2)} | \psi_2 \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{r}_1 \dots \int d^3 \mathbf{r}_i V_{ext}^{(1,2)}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \\ &\quad \int d^3 \mathbf{r}_{i+1} \dots \int d^3 \mathbf{r}_N \psi_2^* \psi_2 = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}^{(1,2)}(\vec{r}) d^3 \mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.20)$$

e a densidade eletrônica é escrita na forma:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi | \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle \quad (1.21)$$

Substituindo a Equação 1.20 na Equação 1.17, obtém-se o valor esperado para a energia $E^{(1)}$:

$$E^{(1)} < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r})] d\mathbf{r} + E^{(2)} \quad (1.22)$$

Repetindo o mesmo procedimento, isto é, trocando os índices, tem-se de forma análoga o valor esperado para a energia $E^{(2)}$:

$$E^{(2)} < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle = \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] d\mathbf{r} + E^{(1)} \quad (1.23)$$

Somando as Equações (1.22) e (1.23),

$$E^{(2)} + E^{(1)} < E^{(1)} + E^{(2)} \quad (1.24)$$

Isto representa uma contradição, uma vez que assumimos a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para $V_{ext}^{(1)} \neq V_{ext}^{(2)}$. Deste modo, para garantir a unicidade de $\rho(\vec{r})$, deve-se considerar $\psi_1 = \psi_2$. Portanto, não existem dois potenciais externos distintos, diferindo apenas por uma constante, que dão origem para a mesma densidade de carga para o estado fundamental.

2 - **Teorema 2:** A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ correta.

Assumindo que o funcional da densidade, que fornece a energia eletrônica do estado fundamental, é conhecido e que esta densidade pode ser determinada a partir de alguma função de onda do estado fundamental do sistema em interesse, tem-se:

$$E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle \quad (1.25)$$

Como ψ_0 corresponde ao estado fundamental, E_0 deve ser o menor valor de $\langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$, isto é:

$$E_0 = \min_{\psi_0} \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle \quad (1.26)$$

Além disto, é sabido que ψ_0 conduz à densidade eletrônica correta e, portanto, pode-se escrever:

$$E_0 = E_0[\rho] = \min_{\psi_0 \rightarrow \rho} \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle \quad (1.27)$$

Esta expressão representa formalmente E_0 como funcional de ρ . Considerando uma densidade ρ' , construída a partir de uma função de onda ψ' , tal que $\rho \neq \rho'$, e partindo da Equação 1.27, obtém-se,

$$E_0[\rho'] = \min_{\Psi' \rightarrow \rho'} \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \quad (1.28)$$

Desta forma, qualquer valor esperado dado pela Equação 1.28 será maior que o obtido pela Equação 1.27 e, portanto, tem-se de acordo com o princípio variacional,

$$E_0[\rho] \leq E_0[\rho'] \quad (1.29)$$

Portanto, qualquer densidade $\rho' \neq \rho$ conduzirá a uma energia $E_0[\rho']$ maior que a energia do estado fundamental e $E_0[\rho]$ é um funcional de $\rho(\vec{r})$, cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental. Rescrevendo a equação da energia total,

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (1.30)$$

$$= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (1.31)$$

$$= F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (1.32)$$

onde $F[\rho]$ é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano e o termo $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$ depende do sistema em estudo. Separando a parte coulombiana clássica do funcional, obtém-se:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[\rho] \quad (1.33)$$

onde $G[\rho]$ é um funcional universal. Deste modo, a energia total é dada pela equação:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[\rho] \quad (1.34)$$

1.3.2 A Equação de Kohn-Sham

O formalismo de Hohenberg-Kohn não fornece uma estrutura para o cálculo das propriedades do estado fundamental da densidade eletrônica. Em virtude disto, em 1965, Kohn e Sham [47] desenvolveram um método prático para determinar o funcional da densidade. A idéia de Kohn-Sham consiste na troca do problema de um sistema de partículas interagentes, por outro sistema

auxiliar de partículas independentes com todos os efeitos de muitos corpos incluídos no funcional de troca e correlação, ou seja:

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.35)$$

na qual $T_0[\rho]$ é o funcional da energia de um gás de elétrons não interagentes e E_{xc} contém a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$. Rescrevendo a energia total $E(\rho)$, têm-se:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.36)$$

De acordo com o segundo teorema de Hohenberg-Kohn, a energia $E(\rho)$ é mínima para a densidade do estado fundamental correta. Sendo assim, com o auxílio do princípio variacional e utilizando como vínculo a conservação da carga eletrônica, $\int \delta\rho(\vec{r})d\vec{r} = 0$, obtém-se:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta\rho} \right\} d^3\vec{r} = 0 \quad (1.37)$$

Os termos da Equação 1.37 são análogos aos termos do potencial de um sistema não interagente em que os elétrons se movem em um potencial dado por:

$$V_{eff} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\rho) \quad (1.38)$$

onde $v_{xc}(\rho)$ é o potencial de troca e correlação que é dado por:

$$v_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta\rho} \quad (1.39)$$

O hamiltoniano deste sistema auxiliar é denominado de Hamiltoniano de Kohn-Sham e é expresso pela equação:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \quad (1.40)$$

Portanto, a equação de Schrödinger para uma partícula é dada por:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (1.41)$$

onde,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_1^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.42)$$

A equação de Kohn-Shan descreve um sistema de partículas fictícias, que é conectado ao problema real pela densidade eletrônica ρ . É importante salientar que a solução da Equação 1.41, permitem determinar a densidade eletrônica e, posteriormente, os observáveis físicos de interesse do sistema real.

De acordo com a Equação 1.38, observa-se que o potencial efetivo de Kohn-Sham, V_{eff} , depende da densidade eletrônica que, por sua vez, depende do potencial de troca e correlação. Este resultado mostra que a solução da equação de Kohn-Sham deve ser obtida através de um cálculo auto-consistente.

1.3.3 Aproximações para o termo de troca e correlação

O termo de troca e correlação não é conhecido e existem varias aproximações para este termo. A mais conhecida e também a mais simples, corresponde à Aproximação da Densidade Local (LDA). Nesta aproximação supõe-se que os elétrons se comportam como um gás homogêneo de elétrons, na qual a densidade $\rho(\vec{r})$ varia suavemente nas proximidades do ponto \vec{r} . Assumindo isto, o funcional de troca e correlação pode ser escrito como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d^3\vec{r} \quad (1.43)$$

onde ϵ_{xc} é a energia de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons com densidade $\rho(\vec{r})$. Pode-se substituir a energia de troca e correlação pela soma de cada termo separadamente, ou seja:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (1.44)$$

Substituindo na equação

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})[\epsilon_x(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r}))]d^3\vec{r} \quad (1.45)$$

O termo de troca pode ser facilmente obtido e é dado pela expressão:

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (1.46)$$

No entanto, o termo de correlação não possui uma fórmula exata. No caso em que a densidade $\rho(\vec{r})$ não varia uniformemente, a energia de troca e correlação calculada usando a densidade de uma gás de elétrons uniforme, não é mais viável. A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) apresenta uma melhora no que diz respeito à abordagem da correlação de sistemas não homogêneos e é expressa em termos do gradiente da densidade da carga total, isto é:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d^3\vec{r} \quad (1.47)$$

Existem diversas implementações para o GGA e as mais utilizadas são as de Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) [48] e a Perdew-Wang(PW91) [49].

1.4 Método do Pseudopotencial

A idéia central contida na abordagem dos pseudopotenciais consiste no fato que nem todos os elétrons do átomo participam das ligações químicas dos materiais. Assim, pode-se separar os elétrons dos átomos da seguinte forma:

- i) caroço: os elétrons que estão fortemente ligados ao núcleo e juntamente com ele formam um caroço iônico com carga positiva;
- ii) valência: os elétrons que estão fracamente ligados ao núcleo, participando das ligações químicas, que mais significativamente contribuem para as propriedades eletrônicas e estruturais do material;

Além disto, um enorme número de ondas planas é necessário para expandir os orbitais

de caroço, em virtude destes serem muitos localizados. Baseado nestas idéias, o método do pseudopotencial consiste em remover do problema a descrição dos elétrons do caroço, restando somente os elétrons de valência que determinam as propriedades físicas do sistema de interesse.

Para determinar o pseudopotencial (\hat{V}_{ps}), será utilizada a construção de Philips-Kleinmann [50]. Este método utiliza ondas planas ortogonalizadas (OPW, do inglês *Orthogonalized Plane Waves*) na expansão das funções de valência dada por:

$$\psi = \phi + \sum_c a_c \psi_c \quad (1.48)$$

Onde a pseudofunção de valência deve oscilar fortemente na região do caroço, uma vez que é necessário manter a ortogonalidade das funções dos elétrons de caroço. A função ϕ corresponde à pseudofunção de onda, que pode ser expandida em ondas planas, acrescida de uma combinação linear das funções do caroço (ψ_c) e a_c é uma constante desconhecida. Para determinar esta constante é necessário que as funções de onda do caroço sejam ortonormais e que ψ seja ortogonal às funções de onda do caroço, ou seja:

$$a_c = - \langle \psi_c | \phi \rangle \quad (1.49)$$

Supondo que ψ é autofunção do hamiltoniano a ser estudado, ou seja:

$$\hat{H}\psi = \epsilon\psi \quad (1.50)$$

Substituindo a Equação 1.48 na Equação 1.50, considerando o valor da constante a_c , e que ψ_c também seja autofunção do hamiltoniano,

$$\hat{H}\psi_c = \epsilon_c\psi_c \quad (1.51)$$

obtem-se:

$$\hat{H}\phi(\vec{r}) - \sum_c \int \psi_c^*(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_1)\epsilon_c\psi_c(\vec{r})d\vec{r}_1 = \epsilon\phi(\vec{r}) - \sum_c \int \psi_c^*(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_1)\epsilon\psi_c(\vec{r})d\vec{r}_1 \quad (1.52)$$

simplificando, tem-se:

$$\hat{H}\phi(\vec{r}) + \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) \int \psi_c^*(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_1) \psi_c(\vec{r}) d\vec{r}_1 = \epsilon \phi(\vec{r}) \quad (1.53)$$

A soma sobre todos os estado de caroço representa um operador atuando em uma onda plana. Chamando este operador de \hat{V}_R , tem-se:

$$\hat{V}_R = \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) \int \psi_c^*(\vec{r}_1) \psi_c(\vec{r}) d\vec{r}_1 \quad (1.54)$$

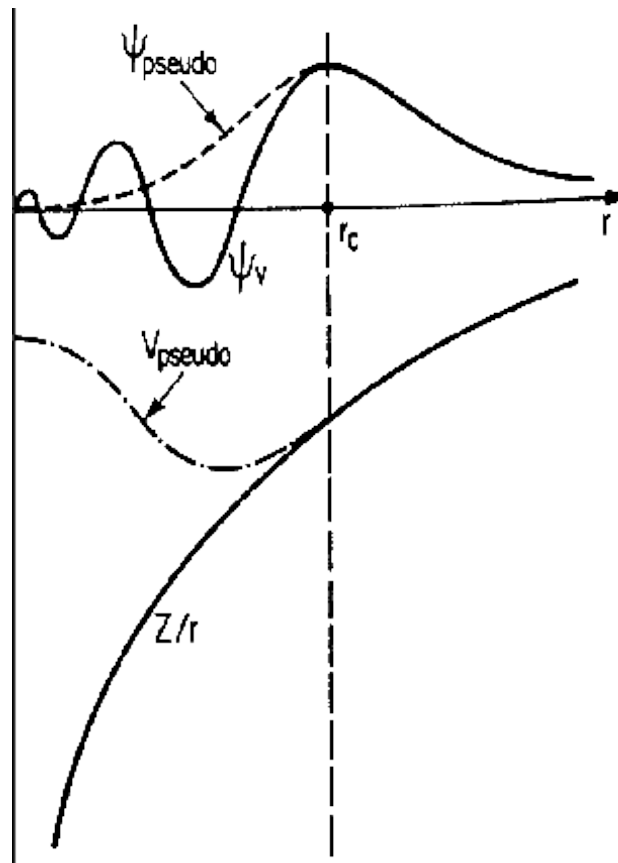


Figura 1.1: Comportamento do pseudopotencial e da pseudofunção de onda (linha tracejada), e do potencial e função de onda real (linha sólida). Figura retirada da Ref. [51]

Rescrevendo a Equação 1.52, tem-se:

$$[\hat{H} + \hat{V}_R(\vec{r})]\phi(\vec{r}) = \epsilon \phi(\vec{r}) \quad (1.55)$$

O hamiltoniano é dado pela expressão:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V} \quad (1.56)$$

Na qual \hat{V} contém o potencial externo do núcleo, o potencial de Coulomb e o potencial de troca e correlação. Portanto,

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{PS}]\phi(\vec{r}) = \epsilon\phi(\vec{r}) \quad (1.57)$$

Esta expressão corresponde a equação de Kohn-Sham para a parte da função de onda que varia suavemente e o termo $\hat{V}_{PS} = \hat{V}_R + \hat{V}$ é o pseudopotencial. De acordo com a Figura 1.1, o pseudopotencial continua a reproduzir o comportamento do potencial colombiano verdadeiro, para valores de r maiores que o raio de corte r_c . Além disto, as funções de onda de valência, que oscilam na região do caroço, são substituídas por uma pseudofunção suave e são idênticas na região de valência.

Existem diversos tipos de pseudopotenciais na literatura, os quais diferem entre si de acordo com os critérios utilizados no processo de geração. Dentre os vários tipos de pseudopotenciais os mais comumente utilizados correspondem aos de *norma conservada*[52] e o pseudopotenciais *Ultrasoft*(do inglês, Ultra-Soft Pseudopotentials - USPP)[63].

Os pseudopotenciais de *norma conservada* estabelece que a densidade de carga da pseudofunção (“pseudocarga”) e a densidade da função de onda real sejam idênticas, dentro de uma esfera centrada no átomo, definida por um raio de corte r_c .

No caso dos pseudopotenciais propostos por Vanderbilt, que foram utilizados neste trabalho, eles permitem a realização dos cálculos com um menor conjunto de ondas planas da base na região do caroço. Em determinados sistemas, uma alta energia de corte se faz necessário para um conjunto de ondas planas da base, desta forma, o pseudopotencial Ultrasoft baseia-se na relaxação da condição da norma, resultando em um menor conjunto base de ondas planas pela diminuição da energia de corte.

1.5 Funções Base

Para obter a solução da equação (1.41) é necessário expandir os orbitais de Kohn-Sham (ψ_i) em uma determinada base,

$$\psi_{\vec{K}}^n = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} \phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} \quad (1.58)$$

onde, $C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$ são os coeficientes desconhecidos da expansão e $\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}$ é uma base escolhida adequadamente. As funções base mais frequentemente utilizadas são as ondas planas e os orbitais do tipo Slater e Gaussiano. Os orbitais do tipo de Slater e as funções Gaussianas são bem localizadas na descrição de um átomo individual. No entanto, uma aproximação diferente e simples é obtida quando usa-se ondas planas como funções base,

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} \quad (1.59)$$

onde \vec{k} é um vetor de onda arbitrário e \vec{K} é um vetor de translação da rede recíproca de um sólido cristalino. Estas funções são completamente delocalizadas e, portanto, podem descrever sistemas maiores que um átomo. Além disto, as ondas planas correspondem às autofunções corretas para os elétrons livres e, deste modo, podem ser consideradas como funções base para o estudo de materiais cristalinos. Substituindo a Equação 1.59 na Equação 1.58 obtém-se um expansão em ondas planas para um infinito conjunto de coeficientes $C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$, dada por:

$$\psi_{\vec{K}}^n = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} \quad (1.60)$$

Na prática não se trabalha com um conjunto base infinito, e para contornar este problema, deve-se truncar esta expansão. Isto pode ser feito limitando o conjunto de todos os \vec{K} com $\vec{K} \leq \vec{K}_{max}$. Desta forma, têm-se uma esfera com raio K_{max} centrada na origem do espaço recíproco.

Portanto, todos os vetores que estão internos a esfera são levados em conta no conjunto base. Entretanto, em vez de K_{max} , frequentemente a energia correspondente ao K_{max} é expressa através da energia de corte:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad (1.61)$$

1.5.1 Método APW - *Augmented Plane Wave*

O método APW (do inglês, *Augmented Plane Waves* - APW) [54] está baseado no fato de que a função de onda e o potencial variam muito fortemente na região mais próxima dos átomos,

enquanto na região entre os átomos (região intersticial) a função de onda e o potencial variam mais suavemente. Dentro deste contexto, na região intersticial, o potencial periódico pode ser considerado como constante e a função de onda pode ser expandida em onda plana. Já no caso da região mais próxima ao núcleo, o potencial periódico é expandida em harmônicos esféricos e as funções de ondas são aproximadas por funções atômicas. De acordo com esta idéia, a célula unitária do cristal é dividida em duas regiões:

i) Região I: região com simetria esférica, contendo os núcleos e os elétrons mais próximos ao núcleo, chamada esfera de *muffin-tin* (MT) com raio de *muffin-tin* (R_{MT});

ii) Região Intersticial: região que compreende o espaço fora da esfera, entre os átomos;

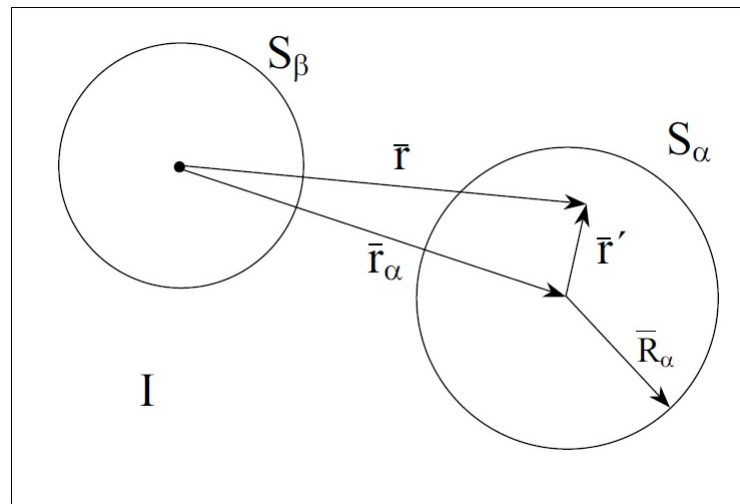


Figura 1.2: Divisão de uma célula unitária com dois átomos na região *muffin tin* e na região intersticial. O ponto no centro da esfera S_β corresponde ao centro do eixo de coordenadas. Figura retirada da Ref. [54]

Neste método as funções de base usadas em cada região citada são [55]:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_k e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & (r \in I) \\ \sum_{\ell, m} A_{\ell, m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} \mu_{\ell}^{\alpha}(r', E) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & (r \in S_{\alpha}) \end{cases} \quad (1.62)$$

em que S_{α} corresponde à região chamada de esfera de *muffin tin*, envolvendo cada átomo do tipo α e I corresponde à região Intersticial. Além disto, Ω corresponde ao volume da célula unitária, $Y_m^{\ell}(\hat{r}')$ são os harmônicos esféricos, $A_{\ell, m}^{\alpha}$ corresponde aos coeficientes de ajuste da expansão, E_{ℓ} corresponde às autoenergias e μ_{ℓ}^{α} são as soluções da equação radial de Schödinger.

O problema físico pode ser melhor compreendido com o auxílio da Figura 1.2 que ilustra a célula unitária de dois átomos, onde é possível perceber a esfera de *muffin-tin* e a região

intersticial (I).

O problema envolvido na solução destas equações está na conexão entre as funções no contorno da esfera, que devem ser contínuas no raio de corte. Ademais, a aproximação APW conduz a elementos de matriz de um operador muito complicado dependente da energia.

1.5.2 Método LAPW - *Linear Augmented Plane Wave*

O método LAPW (do inglês, Linearized Augmented Plane Wave - LAPW) [56] consiste em uma evolução do método APW (Seção 1.5.1), no sentido de que retira do problema o impasse na Equação 1.62, na qual a função radial (u_l^α) depende do autovalor $E = \epsilon_n^{\vec{k}}$ que, por sua vez, é desconhecido.

De acordo com a abordagem do método LAPW uma alternativa para contornar este problema é expandir a função radial (u_l^α) em uma série de Taylor,

$$u_l^\alpha(r', \epsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_k^n) \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} + O(E_0 - \epsilon_k^n)^2 \quad (1.63)$$

Substituindo a equação 1.63 na 1.62, obtêm as funções de base usadas em cada região [54] neste método:

$$\varphi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_k e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & (\vec{r} \in I) \\ \sum_{\ell, m} [A_{\ell, m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} \mu_\ell^\alpha(\vec{r}', \vec{E}_0) + B_{\ell, m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} \dot{\mu}_\ell^\alpha(\vec{r}', \vec{E}_0)] Y_{\ell, m}(\vec{r}') & (\vec{r} \in S_\alpha) \end{cases} \quad (1.64)$$

1.5.3 Método PAW - *Projector Augmented Wave*

A base do método PAW (do inglês, Projector Augmented Waves) [57, 58] está no método APW e em seu sucessor linear LAPW que já foram discutidos em seções anteriores.

O método PAW combina a versatilidade do método APW, com a simplicidade da aproximação dos pseudopotenciais. Desta forma, estende o método APW e do pseudopotencial em um método de todos os elétrons (*all-electron*) com funções de onda completas, que não acessíveis na aproximação do pseudopotencial, e com o potencial apropriadamente determinado a partir da densidade de carga total. A estratégia deste método consiste em dividir a função de onda em duas partes:

- i) uma expansão de ondas parciais dentro das esferas centradas nos átomos ;

ii) funções envelope fora das esferas;

Assim, é necessário garantir um acoplamento entre as funções envelope e a expansão das ondas parciais, de tal forma que se assegure a continuidade da funções e também das primeiras derivadas na interface entre as duas regiões. Tendo isto em vista, no método PAW a função de onda real é substituída por uma auxiliar computacionalmente conveniente, de tal forma que a função de onda real $|\psi\rangle$ esteja relacionada com a função auxiliar $|\tilde{\psi}\rangle$ através do operador τ :

$$|\psi\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle \quad (1.65)$$

onde o operador τ é dado pela expressão:

$$\tau = \mathbf{1} + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i| \quad (1.66)$$

Na qual $\langle\tilde{p}_i|$ é uma função de projeção, $|\phi_i\rangle$ são as soluções da equação de Schrödinger para o átomo isolado e $|\tilde{\phi}_i\rangle$ corresponde às pseudofunções auxiliares. Os projetores são funções localizadas na região de aumento e são responsáveis pela conexão entre as funções envelopes e a expansão em ondas parciais. De acordo com o operador τ é possível escrever a função de onda de todos os elétrons:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle \quad (1.67)$$

onde i refere-se aos sítios atômicos. O primeiro termo da equação ($|\tilde{\psi}\rangle$) corresponde à função de onda auxiliar. O segundo termo ($\sum_i |\phi_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle$) corresponde às funções de onda parciais que, por sua vez, correspondem às soluções da equação de Schrödinger para o átomo isolado. O último termo ($-\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle$) tem como objetivo cancelar a função auxiliar dentro da região atômica e cancelar a contribuição das ondas parciais fora da região atômica.

No caso dos elétrons de caroço, os orbitais são decompostos de forma análoga às funções de onda de valência:

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + |\tilde{\phi}_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle \quad (1.68)$$

Em face aos coeficientes das onda parciais serem iguais a unidade para os estados de caroço,

não é necessário definir as funções projetoras. Portanto, para os elétrons de caroço aplica-se a aproximação do caroço congelado, na qual a densidade eletrônica é idêntica à densidade correspondente em um átomo isolado.

O método PAW é largamente utilizado neste trabalho, tanto no estudo do processo da adsorção da molécula de água sobre a superfície de grafeno, quando no estudo da adsorção da molécula de água sobre a superfície Fe(100).

Detalhes Computacionais

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados utilizando o formalismo da Teoria do Funcional Densidade, conforme implementado no código computacional VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [59, 60, 61, 62] com a aproximação do gradiente generalizado (GGA), com o funcional de troca e correlação seguindo o tratamento de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) e Perdew-Wang (PW91). Este código é um dos mais utilizados para a resolução da equação de Kohn-Sham, e permite o estudo e simulação de diversos sistemas quânticos.

Os elétrons foram tratados pelo método PAW (Projector Augmented Wave) [58]. No entanto, o pseudopotencial ultrasoft [63] foi utilizado com o intuito de avaliar os efeitos sobre a energia de adsorção dos sistemas com apenas uma molécula adsorvida sobre a superfície de grafeno. As integrais no espaço recíproco são calculadas de acordo com o esquema proposto por Monkhorst Pack [64]. O estudo da transferência da carga foi feito com o auxílio do método de carga de Bader [65].

O critério de convergência para a energia foi obtido quando a diferença da energia entre dois ciclos consecutivos fosse menor que 10^{-5} eV para todos os sistemas estudados neste trabalho.

No estudo da adsorção da molécula de água sobre a superfície de grafeno, foi utilizado uma supercélula 4x4 de grafeno, contendo 32 átomos de carbono, com uma distância de 16 Å [11] entre camadas adjacentes. Os sistemas foram totalmente relaxados até que as componentes das forças fossem menores que 0.01 eV/Å. A relaxação estrutural e o cálculo da energia total foi feita utilizando uma amostragem com 25 pontos K ($5 \times 5 \times 1$). Entretanto, para o cálculo da densidade de estados (DOS) foi utilizado uma amostragem de 225 pontos K ($15 \times 15 \times 1$). Foi utilizado um conjunto de ondas planas com energia de corte de 816 eV [11].

No estudo da adsorção da molécula de água sobre a superfície Fe(100) foi utilizado a supercélula (3x3) e (2x2) em relação à célula primitiva contendo 45 e 20 átomos de ferro, respectivamente. A superfície de ferro é simulada com uma geometria periódica que consiste de 5 camadas de ferro, sendo que três camadas são deixadas com suas posições mantidas fixas e duas camadas são deixadas “soltas”, ou seja, de modo que pudessem mover suas posições durante a relaxação, mais um espaçamento de vácuo de 12 Å. Os sistemas foram relaxados até que as componentes das forças fossem menores que 0.01 eV/Å. A relaxação estrutural e o cálculo da energia total feitas utilizando uma amostragem 36 pontos K ($6 \times 6 \times 1$). Foi utilizado um conjunto de ondas planas com energia de corte de 400 eV [38]. O cálculo da barreira de energia

(Ver Apendice 3) para o processo de dissociação da molécula de água sobre a superfície Fe(100) é feito utilizando o método Nudged Elastic Band (NEB) [66] e o Climbing Image Nudged Elastic Band (CI-NEB) [67] (Ver Apendice 4), que consiste de uma versão atualizada do Nudged Elastic Band (NEB) para determinar o caminho de mínima energia com melhor precisão.

Estudo da Adsorção da Molécula de Água Sobre a Superfície de Grafeno.

No estudo da adsorção de moléculas sobre superfícies é necessário determinar as propriedades dos subsistemas isolados os quais, no presente trabalho, representam a molécula de água isolada e a superfície de grafeno, de modo a validar, via comparação, com outros trabalhos teóricos e também com resultados obtidos experimentalmente. Sendo assim, a molécula de água teve a sua geometria otimizada em uma caixa cúbica com dimensões de $20\text{\AA} \times 20\text{\AA} \times 20\text{\AA}$, sendo que, durante o processo de otimização, todas as posições atômicas foram deixadas "soltas" de modo que pudessem se mover no sentido de reduzir forças e energia.

No caso da otimização da folha de grafeno, a mesma foi feita variando o parâmetro de rede da estrutura, numa faixa de valores de $\pm 10\%$ na vizinhança do valor experimental [1], de tal forma que o melhor parâmetro é obtido quando a energia do sistema é mínima. Os resultados obtidos com diferentes funcionais são comparados aos valores obtidos experimentalmente e também teoricamente e estão sumarizados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Propriedades estruturais da molécula de água isolada e da superfície de grafeno: comprimento de ligação O-H, ângulo H-O-H, momento de dipolo, parâmetro de rede da folha de grafeno e comprimento de ligação C-C

	PW91-USPP	PBE-PAW	PW91-PAW	Experimental/Teórico [1]*, [68] ⁺
$d_{O-H}(\text{\AA})$	0.973	0.972	0.971	0.957 ⁺
$\theta_{H-O-H}(\text{graus})$	104.8	104.4	104.6	104.5 ⁺
$\mu(D)$	1.922	1.903	1.908	1.855 ⁺
Parâmetro de rede (\AA)	2.462	2.468	2.466	2.460*
$d_{C-C}(\text{\AA})$	1.421	1.425	1.424	1.420 ⁺

Como pode ser visto na Tabela 3.1, a utilização do USPP com o funcional PW91 fornece valores ligeiramente maiores do que os obtidos com o método PAW para as propriedades da água. Entretanto, os valores obtidos para o parâmetro de rede e da ligação carbono-carbono (d_{C-C}) no grafeno são menores utilizando o USPP. Um comportamento similar é notado quando se compara o funcional PBE e PW91 com o método PAW.

3.1 Adsorção de uma molécula de água sobre a superfície de grafeno.

O sítio de adsorção desempenha um papel importante nas propriedades estruturais e eletrônicas de uma molécula depositada sobre uma superfície. Em todos os sítios estudados para a adsorção de uma molécula de água sobre a folha de grafeno, a molécula foi colocada a uma distância inicial de aproximadamente 3.5\AA relativamente à superfície, como é mostrada na Figura 3.1. A adoção deste valor resultou do fato de que, em trabalhos semelhantes, a distância inicial utilizada foi desta magnitude.

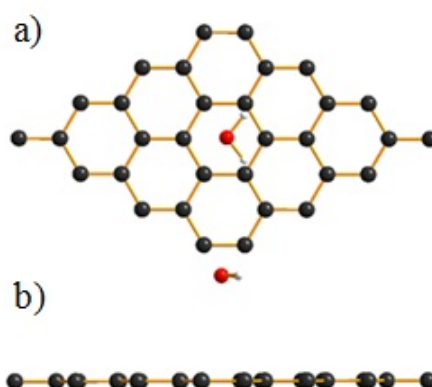


Figura 3.1: Adsorção de uma molécula de água sobre a superfície de grafeno. A figura mostra o caso da molécula situada no centro do anel hexagonal: a) vista superior e b) vista lateral.

Foram considerados três sítios de adsorção: a molécula de água exatamente acima do átomo de carbono (T), no meio da ligação C-C (B) e no centro do anel hexagonal (C). Para cada uma destas posições as seguintes orientações em relação à folha de grafeno foram consideradas: ligação O-H paralela à superfície (n), ligação O-H apontando para baixo (d) e ligação O-H apontando para cima (u). As posições atômicas da superfície de grafeno e da molécula de água foram completamente relaxadas durante o cálculo. Sendo assim, após o processo de relaxação, a distância entre a molécula e a camada de grafeno é calculada com base em uma média ponderada das diferentes posições dos átomos constituintes da molécula e da posição do átomo de carbono da folha de grafeno, onde o número atômico (Z) foi utilizado como fator de peso para a média ponderada. Os valores obtidos com os diferentes métodos estão listados na Tabela 3.2.

Verifica-se, mediante a análise dos valores da Tabela 3.2, uma pequena diferença, da ordem de 0.01 a 0.03\AA , quando se compara os resultados que utilizam o método PAW, no caso PBE e PW91 (colunas 4 e 5 da Tabela 3.2). Os efeitos da utilização do método USPP com respeito aos dois casos que utilizam o PAW são também pequenos sobre as distâncias calculadas.

Para todos estes sistemas, que compreendem distintas orientações e sítios de adsorção, é analisada a sua estabilidade, isto é, a energia de adsorção. Esta foi calculada com o intuito de determinar a mais estável posição e também a orientação da molécula relativamente à superfície de grafeno. A energia de adsorção [11] corresponde à energia da folha de grafeno limpa,

Tabela 3.2: Distância média entre a superfície de grafeno e a molécula de água para as várias posições e orientações. Os cálculos efetuados com os funcionais PW91-USPP, PBE-PAW e PW91-PAW são comparados com resultados da literatura obtidos com o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins (TM) com o funcional PBE.

Posição	Orientação	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)[11]
		PW91-USPP	PBE-PAW	PW91-PAW	PBE-TM
B	u	3.71	3.71	3.69	3.70
T	u	3.71	3.71	3.69	3.70
C	u	3.71	3.71	3.69	3.69
B	n	3.54	3.55	3.58	3.55
T	n	3.54	3.56	3.57	3.56
C	n	3.54	3.55	3.55	3.55
B	d	4.05	4.02	4.05	4.05
T	d	4.07	4.02	4.05	4.05
C	d	4.08	4.02	4.05	4.02

adicionada da energia da molécula de água isolada, menos a energia total do sistema relaxado (H_2O) \cdots | (a barra representa a posição da folha de grafeno), conforme indicado pela expressão abaixo:

$$E_a = E_{grafeno} + E_{H_2O} - E_{total} \quad (3.1)$$

Os valores obtidos, com as diferentes aproximações, estão sumarizados na Tabela3.3.

Tabela 3.3: Energia de adsorção para os sistemas com uma molécula de água adsorvida sobre a superfície de grafeno, para os vários sítios de adsorção e orientações. Os cálculos efetuados com os funcionais PW91-USPP, PBE-PAW e PW91-PAW são comparados com resultados da literatura obtidos com o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins (TM) com o funcional PBE.

Posição	Orientação	E_a (meV)	E_a (meV)	E_a (meV)	E_a (meV)[11]
		PW91-USPP	PBE-PAW	PW91-PAW	PBE-TM
B	u	74	21	33	18
T	u	74	21	34	19
C	u	74	22	35	20
B	n	80	28	38	24
T	n	82	25	37	24
C	n	83	26	40	27
B	d	73	21	32	18
T	d	73	21	32	19
C	d	72	22	33	19

Como esperado para estes métodos, uma vez que todos utilizam a aproximação GGA, os valores para a energia de adsorção são pequenos, mas suficientes para indicarem a mais favorável orientação e posição da molécula de água sobre a monocamada de grafeno (ver Figura1). Os resultados indicam que a energia depende fortemente do funcional utilizado. Por exemplo, utilizando o PW91-USPP, foram obtidos valores para a energia de adsorção da ordem de mais que

o dobro quando se compara com os valores obtidos com o PW91-PAW. Além disto, muito dos valores obtidos com o PW91-PAW são 50 % maiores, quando comparados aos valores obtidos com o PBE-PAW, exceto para a molécula de H_2O na orientação n sobre os sítios B e T da superfície de grafeno. Nota-se ainda que a energia de adsorção depende mais fortemente da orientação (u, v, d) do que da posição (B, T, C). Variações da ordem de 3 a 8 meV em relação à orientação são observadas, considerando os diferentes métodos, enquanto variações de 1 a 3 meV ocorrem quando são analisadas as diferentes posições.

Através do método da análise de carga de Bader [65], é possível avaliar a transferência da carga (CT) entre o grafeno e a molécula de água. Estes resultados são apresentados na Tabela 3.4 e indicam uma pequena transferência de carga da molécula de água para a superfície de grafeno quando o átomo de oxigênio aponta para superfície. A transferência é invertida quando o átomo de hidrogênio aponta para a folha de grafeno, ou seja, a transferência de carga ocorre da folha de grafeno para a molécula de água.

A CT atinge seu valor máximo nos sítios mais estáveis, ou seja, quando a molécula de água está paralela à superfície, como mostrado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Transferência de carga da superfície de grafeno para a molécula de água para os vários sítios de adsorção e as orientações. Os cálculos efetuados com os funcionais PBE-PAW e PW91-PAW são comparados com resultados da literatura obtidos com o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins (TM) com o funcional PBE.

Posição	Orientação	CT(e)	CT(e)	CT(e)[11]	CT(e)[22]
		PBE-PAW	PW91-PAW	PBE-TM	PBE-TM
B	u	-0.0015	-0.0010	-0.021	-
T	u	-0.0012	-0.0014	-0.021	-
C	u	-0.0009	-0.0010	-0.021	-0.0028
B	n	-0.0020	-0.0016	-0.013	-
T	n	-0.0016	-0.0017	-0.015	-
C	n	-0.0026	-0.0025	-0.014	-
B	d	0.0007	0.0000	0.009	-
T	d	0.0011	-0.0002	0.009	-
C	d	0.0006	0.0006	0.010	-

No regime de uma molécula de água sobre a superfície de grafeno, a CT é muito pequena, pois uma molécula de água não é capaz de induzir estados próximos ao nível de Fermi, como ilustrado na densidade de estados mostrada na Figura 3.2.

De acordo com a análise do gráfico, a adsorção da molécula de água não altera o "gap" da superfície do grafeno, ainda que claramente seja possível observar os estados associados à molécula de água.

O comportamento das metodologias empregadas no cálculo é analisado através da curva de adsorção em função da distância da molécula de água à superfície de grafeno, conforme ilustra a Figura 3.3. Neste gráfico os valores para a energia de adsorção estão negativos, pois foi calculada através da subtração da energia total do sistema pela energia dos sistemas isolados,

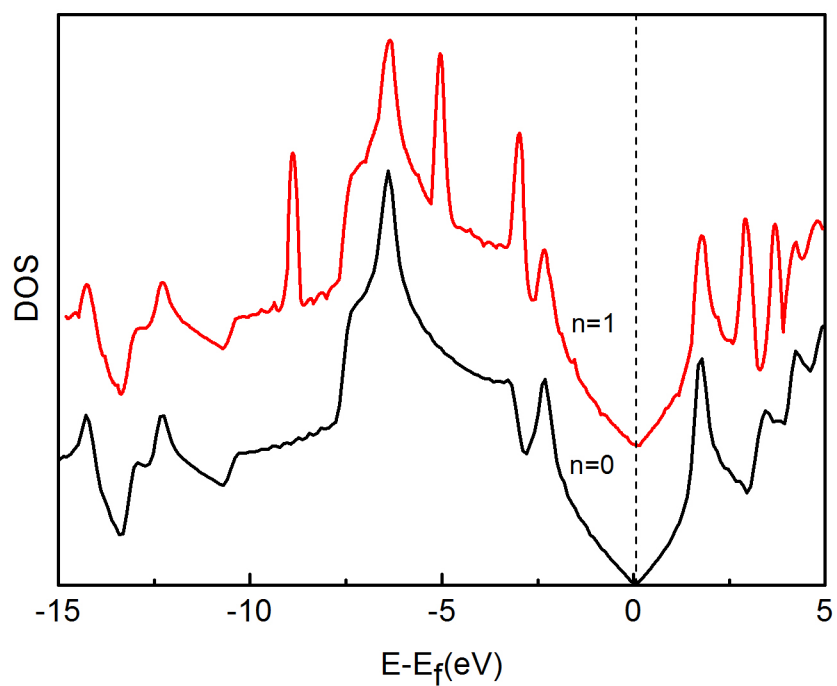


Figura 3.2: Densidade de estados para a superfície de grafeno isolada ($n=0$) e com uma molécula de água adsorvida ($n=1$).

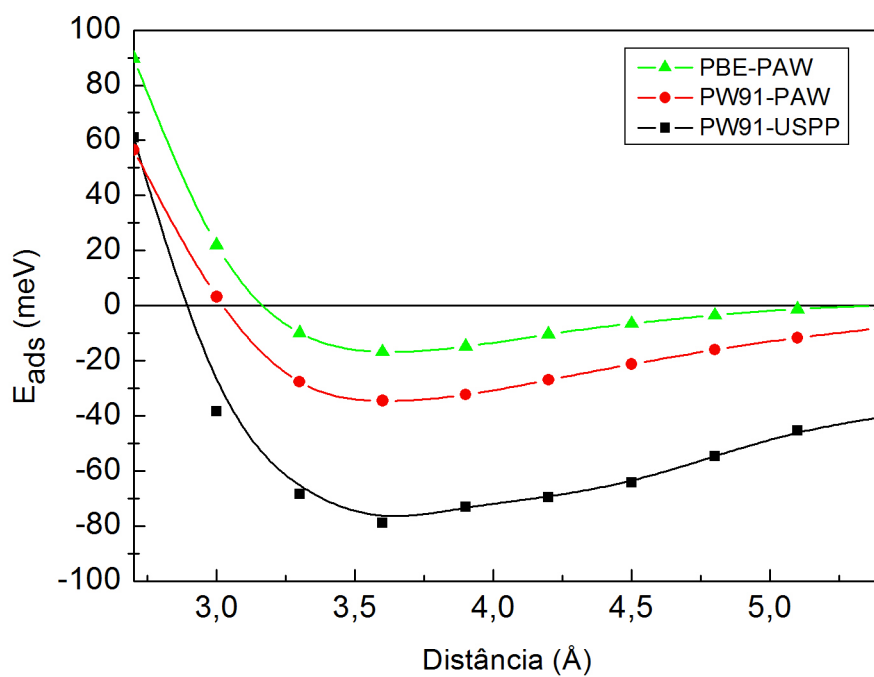


Figura 3.3: Energia de adsorção em função da distância da molécula de água à folha de grafeno, considerando a posição (C) com orientação (u)

ou seja, multiplicando-se a Equação 3.1 por -1. Foi considerado o sistema em que a molécula encontrava-se na posição (C) com orientação (u). Com base na análise do gráfico, na região de equilíbrio o PW91-USPP, fornece maior estabilidade ao sistema, seguido pelos PW91-PAW e PBE-PAW, respectivamente. No entanto, para valores distantes da superfície, o USPP-PW91 continua a fornecer valores ligados para a energia, que do ponto de vista físico é inconsistente, uma vez que, a molécula está suficientemente distante da superfície, de modo que não há interação. A curva obtida com o PBE-PAW indica um comportamento esperado tanto na região de equilíbrio, quanto para longas distâncias. Já o PW91-PAW possui um comportamento mais adequado que o PBE-PAW na região de equilíbrio, porém fornece pequenos valores de interação para longas distâncias. Em virtude disto, emprega-se o PBE-PAW e o PW91-PAW no estudo da interação de pequenos agregados de água sobre e em ambos os lados da superfície de grafeno nas próximas seções. Além disto, o USPP, devido a sua construção, é inviável no estudo da transferência de carga com a análise de Bader.

3.2 Adsorção de agregados de água sobre a superfície de grafeno.

A adsorção de pequenos agregados de água, interagindo com a monocamada de grafeno também foi examinada, levando-se em conta a orientação dos agregados e o número de ligações O-H apontando para a superfície de grafeno. Com este objetivo, a distância inicial entre os agregados de água e a monocamada de grafeno foi estimada tendo em vista os sítios mais estáveis já determinados para o caso de uma única molécula adsorvida, como já visto.

Os agregados foram propostos de acordo com investigações experimentais e teóricas [68] e posteriormente otimizados separadamente com os mesmos procedimentos feitos para uma molécula isolada. Através da análise destas estruturas, verifica-se que cada molécula de água se conecta com a sua vizinha através de um átomo de hidrogênio, formando desta forma o que se denomina de uma ligação de hidrogênio.

No caso dos trímeros, tetrâmeros e pentâmeros, as estruturas otimizadas possuem a forma de um anel do qual participam os átomos de oxigênio e um dos átomos de hidrogênio de cada molécula de água, enquanto o outro átomo de hidrogênio aponta para fora do plano do anel. Os momentos de dipolo (ver Tabela 3.5) obtidos para os vários agregados de água isolados encontram-se em bom acordo com os valores obtidos na referência [68].

Com base nos resultados desta tabela, nota-se que o dímero apresenta maior momento de dipolo, enquanto os outros agregados apresentam momento de dipolo menor ainda que o monômero de água. Além disto, foi também determinada a energia de ligação das moléculas de água no agregado. Esta energia é definida pela equação:

Tabela 3.5: Momento de dipolo dos agregados de água. Os cálculos efetuados com os funcionais PBE-PAW e PW91-PAW são comparados com resultados da literatura obtidos com o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins (TM) com o funcional PBE.

Sistemas	$\mu(D)$	$\mu(D)$	$\mu(D)[68]$
	PBE- PAW	PW91-PAW	PBE-TM
dímero	2.729	2.752	2.683
trímero	1.194	1.195	1.071
tetrâmero	0.000	0.000	0.000
pentâmero	1.027	1.031	0.927

$$E_b = nE_{H_2O} - E_{total}, \quad (3.2)$$

na qual n é o número de moléculas no agregado, E_{H_2O} é a energia da molécula isolada e E_{total} corresponde à energia do agregado isolado. Os valores obtidos estão mostrados na Tabela 3.6 e indicam uma forte ligação entre as moléculas de água.

Tabela 3.6: Energia de ligação, em eV, para cada um dos agregados de água, calculada no seu conjunto e por molécula. Os cálculos efetuados com os funcionais PBE-PAW e PW91-PAW são comparados com resultados da literatura obtidos com o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins (TM) com o funcional PBE.

Sistemas	E_b	E_b/mol	E_b	E_b/mol	$E_b[22]$	$E_b/mol[22]$
	PBE-PAW	PBE-PAW	PW91-PAW	PW91-PAW	PW91-TM	PW91-TM
dímero	0.24	0.12	0.25	0.12	0.24	0.12
trímero	0.72	0.24	0.76	0.25	0.71	0.24
tetrâmero	1.31	0.32	1.37	0.34	1.28	0.32
pentâmero	1.74	0.34	1.83	0.36	1.70	0.34

Após a obtenção das geometrias otimizadas dos agregados de água, estas foram colocadas sobre a monocamada de grafeno e então foi permitido que, durante o processo da relaxação, todas as posições atômicas pudessem ser variadas. Não houve, no entanto, significativa alteração da estrutura e da forma do agregado como pode ser visto na Figura 3.4.

A estabilidade de cada sistema e a sua mais estável orientação foi determinada através do cálculo e da análise da energia de adsorção (ver Tabela 3.7). Verifica-se que estes valores apresentam um aumento, na energia de adsorção, com relação aos valores obtidos para o caso com apenas uma molécula adsorvida .

Os valores constantes da Tabela 3.7 indicam que a energia de adsorção apresenta um valor mínimo para o dímero na orientação (2a), sendo maior para as configurações (2b) e (2c). Em seguida, apresenta uma leve diminuição para os trímeros (da ordem de 4 meV) e para os tetrâmeros tem-se energias muito próximas. A energia volta a aumentar para o pentâmero, tanto na orientação (5a) quanto na (5b).

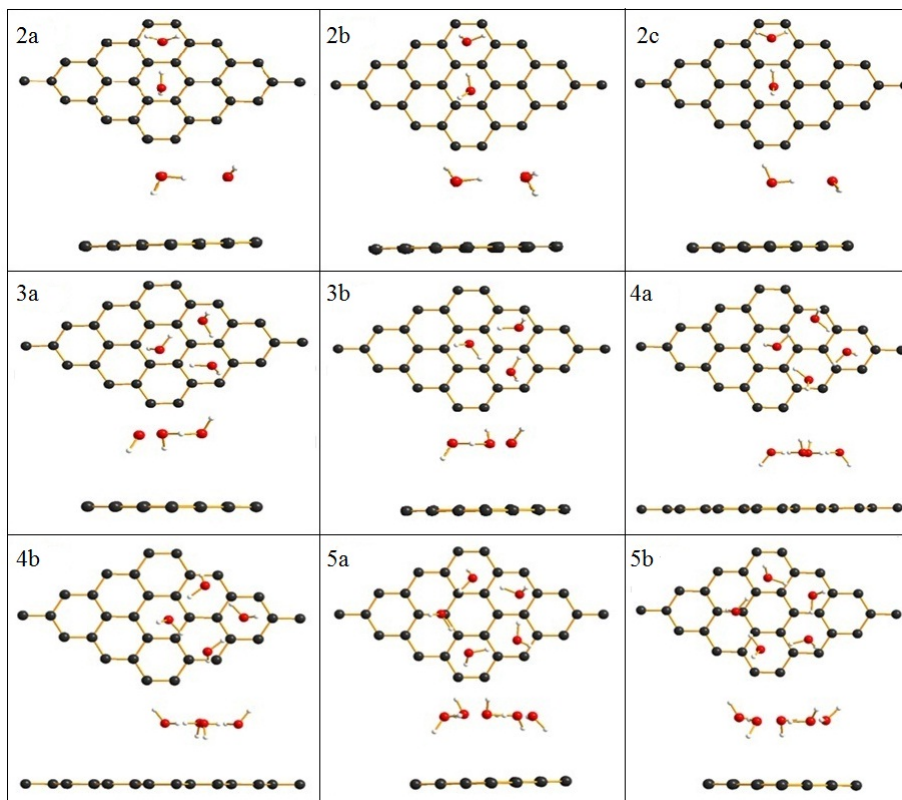


Figura 3.4: Vista superior e lateral dos agregados de água sobre a superfície de grafeno. As figuras 2a, 2b e 2c, correspondem a três configurações distintas nas orientações do dímero em relação à folha de grafeno. Similamente para 3a e 3b no caso do trímero, 4a e 4b para o tetrâmero e 5a e 5b para o pentâmero.

Observa-se que todas estas estruturas dos agregados são fracamente ligadas à superfície de grafeno, com uma energia de adsorção por molécula que varia de 14 a 29 meV com o PBE-PAW e de 20 a 40 meV com o PW91-PAW. Estes valores não dependem muito da orientação do agregado relativamente à superfície de grafeno, nem do seu tamanho, exceto para a estrutura 2a que apresenta uma energia de adsorção cerca de 50 % menor que as outras configurações do dímero (2b e 2c).

O agregado de água mais fortemente ligado é o pentâmero. Deste modo, a energia de adsorção, de um modo geral, tende para valores maiores com o aumento do tamanho do agregado, ainda que não apresentando um comportamento linear. Entretanto, a energia de adsorção por molécula tende a valores pequenos quando o tamanho do agregado aumenta.

A energia total de adsorção e a energia de adsorção por molécula apresentam valores diferentes a depender o funcional utilizado. Os valores obtidos com o PW91 sugerem maior estabilidade para os sistemas estudados porém, observando a variação relativa, apresentam as mesmas características que os valores obtidos utilizando o PBE.

Comparando a energia de ligação dos agregados com a energia de adsorção, observa-se que a primeira é de uma ordem de grandeza 10^3 vezes maior que a da segunda. Isto encontra correspondência no fato de que há uma reduzida mudança da geometria dos agregados após

Tabela 3.7: Energia de adsorção, em meV, para os sistemas com agregados de água sobre a superfície de grafeno e por molécula. Os cálculos efetuados com os funcionais PBE-PAW e PW91-PAW são comparados com resultados da literatura obtidos com o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins (TM) com o funcional PBE. As informações contidas nas duas primeiras colunas (2a, 2b, ..., 5b) guardam correspondência com a Figura 3.4

Nº de mol. de H ₂ O	Orientação	E_a	E_a /mol	E_a	E_a /mol	E_a [22]	E_a /mol[22]
		PBE-PAW	PBE-PAW	PW91-PAW	PW91-PAW	PBE-TM	PBE-TM
2	a	32.0	16.0	50.0	25.0	28.0	14.0
2	b	58.0	29.0	80.0	40.0	65.0	32.0
2	c	58.0	29.0	76.0	38.0	56.0	28.0
3	a	53.0	18.0	74.0	25.0	48.0	16.0
3	b	54.0	18.0	76.0	25.0	49.0	16.0
4	a	57.0	14.0	81.0	20.0	52.0	13.0
4	b	63.0	16.0	88.0	22.0	-	-
5	a	68.0	14.0	96.0	19.0	64.0	13.0
5	b	70.0	14.0	99.0	20.0	65.0	13.0

Tabela 3.8: Transferência de carga, em unidades de carga elementar, da superfície de grafeno para os agregados de água. Os cálculos efetuados com os funcionais PBE-PAW e PW91-PAW são comparados com resultados da literatura obtidos com o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins (TM) com o funcional PBE. As informações contidas nas duas primeiras colunas (2a, 2b, ..., 5b) guardam correspondência com a Figura 3.4

Nº de mol. de H ₂ O	Orientação	CT	CT/mol	CT	CT/mol	CT[22]	CT/mol[22]
		PAW-PBE	PAW-PBE	PAW-PW91	PAW-PW91	PBE-TM	PBE-TM
2	a	0.0030	0.0015	0.0031	0.0015	0.0026	0.0013
2	b	0.0052	0.0026	0.0055	0.0026	0.0114	0.0057
2	c	0.0043	0.0021	0.0042	0.0021	0.0073	0.0036
3	a	0.0052	0.0017	0.0049	0.0016	0.0038	0.0013
3	b	0.0035	0.0012	0.0032	0.0010	0.0114	0.0038
4	a	0.0068	0.0017	0.0068	0.0017	0.0058	0.0014
4	b	0.0081	0.0020	0.0083	0.0021	-	-
5	a	0.0112	0.0022	0.0115	0.0023	0.0065	0.0013
5	b	0.0110	0.0022	0.0106	0.0021	0.0094	0.0019

serem adsorvidos sobre a superfície de grafeno, comparado com o caso onde os agregados estão isolados.

A transferência de carga destes sistemas aumenta com o aumento do tamanho do agregado conforme indica a Tabela 3.8. Por exemplo, nos casos do dímero e do trímero, os valores da CT da superfície de grafeno para a molécula estão situados entre 0.003e e 0.005e tanto no cálculo utilizando o PBE quanto no caso do PW91. No caso do tetrâmero, a CT aumenta para valores da ordem de 0.007 a 0.008e, enquanto, no caso do pentâmero, a CT aumenta para 0.01e. Isto parece indicar que quanto maior o adsorvato de água, maior é a CT da superfície de grafeno. É importante salientar que a análise de carga de Bader, associada com os funcionais PBE e PW91, conduz a valores muito pequenos, e próximos nos dois métodos para a transferência de carga.

No limite de pequenos agregados, não existe nenhuma mudança significativa, próximo ao nível de Fermi, na densidade de estados para os sistemas mais estáveis, conforme ilustrado na

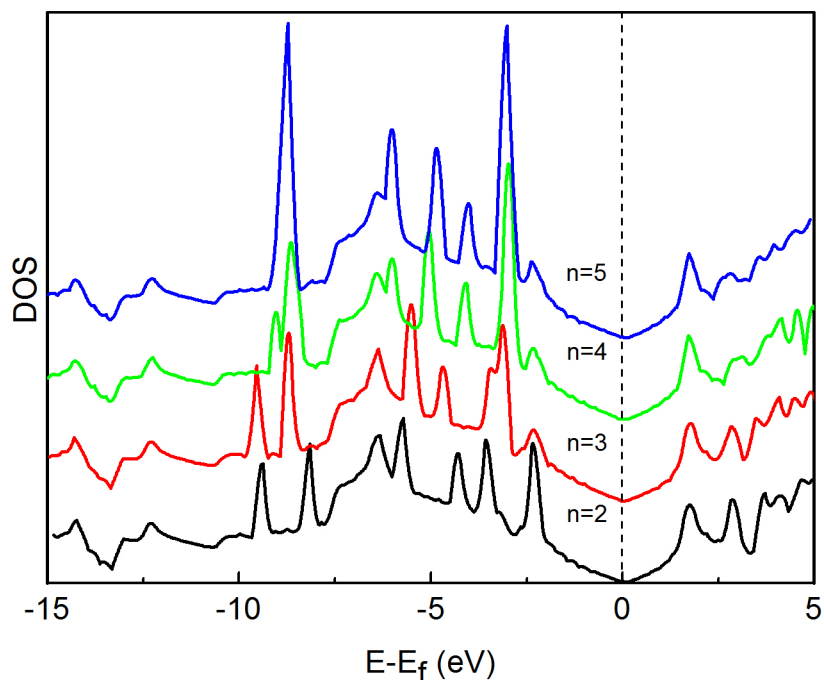


Figura 3.5: Densidade de estados, para os sistemas com maior energia de adsorção, com $n = 2$ até $n = 5$ moléculas adsorvidas na superfície de grafeno.

Figura 3.5. Isto ocorre devido à fraca interação dos agregados com a folha de grafeno, o que não é suficiente para introduzir orbitais moleculares próximos ao nível de Fermi.

3.3 Superfície de grafeno intercalada por agregados de água.

A partir da análise da adsorção de uma molécula e de agregados de água sobre a folha de grafeno, foram propostos diversos sistemas nos quais a folha de grafeno encontrava-se entre os agregados de água, ou seja, a folha de grafeno comportando-se como uma membrana separando líquidos [24]. Deste modo, foi trasladado as posições atômicas dos sítios mais estáveis do monômero e de todos agregados adsorvidos à folha de grafeno, sistemas já estudados, para uma distância simetricamente oposta situada na parte inferior da camada de grafeno, de tal forma que a distância entre os agregados fosse de aproximadamente 7 Å.

Todos os sistemas foram postos para relaxar com todas as posições atômicas “soltas” e verificou-se que a geometria dos agregados não se modifica muito, quando comparado aos casos já estudados (ver a Figura 3.6).

A energia de adsorção para estes sistemas foi calculada de acordo com a expressão:

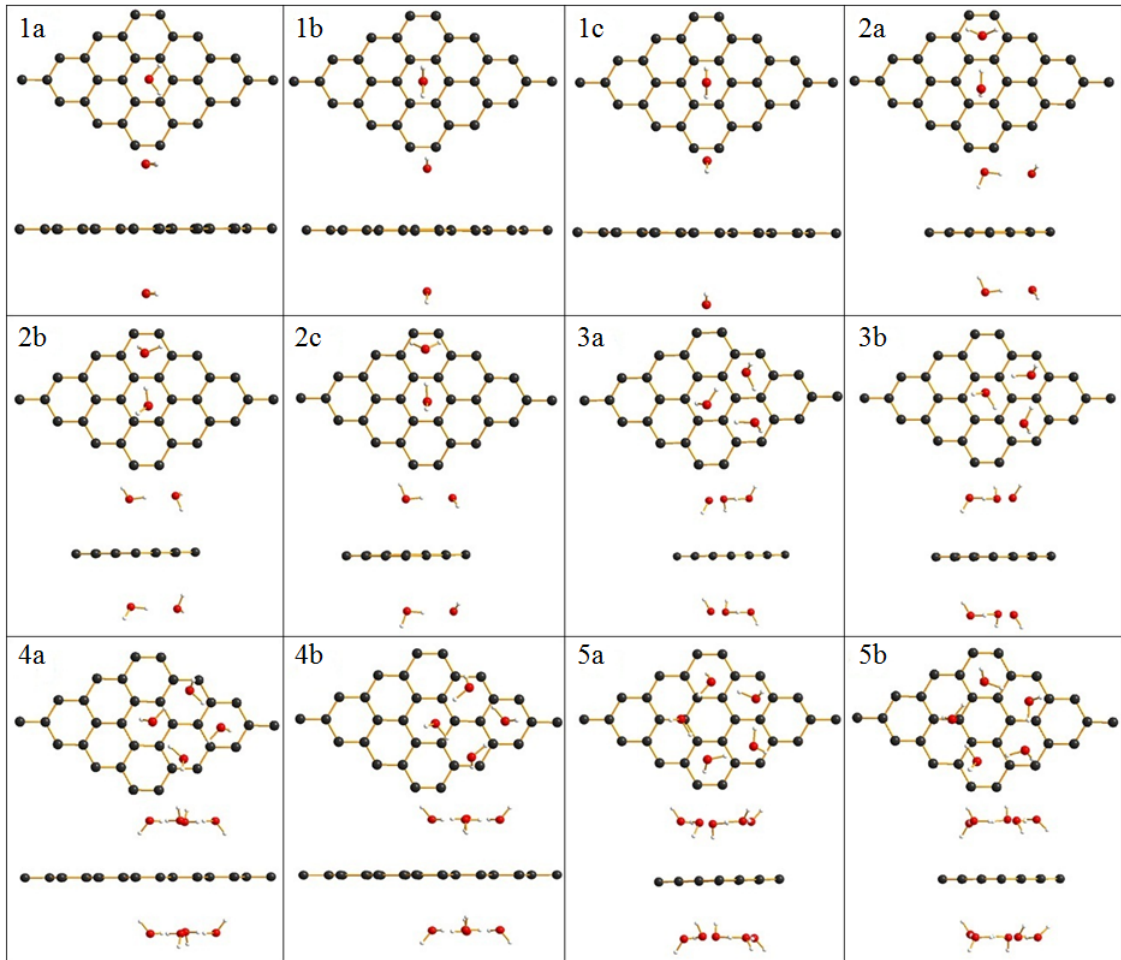


Figura 3.6: Superfície de grafeno intercalada por agregados contendo n moléculas de água, desde $n = 1$ até $n = 5$. Cada figura mostra o sistema em vista superior e em vista lateral.

$$E_a = E_{\text{grafeno}} + 2E_{\text{agregado}} - E_{\text{total}}, \quad (3.3)$$

onde o primeiro termo é a energia da folha de grafeno isolada; o segundo termo é a energia do agregado isolado multiplicado por dois; e o terceiro termo corresponde à energia total dos sistemas relaxados $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots | \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 3.9.

Considerando as três orientações (u,d,n) do monômero em relação à folha, observa-se que a estrutura na orientação 1a, mostrada na Figura 3.6, apresenta uma energia de adsorção um pouco menor do que a correspondente estrutura com uma molécula adsorvida em apenas um lado da folha. Isto pode indicar que a interação de moléculas de água intercaladas por uma camada de grafeno depende também da orientação relativa do momento de dipolo, pois esta representa a configuração mais repulsiva. Um efeito importante da componente do momento de dipolo é observado no caso da monocamada intercalada por dímeros, onde a energia da configuração

Tabela 3.9: Energia de adsorção, em meV, para os sistemas com a monocamada de grafeno intercalada pelos agregados de água e por molécula. Os cálculos foram efetuados com os funcionais PBE-PAW e PW91-PAW. As informações contidas nas duas primeiras colunas (1a, 1b, ..., 5b) guardam correspondência com a Figura 3.6

Nº de mol. de H ₂ O	Orientação	E_a	$E_a/mol.$	E_a	$E_a/mol.$
		PBE-PAW	PBE-PAW	PW91-PAW	PW91-PAW
1	a	47.0	23.0	70.0	35.0
1	b	49.0	24.0	72.0	36.0
1	c	48.0	24.0	70.0	35.0
2	a	64.0	16.0	94.0	24.0
2	b	139.0	35.0	170.0	42.0
2	c	130.0	32.0	168.0	42.0
3	a	111.0	18.0	154.0	26.0
3	b	106.0	18.0	148.0	25.0
4	a	116.0	14.0	168.0	21.0
4	b	113.0	14.0	169.0	21.0
5	a	129.0	13.0	177.0	18.0
5	b	100.0	10.0	157.0	16.0

2a, da Figura 3.6, apresenta a menor energia de adsorção em comparação com as energias de adsorção das estruturas 2b e 2c, segundo o cálculo com o funcional PBE. Este comportamento pode ser compreendido considerando que o momento de dipolo resultante está separado por uma distância maior em relação aos sistemas 2b e 2c.

As energias de adsorção para os trímeros (que possuem menor momento de dipolo em comparação ao monômero) e para os sistemas com o tetrâmero (momento de dipolo nulo), intercalados pela superfície, são próximas. Este comportamento deve-se ao fato da menor influência dos efeitos eletrostáticos com o aumento do tamanho dos agregados, resultado da redução do momento de dipolo. Já para os sistemas com os pentâmeros intercalados, a energia de adsorção aumenta um pouco na orientação 5a, mas diminui na orientação 5b, representadas na Figura 3.6. Nota-se ainda um aumento dos valores obtidos para a energia de adsorção, em comparação com os sistemas com os agregados adsorvidos apenas em um lado da folha de grafeno, ou seja, os sistemas intercalados estão mais fortemente ligados, porém continuam a apresentar comportamentos semelhantes àqueles já citados. Já a energia de adsorção por molécula diminui com o aumento do tamanho do agregado, mas está dentro da mesma faixa de valores obtidos para os sistemas com os agregados adsorvidos em apenas um lado da monocamada. Isto é importante para comprovar que a energia relacionada com as interações de dipolo, envolvendo moléculas de água de diferentes supercélulas, não afeta o cálculo da energia total destes sistemas. Além disto, os valores obtidos com o funcional PW91 continuam a dar maior estabilidade aos sistemas.

A energia de adsorção destes sistemas ainda continua pequena em comparação com a energia de ligação das moléculas no agregado e, desta forma, comprova a pouca alteração na geometria dos agregados separados pela superfície de grafeno.

A análise de Bader, obtida com ambos os funcionais PBE e PW91, está apresentada na

Tabela 3.10: Transferência total de carga, em unidades de carga elementar, da superfície de grafeno para os agregados de água, e por molécula. Os cálculos foram efetuados com os funcionais PBE-PAW e PW91-PAW. As informações contidas nas duas primeiras colunas (1a, 1b, ..., 5b) guardam correspondência com a Figura 3.6

Nº de mol. de H ₂ O	Orientação	CT(e)	CT(e/mol)	CT(e)	CT(e/mol)
		PBE-PAW	PBE-PAW	PW91-PAW	PW91-PAW
1	a	-0.0052	-0.0026	-0.0052	-0.0026
1	b	-0.0008	-0.0004	-0.0010	-0.0005
1	c	0.0007	0.0003	0.0005	0.0002
2	a	0.0048	0.0012	0.0046	0.0012
2	b	0.0096	0.0024	0.0096	0.0024
2	c	0.0078	0.0020	0.0062	0.0016
3	a	0.0086	0.0014	0.0086	0.0014
3	b	0.0095	0.0016	0.0047	0.0008
4	a	0.0142	0.0018	0.0141	0.0017
4	b	0.0146	0.0018	0.0134	0.0016
5	a	0.0224	0.0022	0.0223	0.0022
5	b	0.0229	0.0023	0.0188	0.0018

Tabela 3.10. Observa-se, a partir destes resultados, um comportamento similar aos obtidos para os agregados em apenas um lado da superfície, ou seja, a CT aumenta com o aumento do número de moléculas de água no agregado. Para os monômeros, nas orientações 1a e 1b da Figura 3.6, a transferência de carga ocorre da molécula para a superfície de grafeno e na orientação 1c o sentido é invertido, comportamento este similar ao que foi observado nos sistemas com uma molécula adsorvida em um lado da folha de grafeno, conforme indicado na Tabela 3.4.

No caso dos dímeros, trímeros, tetrâmeros e pentâmeros ocorre um aumento da CT de aproximadamente duas vezes quando se compara com os sistemas $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{l}$. Vale ressaltar ainda que a transferência de carga ocorre da superfície para os agregados de água nos sistemas $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{l} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$, ou seja, apresenta as mesmas características obtidas para os sistemas $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{l}$. Além disto, os valores não dependem fortemente do funcional utilizado.

No limite de pequenos agregados, não existe nenhuma mudança significativa, próximo ao nível de Fermi, na densidade de estados para os sistemas mais estáveis (ver Figura 3.7), apesar da interação em ambos os lados da superfície de grafeno. Isto ocorre devido à fraca interação dos agregados com a folha de grafeno, o que não é suficiente para introduzir orbitais moleculares próximos ao nível de Fermi.

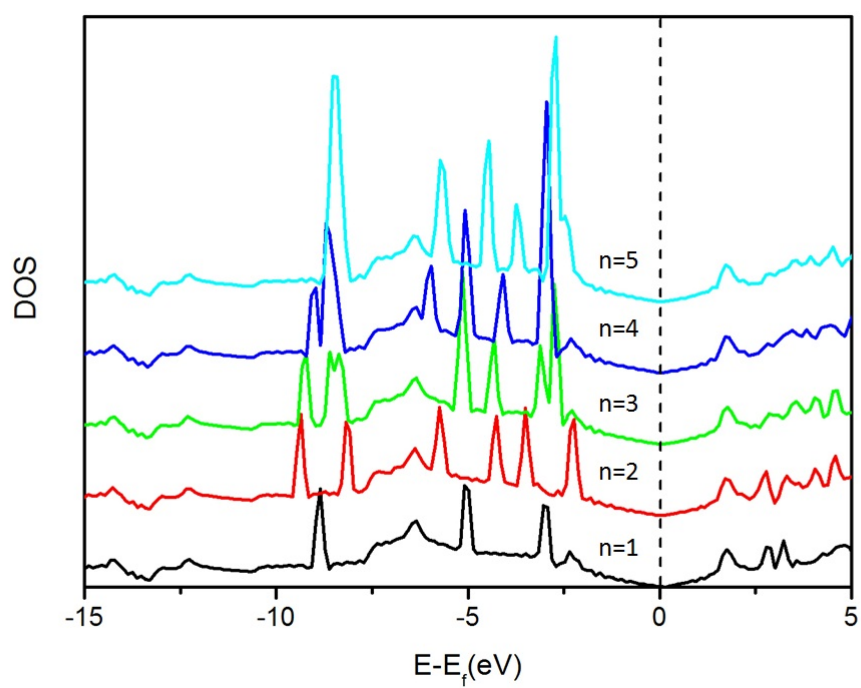


Figura 3.7: Densidade de estados, para os sistemas com maior energia de adsorção, com $n = 1$ até $n = 5$ moléculas intercalada pela superfície de grafeno.

Estudo da Adsorção da Molécula de Água sobre a Superfície Fe(100).

Neste capítulo é estudado o mecanismo de adsorção da molécula de água, do radical OH e dos átomos de hidrogênio e de oxigênio sobre a superfície Fe(100), com o intuito de determinar o “caminho de energia mínima” associado ao processo da dissociação da molécula de água e do radical OH. Além disto, a estabilidade estrutural e energética da interação física de pequenos agregados de água, contendo de $n = 2$ até $n = 5$ moléculas adsorvidas, também foi considerado. Para todos estes sistemas estudados foi utilizada a teoria do funcional da densidade com o funcional PW91, uma vez que, como foi visto no estudo da adsorção da molécula de água sobre a superfície de grafeno, este funcional fornece valores maiores para a energia de adsorção dos sistemas estudados.

Inicialmente determinou-se o parâmetro de rede da superfície Fe(100), processo no qual foi utilizada uma célula primitiva contendo somente um átomo de ferro. Este parâmetro é obtido variando-se o parâmetro de rede da estrutura, tomando como possível, uma faixa de valores próximos do valor experimental, de tal forma que o melhor parâmetro é obtido quando a energia total do sistema é mínima. O gráfico da energia total versus o parâmetro de rede está ilustrado na Figura 4.1 e indica que o valor de $2,826 \text{ \AA}$, obtido teoricamente, está em concordância com o valor de $2,87 \text{ \AA}$ [69], obtido experimentalmente.

Nos cálculos das propriedades da superfície (100) do ferro foi utilizado um *slab* com uma espessura de vácuo de 12 \AA e uma supercélula com dimensões tanto 2×2 como 3×3 em relação à célula primitiva. O tamanho da camada representativa do vácuo é importante, uma vez que se deve assegurar que não haja interações entre as camadas atômicas ao longo da direção z , perpendicular ao *slab*.

A supercélula 2×2 (ou 3×3) compreende um *slab* com 5 camadas atômicas mais a camada de vácuo, contendo 20 (45 no caso 3×3) átomos de ferro. Durante o processo de relaxação, somente as posições atômicas das duas camadas mais externas, juntamente com as posições atômicas dos adsorvatos, podem ter suas posições alteradas, enquanto as posições atômicas das outras três camadas mais internas à superfície são mantidas fixas. Este artifício advém do fato de que as camadas de superfície são as que mais contribuem para a interação adsorvato-substrato, sendo assim as mais importantes na química e física dos materiais, além de, com esta imposição, ser possível reduzir o custo computacional.

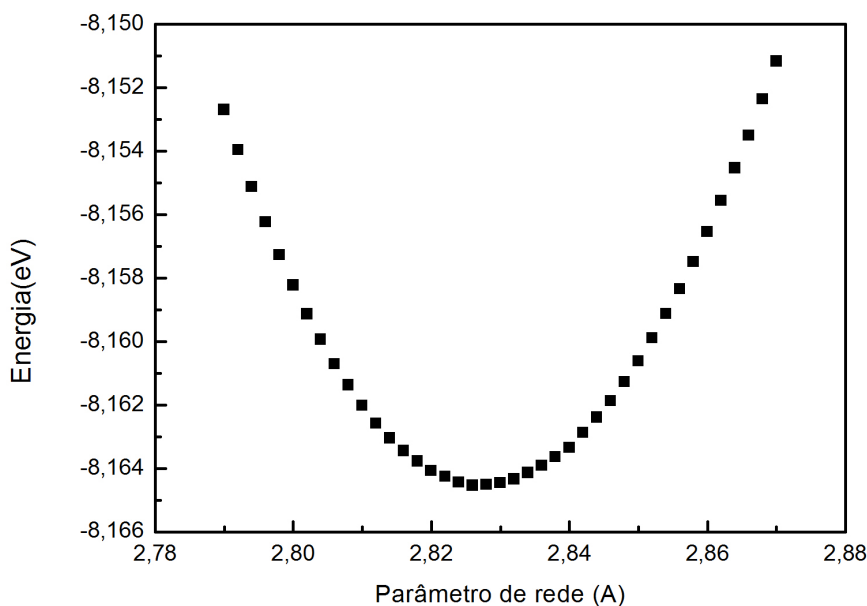


Figura 4.1: Comportamento do parâmetro de rede calculado para a superfície Fe(100), utilizando a célula primitiva contendo um átomo de ferro. O valor calculado experimentalmente é de 2,87 Å [69], enquanto o valor que minimiza a energia, obtido neste trabalho, foi de 2,826 Å.

A estrutura do radical OH isolado foi determinada e, conseqüentemente, obtida sua energia total. Para o radical isolado, bem como para os átomos de hidrogênio e de oxigênio, também isolados, foi utilizada uma caixa com as mesmas dimensões dos vetores da supercélula, de modo a garantir o mesmo número de ondas planas. Os valores obtidos para as propriedades da superfície de ferro limpa, bem como para o radical OH isolado, estão apresentados na Tabela 4.1 e uma comparação com um resultado experimental para o ferro é também indicada.

As propriedades da molécula de água isolada já foram determinadas no Capítulo 3. No entanto, para determinar a energia de adsorção desta molécula, quando adsorvida na superfície do ferro, faz-se necessário um novo cálculo, agora levando-se em conta a otimização em uma

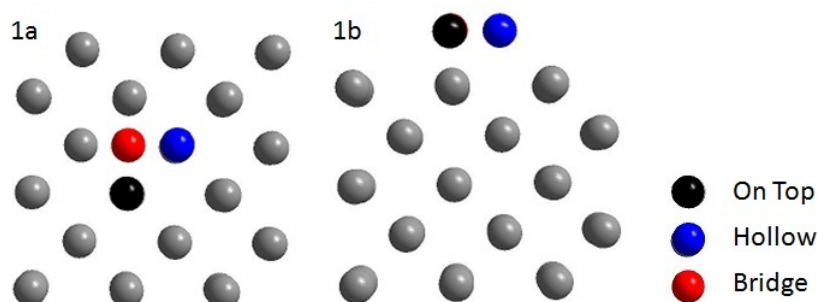


Figura 4.2: Vista superior (1a) e lateral (1b) das posições correspondentes aos sítios estudados no mecanismo de adsorção das espécies O, H, OH e da molécula de água sobre a superfície (100) do ferro. A figura representa a supercélula 3x3. Na figura 1b a posição “bridge” não aparece por estar situada imediatamente atrás da posição “hollow”.

Tabela 4.1: Propriedades estruturais da superfície de Ferro e do radical OH: comprimento de ligação O-H (d) e parâmetro de rede (a) da superfície de ferro

		Calculado	Experimental[69]
Radical OH	$d_{O-H}(\text{Å})$	0,987	-
Fe <i>bulk</i>	$a(\text{Å})$	2,826	2,860

caixa com as mesmas dimensões da supercélula 2x2 (ou 3x3) da superfície Fe(100).

Os sítios estudados no processo de adsorção estão ilustrados na Figura 4.2, correspondendo a um sítio “Top”, um sítio tipo “Bridge” e um sítio tipo “Hollow”, que serão representados pelas letras T, B e H, respectivamente. O sítio T corresponde ao adsorvato exatamente acima de um átomo de ferro, o sítio B corresponde ao adsorvato entre dois átomos de ferro e o sítio H corresponde ao adsorvato no centro da face da célula unitária, equidistante de quatro átomos de ferro. Nas próximas seções serão apresentados os resultados correspondentes às propriedades estruturais e energéticas do processo de adsorção das espécies H, O, OH e da molécula de água. Os resultados para H, O e OH servem como base para o estudo da dissociação da molécula de água sobre a superfície de ferro.

4.1 Adsorção do átomo de hidrogênio sobre a superfície Fe(100)

A distância inicial entre o átomo de hidrogênio e a camada mais externa do substrato foi de 2,0Å. O sistema foi então deixado relaxar (adsorvato e duas camadas de átomos de ferro) e, posteriormente, foram determinadas a energia de adsorção (E_{ads}), a distância entre o átomo de hidrogênio e a superfície de ferro (d) e a transferência de carga da superfície para o átomo de hidrogênio, conforme indicados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Energia de adsorção (E_{ads}), distância entre o átomo hidrogênio e a superfície Fe(100) (d) e a transferência de carga da superfície para o átomo de hidrogênio (CT), para distintas coberturas.

		Posição	$E_{ads}(eV)$	$d(\text{Å})$	$CT(e)$
$\theta = 0,25$	<i>H</i>		-0,42	0,37	0,40
	<i>B</i>		-0,37	1,09	0,37
	<i>T</i>		0,24	1,55	0,18
$\theta = 0,11$	<i>H</i>		-0,35	0,43	0,49
	<i>B</i>		-0,32	1,20	0,39
	<i>T</i>		0,18	1,56	0,14

O valor θ corresponde à razão entre o número de sítios com um átomo adsorvido e o número total de sítios disponíveis. Sendo assim, $\theta = 0,25$ corresponde à situação com um adsorvato sobre a supercélula 2x2, enquanto $\theta = 0,11$ corresponde a um adsorvato em uma supercélula

3x3.

A energia de adsorção é obtida através da expressão:

$$E_{ads} = E_{Total} - E_{Fe(100)} - \frac{1}{2}E_{H_2} \quad (4.1)$$

onde o primeiro termo corresponde à energia total do sistema, o segundo termo corresponde à energia da superfície isolada e o último termo à energia da molécula de hidrogênio dividida por dois. Esta definição é utilizada em virtude de não ser estável um único átomo de hidrogênio. Desta forma, uma energia mais realista fisicamente consiste em tomar a energia da molécula de hidrogênio H_2 e dividir por dois. Além disto, neste capítulo, a energia de adsorção é obtida através da subtração da energia total do sistema pela energia dos sistemas isolados, resultando em valores negativos.

De posse dos valores da Tabela 4.2, verifica-se que o sítio mais estável para o átomo de hidrogênio adsorvido sobre a superfície de ferro, corresponde ao sítio H, apresentando uma energia de -0,42eV e -0,35eV para os sistemas com $\theta = 0,25$ e $\theta = 0,11$, respectivamente. No caso $\theta = 0,25$, o sítio B é ligeiramente menos estável que o sítio H (uma diferença de 0,05eV) enquanto o sítio T é localmente instável. O hidrogênio é adsorvido a uma distância de 0,37Å, em relação ao sítio H da supercélula 2x2 ($\theta = 0,25$). Já para a célula 3x3 ($\theta = 0,11$), o sítio B é ligeiramente menos estável que o sítio H (uma diferença de 0,03eV), e o sítio T, como no caso anterior, é localmente instável. O hidrogênio é adsorvido a uma distância de 0,43Å em relação ao sítio H da supercélula 3x3.

Os valores obtidos para a transferência de carga, com base na análise de Bader, indicam uma transferência de carga da superfície de ferro para o átomo de hidrogênio, ou seja, a superfície Fe(100) atua como doadora e o hidrogênio como aceitador de carga. Além disto, o comportamento da transferência de carga aumenta no sentido da maior estabilidade do sítio, isto é, a transferência é maior no sítio H e diminui no sentido dos sítios B e T. Comparando os sistemas com $\theta = 0,25$ e $\theta = 0,11$, observa-se pouca influência na transferência de carga destes sistemas.

4.2 Adsorção do átomo de oxigênio sobre a superfície Fe(100)

A distância inicial entre o átomo de oxigênio e a superfície de ferro foi de 2,0Å. Em seguida, o sistema foi posto para relaxar levando em conta que somente as posições atômicas das duas camadas mais externas do substrato, juntamente com as posições atômicas do adsorvato, podiam se mover durante o cálculo. A energia de adsorção, a distância entre o átomo de oxigênio e a superfície e a transferência de carga da superfície para o átomo de oxigênio foram obtidas e

os resultados são apresentados na Tabela 4.3. A energia de adsorção foi calculada conforme a Equação 4.1, onde utilizou-se a energia da molécula de oxigênio gasosa, seguindo a mesma justificativa apresentada na Seção 4.1.

Tabela 4.3: Energia de adsorção (E_{ads}), distância entre o átomo oxigênio e a superfície de ferro (d) e a transferência de carga da superfície para o átomo de oxigênio (CT), para distintas coberturas.

	Posição	$E_{ads}(eV)$	$d(\text{Å})$	$CT(e)$
$\theta = 0,25$	<i>H</i>	-3,95	0,59	1,17
	<i>B</i>	-3,30	1,43	1,01
	<i>T</i>	-2,62	1,61	0,75
$\theta = 0,11$	<i>H</i>	-3,97	0,58	1,15
	<i>B</i>	-3,32	1,32	0,85
	<i>T</i>	-2,67	1,62	0,77

De acordo com a Tabela 4.3, o sítio mais estável corresponde ao H, com uma energia de adsorção de -3,95 eV, seguido pelo sítio B, que é menos estável por 0,65 eV e pelo sítio T que é o menos instável por 1,33 eV em relação ao sítio H, considerando $\theta = 0,25$. O oxigênio é adsorvido a uma distância de 0,59 Å no sítio mais favorável energeticamente.

No caso em que $\theta = 0,11$, não ocorrem mudanças significativas nos resultados obtidos. Na energia de adsorção o sítio mais favorável energeticamente continua a ser o sítio H com energia -3,97 eV, seguido pelos sítios B e T com energia de -3,32 e -2,67 eV, respectivamente. A distância d para o sítio mais estável é de 0,58 Å.

Os valores obtidos para a transferência de carga, com base na análise de Bader, indicam uma transferência de carga da superfície de ferro para o átomo de oxigênio, ou seja, a superfície Fe(100) mais uma vez atua como doadora e o oxigênio como aceitador de carga. Além disto, o comportamento da transferência de carga aumenta no sentido da maior estabilidade do sítio, isto é, a transferência é maior no sítio H e diminui no sentido dos sítios B e T. Ambos os comportamentos são similares aos obtidos no caso do hidrogênio. No entanto, há um aumento significativo da CT em relação aos valores obtidos para o átomo de hidrogênio, que é de 1,17 e 1,15 e, respectivamente, para $\theta = 0,25$ e $\theta = 0,11$ no sítio H. Isto ocorre devido ao caráter metálico da superfície de ferro e à elevada eletronegatividade do átomo de oxigênio.

4.3 Adsorção do radical OH sobre a superfície Fe(100)

A distância média inicial entre o radical OH e o substrato de ferro foi de 2,0 Å. O sistema é relaxado, variando somente as posições atômicas das duas últimas camadas do substrato e as posições do adsorvato.

Os resultados obtidos para a energia de adsorção, para a distância média entre o radical OH e

a superfície de ferro e para a transferência de carga da superfície para o radical estão mostrados na Tabela 4.4. A distância média entre o radical OH e a superfície é calculada com base em uma média ponderada, com o valor do número atômico (Z) sendo utilizado como fator de peso para a média.

Tabela 4.4: Energia de adsorção (E_{ads}), distância média entre o radical OH e a superfície Fe(100) (d) e a transferência de carga da superfície para o radical OH(CT) para distintas coberturas.

	Posição	$E_{ads}(eV)$	$d(\text{Å})$	$CT(e)$
$\theta = 0,25$	<i>H</i>	-3,84	1,29	0,69
	<i>B</i>	-4,01	1,62	0,69
	<i>T</i>	-3,54	2,08	0,67
$\theta = 0,11$	<i>H</i>	-3,94	1,40	0,72
	<i>B</i>	-3,98	1,56	0,68
	<i>T</i>	-3,54	2,14	0,59

Conforme ilustra a Tabela 4.4, o sítio mais estável corresponde ao sítio B, com uma energia de adsorção de -4,01 eV, seguido pelos sítios H e T, com energias de -3,84 e -3,54 eV, respectivamente. O radical OH é adsorvido no sítio mais estável, a uma distância média de 1,62 da superfície Fe(100), considerando $\theta = 0,25$. Já para $\theta = 0,11$, ocorrem poucas variações na energia e na distância média. O sítio mais estável corresponde ao sítio B, com energia de -3,98 eV, seguido pelos sítios H e T com energias de -3,94 e -3,54 eV, respectivamente.

Os valores obtidos para a transferência de carga indicam uma transferência da superfície de ferro para o radical OH. O comportamento da CT , não é mais similar ao obtido no caso do átomo de hidrogênio e no de oxigênio, no sentido de que a CT não aumenta no sentido da maior estabilidade do sítio. Além disto, os valores obtidos para a CT são maiores, relativamente aos obtidos no caso do hidrogênio e menores se comparados ao caso do oxigênio. Por exemplo, a CT no sítio H, no caso do átomo de hidrogênio, é da ordem de 0,49 e, enquanto no átomo de oxigênio é de 1,15 e, enquanto no caso do radical OH a CT possui um valor intermediário, de 0,72 e. Salienta-se ainda que a superfície de ferro continua a apresentar o caráter de doador de elétrons, enquanto o OH o de receptor.

4.4 Adsorção da molécula H_2O sobre superfície Fe(100)

No intuito de determinar a melhor posição e a melhor orientação da molécula de água, relativamente à superfície Fe(100), a mesma foi colocada como adsorvida nos sítios T, B e H, considerando as seguintes orientações: molécula de água com as ligações O-H paralelas (n) e com as ligações O-H apontando para cima (u), em relação à superfície de ferro. Além destas orientações, a orientação na qual a molécula encontrava-se com as ligações apontando para

baixo também foi testada mas, durante a relaxação, ela muda sua orientação ficando paralela à superfície. Isto revela a instabilidade da molécula de água quando os átomos de hidrogênio tendem a se alinhar no sentido da superfície.

Tabela 4.5: Energia de adsorção (E_a), distância média entre a molécula de água e a superfície Fe(100)(d) e a transferência de carga da superfície para a molécula de água (CT) para distintas coberturas.

	Posição	Orientação	$d(\text{Å})$	$E_a(\text{eV})$	$CT(e)$
$\theta = 0,25$	<i>H</i>	u	3,15	-0,25	0,03
	<i>B</i>	u	2,10	-0,26	0,08
	<i>T</i>	u	2,45	-0,04	0,06
	<i>H</i>	n	2,20	-0,37	0,07
	<i>B</i>	n	2,38	-0,36	0,04
	<i>T</i>	n	2,29	-0,38	0,05
$\theta = 0,11$	<i>H</i>	u	2,95	-0,23	0,02
	<i>B</i>	u	2,10	-0,27	0,04
	<i>T</i>	u	2,45	-0,01	0,04
	<i>H</i>	n	-	-	-
	<i>B</i>	n	-	-	-
	<i>T</i>	n	2,28	-0,34	0,05

A distância média inicial entre a molécula de água e a superfície Fe(100) foi de 3,0 Å. O sistema foi deixado relaxar, mais uma vez permitindo variar somente as posições atômicas das duas últimas camadas do substrato, juntamente com as posições atômicas da molécula adsorvida. A distância média entre a molécula de água e a superfície é calculada com base em uma média ponderada das posições atômicas da molécula, relativamente à superfície, com o valor do número atômico (Z) sendo utilizado como fator peso.

A energia de adsorção, a distância média entre a molécula de H₂O e a superfície Fe(100) e a transferência de carga da superfície para a molécula, estão sumarizadas na Tabela 4.5.

De acordo com a tabela, o sítio mais estável corresponde ao sítio T, na orientação n , com energia de - 0,38 eV. A molécula de água é adsorvida a uma distância média de 2,29 Å da superfície de ferro para $\theta = 0,25$. Já no caso de $\theta = 0,11$, a molécula é adsorvida a uma distância média de 2,28 Å da superfície com uma energia de adsorção de - 0,34 eV. Para o caso em que a molécula de água encontrava-se nos sítios H e B na orientação n o sistema não convergiu, considerando $\theta = 0,11$.

Os valores obtidos para a transferência de carga indicam uma pequena transferência de carga da superfície de ferro para a molécula de água. A CT é muito pequena, quando se compara com os casos das espécies H, O e OH. Além disto, a transferência de carga praticamente independe do sítio de adsorção, possuindo uma variação da ordem de 0,03 a 0,08 e para $\theta = 0,25$ e de 0,02 a 0,05 e para $\theta = 0,11$.

4.5 Dissociação da molécula de água sobre a superfície Fe(100)

Nesta seção é analisada a dissociação da molécula de água, H_2O , levando às espécies OH e H. A obtenção do caminho de energia mínima para esta dissociação é feita com o auxílio do NEB e do CI-NEB, os quais exigem que o estado inicial e o estado final sejam conhecidos. Sendo assim, o sítio mais favorável energeticamente para a molécula de água, como foi determinado anteriormente, corresponde ao sítio T, na orientação n , enquanto os sítios mais favoráveis energeticamente para o átomo de hidrogênio e para o radical OH correspondem, respectivamente, aos sítios H e B. Estes estados, inicial e final, são ilustrados na Figura 4.3. Em virtude do alto custo computacional este estudo, no presente trabalho, é feito considerando somente a supercélula representada pela repetição periódica da célula 2×2 . No entanto, os cálculos para a supercélula 3×3 prosseguem, no sentido de determinar a influência do tamanho da célula na barreira de energia.

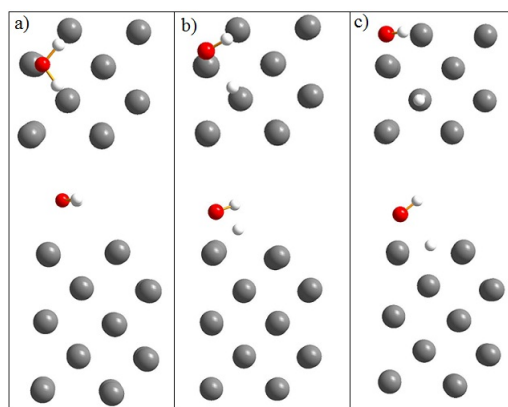


Figura 4.3: Estado inicial (a), estado de transição (b) e o estado final(c) para a dissociação da molécula de água sobre a superfície de ferro

A partir dos estados inicial e final, é obtida uma interpolação linear visando determinar os estados intermediários. Estes estados foram convergidos separadamente, para mínimos locais, com os mesmos parâmetros de energia e força utilizados nos cálculos para os sistemas isolados. Após a convergência local nas várias etapas de cálculo, é obtida a curva de energia mínima (minimum energy path - MEP) para a dissociação da molécula de água, como está ilustrado na Figura 4.4.

De acordo com o MEP, a transição de estado da molécula de água para os estados dissociados ocorre na quarta imagem e possui uma barreira de energia de 1,04 eV. Esta barreira pode ser interpretada como sendo a energia mínima que deve ser fornecida ao sistema para que ocorra a dissociação da molécula H_2O nas espécies OH e H.

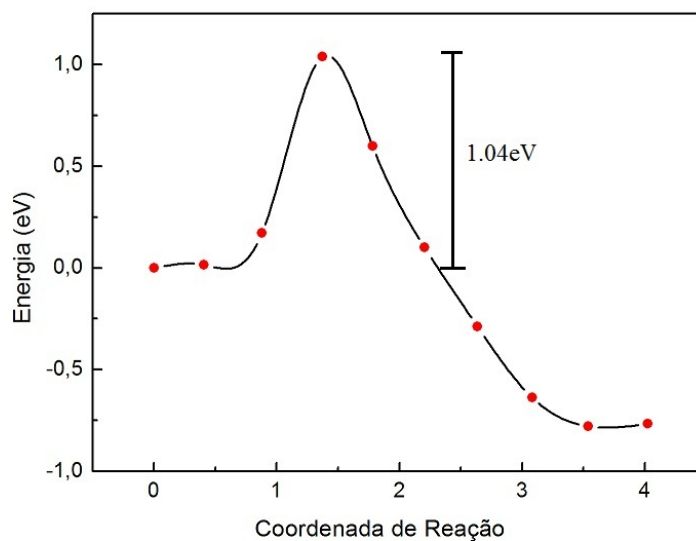


Figura 4.4: Caminho de energia mínima para a dissociação da molécula de água sobre a superfície de ferro

4.6 Dissociação do radical OH sobre a superfície Fe(100)

Nesta seção é apresentado o estudo da dissociação do radical OH nas espécies O e H. Como foi determinado anteriormente, o OH prefere o sítio B, enquanto o átomo de oxigênio e o de hidrogênio preferem o sítio H. Estas são as informações necessárias para se determinar a curva de mínima energia (MEP). O estado inicial e o estado final para a interpolação das imagens estão ilustrados na Figura 4.5.

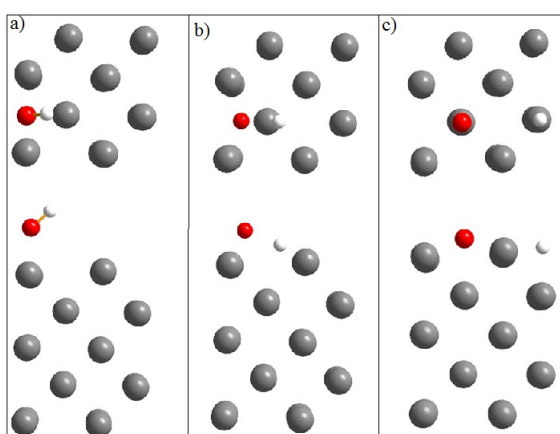


Figura 4.5: Estado inicial (a), estado de transição (b) e o estado final (c) para a dissociação do radical OH sobre a superfície Fe(100)

A partir desta interpolação, as posições correspondentes a cada imagem foram convergidas separadamente, com os mesmos critérios de energia e força utilizados nos cálculos para os sistemas isolados. Após a convergência das imagens, foi obtida a curva de energia mínima

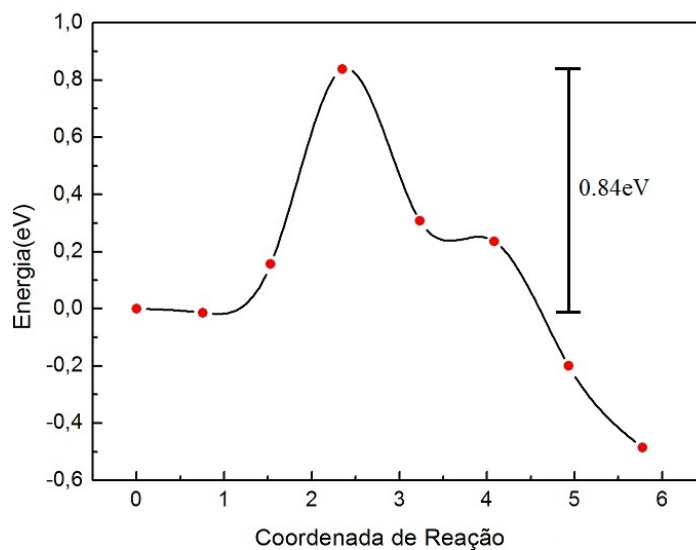


Figura 4.6: Caminho de energia mínima (MEP) para a dissociação do radical OH nas espécies O e H

(MEP) para a dissociação do OH nas espécies O e H, como está ilustrado na Figura 4.6.

De acordo com o MEP, o estado de transição do radical quando ligado para o estado com os seus constituintes dissociados, ocorre na quarta imagem e possui uma barreira de energia de 0,84 eV. Esta barreira pode ser interpretada como a energia mínima que deve ser fornecida ao sistema para que ocorra a dissociação do OH em O e H. O estado de transição corresponde à quebra da ligação OH que ocorre em cima do sítio B.

A partir da obtenção da barreira de energia para a dissociação da molécula de água e do radical OH, é possível descrever o mecanismo total da dissociação da molécula de água sobre a superfície do ferro, conforme ilustra a Figura 4.7. De acordo com este gráfico, inicialmente a molécula de água é adsorvida sem nenhuma barreira de energia no sítio T com um “ganho” de energia de 0,38 eV. A molécula H₂O adsorvida pode ser dissociada em H e OH mas, para isto, é necessário superar uma barreira de energia de 1,04 eV. As espécies dissociadas, H e OH, resultam adsorvidas nos sítios H e B, respectivamente, com uma energia de adsorção de -1,14 eV. A espécie OH dissocia-se em O e H, superando uma barreira de energia 0,84 eV. Depois da dissociação completa, as espécies H e O preferem ser adsorvidas individualmente nos sítios H, com “ganho” total de energia de 1,62 eV em relação à molécula de de água livre.

4.7 Adsorção de agregados de água sobre a superfície Fe(100)

A adsorção de pequenos agregados, contendo um número n de moéculas de água, desde $n = 2$ até $n = 5$, sobre a superfície de ferro também foi examinada, levando-se em conta a orientação

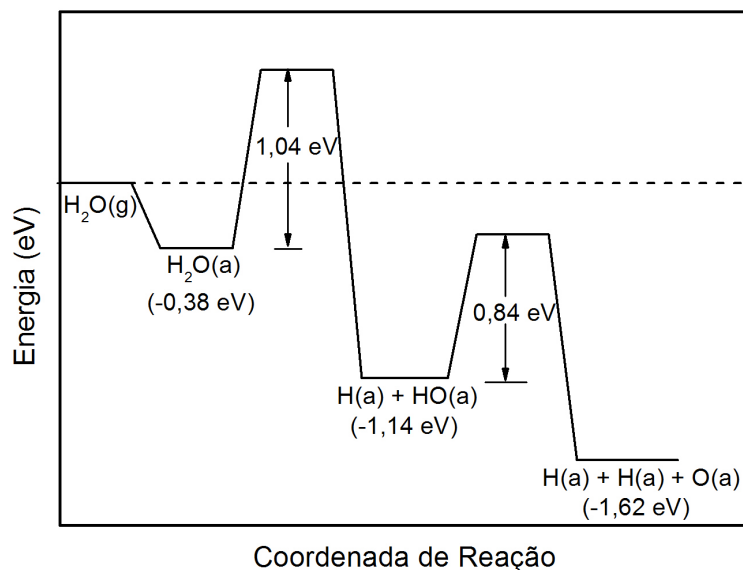


Figura 4.7: Diagrama ilustrando a completa dissociação da molécula de água sobre a superfície Fe(100), considerando $\theta = 0,25$.

dos agregados e o número de ligações O-H apontando para a superfície. A distância inicial entre os agregados de água e a superfície foi estimada, de acordo com o sítio mais estável de uma única molécula adsorvida determinada na Seção 4.4.

As propriedades dos agregados de água isolados já foram determinados na Seção 3.2. No entanto, para determinar a energia de adsorção destes agregados, quando próximos da superfície de ferro, faz-se necessário determinar a energia total na estrutura da superfície Fe(100). A Figura 4.8 ilustra todas as geometrias obtidas para os sistemas estudados após o processo de relaxação.

A estabilidade de cada sistema é determinada através do cálculo da energia de adsorção (ver Tabela 4.6) dada pela expressão abaixo:

$$E_a = E_{Total} - E_{Fe(100)} - E_{agregado} \quad (4.2)$$

onde o primeiro termo da equação corresponde à energia total do sistema, o segundo termo corresponde à energia da superfície limpa e o último termo corresponde à energia do agregado isolado. Os resultados obtidos indicam um aumento do ganho de energia, com relação aos valores obtidos com uma molécula adsorvida.

Os valores da Tabela 4.6 indicam que a energia de adsorção possui valor máximo para o dímero na orientação correspondente a (2c) na Tabela 4.6 e depois diminui para as configurações

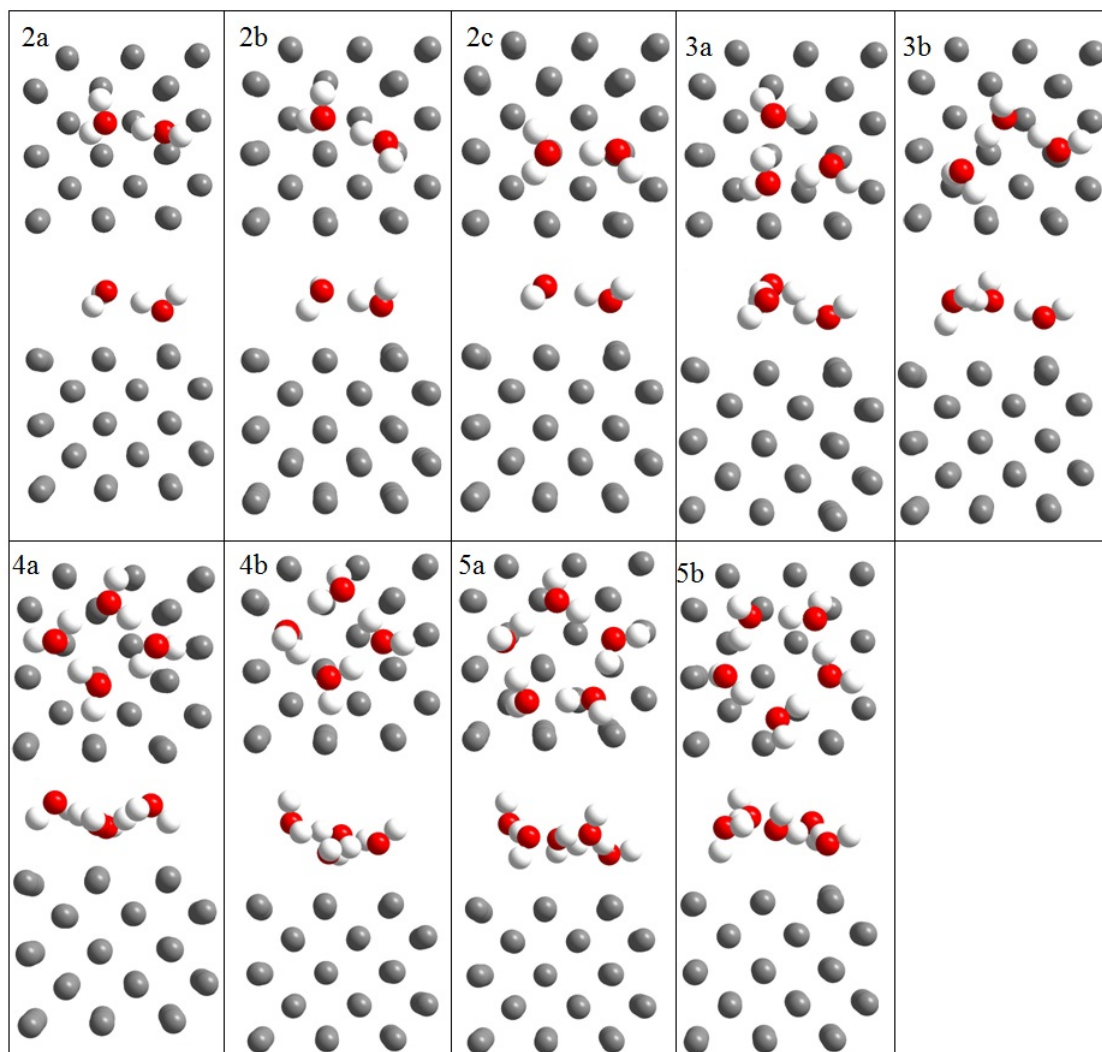


Figura 4.8: Geometrias obtidas após o processo de relaxação para os sistemas com agregados adsorvidos sobre a superfície Fe(100), numa visão de topo e de perfil.

(3a) e (3b), indicadas na mesma Tabela. Em seguida, a energia aumenta para os tetrâmeros na orientação (4a) e diminui para o pentâmero nas orientações (5a) e (5b). Observa-se que todas estas estruturas são fracamente ligadas à superfície de ferro, com uma energia de adsorção por molécula variando de 0,06 eV a 0,34 eV. Estes valores não dependem significativamente da orientação relativamente à superfície de ferro, nem do tamanho do agregado.

O agregado de água mais fortemente ligado é o dímero. Deste modo, a energia de adsorção não aumenta com o aumento do tamanho do agregado. Entretanto, a energia de adsorção por molécula tende a valores pequenos quando o tamanho do agregado aumenta.

As energias de adsorção para os trímeros (que possuem menor momento de dipolo em comparação ao monômero) e para os sistemas com o tetrâmero (momento de dipolo nulo), são próximas. Este comportamento deve-se ao fato da menor influência dos efeitos eletrostáticos com o aumento do tamanho dos agregados, resultado da redução do momento de dipolo.

Comparando a energia de ligação dos agregados (seção 3.2) e a energia de adsorção, observa-

Tabela 4.6: Energia de adsorção e transferência de carga (CT) da superfície de ferro para os agregados de água. As informações contidas nas duas primeiras colunas (2a, 2b, ..., 5b) guardam correspondência com a Figura 4.8.

Nº de mol. de H ₂ O	Orientação	E_a (eV)	E_a /mol	CT(e)	CT/mol
2	a	-0,59	-0,29	0,082	0,041
2	b	-0,63	-0,31	0,090	0,044
2	c	-0,69	-0,34	0,070	0,035
3	a	-0,53	-0,17	0,093	0,031
3	b	-0,59	-0,19	0,112	0,037
4	a	-0,62	-0,15	0,135	0,034
4	b	-0,44	-0,11	0,105	0,026
5	a	-0,32	-0,06	0,134	0,028
5	b	-0,49	-0,09	0,136	0,027

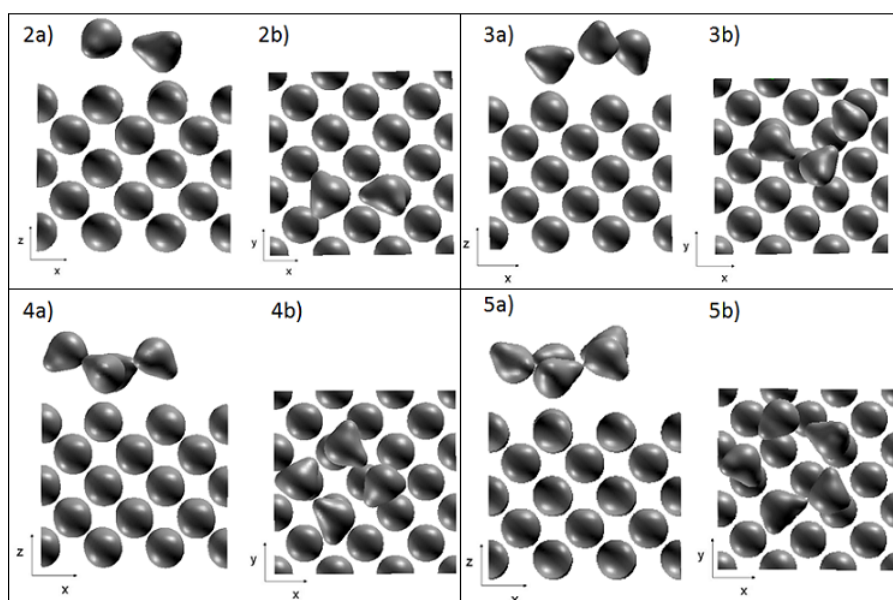


Figura 4.9: Vistas, superior e lateral, de uma isosuperfície da distribuição de carga eletrônica total em uma supercélula 3x3 do ferro com $n = 2$ até $n = 5$ moléculas adsorvidas.

se que a primeira é da mesma ordem de grandeza que a segunda. Isto se reflete no fato da mudança da geometria dos agregados após serem adsorvidos sobre a superfície de ferro. Por exemplo, no caso do dímero na orientação (2a), as moléculas de água foram dispostas inicialmente nos sítios tipo B e verifica-se, após a relaxação, uma tendência das moléculas em se deslocarem no sentido do sítio tipo T, modificando a estrutura do dímero.

Através da análise de Bader, observa-se que a CT aumenta com o aumento do número de moléculas de água no agregado. No caso dos dímeros, trímeros, tetrâmeros e pentâmeros, a transferência de carga ocorre da superfície para os agregados de água. Entretanto, a transferência de carga por molécula diminui com o aumento do tamanho do agregado.

A Figura 4.9 mostra o perfil da densidade de carga para os sistemas com $n = 2$ até $n = 3$

moléculas adsorvidas sobre a superfície Fe(100). Observa-se que, para todos estes sistemas estudados, não há nenhuma densidade eletrônica entre a superfície de ferro e os agregados de água.

Conclusões

Esta dissertação apresentou um estudo da adsorção de água sobre a superfície de grafeno e a face (100) da superfície de ferro utilizando a teoria do funcional da densidade.

Os resultados obtidos para a adsorção de água sobre a superfície de grafeno mostram que as interações de pequenos adsorvatos (na faixa de 0,03 a 0,15 eV, com o PW91) produzem apenas pequenos efeitos na estrutura eletrônica do grafeno puro. Por sua vez, a geometria dos agregados perto da superfície é também pouco afetada. Isto ocorre em virtude da energia de ligação dos agregados possuir valores muito superiores à energia de adsorção. Embora, as energias de adsorção obtidas sejam muito pequenas, os métodos de cálculos utilizados neste trabalho têm a vantagem de utilizar um conjunto de funções base PAW com uma grande energia de corte para as ondas planas (~ 800 eV). Deste modo, este procedimento evita efeitos de superposição de base que são comumente introduzidos por conjunto de funções base localizadas. Além disto, é sabido que a aproximação do gradiente generalizado subestima as energias de adsorção, que podem ser corrigidas através da inclusão explícita da interação de van der Waals nos potenciais de troca e correlação (ver Apêndice 2). No entanto, destaca-se que o uso de USPP, e até mesmo de outros tipos de GGA, como o PW91, pode aumentar significativamente as energias de adsorção entre água e grafeno, como foi observado no estudo feito, considerando uma molécula de água adsorvida sobre a superfície de grafeno.

No caso dos sistemas $(n)(\text{H}_2\text{O})\dots\dots(\text{H}_2\text{O})_{(n)}$ a orientação do dipolo dos agregados de água desempenha um importante papel na interação da folha de grafeno com as moléculas de água, considerando o regime de pequenos adsorvatos. Por outro lado, esse efeito tende a diminuir à medida que aumenta-se o tamanho dos agregados.

Os sistemas $(n)(\text{H}_2\text{O})\dots\dots(\text{H}_2\text{O})_{(n)}$ parecem ser mais fortemente ligados do que os sistemas $l\dots(\text{H}_2\text{O})_{(n)}$, porém a energia de adsorção por molécula está dentro do mesmo intervalo de energia. De acordo com o mecanismo de CT, nota-se que deve ocorrer preferencialmente, a partir da água para o grafeno apenas quando os átomos de O estão apontando em direção à superfície. Por outro lado e no caso de grandes aglomerados de água adsorvidos, a transferência de carga ocorre sistematicamente a partir da folha de grafeno para a água.

Para o caso da adsorção da molécula de água sobre a face (100) do ferro, foram considerados supercélulas com distintos tamanhos em relação à célula primitiva de face Fe(100). Assim, foi considerado a condição de uma molécula adsorvida tanto em uma célula 2x2 quanto em uma

3x3, o que implica em diferentes coberturas, 0,25 e 0,11 respectivamente. Além disto, diferentes sítios de adsorção foram considerados, conforme já caracterizados.

Os resultados obtidos para as coberturas $\theta = 0,11$ e $\theta = 0,25$ indicam que a molécula de H_2O é fracamente adsorvida sobre a superfície Fe(100) no sítio T com a orientação paralela à superfície. Ao contrário da molécula H_2O , o radical OH é fortemente adsorvido sobre a superfície no sítio B com energia de -4,01 eV e -3,98 eV, para $\theta = 0,25$ e $\theta = 0,11$, respectivamente.

O átomo de hidrogênio liga-se fracamente ao sítio H, com energia de adsorção de -0,42 eV, enquanto o átomo de oxigênio é fortemente adsorvido com energia de -3,95 eV no sítio H, considerando $\theta = 0,25$.

Com o auxílio dos métodos NEB e CI-NEB, é obtido o caminho de mínima energia para a dissociação da molécula de água H_2O e do radical OH sobre a superfície Fe(100). Partindo inicialmente do sítio T, é observado que a molécula de água perde um átomo de hidrogênio sobre o sítio H com uma barreira de energia de 1,04 eV. No caso do radical OH, a dissociação começa no sítio B, onde o radical rotaciona em direção ao sítio H, aproximando-se da superfície Fe(100). A quebra da ligação OH ocorre sobre o sítio H, com uma barreira de energia de 0,84 eV.

Os resultados do estudo da dissociação da molécula de água e do radical OH neste trabalho foram obtidos para $\theta = 0,25$, em virtude do alto custo computacional empregado neste cálculo. No entanto, quando compara-se com os valores obtidos por Chum *et al.* [38] para $\theta = 0,11$, observa-se uma diferença de 0,04 eV na barreira de energia para o radical OH, enquanto uma diferença da ordem de 0,29 eV foi observada para a barreira de energia para a molécula de água. A diferença referente à primeira barreira de energia está dentro do erro associado ao cálculo numérico, mas a segunda diferença pode estar sendo causada pela influência entre as células vizinhas, com o aumento do momento de dipolo do monômero. Desta forma, a barreira de energia obtida para a dissociação da molécula H_2S sobre a superfície Fe(100) pode estar sendo influenciada nos cálculos feitos por Carter *et al.* [27], nos quais é utilizado uma supercélula 2x2.

No sentido de avaliar a interação água-água com a superfície Fe(100), considerou-se agregados de água contendo até 5 moléculas de água. Os resultados obtidos mostram que a energia de adsorção é maior no caso em que o momento de dipolo do agregado é maior, o que corresponde ao dímero na orientação (2c) (Ver Figura 4.8).

De acordo com a análise de Bader, a transferência de carga ocorre da superfície de ferro para os agregados, reafirmando o caráter doador de elétrons para o ferro, enquanto os agregados atuam como receptores. Além disto, para todos os outros sistemas estudados, ou seja, das espécies O, H, OH, da molécula H_2O e dos agregados de água, a transferência ocorre neste mesmo sentido.

Referências Bibliográficas

- [1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A. *Science* **306** 666 (2004)
- [2] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V. and Firsov, A. A. *nature* **483**, 197-200 (2005)
- [3] Liao, L., *et al.* *Nature*, 2010, **467**, 305-308
- [4] Bae, S., *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 574-578
- [5] Xu, K.; Cao, P.; Heath, J. R. *Science* 2010, 329, 1118.
- [6] Booth, T. J.; Blake, P.; Nair, R. R.; Jiang, D.; Hill, E. W.; Bangert, U.; Bleloch, A.; Gass, M.; Novoselov, K. S.; Katsnelson, M. I.; Geim, A. K. *Nano Lett.* 2008, 8, 2442.
- [7] Fileti, E. E.; Dalpian, G. M.; Rivelino, R.; *J. Appl. Phys.* 2010, 108, 113527.
- [8] Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; van der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; McEuen, P. L. *Nano Lett.* 2008, 8, 2458.
- [9] Santucci, S.; Picozzi, S.; Di Gregorio, F.; Lozzi, L.; Cantalini, C.; Valentini, L.; Kenny, J. M.; Delley, B. J. *Chem. Phys.* 2003, 119, 10904.
- [10] Zhou, S. Y.; Siegel, D. A.; Fedorov, A. V.; Lanzara, A. *Phys. Rev. Lett.* 2008, 101, 086402.
- [11] Leenaerts, O., Partoens, B. and Peeters, F. M., *Phys. Rev. B* **77**, 125416 (2008)
- [12] Sabio, J.; Seoáñez, C.; Fratini, S.; Guinea, F.; Neto, A. H. C.; Sols, F. *Phys. Rev. B* 2008, 77, 195409.
- [13] Yavari, F.; Kritzinger, C.; Gaire, C.; Song, L.; Gulapalli, H.; Borca-Tasciuc, T.; Ajayan, P. M.; Koratkar, N. *Small* 2010, 6, 25359.
- [14] Neto, A. H. C.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Rev. Mod. Phys.* 2009, 81, 109.
- [15] Pontes, R. B.; Fazzio, A.; Dalpian, G. M., *Phys. Rev. B* 2009, 79, 033412.

- [16] Ohta, T.; Bostwick, A.; Seyller, T.; Horn, K. *Science* 2006, 313 , 951.
- [17] Medeiros, P. V. C.; Mascarenhas, A. J. S.; Mota, F. B.; de Castilho, C. M. C. *Nanotechnology* 2010, 48, 485701.
- [18] Medeiros, P. V. C.; Mota, F. B.; Mascarenhas, A. J. S.; de Castilho, C. M. C. *Nanotechnology* 2010, 21, 115701.
- [19] Berashevich J.; Chakraborty, T. *Phys. Rev. B* 2009, 80, 033404.
- [20] Wehling, T. O.; Lichtenstein, A. I.; Katsnelson, M. I. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93, 202110.
- [21] Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S. *Nature Mater.* 2007, 6, 652.
- [22] Leenaerts, O., Partoens, B. and Peeters, F. M., *Microelectronics Journal* **40**, 860-862 (2008)
- [23] Leenaerts, O., Partoens, B. and Peeters, F. M., *Phys. Rev. B* **79**, 235440 (2009)
- [24] E.E. Fileti, G. M. Dalpian, R. Rivelino, *J. Appl Phys.* **108**, 113527 (2010)
- [25] Gentil, V.; *Corrosão*, 5^a ed., LTC: Rio de Janeiro, 2007.
- [26] Vaz, E. L. S.; Acciari, He. A.; Codaro, E. N.; **32**, 1910-1916 (2009)
- [27] Jiang. D. E.; Carter, E. A. *Phys. Rev. B* **70**, 064102 (2004)
- [28] Perdesen, M. Ø.; Österlund, L.; Mortensen, J. J.; Mavrikakis, M.; Hansen, L. B.; Stensgaard, I.; Lægsgaard, E.; Nørskov, J. K.; Besenbacher, F. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4898-4901 (2000)
- [29] Jiang. D. E.; Carter, E. J. *Phys. Chem. B* **108**, 19140-19145 (2004)
- [30] Soares, Dan C.; Thompson, Donald L.; Hurley, Margaret M.; Chabalowski, Cary F. *Phys. Rev. B* **66**, 035416 (2002)
- [31] Eder, Michael; Terakura, Kiyoyuki. *Phys. Rev. B* **64**, 115426 (2001)
- [32] Ogasawara, H.; Brena, B.; Nordlund, D.; Nyberg, M.; Pelmeshnikov, A.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A.; *Phys. Rev. Lett.* **89**, 276102 (2002)
- [33] Forster, Matthew; Raval, Rasmita; Hodgson, Andrew; Carrasco, Javier; Michaelides, Angelos. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 046103 (2011)
- [34] Cheng, Longchun; Bocarsly, Andrew B.; Bernasek, Steven L.; Ramanarayanan, T. A. *Langmuir* **12**, 392-401 (1996)

- [35] Michaelides, A.; Ranea, V. A.; Andres, P. L.; King, D. A. Phys. Rev. Lett. **90**, 216102 (2003)
- [36] Błoński, P.; Kiejna, A.; Hafner, J. Surface Science **590**, 88-100 (2005)
- [37] Tan, X.; Zhou, J.; Liu, F.; Peng, Y.; Zhao, B. Eur. Phys. J. B. **74**, 555-564 (2010)
- [38] Jung, Sung Chul; Kang, Myung Ho. Phys. Rev. B **81**, 115460 (2010)
- [39] Spencer, M. J. S., Todorova, N., Yarovsky, I. Surface Science **602** (2008) 1547-1553.
- [40] Dwyer, D. J.; Simmons, G. W.; Wei, R. P. Surface Science **64**, 617 (1977)
- [41] Hung, W. H.; Schwartz, J.; Bernasek, S. L. Surface Science **248**, 332 (1991)
- [42] Szabo, A., Ostlund, N. S., Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.(Mineola, New York: Dover Publishing)
- [43] Szabo, A., Ostlund, N. S., Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. (Mineola, New York: Dover Publishing)
- [44] Thomas, L. H., Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. **23**: 542-548, (1927)
- [45] Fermi, E., Rend. Accad. Naz. Lincei textbf6: 602-607 (1927)
- [46] Hohenberg, P. and Kohn, W., **136** B864 (1964)
- [47] Kohn, W. and Sham, L. J., Phys. Rev. **140** A1133 (1965)
- [48] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865, (1996)
- [49] Perdew, J. P.; Wang, Y. Phys. Rev. B, **45**, 13244, (1992)
- [50] Phillips, James C., Kleinman, Leonard, Phys. Rev. **116**: 288 - 294 (1959)
- [51] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A and Joannopoulos J D 1992 Rev. Mod. Phys. **64** 1045
- [52] Hamann D. R., Schlüter M. e Chiang C., Phys. Rev. Lett. **43** 1979
- [53] Vanderbilt D., Phys. Rev. B **41** 7892 1990
- [54] Slater, J. C.; Phys. Rev. B **51** 846 (1937)
- [55] Cotternier, S. *Density Functional Theory and the family of (L)APW methods: a step-by-step introduction*(Institut Voor Kern en stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium) ISBN 90-807215-1-4 (2002).

- [56] Andersen, O. Krogh. *Phys. Rev. B* **12** 3060-3083 (1975)
- [57] Blöchl, P. *Phys. Rev. B* **50** 17953 (1994)
- [58] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A and Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [59] Kresse, G. and Hafner, J., *Phys. Rev. B* **47** 558 (1994)
- [60] Kresse, G. and Hafner, J., *Phys. Rev. B* **49** 14251 (1994)
- [61] Kresse, G. and Furthmüller, J., *Comput. Mat. Sci.* **6** 15 (1996)
- [62] Kresse, G. and Furthmüller, J., *Phys. Rev. B* **54** 11169 (1996)
- [63] Vanderbilt, D., *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990)
- [64] Monkhorst, H. J. and Pack, J. D., *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976)
- [65] Tang, W., Sanville, E., Henkelman, G., *Phys. Condens. Matter* **21**, 084204 (2009)
- [66] Sheppard, D., Terrell, R., Henkelman, G., *Journal of Chemical Physics* **128**, 134106 (2008)
- [67] Henkelman, G., Uberuaga, B. P., Jónsson, H., *Journal of Chemical Physics* **113**, 9901 (2000)
- [68] Gregory, J. K. *et al*, *Science* **275**, 814 (1997)
- [69] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (wiley, New York, 2005).
- [70] R. M. Dreizler e E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-verleg Berlin Heidelberg (1990).
- [71] P.W. Atkins and R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd ed. (Oxford University Press, New York 1997).
- [72] Daniel J. Lacks and Roy G. Gordon, *Phys. Rev. A* **47**, 4681-90 (1993).
- [73] Chun Lin, Ari P. Seitsonen, Mauricio D. Coutinho Neto, Ivano Tavernelli, and Ursula Rothlisberger; *J Phys. Chem. B* **113**, 1127 - 1131 (2009).
- [74] Walter Kohn, Yigal Meir, and Dmitrii E. Makarov, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4153-4156 (1998).
- [75] M. Lein, J. F. Dobson, E. K. U. Gross, *J. Comput. Chem.* **20**, 12-22 (1999).
- [76] Stefan Grimme, *J. Comput. Chem.* **25**, 1463-1473 (2004).

- [77] Urs Zimmerli, Michele Parrinello, Petros Koumoutsakos, *J. Chem. Phys.* 120, 2693 (2004).
- [78] Wu, Weitao Yang, *J. Chem. Phys.* 116, 515(2004).
- [79] Marcus Elstner, Pavel Hobza, Thomas Frauenheim, Sandor suhai, Efthimios Kaxiras, *J. Chem. Phys.* 114, 5149 (2001)
- [80] J. F. Stanton, *Phys. Rev. A* 49, 1698 (1994).
- [81] Axel D. Becke, Erin R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 123, 024101 (2005).
- [82] T. Thonhauser, Aaron Puzder, David C. Langreth, *J. Chem. Phys.* 124, 164106 (2006).
- [83] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. L. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 76, 102 (1996).
- [84] H. Likura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 125, 3540 (2001).
- [85] A. Savin, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, Amsterdam, 1996, p.327.
- [86] R. D. Adamson, J. P. Dombroski, P. M. W. Gill *J. Comput. Chem.* 20, 921 (1999).
- [87] Sholl, David S., Steckel, Janice A., *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, 1st ed. (wiley & Sons, New Jersey, 2009).

Teoria do Funcional da Densidade com Polarização de Spin

O desenvolvimento dos teoremas de Hohenberg-Kohn que foram obtidos na Seção 1.3.1 é aplicável ao estado fundamental de um dado sistema sem polarização de spin. Desta forma, para sistemas magnéticos, como os estudados no Capítulo 4, é necessário considerar a densidade eletrônica composta por duas componentes, sendo uma para os orbitais com spin “up” e a outra com spin “down”, isto é:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\alpha}(\vec{r}) + \rho_{\beta}(\vec{r}) \quad (\text{A.1})$$

Esta teoria é conhecida como a Teoria do Funcional da Densidade com Spin (SDFT, do inglês Spin Density Functional Theory) [70]. No sistema sem polarização de spin, como os estudados no Capítulo 3, é assumido que:

$$\rho_{\alpha}(\vec{r}) = \rho_{\beta}(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

No entanto, para sistemas com polarização de spin, deve-se considerar:

$$m(\vec{r}) = \rho_{\alpha}(\vec{r}) - \rho_{\beta}(\vec{r}) \neq 0 \quad (\text{A.3})$$

Isto indica que a energia do estado fundamental e qualquer outra propriedade torna-se um funcional não só de $\rho(\vec{r})$, mas também de $m(\vec{r})$, e consequentemente, das densidades de spins “up” e “down”, ou seja:

$$E_e = E_e[\rho(\vec{r}), m(\vec{r})] \quad (\text{A.4})$$

Teoria do Funcional da Densidade e a Interação de van der Waals

A interação de van der Waals (vdW) entre moléculas é uma fraca interação devido ao momento de dipolo de uma molécula que induz um momento de dipolo instantâneo na outra. O resultado é uma interação dipolo - dipolo induzido que conduz para a forma da energia de dispersão, no limite de longas distâncias intermoleculares,

$$E_{dis} = -\frac{C_6}{R^6} \quad (\text{B.1})$$

na qual o coeficiente de dispersão depende das molécula envolvidas.

Forças de dispersão fracas de longo alcance desempenham um papel importante em muitos fenômenos intermoleculares, como as interações entre gases de átomos nobres, adsorção em superfícies, interações hidrofóbicas, efeitos de solvatação, dentre outros.

Utilizando a Teoria da Perturbação de segunda ordem e algumas aproximações adicionais obtêm-se a famosa relação para a energia de dispersão de London [71] para dois sistemas separados,

$$E_{dis} = -\frac{3}{2} \left(\frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \right) \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6} \quad (\text{B.2})$$

que depende da energia de ionização (I) e das polarizabilidades (α).

No entanto, as aproximações utilizadas na teoria do funcional da densidade não incluem adequadamente a interação de van der Waals. A teoria do funcional densidade, como já citado anteriormente, é uma ferramenta poderosa no cálculo da densidade e da energia do estado fundamental de átomos, moléculas e sólidos, e, sobretudo, de sistemas consistindo de muitos átomos. A aproximação mais comumente utilizada corresponde à aproximação local da densidade, baseada nas propriedades do gás de elétrons uniforme. Entretanto, esta aproximação falha ao descrever as interações de van der Waals entre sistemas separados [72, 73, 74].

Por sua vez, a aproximação do gradiente generalizado é útil na descrição de uma larga variedade de sistemas interagindo fortemente, mas também não tem tido grandes sucessos quando

se trata de interações fracas, tais como as interações de van der Waals. Além disto, tanto o convencional LDA, quanto o GGA, são essencialmente locais, ou seja, o potencial de troca-correlação, em um ponto \vec{r} é determinado pela densidade e seu gradiente de menor ordem no mesmo ponto \vec{r} . A descrição de forças de longo alcance, como as interações de van der Waals necessita de funcionais não locais [75].

Muitas soluções têm sido propostas baseado em novos métodos e conceitos pra incluir a interação de vdW em cálculos de DFT. Uma destas consiste em adicionar o termo da energia de vdW (E_{vdw}) à expressão da energia total do DFT [76, 77, 78, 79].

$$E_{vdW} = -\frac{1}{2}f_{damp}(R)\frac{C_6}{R^6} \quad (\text{B.3})$$

onde f_{damp} é uma função de amortecimento, cuja expressão é construída de tal forma a evitar singularidades para R pequeno e é dada por:

$$f_{damp}(R) = -\frac{1}{1 + e^{-\frac{R}{R_0}-1}} \quad (\text{B.4})$$

onde R_0 corresponde à soma do raio atômico de van der Waals. Esta função é escolhida devido ao seu rápido decaimento para zero com R , de tal forma que a correção para a dispersão entre átomos cuja distância esteja abaixo das distâncias típicas de vdW seja desprezada, e assim, ligações normais não são afetadas pela correção. Diferentes regras para determinar o coeficiente C_6 tem sido cuidadosamente testados sobre uma larga variedade de sistemas. Uma rigorosa expansão para determinar este coeficiente envolvendo a polarizabilidade dependente da frequência é dada por [80]:

$$C_6 = \frac{3}{\pi} \int \alpha_A(i\omega)\alpha_B(i\omega)d\omega \quad (\text{B.5})$$

O coeficiente C_6 define a forma assintótica da atração de vdW e tem o comportamento correto a longa distância, com o seu papel diminuído a curtas distâncias. Não é um funcional da densidade eletrônica, mas é função das posições nucleares. O coeficiente C_6 pode ser determinado também a partir dos orbitais ocupados de Hartree- Fock e dados da polarizabilidade [81],

$$C_6 = \frac{\langle d_x^2 \rangle_A \langle d_x^2 \rangle_B \alpha_A \alpha_B}{\langle d_x^2 \rangle_A \alpha_A + \langle d_x^2 \rangle_B \alpha_B} \quad (\text{B.6})$$

onde d_x^2 corresponde ao valor esperado do quadrado do momento de dipolo e é calculado por integração numérica.

Dentro deste contexto, novos funcionais tem sido propostos [82, 83, 84]. Likura *et al.* [84] propôs uma estrutura para a correção da interação de troca de longo alcance (LRXC) [85], de tal forma que o termo de troca do funcional pode ser separado em dois termos: longo alcance e curto alcance. O funcional de troca do GGA é utilizado para descrever a parte de curto alcance [86].

Teoria do Estado de Transição Harmônica

O processo a ser considerado neste ponto, consiste em um no qual uma configuração de N átomos se deslocam de um mínimo com energia E_i , para outro mínimo com energia E_j sem passar por outro mínimo. A Figura D.1 ilustra o comportamento do perfil da energia no caso de uma dimensão. Esta curva é traçada em termos de uma coordenada de reação x , que consiste na distância ao longo do caminho conectando os dois mínimos locais $x = A$ e $x = B$.

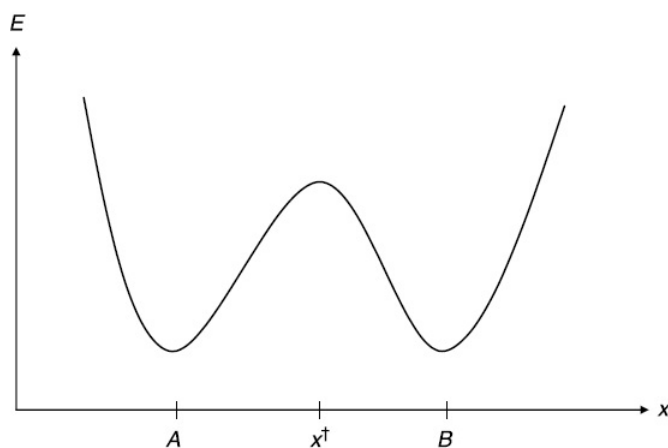


Figura C.1: Perfil da energia em uma dimensão mostrando dois mínimos locais separados por um estado de transição. Figura retirada da Ref. [87]

O ponto de sela localizado em x^\ddagger que separa os dois mínimos locais é chamado de estado de transição. De acordo com a Teoria Harmônica do Estado de Transição a taxa que mede o mecanismo de reação do sistema, ao se deslocar do estado A para o estado B , é dado pela expressão:

$$K_{A \rightarrow B} = \frac{1}{2} \bar{v} p(x^\ddagger) \quad (\text{C.1})$$

onde \bar{v} corresponde à velocidade térmica média do átomo e p a probabilidade de encontrar um átomo em $x = x^\ddagger$. A probabilidade p é definida relativamente para todas as posições atômicas no estado A quando o material está em uma temperatura T . Nesta situação, a probabilidade de se observar um átomo em uma determinada posição particular é:

$$p(x) \propto \exp\left[-\frac{E(x)}{k_B T}\right] \quad (\text{C.2})$$

onde k_B corresponde à constante de Boltzmann.

De acordo com esta notação e considerando que $\beta = \frac{1}{k_B T}$, pode-se determinar a probabilidade de encontrar o átomo em $x = x^\ddagger$:

$$p(x) = p(x^\ddagger) = \frac{e^{-\beta E(x)}}{\int_A dx e^{-\beta E(x)}} \quad (\text{C.3})$$

A integral é tomada sobre todas as posições atômicas contendo o mínimo associado com $x = A$. A velocidade dos átomos individuais dentro de um material em equilíbrio termodinâmico em uma temperatura T é descrita de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann. A velocidade média de um átomo nesta distribuição pode ser determinada exatamente [87]:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2}{\beta \pi m}} \quad (\text{C.4})$$

onde m é a massa do átomo. Substituindo as Equações C.3 e C.4 na Equação C.1, obtêm-se:

$$K_{A \rightarrow B} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{\beta \pi m}} \frac{e^{\beta E^\ddagger}}{\int_A dx e^{\beta E(x)}} \quad (\text{C.5})$$

onde $E^\ddagger = E(x^\ddagger)$.

A equação C.5 torna-se complicada para o cálculo do mecanismo de reação por causa da integral no denominador. Para contornar este problema, é sabido que o átomo com energia térmica próxima ao mínimo $x = A$ oscila harmonicamente na proximidade deste mínimo, e desta forma, pode-se expandir a energia de acordo com a série de Taylor:

$$E(x) \cong E_A + \frac{k}{2}(x - x_A)^2 \quad (\text{C.6})$$

Além disto, é sabido que k está relacionado com a frequência vibracional do átomo no potencial mínimo, através da equação:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{C.7})$$

onde k é a constante da mola. Isto significa que:

$$\int_A dx e^{-\beta E(x)} \cong e^{-\beta E_A} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\beta \frac{k}{2}(x-x_A)^2} \quad (\text{C.8})$$

A integral do lado direito diminui rapidamente quando $|x - x_A|$ aumenta, portanto:

$$\int_A dx e^{-\beta E(x)} \cong e^{-\beta E_A} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\beta \frac{k}{2}(x-x_A)^2} = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k}} e^{-\beta E_A} \quad (\text{C.9})$$

Deste modo, a taxa média possui a forma:

$$K_{A \rightarrow B} = v \exp\left(\frac{E^\ddagger - E_A}{k_B T}\right) = v \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (\text{C.10})$$

Em virtude da aproximação feita na Equação C.6, este resultado é chamado de Teoria do Estado de Transição Harmônica. Esta expressão envolve duas quantidades, a frequência do modo normal de vibração v do átomo no mínimo do potencial, e $\Delta E = E^\ddagger - E_A$, a diferença de energia entre a energia mínima e o estado de transição, que é conhecida também como a energia de ativação do processo.

Nudged Elastic Band - NEB

O método NEB (do inglês, *Nudged Elastic Band*) [66] tem como objetivo determinar o caminho de mínima energia MEP (do inglês, *Minimum Energy Path*) entre dois estados estáveis. No contexto das taxas de reação, este par possui estado inicial e final, sendo ambos mínimos locais sobre a superfície de energia potencial. O MEP possui a propriedade que qualquer ponto sobre o caminho está em um mínimo de energia em todas as direções perpendiculares ao caminho. Este caminho passa ao menos por um ponto de sela.

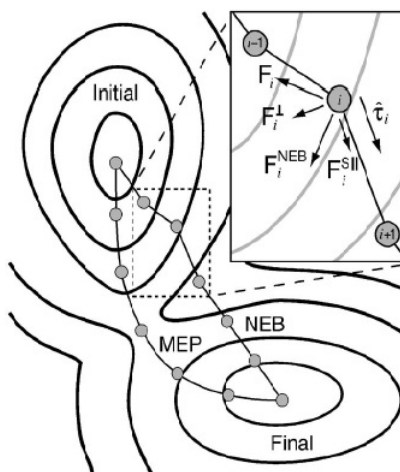


Figura D.1: Duas componentes compõem a força do NEB: a força perpendicular, devido ao potencial (F_i^\perp), e a força elástica (F_i^{\parallel}). Figura retirada da Ref. [87]

O NEB é uma cadeia de estados ou imagens em que as configurações geométricas do sistema são usadas para descrever um caminho de reação. Estas configurações são conectadas por “molas fictícias” para assegurar o espaçamento entre as imagens.

O cálculo do NEB começa a partir de um caminho inicial linear conectando os estados inicial e final previamente determinados. As imagens ao longo do NEB são relaxadas para o MEP através de uma projeção de forças em que as forças de potencial atuam perpendicularmente ao caminho, e a força elástica atua ao longo do caminho. Uma interpolação linear entre os vetores das imagens vizinhas é utilizado como um extremo, desde que, a direção de $\hat{\tau}$ não mude abruptamente. Esta tangente fornece a estabilidade do NEB.

A força do NEB ao longo do caminho contém duas componentes independentes:

$$F_i^{NEB} = F_i^\perp + F_i^{S||} \quad (D.1)$$

onde F_i^\perp corresponde à componente perpendicular da força, devido ao potencial, dada por:

$$F_i^\perp = -\nabla(\vec{R}_i) + \nabla(\vec{R}_i) \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i \quad (D.2)$$

onde R_i localiza a posição da imagem i e $\hat{\tau}_i$ é o versor tangente ao caminho. A força exercida pela mola ($F_i^{S||}$) sobre cada imagem é:

$$F_i^{S||} = k(|R_{i+1}^\vec{} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - R_{i-1}^\vec{}|) \hat{\tau}_i \quad (D.3)$$

onde k corresponde à constante elástica da mola. O diagrama das forças é ilustrado na Figura D.1. A energia entre o ponto de sela e a energia do estado inicial determina o termo da exponencial da equação de Arrhenius (Equação C.10), e o MEP pode ser obtido pela minimização do ponto de sela. O MEP é obtido quando $F_i^\perp = 0$ sobre cada imagem, que é a condição de otimização.

Apesar do método NEB ser largamente utilizado para a obtenção do MEP de diversos sistemas, ele não tem tido muito sucesso na descrição do MEP em torno do ponto de sela. Em virtude disto, outra aproximação que permite determinar o MEP é o CI-NEB (CI-NEB, do inglês *Climbing image nudged elastic band*) [67] que consiste basicamente em uma modificação do NEB. Neste método, a imagem i de mais alta energia não sofre a atuação da força elástica, e desta forma, é tomada para o ponto de sela através da reflexão da força ao longo da tangente,

$$F_i^{cl} = \vec{F}_i - 2\vec{F}_i - 2\vec{F}_i \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i \quad (D.4)$$

Sendo assim, quando $F_i^{cl} = 0$ a *Climbing image* estará sobre o ponto de sela. Uma vez que o ponto de sela é encontrado, as frequências dos modos normais podem ser calculadas para assegurar que o ponto de sela é de primeira ordem e para encontrar o fator da reação.