

Estudo da adsorção de água em compostos tipo-brucita
por cálculos *ab initio*

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química da
Universidade Federal de Juiz de
Fora como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do
título de Mestre em Química

Rafael Arantes Berg

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Co-orientador: Prof. Dr. Alexandre Braga da Rocha

Fevereiro 2008

Agradecimentos

Agradeço, primeiro, a Deus, por literalmente tudo.

Ao Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão, pela orientação, estímulo, compreensão e amizade.

Ao Prof. Dr. Alexandre Braga da Rocha, pelas inestimáveis contribuições a este trabalho.

Aos amigos do Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces, Alvim, Ary, Deyse, Florence, Mateus e Viviane.

À Universidade Federal de Juiz de Fora pelo espaço e oportunidade.

Ao CENPES pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Imaculada e Ricardo, e ao meu irmão Lucas pelo apoio, força e carinho.

Aos meus “quase-irmãos” Márcio, Fábio e Patrícia pelo incentivo.

À toda equipe do TMO do HU-UFJF, da CENTERQ, da radioterapia da ASCONCER e da quimioterapia do Hospital João Felício, pelos cuidados despendidos a mim nesta fase tão conturbada (mas maravilhosa) da minha vida.

A todos, meus mais sinceros agradecimentos.

Dedico este trabalho aos meus pais,
Ricardo e Imaculada, e ao meu
irmão Lucas

Resumo

As argilas aniônicas, também conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDL) ou compostos tipo-hidrotalcita, são uma família de materiais cuja fórmula química pode ser representada por: $[M^{2+}_{(1-x)}Me^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$. Esses compostos possuem planos de hidróxidos, ou lamelas, que se tornam permanentemente carregadas positivamente pela substituição de cátions divalentes M^{2+} por cátions trivalentes M^{3+} . Tal carga é contrabalanceada por ânions interlamelares solvatados.

Nos últimos anos, os HDL vêm sendo utilizados na obtenção de suportes para catalisadores, precursores de catalisadores ou até mesmo atuando como o próprio catalisador. Apesar disso, não há informação, a nível atômico, que auxilie na predição e pesquisa de catalisadores mais eficientes e seletivos. A escassez de conhecimento teórico sobre as hidrotalcitas justifica estudos prévios em compostos tipo-brucita, que possuem estrutura similar. Pode-se analisar cuidadosamente a interação entre as lamelas mesmo sem a presença de ânions. Também é interessante compreender como as moléculas de água interagem com a estrutura lamelar, a fim de simular com mais precisão o meio interlamelar.

Assim, foram realizados cálculos *ab initio* DFT para obter a energia de interação entre água e compostos tipo-brucita contendo Mg^{2+} (brucita), Ca^{2+} e Zn^{2+} , e as energias de formação destes compostos com uma, duas e três moléculas de água no meio interlamelar (os assim chamados compostos “tipo-hidrobrucita”). Os cálculos foram realizados usando a aproximação do gradiente generalizado para correções de troca e correlação e pseudopotenciais Troullier-Martins para os elétrons de caroço. Ondas planas foram utilizadas como funções de base para a função de onda dos elétrons de valência.

Em geral, o $Zn(OH)_2$ tipo-brucita apresentou um comportamento intermediário entre o $Mg(OH)_2$ e o $Ca(OH)_2$ no valor das energias de adsorção. Também ficou evidente que, em todos os casos, as moléculas de água preferem interagir entre si a interagir com as lamelas dos compostos tipo-brucita. Os cálculos com várias moléculas de água adsorvidas mostraram

que as orientações assumidas por seus átomos de hidrogênio são complementemente aleatórias, dependendo do substrato. Considerando os átomos de oxigênio, as moléculas de água se dispuseram formando quadrados com lados variando entre 2,74 e 2,79Å. Há uma tendência a fisissorção nos hidróxidos de zinco e cálcio, e a quimissorção no hidróxido de magnésio.

Para as hidrobrucitas, verificou-se que nenhuma das estruturas “tipo-hidrobrucita” com apenas uma molécula de água têm previsão de formação. Porém, a energia de formação destes compostos diminui com o aumento do número de moléculas de água no meio interlamelar. Isso dá sustento à idéia de que as interações entre as moléculas de água desempenham um papel chave para a formação deste tipo de compostos. Além disso, apenas pequenos desvios do empacotamento original foram observadas como consequência da presença da água. Tal resultado sugere que a presença de água no meio interlamelar não é responsável pelo empacotamento dos compostos tipo-hidrotalcita ser diferente dos compostos tipo-brucita.

Abstract

The anionic clays, also known as layered double hydroxides (LDH) or hydrotalcite-like compounds, constitute a family of materials whose chemical formula can be represented by: $[M^{2+}_{(1-x)}Me^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$. These compounds have hydroxide planes, or layers, which become permanently positively charged by the substitution of divalent cations M^{2+} by trivalent cations M^{3+} . That charge is balanced by inter-layer anions and solvating water.

In the last years, the LDH have been used to obtain catalyst supports, catalysts precursors or even acting as the catalyst itself. In spite of this, there is no information, at atomistic level, which helps in prediction and for searching for more efficient and selective catalysts. The lack of theoretical knowledge about hydrotalcites justifies a previous studies in brucite-like compounds, which have a similar structure. A careful investigation of the interaction between layers can be done even without the presence of anions. It is also interesting to understand the way as the water molecules interact with the layered structure in order to provide a better description of the interlayer domain.

Thus, in this work, *ab initio* DFT calculations were performed to obtain the interaction energy between water and brucite-like compounds with Mg^{2+} (brucite itself), Ca^{2+} e Zn^{2+} , and the formation energies of these compounds with one, two and three water molecules in the interlayer domain (the so-called “hydrobrucite-like” compounds). The calculations were performed using the generalized gradient approximation for exchange and correlation corrections and Troullier-Martins pseudopotentials for core electrons. Plane waves were used as basis set for the wave function of the valence electrons.

In general, the brucite-like $Zn(OH)_2$ exhibited an intermediate behavior between $Mg(OH)_2$ and $Ca(OH)_2$ on the value of the adsorption energies. It was also noted that, in all cases, the water molecules prefer to interact among themselves instead of the layers of the brucite-like compounds. The calculations with many adsorbed water molecules shows that the orientation assumed by their hydrogen atoms is completely aleatory, depending on the

substrate. Considering the oxygen atoms, the water molecules places themselves forming squares with sides varying between 2.74 and 2.79Å. There is a tendency to physisorption in the zinc and calcium hydroxides, and to chemisorption in the magnesium hydroxide.

For the hydrobrucites, it was verified that the formation energy of these compounds decreases with the increase of the number of water molecules in the interlayer. These results support the idea of the interactions between water molecules have a key role for the formation of this kind of compounds. Moreover, just small deviations from the original packing has been observed as consequences of the presence of water. This effect suggests that the presence of water in the interlayer domain is not responsible for the different packing of the hydrotalcite-like compounds comparing to the brucite-like ones.

Abreviaturas e siglas

DFT – Density Functional Theory

GGA – Generalized Gradient Approximation

HDL – Hidróxidos Duplos Lamelares

HF – Hartree-Fock

LDA – Local Density Approximation

OPW – Orthogonalized Plane Waves

PBE – Perdew, Burke e Ernzenhof



Índice de figuras

Figura 1 – Estruturas idealizadas dos HDL	3
Figura 2 – Passo 1: Estudos dos compostos tipo-brucita; Passo 2: Estudo da adsorção e intercalação de água; Passo 3: Estudo dos compostos tipo-hidrotalcita	6
Figura 3 – Estrutura lamelar da brucita	7
Figura 4 – Representação da estrutura lamelar e do politipo 1H do $Mg(OH)_2$	8
Figura 5 – (A) Célula unitária e (B) simetria hexagonal dos compostos tipo-brucita	29
Figura 6 – Representação da estrutura hexagonal simples e hexagonal empacotada (Kittel, 1996)	31
Figura 7 – Afastamento entre lamelas proporcionais ao parâmetro de rede c da brucita	33
Figura 8 – Variação da energia total em função do afastamento das lamelas	34
Figura 9 – Afastamento das lamelas: (a) duas a duas; e (b) três a três	34
Figura 10 – Influência da espessura do “slab” da brucita na variação da energia total em função do afastamento	35
Figura 11 – Água adsorvida em $Mg(OH)_2$	38
Figura 12 – Água adsorvida em $Ca(OH)_2$	38
Figura 13 – Água adsorvida em $Zn(OH)_2$	39
Figura 14 – Densidade eletrônica da água adsorvida em $Mg(OH)_2$	40
Figura 15 – Densidade eletrônica da água adsorvida em $Ca(OH)_2$	40
Figura 16 – Densidade eletrônica da água adsorvida em $Zn(OH)_2$	40
Figura 17 – Monocamada de água em $Mg(OH)_2$	41
Figura 18 – Monocamada de água em $Ca(OH)_2$	42
Figura 19 – Monocamada de água em $Zn(OH)_2$	42
Figura 20 – Água adsorvida em $Mg(OH)_2$ - (a) geometria inicial e (b) geometria final	44
Figura 21 – Água adsorvida em $Ca(OH)_2$	44
Figura 22 – Água adsorvida em $Zn(OH)_2$	45
Figura 23 – Densidade eletrônica da água adsorvida em $Mg(OH)_2$	46
Figura 24 – Densidade eletrônica da água adsorvida em $Ca(OH)_2$	46

Figura 25 – Densidade eletrônica da água adsorvida em $Zn(OH)_2$	46
Figura 26 – Moléculas de água adsorvidas em $Mg(OH)_2$	48
Figura 27 – Moléculas de água adsorvidas em $Ca(OH)_2$	49
Figura 28 – Moléculas de água adsorvidas em $Zn(OH)_2$	49
Figura 29 – Hidrobrucita de Mg^{2+} com uma molécula de água	52
Figura 30 – Hidrobrucita de Mg^{2+} com duas moléculas de água	52
Figura 31 – Hidrobrucita de Mg^{2+} com três moléculas de água	52
Figura 32 – Hidrobrucita de Ca^{2+} com uma molécula de água	56
Figura 33 – Hidrobrucita de Ca^{2+} com duas moléculas de água	57
Figura 34 – Hidrobrucita de Ca^{2+} com três moléculas de água	57
Figura 35 – Hidrobrucita de Zn^{2+} com uma molécula de água	59
Figura 36 – Hidrobrucita de Zn^{2+} com duas moléculas de água	59
Figura 37 – Hidrobrucita de Zn^{2+} com três moléculas de água	60

Índice de tabelas

Tabela I – Parâmetros de rede calculados utilizando os funcionais de troca e correlação LDA e GGA	30
Tabela II – Parâmetros de rede e geométricos para Zn(OH) ₂ tipo-brucita	31
Tabela III – Energia de adsorção de uma molécula de água se aproximando pelo hidrogênio.....	37
Tabela IV – Energia de adsorção para o caso de monocamada de água	41
Tabela V – Energia de adsorção de uma molécula de água em plano molecular paralelo a lamela	43
Tabela VI – Energia de adsorção e de interação água/água em plano molecular paralelo a lamela.....	48
Tabela VII – Parâmetros geométricos médios das moléculas de água adsorvidas	50
Tabela VIII – Energia de formação e ângulo β para as “hidrobrucitas” de Mg ²⁺	51
Tabela IX – Energia de formação e ângulo β para as “hidrobrucitas” de Ca ²⁺	56
Tabela X – Energia de formação e ângulo β para as “hidrobrucitas” de Zn ²⁺	58

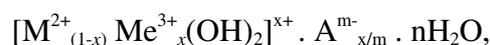
Índice

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 – Compostos argilosos	1
1.2 – Estrutura das argilas aniônicas	2
1.3 – Natureza dos cátions	3
1.4 – Natureza do domínio interlamelar	4
1.5 – Estratégia para construção de um modelo <i>ab initio</i> para HDL	6
1.6 – Objetivo	9
Capítulo 2 – Metodologia teórica	10
2.1 – Método de Hartree-Fock	10
2.2 – Teoria do Funcional da Densidade, DFT	14
2.3 – Equação de Kohn-Sham	15
2.4 – Potencial de troca e correlação	17
2.5 – Teorema de Bloch, amostragem de pontos k e energia de corte	18
2.6 – Minimização direta do funcional de energia de Kohn-Sham	20
2.7 – Aproximação do Pseudopotencial	20
Capítulo 3 – Resultados e discussões	28
3.1 – Sumário da metodologia adotada.....	28
3.2 – Preparação dos cálculos e comparação de parâmetros geométricos	28
3.3 – Energia de afastamento	32
3.4 – Adsorção de água via átomo de hidrogênio	36
3.5 – Monocamada de água	41
3.6 – Água em plano molecular paralelo a lamela	43
3.7 – Quatro moléculas de água em plano molecular paralelo a lamela	47
3.8 – “Hidrobrucitas” de magnésio	51
3.9 – “Hidrobrucitas” de cálcio	56
3.10 – “Hidrobrucitas” de zinco	58
Capítulo 4 – Conclusões	61
Capítulo 5 – Referências	63

Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Compostos argilosos

As argilas estão entre os minerais mais abundantes na superfície terrestre. São divididas em duas classes: as catiônicas e as aniônicas. As argilas catiônicas são mais comumente encontradas na natureza. São decorrentes da substituição isomórfica do Si^{4+} por Al^{3+} em silicatos. Dessa forma, são aluminossilicatos com a estrutura carregada negativamente, contendo pequenos cátions interlamelares para balancear a carga (Crepaldi, 1998). Exemplos dessa classe de compostos são as zeólitas e as montmorilonitas. De forma oposta às argilas catiônicas, as argilas aniônicas, também conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDL), são compostos tipo-brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) em que cátions divalentes foram substituídos isomorficamente por cátions trivalentes, o que gera camadas carregadas positivamente. Assim, a neutralidade é atingida com a presença de ânions, acompanhados de moléculas de água, no domínio interlamelar. Essa classe de compostos é menos comum na natureza, mas são relativamente simples e baratos de serem sintetizados em laboratório e em escalas industriais (Vaccari, 1999). Podem ser representadas pela seguinte fórmula geral:



onde: M^{2+} representa um cátion divalente, Me^{3+} representa um cátion trivalente, x é a fração molar do Me^{3+} e A^{m-} representa um ânion interlamelar com carga m^- .

Outro termo bastante usado para designar as argilas aniônicas é “composto do tipo hidrotalcita”. Sendo a hidrotalcita, o primeiro HDL a ser descoberto, na Suíça, em 1842 (Rives, 1999), uma argila aniônica natural contendo ânions carbonato intercalados entre as lamelas do hidróxido duplo de magnésio e alumínio. Os compostos tipo-hidrotalcita têm

interessantes aplicações industriais, como catalisadores, suporte para catalisadores, precursores de catalisadores, materiais filtrantes ou absorventes (Duan, 2006), o que justifica a existência de um considerável número de estudos sobre esse tipo de composto.

1.2 – Estrutura das argilas aniônicas

Conforme dito anteriormente, nas lamelas das argilas aniônicas ocorre uma mistura de cátions divalentes e trivalentes, dando origem a um hidróxido duplo, daí a denominação “hidróxido duplo lamelar”. Contudo, é importante dizer que as posições relativas dos cátions não são bem compreendidas, pois o Mg^{2+} e o Al^{3+} são indistinguíveis por difração de raios X. No entanto, a técnica aponta uma importante regularidade estrutural associada com o empilhamento sucessivo das lamelas. Na literatura, são encontrados HDL classificados em dois tipos principais de sistemas cristalinos, diferindo na seqüência de empilhamento das lamelas (Rives, 1999) e, conseqüentemente, no parâmetro de rede “ c ”, que, nesse caso, é igual ao tamanho do vetor que liga um átomo ao seu equivalente lamelas acima. A Figura 1 ilustra as diferenças entre esses dois politipos.

a) Sistema romboédrico, com parâmetro “ c ” igual a três vezes a distância entre duas lamelas adjacentes. Isto se deve ao fato de uma camada ser deslocada em relação a posterior e a antecessora, de modo que a repetição periódica é obtida pelo empilhamento das lamelas de três em três. Este politipo é representado pela notação 3R (sendo R de romboédrico e o 3 associado à regularidade das lamelas) e faz parte do grupo espacial $R\bar{3}m$.

b) Sistema hexagonal, com “ c ” igual a duas vezes a distância entre duas lamelas adjacentes, pois neste caso uma camada é deslocada em relação a anterior e a periodicidade é obtida pela repetição das lamelas duas a duas, Sua notação é 2H, onde H representa a estrutura hexagonal e 2 a estrutura em número de lamelas. Este politipo pertence ao grupo espacial $P6_3mmc$.

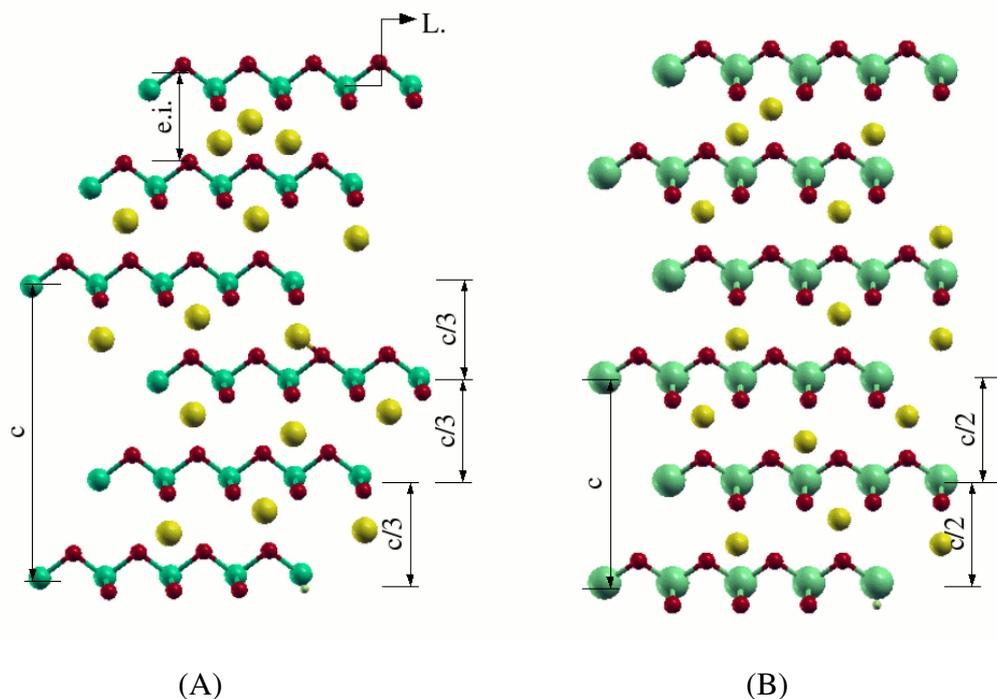


Figura 1 – Estruturas idealizadas dos HDL: (A) Politypo 3R e (B) Politypo 2H. Na figura estão destacados o parâmetro geométrico “c”, o espaço interlamelar (“e.i”) e as lamelas “L”. As esferas amarelas representam ânions e moléculas de água.

1.3 – Natureza dos cátions

Vários são os fatores que afetam a atividade catalítica dos HDL, seja como o catalisador em si, como suporte ou ainda como precursor. Assim, torna-se interessante o estudo de que cátions podem formar esse tipo de compostos. Os cátions divalentes podem ser: Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} . E os cátions trivalentes podem ser: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Sc^{3+} e Ga^{3+} (Vaccari, 1998).

Além dos citados, outros cátions podem fazer parte da composição de um HDL. Por conta do potencial catalítico e da conseqüente necessidade de um centro ativo, cátions de metais nobres, como Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} e Ir^{3+} , têm sido incorporados a compostos tipo-hidrotalcita. E não apenas outros cátions divalentes e trivalentes podem formar HDL, mas até

mesmo cátions monovalentes, como é o caso do Li^+ (Crepaldi, 1998). No entanto, embora já tenha sido cogitada a formação de HDL com a presença de cátions tetravalentes, estudos recentes (Intissar, 2003) demonstram que isso não ocorre.

Um HDL não necessariamente contém apenas dois tipos de cátions metálicos. Por exemplo, as hidrotalcitas contendo Cu^{2+} simplesmente não se formam sem a presença de outros cátions divalentes, como Mg^{2+} , Co^{2+} ou Zn^{2+} . Isso é explicado pelo fato desses outros cátions terem estrutura octaédrica regular, favorecendo a entrada do Cu^{2+} em fase ternária. Caso não fosse assim, o elétron desemparelhado da configuração eletrônica d^9 provocaria uma distorção octaédrica tão acentuada que o processo preferencial seria a precipitação da malaquita, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (Vaccari, 1998). E assim, embora possa se pensar, de início, que uma infinidade de combinações de cátions poderia gerar HDL, nota-se que a natureza impõe certas restrições. A maioria dos HDL conhecidos possui cátions com raio iônico entre 0,5 e 0,74Å. Cátions com raios iônicos maiores tornam o arranjo octaédrico instável, acarretando numa distorção para o interior do domínio interlamelar (Crepaldi, 1998).

1.4 – Natureza do domínio interlamelar

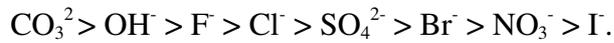
O domínio interlamelar das argilas aniônicas é povoado por ânions e moléculas neutras, com destaque para a água. Esses ânions podem ser substituídos por troca iônica a partir de um precursor previamente preparado, sendo esta uma propriedade muito utilizada na obtenção de novos HDL.

Na literatura, encontra-se a intercalação de inúmeras espécies aniônicas, dentre as quais pode-se mencionar (Rives, 1999):

- haletos: F^- , Cl^- , Br^- , I^- ;
- oxo-ânions: CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_3^{2-} , CrO_4^{2-} ;
- ânions complexos: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$;
- polioxo-metalatos: $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$;

– ânions orgânicos: alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas.

É importante conhecer a capacidade do ânion em estabilizar a estrutura lamelar. Miyata (Miyata, 1983) classificou alguns ânions em ordem de capacidade de estabilizar as lamelas:



No entanto, apenas uma parcela desta variação é encontrada na natureza. Devido a alta afinidade das lamelas por íons CO_3^{2-} , os carbonatos predominam sobre os demais. Além disso, a presença constante do CO_2 na atmosfera dificulta a preparação desses compostos com ânions diferentes dos carbonatos (Vaccari, 1999). Mas o uso dos carbonatos é justificado pelo fato deste se decompor em temperaturas inferiores a de outros ânions, como cloreto e nitrato (Lal, 1981). Mais que isso: o gás resultante da decomposição deste ânion não é oxidante, como o Cl_2 ou o NO_2 , ou ácido como o HCl .

Estudos com espectroscopia na região do infravermelho revelam a existência de ligações de hidrogênio entre átomos de oxigênio das lamelas e espécies interlamelares, tanto H_2O quanto CO_3^{2-} , bem como entre as próprias espécies interlamelares (van der Pol, 1993). Isso sugere que as moléculas de água da estrutura de um HDL estão hidratando as espécies aniônicas, contribuindo para a característica quase líquida do domínio interlamelar (Crepaldi, 1998).

A enorme variedade de compostos tipo-hidrotalcita que podem ser previstos pela substituição de cátions nas lamelas torna extremamente difícil, senão inviável experimentalmente, um estudo sistemático dos compostos tipo-hidrotalcita. Assim, a simulação computacional aparece como interessante alternativa para o estudo de propriedades relacionadas à estrutura desses compostos. No entanto, há várias dificuldades à construção de um modelo *ab initio* para os HDL. Um desses entraves é o custo computacional, porque a célula unitária desses compostos usualmente contém muitos átomos (no mínimo 27 átomos/célula). Outras dificuldades estão no fato de não haver precisão de que sítios são ocupados por cátions divalentes e trivalentes nas lamelas, dessa ocupação também poder ser aleatória e na reprodução do empacotamento e das interações entre as lamelas. Além disso, o domínio interlamelar, com todas as interações entre lamelas, moléculas de

água e ânions, constitui um autêntico desafio à construção do modelo. Assim, este trabalho é proposto como parte de uma estratégia para a construção de um modelo *ab initio* para o estudo de HDL.

1.5 – Estratégia para a construção de um modelo *ab initio* para HDL

A estratégia consiste de três etapas, como ilustra a Figura 2. Consiste, em resumo, na substituição de um problema com muitas variáveis por três sistemas mais simples.

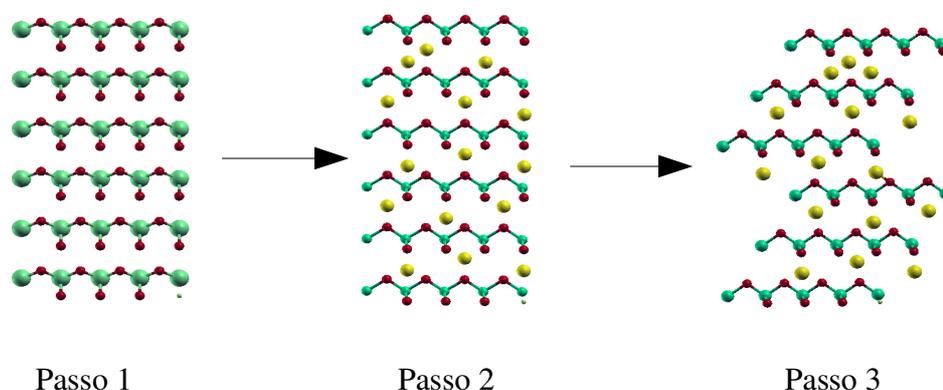


Figura 2 – Passo 1: Estudos dos compostos tipo-brucita; Passo 2: Estudo da adsorção e intercalação de água; Passo 3: Estudo dos compostos tipo-hidrotalcita.

No passo 1, pretende-se construir uma estrutura contendo somente cations divalentes, cuja fórmula química pode ser representada por $M^{2+}_{1-x}Me^{2+}_x(OH)_2$, de modo que seja possível investigar a interação entre as lamelas, assim como averiguar a espontaneidade da distribuição e da mistura dos cations M^{2+} e Me^{2+} no composto.

A segunda etapa consiste em estudar a interação de moléculas de água com a estrutura lamelar, seja por adsorção na superfície ou por intercalação entre as lamelas.

Por fim, na etapa 3 pretende-se utilizar a experiência em construir hidróxidos mistos da etapa 1 na obtenção de hidrotalcitas contendo diversos cátions M^{2+} e Me^{3+} , cujo contra-íon será o CO_3^{2-} , que estará solvatado pelas moléculas de água previamente estudadas na etapa 2.

Nas etapas 1 e 2, o mineral brucita, $Mg(OH)_2$, será utilizado como modelo devido a sua estrutura lamelar e simetria hexagonal. Na brucita, assim como na hidrotalcita, cada magnésio está ligado a seis grupos hidroxila (OH^-) compartilhados nas estruturas octaédricas, como ilustra a Figura 3. Uma consequência importante dessa escolha pela brucita como molde em ambas as etapas é a possibilidade de realizá-las de forma concomitante e – até certo ponto – independente, agilizando a construção do modelo da etapa 3.

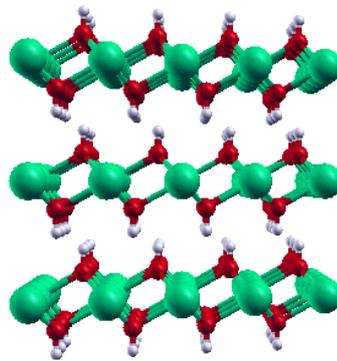


Figura 3 – Estrutura lamelar da brucita

Fato relevante, também, é que o empacotamento da brucita é 1H, isto é, grupo espacial $P\bar{3}m1$ e estrutura hexagonal com as lamelas alinhadas uma a uma, conforme a Figura 4. Isso basicamente elimina a dificuldade de construir sistemas onde as lamelas estão deslocadas (2H ou 3R).

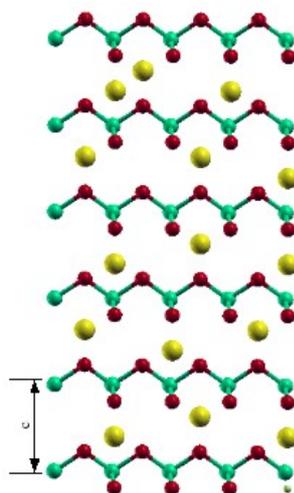


Figura 4 – Representação da estrutura lamelar e do politipo 1H do $Mg(OH)_2$

Como dito, é possível realizar boa parte da etapa 2 de forma independente da etapa 1. Para tanto, é necessário abrir mão, em um primeiro momento, das informações referentes às posições em que se darão as substituições de cátions nas lamelas. Isso implica na realização do estudo de adsorção da água em compostos tipo-brucita puros, isto é, $M(OH)_2$. Há, porém, uma vantagem nisso: o custo computacional de tais cálculos tende a ser menor do que se as estruturas da etapa 1 fossem usadas nesse estudo. Em dado momento, é verdade, as informações referentes às substituições deverão ser agregadas ao modelo. E então não apenas se estará bem próximo do modelo da etapa 3 como também poderá se avaliar a importância das moléculas de água interlamelares para a formação de compostos tipo-brucita substituídos, o que é uma vantagem estratégica bastante relevante.

Este trabalho se restringirá à etapa 2: compreender as interações das moléculas de água com a estrutura lamelar e entre si (quando localizadas no domínio interlamelar) por meio de cálculos *ab initio*.

1.6 – Objetivo

Este trabalho tem como objetivo estudar a interação de moléculas de água com estruturas lamelares por meio de compostos tipo-brucita. Para tanto, são realizados cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) para obtenção da energia total e da estrutura dos hidróxidos $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$; energia de adsorção da água na superfície desses compostos e energia de formação destes hidróxidos hidratados.

Capítulo 2 – Metodologia teórica

2.1 – Método de Hartree-Fock (HF)

Em 1926, Erwin Schrödinger propôs uma equação para descrever o caráter ondulatório das partículas (Kohn, 1999):

$$\hat{H} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_t \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano, E_t é a energia total do sistema, \vec{R} e \vec{r} simbolizam todas as coordenadas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente.

A expressão do operador hamiltoniano, em unidades atômicas, é:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} = \\ &= \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (2) \end{aligned}$$

com, \hat{T}_N operador da energia cinética nuclear, M_A a massa do núcleo A, \hat{T}_e o operador da energia cinética eletrônica, \hat{V}_{Ne} o operador referente a atração elétrons-núcleo, Z_A a carga do núcleo A, \hat{V}_e o operador da energia potencial elétron-elétron e \hat{V}_N o operador da energia potencial núcleo-núcleo.

No entanto, a equação (1) só possui solução analítica conhecida para alguns poucos casos, todos relacionados a sistemas com um único elétron. Esta restrição advém da dificuldade, ou impossibilidade, de separar as coordenadas dos diversos termos de potencial. Assim, para resolvê-la é preciso, na prática, recorrer a aproximações.

A primeira dessas aproximações diz respeito a uma proposta de separação das coordenadas de núcleos e elétrons. Como a diferença de massas entre elétrons e núcleos é grande e as forças aplicadas nas partículas são as mesmas, pode-se dizer que os elétrons se reajustam instantaneamente após cada mínimo movimento dos núcleos. Em outras palavras, isso quer dizer que o núcleo pode ser tratado adiabaticamente, separando as coordenadas eletrônicas e nucleares da função de onda de muitos corpos – a chamada *aproximação de Born-Oppenheimer*, que simplifica o problema de muitos-corpos ao de elétrons dinâmicos em alguma configuração congelada dos núcleos (Payne, 1992).

Embora a aproximação de Born-Oppenheimer simplifique o problema ao tornar as coordenadas \vec{R} das equações (1) e (2) constantes, ainda há o problema de separar as coordenadas do termo da interação entre os elétrons, \hat{V}_e . Dessa maneira, para resolver a equação (1) ainda é necessário recorrer a outras aproximações.

O problema causado pela não separação das coordenadas em \hat{V}_e faz com que a função de onda do sistema seja um problema em $3N$ variáveis, onde N é o número de elétrons do sistema. Em 1928, Hartree propôs escrever a função de onda polieletrônica como um produto de N funções de um elétron:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_n(\vec{r}_n) \quad (3)$$

As repulsões entre os elétrons são tratadas como um campo médio, ou seja, o potencial efetivo agindo em um elétron qualquer é produzido pelo campo médio dos outros $(N-1)$ elétrons.

Assim, escrever a função de onda como proposto por Hartree (equação (3)) e encontrar as diversas funções de um elétron que a compõe implica em resolver N equações de Schrödinger de sistemas com um elétron. Em outras palavras, o método troca um problema em $3N$ variáveis por N problemas de três variáveis. Para resolvê-lo, deve-se recorrer a um método de cálculo conhecido como “campo auto-consistente” (do inglês, *self-consistent field*,

SCF), que permite determinar a melhor função $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ que minimize a energia total do sistema (Jones, 1989).

Há, no entanto, um problema com a função de onda proposta por Hartree: embora seja um produto de funções orbitais, não contempla o fato de que os elétrons são férmions. A função de onda de um sistema de férmions deve ser anti-simétrica com relação a troca de elétrons entre orbitais. Isso tem duas conseqüências. A primeira é que não é suficiente utilizar funções orbitais para construir a função de onda. Deve-se substituí-las por spin-orbitais, $\psi_i(r_i) = \phi_i \sigma$, onde ϕ_i é uma função orbital e σ é uma função de spin. Além disso, a função de onda não pode mais ser escrita como um produto simples, mas como um produto anti-simetrizado. Estas observações foram feitas em 1930, de forma independente, por Fock e Slater. Assim, o *método de Hartree-Fock* (HF) é aquele que faz cálculos de campo auto-consistente utilizando spin-orbitais em uma função de onda anti-simetrizada (Sahni, 1997).

A função de onda do método de Hartree-Fock é escrita como um determinante cujos elementos são spin-orbitais. Tal determinante é conhecido como *determinante de Slater*.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4)$$

onde $1/\sqrt{N!}$ é a constante de normalização.

A energia para a função de onda descrita em (4) será:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N J_{ij} - K_{ij} \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \quad (5)$$

onde $h_i = \langle \psi_i(\vec{r}_i) | \hat{h}_i | \psi_i(\vec{r}_i) \rangle$ e se refere a energia de um átomo hidrogenóide;

$$J_{ij} = \left\langle \psi_i(\vec{r}_i) \left| \left\langle \psi_j(\vec{r}_j) \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi_i(\vec{r}_i) \right\rangle \right| \psi_j(\vec{r}_j) \right\rangle$$

fornece a energia de repulsão colombiana entre os pares de elétrons; $K_{ij} = \left\langle \psi_i(\vec{r}_i) \left| \left\langle \psi_j(\vec{r}_j) \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi_i(\vec{r}_j) \right\rangle \right| \psi_j(\vec{r}_i) \right\rangle$ é chamada de

integral de troca, que não possui análogo clássico, aparece como consequência da antissimetrização da função de onda e contribui para a diminuição da energia do sistema; e

$\delta(m_{s_i}, m_{s_j})$ é a função delta de Kronecker, que compara os valores dos números quânticos m_s dos elétrons i e j , assumindo valor 0, caso $m_{s_i} \neq m_{s_j}$, ou 1, caso $m_{s_i} = m_{s_j}$.

É importante ressaltar que as integrais de troca só não são nulas entre elétrons de mesmo spin. As integrais de Coulomb, J_{ij} , mostram que é energeticamente desfavorável um elétron ficar próximo ao outro. Já as integrais de troca vão além: é energeticamente desfavorável elétrons de mesmo spin ficarem próximos.

Porém, trocar os orbitais por spin-orbitais e escrever a função de onda como um produto anti-simetrizado não elimina a aproximação do campo-médio. E a principal consequência disso é que não se evidencia o movimento correlacionado dos elétrons. A diferença entre a energia eletrônica exata de um sistema de muitos corpos e a obtida pelo método de Hartree-Fock é chamada de energia de correlação (Vianna, 2004).

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (6)$$

Para calcular a energia de correlação deve-se recorrer a outros métodos: os chamados *pós Hartree-Fock*.

2.2 – Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Outra abordagem possível é escrever os componentes da equação (1) em termos da densidade de partículas, $n(\vec{r})$, ou seja (Jones, 1989):

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + \int d^3r n(\vec{r}) v(\vec{r}) = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] \quad (7)$$

onde, $T[n(\vec{r})]$ é o funcional da energia cinética, $U[n(\vec{r})]$ é o funcional da energia de interação coulombiana, $V[n(\vec{r})]$ é o funcional da energia potencial devida ao potencial externo, $v(\vec{r})$.

Embora a proposta de escrever a energia em termos da densidade de partículas seja conhecida desde os trabalhos de Thomas (Thomas, 1927) e Fermi (Fermi, 1928), foi somente em 1964 que veio a demonstração de que as propriedades do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes são funcionais de $n(\vec{r})$. Isso foi feito por Hohenberg e Kohn (Hohenberg, 1964), que propuseram os dois teoremas básicos da Teoria do Funcional da Densidade:

Teorema 1: o potencial externo sentido pelos elétrons ($v(\vec{r})$ na equação (7)) é funcional unívoco da densidade de partículas $n(\vec{r})$;

Teorema 2: a função de onda do estado fundamental é funcional da densidade de partículas. E assim, todas as propriedades deste estado também o são.

Dessa maneira, escrevendo a energia total como um funcional de $n(\vec{r})$ e minimizando este funcional, obter-se-á a densidade de partículas do estado fundamental do sistema. Feito isto, pode-se calcular qualquer outra propriedade do sistema a partir desta densidade.

2.3 – Equação de Kohn-Sham

A minimização explícita do funcional da energia, na prática, não é trivial. O termo $T[n(\vec{r})]$ pode ser escrito como (Kohn, 1999):

$$T[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + T_c[n(\vec{r})] \quad (8)$$

onde $T_s[n(\vec{r})]$ representa a energia cinética de partículas não-interagentes e $T_c[n(\vec{r})]$ trata da correlação eletrônica.

Embora não se conheça a forma explícita de $T_s[n(\vec{r})]$ como um funcional de $n(\vec{r})$, essa entidade pode ser facilmente expressa em termos de orbitais $\phi_i(\vec{r}_i)$ de um sistema não-interagente com densidade $n(\vec{r})$. Como todos os $\phi_i(\vec{r}_i)$ são funcionais de $n(\vec{r})$, então podemos reescrever a equação (3) como (Capelle, 2006):

$$E[n(\vec{r})] = T_s[\{\phi_i[n(\vec{r})]\}] + U_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] \quad (9)$$

onde U_H é a energia de Hartree, e o termo E_{xc} contém T_c e a diferença $U - U_H$ – ou seja, tudo que se refere a troca e correlação –, sendo chamado de *energia de troca e correlação*.

A equação (9) é formalmente exata. Sua condição de minimização é:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \\ &= \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (10) \end{aligned}$$

Não se conhece a forma de E_{xc} , mas o teorema de Hohenberg-Kohn garante que é um funcional da densidade. Além disso, com T_s escrito como funcional dos orbitais ϕ_i ,

não é possível fazer a minimização direta de (9) com relação a n . Assim, faz-se necessário recorrer a um esquema proposto em 1965, por Kohn e Sham (Kohn, 1965).

Considerando um sistema de partículas não-interagentes movendo-se sob um potencial externo $v_s(\vec{r})$, a condição de minimização será simplesmente:

$$0 = \frac{\delta E}{\delta n_s} = \frac{\delta T_s}{\delta n_s} + v_s(\vec{r}) \quad (11)$$

Escolhendo $v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$, a solução da equação (11) será $n_s(\vec{r}) \equiv n(\vec{r})$ e esta se torna equivalente a equação (10). Assim, é possível calcular a energia do sistema através de:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (12)$$

que é conhecida como equação de Kohn-Sham.

A exemplo do que acontece no método de Hartree-Fock, a soma dos autovalores da equação de Kohn-Sham não é a energia total do sistema. O significado de tais autovalores ainda é assunto de pesquisa atual, embora se saiba que, para qualquer sistema finito (átomos ou moléculas), o último autovalor ocupado é igual à energia de ionização exata (Almbladh, 1985).

2.4 – Potencial de troca e correlação

Como pode ser visto pela equação (11), a solução da equação de Kohn-Sham depende do conhecimento do potencial de troca e correlação, $v_{xc}(\vec{r})$. E conforme já discutido, embora o teorema de Hohenberg-Kohn garanta sua existência como um funcional da densidade de partículas, sua forma explícita não é conhecida. Assim, é necessário recorrer a aproximações.

Uma aproximação possível é a chamada LDA (Aproximação de Densidade Local, do inglês *Local Density Approximation*). Nesta, o sistema eletrônico é construído assumindo que a energia de troca e correlação por elétron no ponto \vec{r} se iguala àquela de um gás de elétrons. $E_{xc}[n(\vec{r})]$, é igual, portanto, à energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade (Vianna, 2004). Neste trabalho foi utilizada a aproximação LDA na forma analítica devida a Perdew e Zunger (Perdew, 1981), que a obtiveram por ajuste dos dados de correlação obtidos por Ceperley e Alder (Ceperley, 1980), os quais utilizaram o método de Monte Carlo para obter a energia de correlação do gás de elétrons.

No entanto, quando a densidade eletrônica é fortemente não-uniforme, a aproximação LDA tende a não ser suficiente para uma boa descrição do sistema. Uma alternativa, então, é expressar E_{xc} não apenas em função da densidade de partículas, mas também do gradiente desta, $\nabla n(\vec{r})$. Tal aproximação é conhecida como GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), que pode ser expressa de forma genérica por:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d^3 r \quad (13)$$

Os diversos métodos GGA existentes se diferenciam na escolha da função $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$. Atualmente, os GGAs mais populares são o PBE (Perdew, 1996) e BLYP, que é uma combinação do funcional de troca Becke (Becke, 1988) com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (Lee, 1988). Neste trabalho, foi empregada a aproximação PBE.

2.5 – Teorema de Bloch, amostragem de pontos k e energia de corte

Um cristal é um sistema de infinitos pontos com um arranjo regular em todo o espaço, constituindo a chamada *rede de Bravais*. Nesses pontos, é possível separar um conjunto mínimo de átomos, uma *célula unitária*, cuja repetição periódica gera todo o sólido. Uma consequência disso é que a energia potencial de um sistema assim tem a propriedade de ser periódica com a periodicidade da rede em questão.

O teorema de Bloch afirma que, para um sólido periódico, cada função de onda pode ser escrita como o produto de duas funções, uma com a forma de uma onda plana e outra com a mesma periodicidade da rede, ou seja (Payne, 1992):

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (14)$$

A função com a mesma periodicidade da rede pode ser expandida usando um conjunto discreto de ondas planas, cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal. Dessa maneira, é possível escrever as funções de onda eletrônicas do cristal como uma soma de ondas planas:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,k+G} e^{[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]} \quad (15)$$

No entanto, a cada estado eletrônico só é permitido conjuntos de pontos \vec{k} determinados pela condição de contorno aplicada para o interior do sólido. Em outras palavras, um número infinito de elétrons em um sólido conta com um número infinito de pontos \vec{k} , mas apenas um número finito de estados eletrônicos são ocupados para cada ponto \vec{k} . Assim, o teorema de Bloch troca o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônicas por um número infinito de pontos \vec{k} . Mas as funções de onda para pontos \vec{k} muito próximos são quase idênticas. Isso permite uma representação com número finito de pontos \vec{k} , ou seja, uma *amostragem*, para calcular o potencial eletrônico

e, conseqüentemente, a energia do sólido. Neste trabalho, tal amostragem foi feita de acordo com o método de Monkhorst-Pack (Monkhorst, 1976).

Além disso, a princípio seria necessário um conjunto infinito de ondas planas para expandir uma função de onda eletrônica. No entanto, os coeficientes $c_{i,k+G}$ para as ondas planas com energia cinética menor que $(\hbar^2/2m)|\vec{k}+\vec{G}|^2$ são, tipicamente, mais importantes que aqueles relacionados com energias cinéticas mais elevadas. Então, o conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor que alguma energia particular, conhecida como *energia de corte*. A introdução da energia de corte discretiza o conjunto de base de ondas planas, produzindo um conjunto de base finito. A expansão da função de onda eletrônica em um conjunto de base de ondas planas apresenta vantagens como: (i) fácil passagem do espaço real para o espaço recíproco e vice-versa, (ii) eficiência computacional devido a sua simplicidade, (iii) completa no limite $E_{\text{cut}} \rightarrow \infty$, podendo ser sistematicamente melhorada e (iv) ausência de “Forças de Pulay” (Payne, 1992). No entanto, como as bases de ondas planas não privilegiam regiões do espaço, elas podem ser desvantajosas na descrição de estados muito localizados.

2.6 – Minimização direta do funcional de energia de Kohn-Sham

A solução da equação de Kohn-Sham passa pela diagonalização da matriz hamiltoniana. O tamanho da matriz é determinado pela escolha da energia de corte, podendo ser intratavelmente grande para sistemas que contam tanto com elétrons de caroço quanto elétrons de valência. Assim, o procedimento de diagonalização convencional apresenta deficiências como tempo computacional e a necessidade de calcular todos os auto-estados, apesar da densidade eletrônica ser construída apenas pelas funções de onda dos estados ocupados.

Um método alternativo para resolver o problema de auto-valores é a “Minimização por Gradientes Conjugados”. Este é um procedimento iterativo baseado no princípio

variacional e realiza a minimização direta de $\langle \psi(\vec{r}) | \hat{H} | \psi(\vec{r}) \rangle$ no espaço de muitas variáveis definido pelos coeficientes $\{c_i\}$ da expansão de $\psi(\vec{r})$ em ondas planas (Payne, 1992). A minimização por gradientes conjugados foi utilizada neste trabalho.

2.7 – Aproximação do Pseudopotencial

Um grande número de funções tipo onda plana são necessárias para expandir os orbitais de caroço, por conta de serem muito localizados e de oscilarem muito rapidamente. Além disso, as funções de ondas dos elétrons de valência devem oscilar rapidamente na região do caroço. Porém, como as propriedades dos sólidos dependem principalmente dos elétrons de valência, é aceitável substituir os elétrons de caroço por um pseudopotencial e utilizar as ondas planas apenas na descrição da camada mais externa (Payne, 1992).

Existem diversas maneiras de se construir um pseudopotencial, mas alguns aspectos básicos devem ser observados: a natureza do átomo em questão, o potencial de troca e correlação a ser empregado, a carga do sistema – a “pseudocarga” pode ou não ser igual a carga real do sistema, sendo essa condição conhecida como *conservação da norma* – e a transferibilidade do pseudopotencial.

Para ilustrar o formalismo dos pseudopotenciais, será utilizada a construção de Philips-Kleinman (Philips, 1959). O método utiliza ondas planas ortogonalizadas (OPW, do inglês, *Orthogonalized Plane Waves*) na expansão das funções de valência, que pode ser representada por:

$$|\psi_k^v\rangle = |\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle \langle \psi_k^c | \phi_k^v \rangle \quad (16)$$

onde: $|\phi_k^v\rangle$ é a parte suave de $|\psi_k^v\rangle$ e pode ser bem descrita por uma expansão de poucas ondas planas, e o segundo termo da equação (16) é a parte “de caroço” de $|\psi_k^v\rangle$, sendo escrita como uma combinação de estados de caroço $|\psi_k^c\rangle$.

Definido $|\psi_k^v\rangle$, o problema é encontrar a equação da onda satisfeita por $|\phi_k^v\rangle$.

Para isso, supõem-se que $|\psi_k^v\rangle$ e $|\psi_k^c\rangle$ são auto-funções do hamiltoniano a ser estudado, obedecendo à equação de Schrödinger de uma partícula:

$$H|\psi_k^v\rangle = E_k^v|\psi_k^v\rangle \quad (17),$$

$$H|\psi_k^c\rangle = E_k^c|\psi_k^c\rangle \quad (18).$$

Substituindo-se (16) em (17), obtém-se:

$$H\left(|\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle\langle\psi_k^c|\phi_k^v\rangle\right) = E_k^v\left(|\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle\langle\psi_k^c|\phi_k^v\rangle\right) \quad (19)$$

e utilizando a equação (18),

$$\left(H + \sum_c (E_k^v - E_k^c)|\psi_k^c\rangle\langle\psi_k^c|\right)|\phi_k^v\rangle = H'|\phi_k^v\rangle = E_k^v|\phi_k^v\rangle \quad (20).$$

Escrevendo

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + U(\vec{r}) \quad (21)$$

obtém-se,

$$H' = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left(U(\vec{r}) + \sum_c (E_k^v - E_k^c) \left| \psi_k^c \right\rangle \left\langle \psi_k^c \right| \right) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{PS} \quad , \quad (22)$$

onde $U(\vec{r})$ é o potencial original, V^{PS} é o pseudopotencial e $\left| \phi_k^v \right\rangle$ é a pseudofunção do onda de valência.

Pode-se notar que:

$$\left\langle \phi_k^v \left| U(\vec{r}) \right| \phi_k^v \right\rangle < 0 \quad \text{e} \quad \left\langle \phi_k^v \left| \sum_c (E_k^v - E_k^c) \left| \psi_k^c \right\rangle \left\langle \psi_k^c \right| \phi_k^v \right\rangle = \sum_c (E_k^v - E_k^c) \left| \left\langle \phi_k^v \left| \psi_k^c \right\rangle \right|^2 > 0 \quad , \quad (23)$$

pois $U(\vec{r})$ tem caráter atrativo e os auto-valores de energia dos elétrons de valência são maiores que os dos de caroço. Assim, o potencial repulsivo cancela parcialmente o potencial atrativo e na maioria dos casos o pseudopotencial deve ser fraco o suficiente para que a pseudofunção seja descrita facilmente por uma base de ondas planas.

O grande problema na utilização deste método está justamente na construção do pseudopotencial. Pode-se dizer até que a maior complexidade de se resolver o problema de muitos corpos é transferida do cálculo em si, para a geração do pseudopotencial. Outro problema, é que alguns elementos têm estados de caroço bastante estendidos, o que dificulta bastante a aplicação do método.

No uso da abordagem dos pseudopotenciais, a imposição da conservação da norma representou um grande avanço no sentido de superar as dificuldades iniciais na utilização deste método. Esta condição estabelece que, a densidade de carga da pseudofunção e a densidade da real função de onda sejam idênticas, para dentro de uma esfera centrada no átomo, definida por um raio de corte r_c , a qual é dada por (Chen, 1993):

$$4\pi \int_0^{r_c} |R_l^{PS}(r)|^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad , \quad (24)$$

sendo $R_l^{PS}(r)$ a parte radial da pseudofunção e $R_l^{AE}(r)$ a parte radial da função de onda real. Além disso, o pseudopotencial é construído de modo que $R_l^{PS}(r) = R_l^{AE}(r)$ para $r \geq r_c$. A primeira boa implicação desta condição de normalização é que, de acordo com o Teorema de Gauss, o potencial eletrostático sentido por uma carga elétrica para $r \geq r_c$, é o potencial

correto se um pseudopotencial que conserve a norma for utilizado. Um outro aspecto importante, para testar a qualidade da aproximação de pseudopotencial, está relacionado com a sua transferabilidade, isto é, se ele consegue descrever corretamente as interações entre os íons e elétrons de valência em outros ambientes químicos. Isto pode ser testado a partir da seguinte relação:

$$2\pi \left[(r\varphi)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \varphi \right]_{r=r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} |\varphi|^2 r^2 dr \quad , \quad (25)$$

onde φ é a solução radial da equação de Schrödinger para a energia ε e potencial $V(\vec{r})$. A derivada do logaritmo de φ é simplesmente relacionada com a mudança de fase δ provocada pelo espalhamento de um potencial $V(\vec{r})$. Logo, se a pseudofunção de onda conserva a norma, a mudança de fase δ provocada pelo espalhamento devido ao pseudopotencial será idêntica a do espalhamento do potencial real até primeira ordem em energia. Esta condição assegura que os pseudopotenciais tenham uma excelente transferabilidade.

No entanto, o método dos pseudopotenciais de norma conservada enfrenta alguns problemas para materiais que envolvem, por exemplo, os átomos da primeira linha da tabela periódica (B, C, N, O, ...) e metais de transição. Isto acontece porque um grande número de ondas planas é necessário para descrever os orbitais localizados 2p e 3d que ficam na valência destes materiais. O problema é que, pela condição da conservação da norma (que impõe que a “pseudocarga” seja idêntica à carga real do sistema), foi provado que não é possível obter uma pseudofunção de onda mais suave do que a função de onda real. Troullier e Martins (Troullier, 1991) propuseram a construção da pseudofunção de onda $R_l^{PS}(r)$, tal que,

$$\begin{aligned} R_l^{PS}(r) &= R_l^{AE}(r) \quad \text{se } r \geq r_c \\ R_l^{PS}(r) &= r^l e^{[p(r)]} \quad \text{se } r \leq r_c \end{aligned} \quad (26)$$

onde $p(r)$ é uma equação polinomial de grau 12.

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (27)$$

Tal forma resulta em pseudopotenciais suaves, que permitem uma rápida convergência em cálculos de energia total.

As condições de conservação da norma, continuidade da pseudofunção de onda e de suas quatro primeiras derivadas em r_c são utilizadas para a determinação dos coeficientes ($c_0, c_2, c_4, c_6, c_8, c_{10}$ e c_{12}). A última condição é proveniente do critério para a suavidade dos pseudopotenciais e, segundo Troullier-Martins, a derivada segunda de V^{PS} no ponto $r = 0$ deve ser nula. Portanto, obtém-se o pseudopotencial atômico suave, de norma conservada para cada l , que está blindado pelos elétrons de valência.

O pseudopotencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, e por isso deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente química em que o pseudopotencial está. O pseudopotencial resultante é o pseudopotencial iônico, obtido pela subtração dos potenciais de Hartree (V_H) e de troca e correlação (V_{xc}) calculados a partir das pseudofunções de onda de valência, ou seja,

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V^{PS}(\vec{r}) - V_H^{PS} - V_{xc}^{PS} \quad (28)$$

No entanto, se a aproximação de pseudopotenciais é usada juntamente com a DFT esse procedimento tem suas limitações. No formalismo da DFT, a energia eletrônica total é obtida pela solução da equação de Kohn-Sham (12). Dentro da aproximação de pseudopotenciais, a energia total é obtida substituindo-se em (12) a densidade de carga total $n(\vec{r})$ por uma (pseudo) densidade de carga de valência $n^v(\vec{r})$ e $U(\vec{r})$ pelo pseudopotencial. Assim, as interações entre as densidades dos elétrons de caroço $n^c(\vec{r})$ e os de valências são transferidas para o pseudopotencial e a energia devida somente a densidade de carga do caroço $n^c(\vec{r})$ é subtraída da energia total, uma vez que essa é constante (aproximação do caroço rígido). Essa aproximação não levará a erros significativos se as cargas de valência e de caroço estiverem bem separadas, uma vez E_{xc} pode ser separado em $E_{xc}[n^c(\vec{r})] + E_{xc}[n^v(\vec{r})]$, ou seja, gera caroço e valência. No entanto, se houver

sobreposição das cargas de valência e de caroço, não se poderá separar $E_{xc}[n(\vec{r})]$ e, conseqüentemente, subtrair $E_{xc}[n^c(\vec{r})]$ da energia total. Nesse caso deve-se fazer uma correção de caroço.

Isso é feito, obtendo-se o seguinte pseudopotencial iônico:

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V^{PS}(\vec{r}) - V_H[n^v(\vec{r})] - V_{xc}[n^c(\vec{r})] + n^v(\vec{r}) \quad (29)$$

Assim, quando este for utilizado em outro ambiente químico, deve-se somar a carga do caroço, que na aproximação do caroço rígido é a mesma para qualquer nova correção total de caroço.

Para a utilização de pseudopotenciais em cálculos auto-consistentes, deve-se usar pseudopotencial iônico total. Sabe-se que os pseudopotenciais devem reproduzir o potencial iônico (independente de l) para $r > r_c$, e dependem de l na região do caroço. Dessa forma, pode-se escrever a dependência em l , ou seja, em forma de operador tem-se:

$$\hat{V}_{ion}^{PS}(\vec{r}) = \hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) + \sum_l \hat{V}_{semi}^l(\vec{r}) |l\rangle\langle l|, \quad (30)$$

onde $\hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r})$ é a parte local (independe de l) e de longo alcance do potencial total. Para raios grandes essa parte do potencial total comporta-se como $-Z_{valência}/r$ e $\hat{V}_{semi}^l(\vec{r}) |l\rangle\langle l| = \hat{V}_{ion}^{PS}(\vec{r}) - \hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) = \hat{V}_{SL}(\vec{r})$ é a parte semi-local (radialmente local e dependente de l) do potencial total e de curto alcance.

A parte semi-local do potencial pode ser escrita em uma forma não-local e totalmente separável através do seguinte procedimento:

$$V_l^{KB} = \frac{|V_{SL}(\vec{r})\phi_{l,m}^{PS}\rangle\langle\phi_{l,m}^{PS}V_{SL}(\vec{r})|}{\langle\phi_{l,m}^{PS}|V_{SL}(\vec{r})|\phi_{l,m}^{PS}\rangle} \quad (31)$$

onde V_L^{KB} é conhecido como potencial de Kleinman-Bylander, $\phi_{l,m}^{PS}$ é a pseudofunção de onda atômica de momento angular l na configuração atômica de referência $(\phi_l, m^{PS} = R_l^{PS} Y_{l,m}(\theta, \phi))$ e $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. Nota-se que $V_L^{KB}(\vec{r})|\phi_{l,m}^{PS}\rangle = |V_{SL}(\vec{r})\phi_{l,m}^{PS}\rangle$ e o termo semi-local escrito nessa forma permite uma economia de tempo computacional.

Finalmente, escrevendo, $\hat{V}_{NL}^{KB} = \sum_l \hat{V}_l^{KB}$ tem-se:

$$\hat{V}_{ion}^{PS}(\vec{r}) = \hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) + \hat{V}_{NL}^{KB} \quad (32)$$

Neste trabalho, os pseudopotenciais de norma conservada foram gerados pelo programa FHI98PP (Fuchs, 1999) com o método de Troullier e Martins (Troullier, 1991). Os potenciais locais foram transformados em pseudopotenciais Kleinman-Bylander (Kleinman, 1982) totalmente separáveis e não-locais. O potencial d foi escolhido como potencial local. As configurações de valência consideradas são: $3s^2; 4s^2$ e $3d^{10} 4s^2$ para Mg, Ca e Zn, respectivamente. Os raios de corte para os canais $s; p; d$ (em unidades atômicas): 2,14; 2,54; 2,54 para o Mg, 2,80; 2,33; 2,60 para o Ca, e 2,06; 2,33; 2,06 para o Zn. Para o Mg e Ca foram usadas correções não-lineares de caroço com raio de corte de 1,80 e 2,60, respectivamente.

Capítulo 3 – Resultados e discussões

3.1 – Sumário da metodologia adotada

Este trabalho foi desenvolvido com o pacote ABINIT, que é um software livre distribuído sob a licença GPL (General Public Licence), cujo programa principal permite calcular energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos com condições de contorno periódicas. Este pacote é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), usando pseudopotenciais e bases de ondas planas (Gonze, 2002).

O efeito de troca e correlação foi incluído com os funcionais LDA e GGA-PBE (Perdew, 1981 e 1996). Para gerar o pseudopotencial, foi utilizado o método de Troullier-Martins (Troullier, 1991). Já a função de onda foi expandida em bases de ondas planas com energia cinética máxima a ser estudada. No caso, o critério adotado será a menor energia cinética tal que um incremento na energia cinética máxima da base não resulte em uma variação significativa da energia total (variação menor que 1×10^{-3} Hartree). A amostragem de pontos na zona de Brillouin foi escolhida utilizando o critério de Monkhorst-Pack (Monkhorst, 1976).

3.2 – Preparação dos cálculos e comparação de parâmetros geométricos

Conforme dito anteriormente, a idéia é construir um modelo consistente para o estudo de propriedades dos compostos tipo-hidrotalcita a partir de compostos tipo-brucita. Sendo assim, o primeiro passo nesse sentido foi verificar a qualidade da metodologia no cálculo da estrutura de equilíbrio da brucita, $Mg(OH)_2$, comparando os resultados obtidos neste teste inicial com valores experimentais. A fim de se garantir que a metodologia

escolhida realmente descreve com qualidade estruturas tipo-brucita, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – a portlandita, um hidróxido cuja rede cristalina também é hexagonal e do grupo espacial $P\bar{3}m1$ – também foi incluído neste teste (Baranek, 2001).

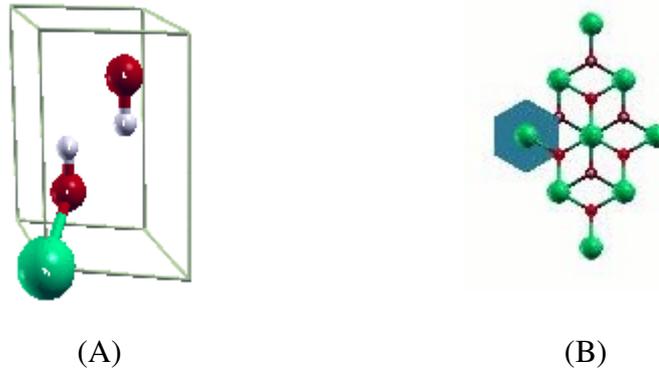


Figura 5 – (A) Célula unitária e (B) simetria hexagonal dos compostos tipo-brucita.

A célula unitária da brucita contém cinco átomos, conforme mostra a Figura 5. Além disso, todos os átomos estão localizados em posições especiais: o magnésio na posição $(0, 0, 0)$, com simetria de ponto $\bar{3}m$; e os átomos de hidrogênio e oxigênio nas posições $\pm (1/3, 2/3, z)$, com simetria de ponto $3m$ (Winkler, 1995). Dessa maneira, pode-se definir a geometria da célula unitária em função de quatro parâmetros: a , c , z_O e z_H ; onde z_O e z_H são as coordenadas reduzidas, em relação ao eixo c , do oxigênio e do hidrogênio, respectivamente (D'Arco, 1993). No entanto, é mais conveniente referir-se a M-O, O-H, O-O (mesma camada) e H-H (interlamelar) com distâncias em Å.

Os cálculos de otimização de geometria da brucita e da portlandita foram testados com as aproximações de LDA e GGA (PBE) para o potencial de troca e correlação e amostragem de pontos \vec{k} $8 \times 8 \times 8$. Os resultados estão dispostos na Tabela I.

Tabela I – Parâmetros de rede calculados utilizando os funcionais de troca e correlação LDA e GGA

Parâmetro	Exp. ^a	LDA	erro LDA %	GGA (PBE)	erro GGA %
Geométrico					
Mg(OH)₂					
<i>a</i>	3,150	3,125	0,1	3,171	0,7
<i>c</i>	4,770	4,721	1,0	4,815	0,9
M-O	2,100	2,099	0,0	2,104	-0,2
O-O	2,779	2,784	-0,2	2,766	0,5
O-H	0,958	0,993	-3,7	0,961	-0,3
H-H	1,997	1,933	3,2	2,004	-0,4
Ca(OH)₂					
<i>a</i>	3,586	3,553	0,9	3,667	-2,3
<i>c</i>	4,880	4,644	4,8	4,998	-2,4
M-O	2,366	2,358	0,3	2,417	-2,2
O-O	3,087	3,101	-0,5	3,151	-2,1
O-H	0,994	0,976	1,8	0,964	3,0
H-H	2,186	2,084	4,7	2,242	-2,6

^a Baranek, 2001.

Para otimização de geometria, não foram aceitos erros superiores a 3%. Assim, como somente os cálculos GGA concordaram, em todos os casos, com os valores experimentais segundo este critério, este potencial de troca e correlação se apresenta como mais indicado a este estudo. Isso já era esperado, pois a literatura (Baranek, 2001) reporta que as interações interlamelares são fracas, ou seja, a densidade eletrônica desses sistemas deve variar de forma não tão sutil a ponto de poder ser aproximada pelo potencial LDA.

A literatura também diz que o Zn(OH)₂ cristaliza com simetria ortorrômbica (Jacobs, 2005), mas como o interesse deste trabalho é analisar a interação da água com compostos tipo-brucita, a otimização desse hidróxido foi feita substituindo isomorficamente todos os Mg²⁺ por Zn²⁺ e utilizando o potencial de troca e correlação GGA (PBE). O resultado está disposto na Tabela II.

Tabela II – Parâmetros de rede e geométricos para Zn(OH)_2 tipo-brucita

	<i>a</i>	<i>c</i>	M-O	O-O	O-H	H-H
Zn(OH)₂	3,278	4,732	2,160	3,278	0,966	2,024

Antes de analisar a Tabela II, deve-se relatar o comportamento da estrutura lamelar da brucita. Como foi dito anteriormente, na célula unitária dos compostos tipo-brucita, as coordenadas (0,0,0) e $\pm (1/3, 2/3, z)$ correspondem a posição do cátion M^{2+} e do grupo OH, respectivamente. Esta estrutura pode ser vista como a sobreposição de duas redes hexagonais, uma formada pelos cátions e outra pelos grupos hidroxila, na qual, uma delas sofreu uma rotação de 60° em relação a outra, como ilustra a Figura 6.

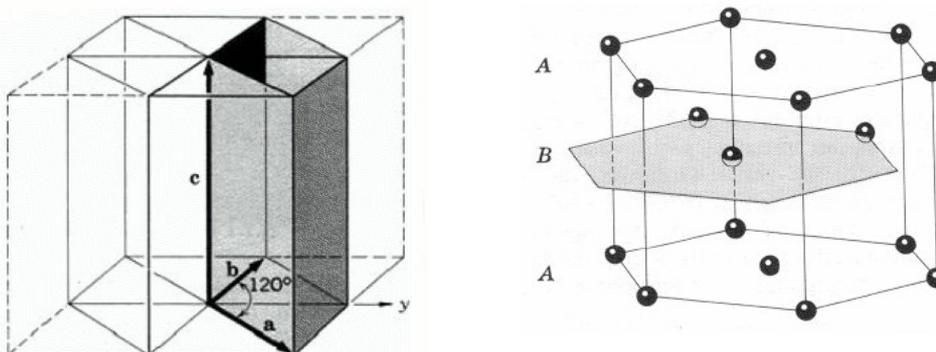


Figura 6 – Representação da estrutura hexagonal simples e hexagonal empacotada (Kittel, 1996)

Representado a posição do cátion por *C* e as posições das hidroxilas por *A* e *B*, a sequência do empilhamento nestes compostos será, então, *ACB-ACB-...*. É comum omitir a representação do cátion, de modo que o politipo é representado por *AB-AB-AB-...*. Este tipo de empacotamento corresponde à rede hexagonal empacotada, hcp (hexagonal close packed) (Thomas, 2006). Assim, os parâmetros “*a*” e “*b*” formam o plano que contém os cátions M^{2+} das lamelas; ao passo que “*c*” coincide com a distância interlamelar, a qual é dada por uma interação relativamente fraca entre objetos neutros. Parte desta interação é devida a forças de dispersão não consideradas por qualquer hamiltoniano adotado.

A precisão dos cálculos DFT *ab initio* depende da escolha de alguns parâmetros: (i) energia cinética máxima das ondas planas incluídas na base, (ii) escolha do funcional de troca e correlação e (iii) da amostragem de pontos \vec{k} , obtida de acordo com a simetria do sistema.

A energia de corte foi testada segundo o critério descrito na seção 3.1, chegando-se a conclusão de que uma energia maior que 50 Hartree não contribui significativamente para uma melhor descrição do sistema, sendo, portanto, esta a energia escolhida para este parâmetro. Conforme o estudo apresentado na Tabela I, o potencial de troca e correlação escolhido foi o GGA (PBE). A amostragem de pontos no espaço recíproco escolhida para estes cálculos iniciais foi de 8x8x8. Uma consideração importante sobre essa amostragem de pontos é que ela é a mais densa de todo o trabalho. Isso porque todos os cálculos que se seguem contém modificações na célula unitária, sempre no sentido de aumentá-la. Como os cálculos são feitos no espaço recíproco, um aumento no tamanho da célula unitária no espaço real diminui proporcionalmente o tamanho da primeira zona de Brillouin. Assim, por exemplo, dobrar um dos eixos da célula do espaço real implica em reduzir pela metade aquele eixo na célula do espaço recíproco. Conseqüentemente, super-células não exigem uma amostragem de pontos \vec{k} tão densa quanto a célula original.

3.3 – Energia de afastamento

Como os cálculos deste trabalho foram realizados com condições de contorno periódicas, o método empregado para se criar uma superfície foi inserir uma camada de vácuo na célula unitária. Para tanto, as lamelas tiveram de ser afastadas umas das outras até que não mais se evidenciasse interações apreciáveis entre elas. O monitoramento do tamanho dessa camada de vácuo foi feito através da diferença de energia entre as estruturas com as lamelas afastadas e a célula unitária sem vácuo (ou seja, “*bulk*”) dos respectivos compostos. É esperado que a energia das estruturas com camada de vácuo seja maior que a do “*bulk*”,

pois, do contrário, os compostos teriam ocorrência natural na forma de lâminas, ou, no caso, cada lamela seria uma lâmina completamente independente da outra. Assim, criar uma superfície é um processo energeticamente desfavorável em relação à formação de uma estrutura com volume e, portanto, requer uma energia para acontecer. A partir de uma certa distância, as interações entre as lamelas ficam tão pequenas que a diferença de energia entre as estruturas com e sem camada de vácuo converge para um determinado valor, entrando em um limite assintótico. E então, qualquer estrutura cuja camada de vácuo já esteja dentro desse limite pode ser considerada uma superfície.

Para tanto, os “slabs” ou camadas dos compostos tipo-brucita são afastados (em um primeiro momento) um a um na direção [0001] por uma distância n vezes o parâmetro “ c ”, conforme ilustra a Figura 7. É importante dizer que embora a célula unitária, nesses cálculos, seja maior que a original, para efeitos de comparação a amostragem de pontos no espaço recíproco foi mantida em $8 \times 8 \times 8$. A geometria das estruturas não foi otimizada no decorrer destes cálculos. A Figura 8 mostra que, em todos os casos estudados, a energia de separação lamelar converge rapidamente em função do afastamento das lamelas e que está em torno de 2kcal/mol – energia que pode ser considerada baixa e facilmente atingida por vias térmicas.



Figura 7 – Afastamento entre lamelas proporcionais ao parâmetro de rede c da brucita

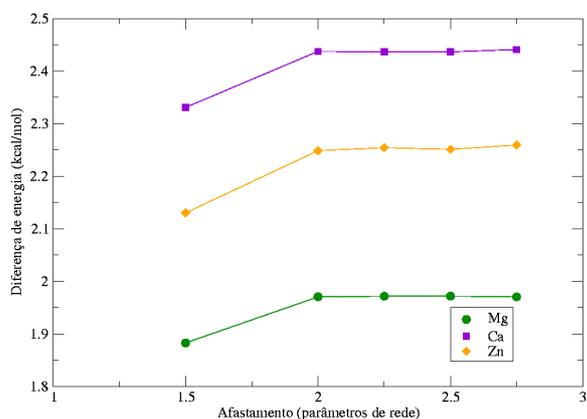


Figura 8 – Variação da energia total em função do afastamento das lamelas

Tão importante quanto testar o tamanho da camada de vácuo é verificar a influência da espessura do “slab” no modelo de superfície. Para tanto, os cálculos de afastamento foram refeitos para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mas dessa vez afastando as lamelas duas a duas e três a três, conforme ilustra a Figura 9. Neste caso, a amostragem de pontos \vec{k} foi alterada de acordo com o número de lamelas que se acrescentou. Assim, para a célula $1 \times 1 \times 2$ a amostragem foi $8 \times 8 \times 4$ – e $8 \times 8 \times 2$ para a célula $1 \times 1 \times 3$.

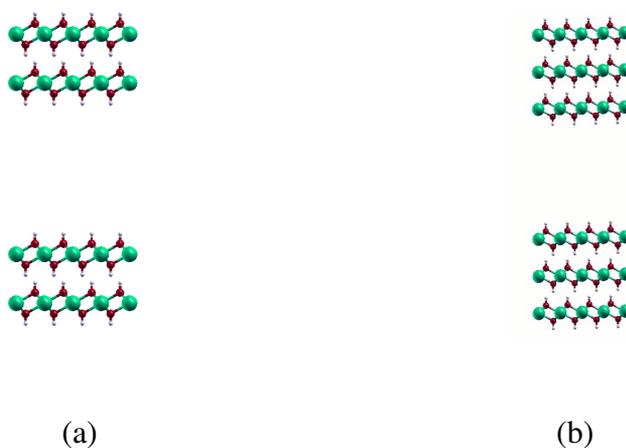


Figura 9 – Afastamento das lamelas: (a) duas a duas ($1 \times 1 \times 2$); e (b) três a três ($1 \times 1 \times 3$)

Este estudo visou verificar se o número de lamelas consideradas no cálculo (“slab”) influenciava a energia de separação lamelar. Assim, se um aumento na espessura do “slab” não resultasse em uma alteração significativa na energia de separação, isso implicaria na

comodidade de trabalhar com um sistema menor e computacionalmente mais barato: células dobradas apenas nos eixos “a” e “b”, ou seja, 2x2x1.

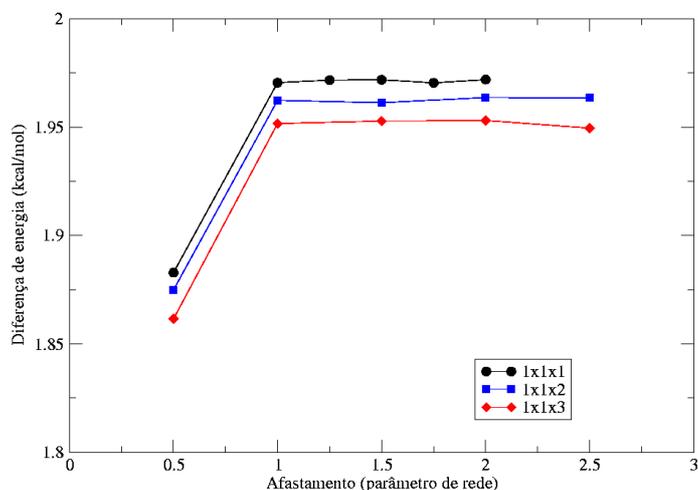


Figura 10 – Influência da espessura do “slab” da brucita na variação da energia total em função do afastamento

Como pode ser visto na Figura 10, um aumento no número de lamelas consideradas não provoca uma variação significativa na energia de separação. Além disso, o estudo anterior mostrou que a energia de separação converge rapidamente em função do afastamento em todos os compostos estudados. Assim, pode-se assumir que todas as estruturas de interesse se comportem como a brucita com relação ao número de lamelas utilizadas no cálculo de afastamento. Ou seja, este resultado não apenas confirma a previsão da literatura de que as interações entre as lamelas dos compostos tipo-brucita é fraca (Baranek, 2001), como também indica que uma lamela apenas já é suficiente para o modelo a ser empregado nos cálculos de superfície.

3.4 – Adsorção de água via átomo de hidrogênio

O domínio interlamelar nos compostos tipo-hidrotalcita é descrito como “quase líquido” (Crepaldi, 1998). Assim, várias são formas possíveis para a água se aproximar e

interagir com a estrutura lamelar. Uma primeira proposta para esse estudo é a água se aproximar da superfície dos compostos tipo-brucita por um de seus átomos de hidrogênio.

Nesse momento, visa-se estudar apenas a interação de moléculas de água com a estrutura lamelar. Como a água agora fará parte da célula unitária em que o cálculo será feito, ela também será repetida nas três direções dos eixos da célula unitária. Assim, é necessário que as células unitárias utilizadas nesses cálculos sejam suficientemente grandes para manter a molécula de água da célula seguinte longe o bastante para que não se evidencie interações entre os adsorbatos. A solução natural para isso é construir super-células 2x2x1. E a consequência imediata desse procedimento é que a amostragem de pontos no espaço recíproco pode ser reduzida nas direções em que a célula unitária original é dobrada. Além disso, ainda há que se considerar a camada de vácuo, colocada na direção [0001], que faz o eixo “c” da célula unitária aumentar de modo a permitir que a amostragem de pontos \vec{k} nesse eixo seja bastante reduzida. Enfim, a amostragem utilizada para todos os cálculos de energia de adsorção foi 4x4x1.

A energia de adsorção será calculada como:

$$E_{adsorção} = E_{lamela+água} - E_{lamela} - E_{água} = E_{lamela/água} + E_{água/água} \quad (33)$$

onde: $E_{lamela+água}$ é a energia do sólido com a água adsorvida, E_{lamela} é a energia da lamela isolada, $E_{água}$ é a energia da água isolada, $E_{lamela/água}$ é a energia de interação entre lamela e água e $E_{água/água}$ é a energia de interação entre moléculas de água.

Como pode ser notado, a equação (33) é do tipo “produtos – reagentes”, onde a variação de energia entre os sistemas inicial e final é justamente a energia de adsorção ($E_{adsorção}$). Assim, torna-se necessário conhecer a energia da água isolada. Tal cálculo foi feito com uma única molécula de água em uma célula unitária de dimensões suficientemente grandes para garantir que as interações entre as moléculas de células vizinhas sejam desprezíveis. O procedimento para a obtenção do termo $E_{água/água}$ foi o seguinte: após o cálculo de otimização de geometria do sistema formado pela lamela com as moléculas de

água adsorvidas, a lamela é retirada e a energia total é recalculada para o novo sistema, formado apenas pelas moléculas de água, sem permitir nova otimização da geometria.

Feito isto e conhecendo-se as energias dos compostos tipo-brucita isolados (E_{lamela}), foram realizados os cálculos de adsorção de água com a geometria de partida ilustrada na Figura 11. Em todos os cálculos de adsorção em superfícies, os vetores da célula unitária não foram otimizados – apenas as posições dos átomos, com uma tolerância das forças de $1,5 \times 10^{-3}$ Hartree/Bohr. Os resultados desses cálculos, para adsorção de uma molécula de água, estão dispostos nas Tabelas III, IV e V, e nas Figuras 11 a 13 e 17 a 22.

Tabela III – Energia de adsorção de uma molécula de água se aproximando pelo hidrogênio

Composto	$E_{adsorção}$ (kcal/mol)
Mg(OH) ₂	-4,66
Ca(OH) ₂	-2,28
Zn(OH) ₂	-3,37

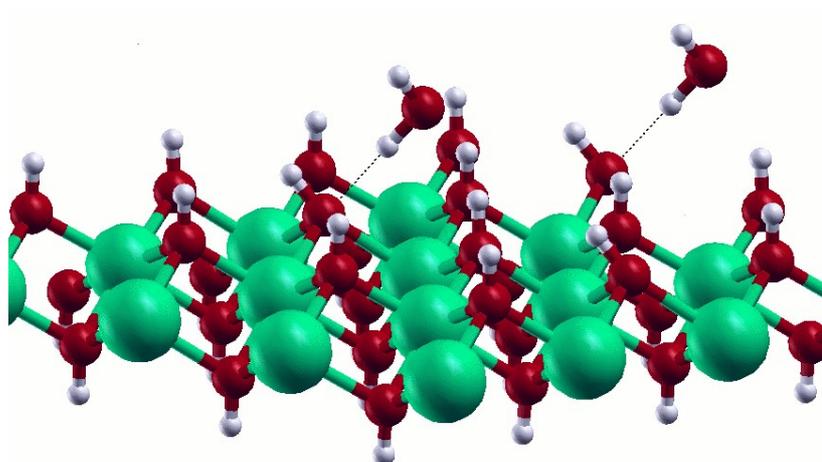


Figura 11 – Água adsorvida em Mg(OH)₂

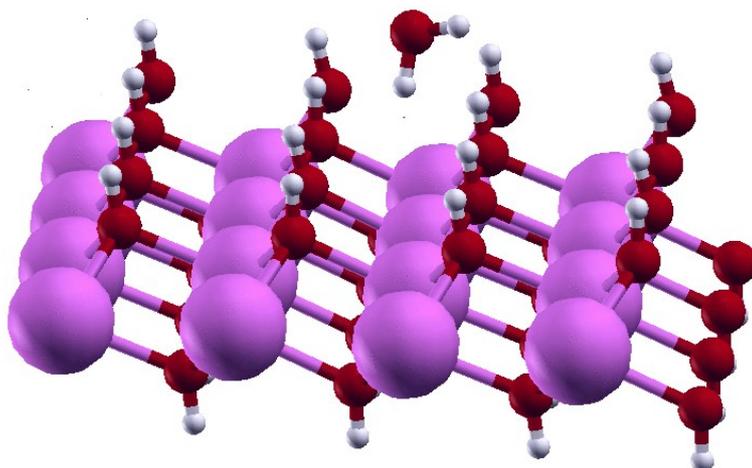


Figura 12 – Água adsorvida em $\text{Ca}(\text{OH})_2$

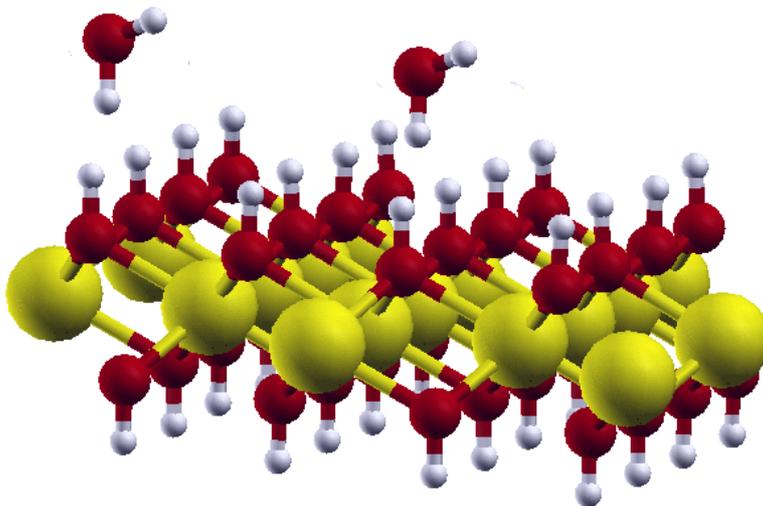


Figura 13 – Água adsorvida em $\text{Zn}(\text{OH})_2$

A Tabela III mostra que ocorre adsorção nos três casos estudados. A Figura 11 mostra características interessantes da geometria de equilíbrio do sistema formado pela água adsorvida em $\text{Mg}(\text{OH})_2$. O primeiro aspecto relevante é o deslocamento dos átomos de hidrogênio da lamela mais próximos à água, alterando o ângulo $\text{Mg}\hat{\text{O}}\text{H}$, conforme previsto por cálculos de dinâmica molecular encontrados na literatura (Sakuma, 2003). Uma forma de medir esse deslocamento é lembrar que o ângulo entre três átomos de hidrogênio equivalentes deve ser, na direção dos eixos “*a*” ou “*b*”, 180° . Tal ângulo, medido na direção do eixo “*b*” depois da otimização de geometria, foi de 158° . Além disso, a menor distância

entre hidrogênio da água e oxigênio da lamela ocorre nesse caso: $1,80\text{\AA}$ – distância típica de ligação de hidrogênio (linha pontilhada na Figura 11). Nenhum desses aspectos, no entanto, se repete com tanta intensidade nos hidróxidos de cálcio e zinco, como pode ser visto pelas Figuras 12 e 13. Isso sugere que a natureza da adsorção da água na brucita seja diferente da dos outros compostos em estudo.

A fim de confirmar tal hipótese, foi feita a análise da densidade eletrônica das três estruturas, que são mostradas nas Figuras 14, 15 e 16.

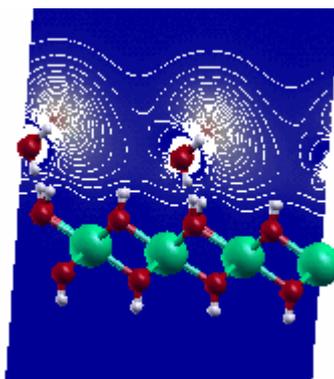


Figura 14 – Densidade eletrônica da água adsorvida em $\text{Mg}(\text{OH})_2$

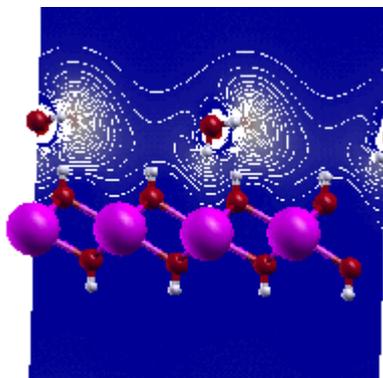


Figura 15 – Densidade eletrônica da água adsorvida em $\text{Ca}(\text{OH})_2$

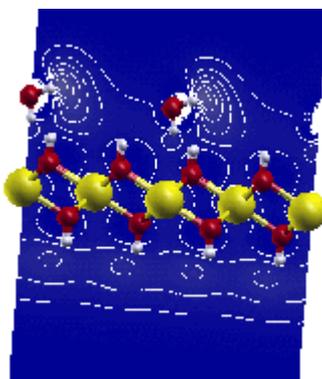


Figura 16 – Densidade eletrônica da água adsorvida em $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Como pode ser visto, apenas na Figura 14 ocorre um cruzamento entre as linhas de densidade eletrônica da água e da lamela. Portanto, neste caso temos uma autêntica sugestão de quimissorção. Nos demais, há somente uma fisissorção.

3.5 – Monocamada de água

A seguir, foi investigado o efeito das interações entre moléculas de água na energia de adsorção. Para tanto, foram realizados cálculos com a água na posição inicial descrita nos resultados da seção 3.4, mas agora em uma célula 1x1. Os resultados estão dispostos na Tabela IV e nas Figuras 17, 18 e 19.

Tabela IV – Energia de adsorção para o caso de monocamada de água

Composto	$E_{adsorção}$ (kcal/mol)	$E_{lamela/água}$ (kcal/mol)	$E_{água/água}$ (kcal/mol)
Mg(OH) ₂	-5,91	-0,53	-5,38
Ca(OH) ₂	-4,59	-1,50	-3,09
Zn(OH) ₂	-5,51	-0,98	-4,53

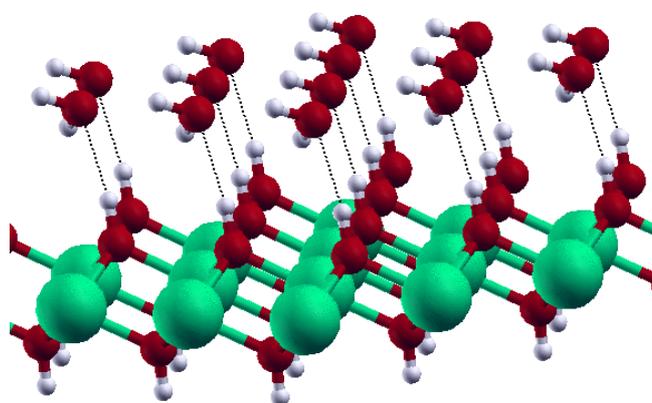


Figura 17 – Monocamada de água em Mg(OH)₂

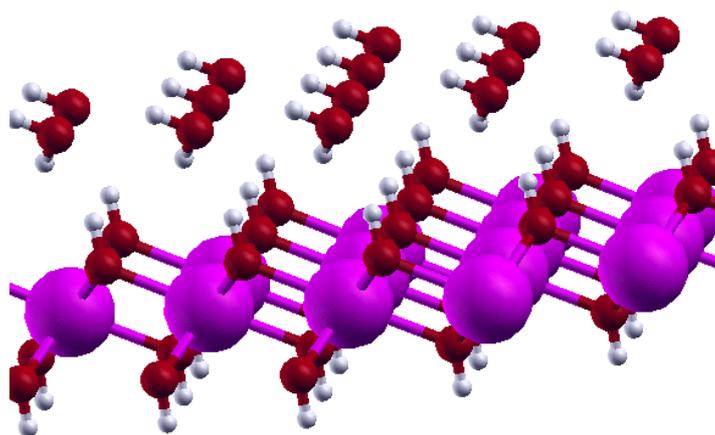


Figura 18 – Monocamada de água em $\text{Ca}(\text{OH})_2$

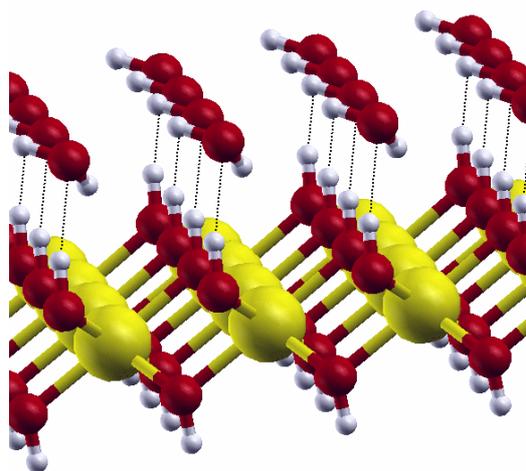


Figura 19 – Monocamada de água em $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Pode-se notar que as moléculas de água, em todos os casos, sofrem uma reorientação em relação às suas posições iniciais. E ao contrário do resultado da seção 3.4, agora as águas são receptoras de ligação de hidrogênio.

Como se espera que as moléculas de água interajam entre si nesse caso, foi feito um cálculo com geometria congelada, em cada caso, somente para a monocamada de água na posição de equilíbrio. A diferença entre o valor de energia obtido nestes cálculos e o da água no vácuo ($E_{\text{água}}$ na equação (33)) é a energia de interação entre as águas ($E_{\text{água/água}}$ na Tabela

IV). Tal valor foi subtraído da energia de adsorção calculada por meio da equação (33) e o resultado corresponde a $E_{lamela/água}$ da Tabela IV. Estes cálculos indicam que as moléculas de água preferem interagir entre si que com as lamelas.

3.6 – Água em plano molecular paralelo a lamela

Como etapa seguinte, foi proposta uma nova geometria de partida para a adsorção da água. Como a anterior, tal proposta foi baseada em resultados da literatura (Lombardo, 2005). Consiste em colocar a molécula de água em um plano molecular paralelo ao plano dos cátions da lamela. E seguindo o procedimento de primeiro investigar apenas a interação entre água e lamela, tais cálculos seguiram os mesmos aspectos técnicos (energia de corte, célula unitária, amostragem de pontos \vec{k}) dos apresentados na seção 3.4. A Tabela V e as Figuras 20, 21 e 22 contêm os resultados dos mesmos.

Tabela V – Energia de adsorção de uma molécula de água em plano molecular paralelo a lamela

Composto	$E_{adsorção}$ (kcal/mol)	d_{H-O} (Å)
Mg(OH) ₂	-2,80	2,31
Ca(OH) ₂	-0,74	3,13
Zn(OH) ₂	-0,46	2,99

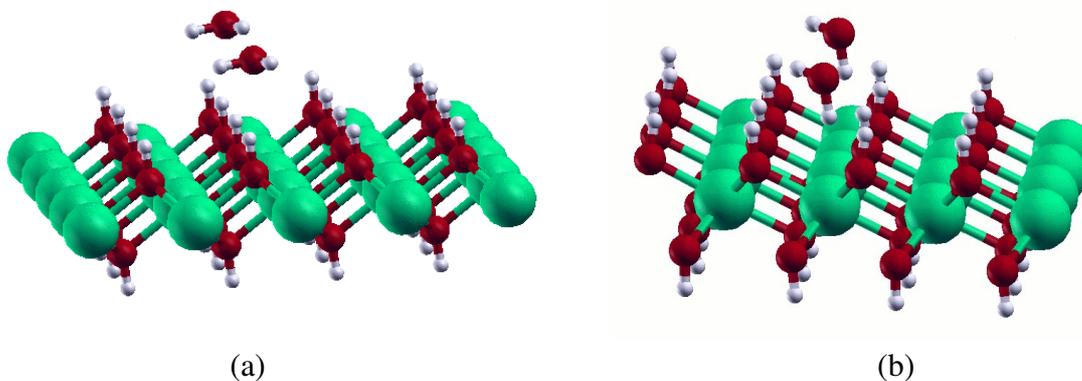


Figura 20 – Água adsorvida em Mg(OH)₂ - (a) geometria inicial e (b) geometria final

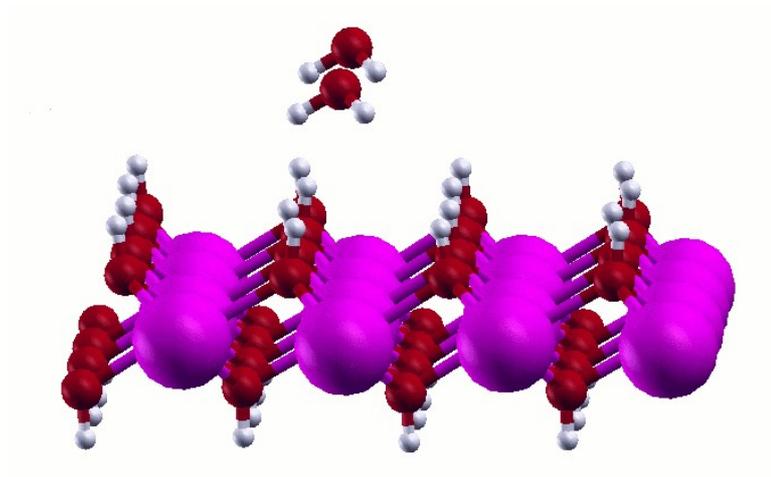


Figura 21 – Água adsorvida em $\text{Ca}(\text{OH})_2$

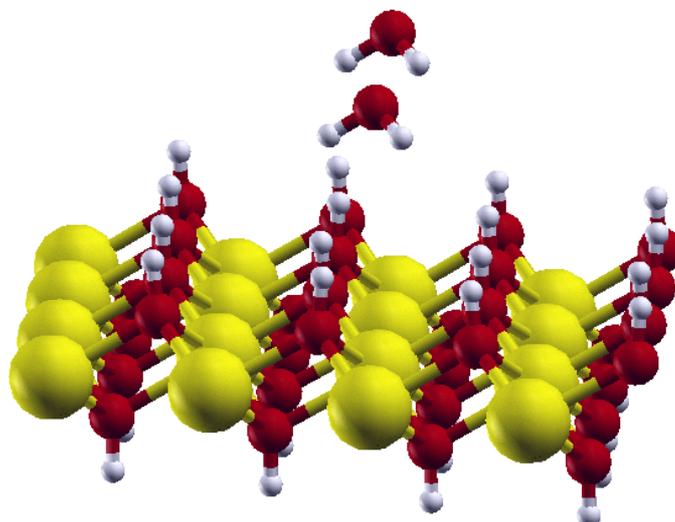


Figura 22 – Água adsorvida em $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Como nos casos anteriores, a adsorção acontece (vide Tabela V). No entanto, todas as energias de adsorção calculadas são menores, em módulo, que as do caso análogo apresentado na seção 3.4. As distâncias entre o átomo de hidrogênio da água mais próximo a lamela e o oxigênio da lamela mais próximo a água mostram que ligações de hidrogênio entre lamela a água não são favorecidas em nenhum caso.

As Figuras 20, 21 e 22 mostram uma tendência da água se adsorver via seus átomos de hidrogênio. A literatura (Wang, 2004) mostra, por meio de cálculos de dinâmica

molecular, que, de fato, essa é uma das vias mais comuns de adsorção da água em brucita. Isso fica particularmente evidente na Figura 20, que mostra uma reorientação de aproximadamente 90° da molécula de água, resultando em um mínimo local parecido com o descrito na seção 3.4. No entanto, tal resultado não se repete na hidrotalcita (Lombardo, 2005). E como o presente trabalho visa a construção de um modelo para estruturas tipo-hidrotalcita, é fundamental o entendimento dos fatores que influenciam a preferência das moléculas de água por determinada posição em relação as lamelas. Neste caso, fica registrado que as hidroxilas da superfície dos compostos tipo-brucita preferem interagir com os átomos de hidrogênio da água.

A fim de comparar esses resultados com os da seção 3.4, foi realizada a análise de densidade eletrônica das estruturas obtidas, que são mostradas nas Figuras 23, 24 e 25.

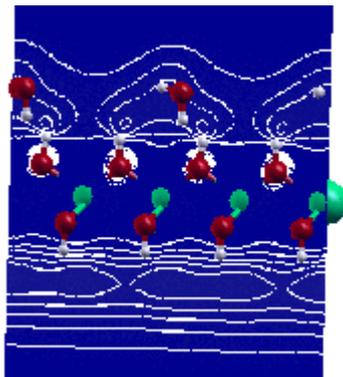


Figura 23 – Densidade eletrônica da água adsorvida em $Mg(OH)_2$

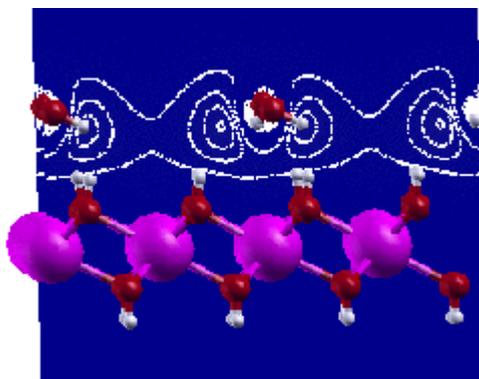


Figura 24 – Densidade eletrônica da água adsorvida em $Ca(OH)_2$

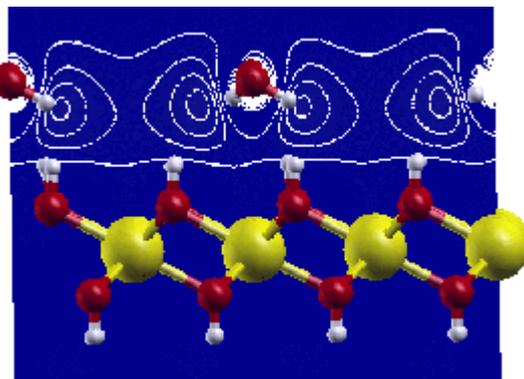


Figura 25 – Densidade eletrônica da água adsorvida em $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Dessa vez, não se evidencia uma tendência de formação de ligação química entre a molécula de água e a lamela. Ou seja, não há indício de quimissorção da água em nenhum dos hidróxidos. Essa interação mais fraca entre água e lamela explica o menor valor das energias de adsorção calculadas nesta seção comparativamente às da seção 3.4.

3.7 – Quatro moléculas de água em plano molecular paralelo ao da lamela

Visando compreender melhor a extensão da influência de outras moléculas de água na energia de adsorção e na geometria de equilíbrio, foram feitos novos cálculos com a água em um plano molecular paralelo ao dos cátions da lamela. No entanto, agora foram utilizadas quatro moléculas de água em uma célula 2x2 de brucita. É importante dizer que embora uma célula 2x2 seja quatro vezes maior que uma célula 1x1, colocar quatro moléculas de água dentro de uma célula 2x2 não é, necessariamente, uma situação equivalente à de formação de uma monocamada. Nos cálculos da seção 3.5, a monocamada de água foi o resultado da aplicação das condições de contorno periódicas. Dessa forma, havia apenas uma molécula de água dentro da célula unitária e a distância entre duas moléculas adjacentes era definida pelo parâmetro de rede “ a ”. Os resultados de tais cálculos mostraram que a maior proximidade entre as moléculas de água contribuiu para o abaixamento da energia de adsorção, mas não tão significativamente quanto seria esperado para um meio descrito como “quase líquido”.

Também não foi evidenciada a presença de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água, o que é estranho para o sistema. Isso leva a crer que a maneira de construir o sistema não estava em acordo com a natureza. Afinal, sabe-se que nos compostos tipo-hidrotalcita as moléculas de água interagem por ligações de hidrogênio tanto com a lamela, quanto com os ânions interlamelares, quanto com outras moléculas de água. A fim de simular tal sistema, as quatro moléculas de água das células usadas nos cálculos desta seção foram dispostas guardando distâncias típicas de meio líquido (Levine, 1991) umas das outras. Os resultados estão na Tabela VI e nas Figuras 26, 27 e 28.

Tabela VI – Energia de adsorção e de interação água/água em plano molecular paralelo a lamela

Composto	$E_{adsorção}$ (kcal/mol)	$E_{lamela/água}$ (kcal/mol)	$E_{água/água}$ (kcal/mol)
Mg(OH) ₂	-9,16	-1,86	-7,30
Ca(OH) ₂	-7,66	-1,05	-6,61
Zn(OH) ₂	-8,69	-1,39	-7,30

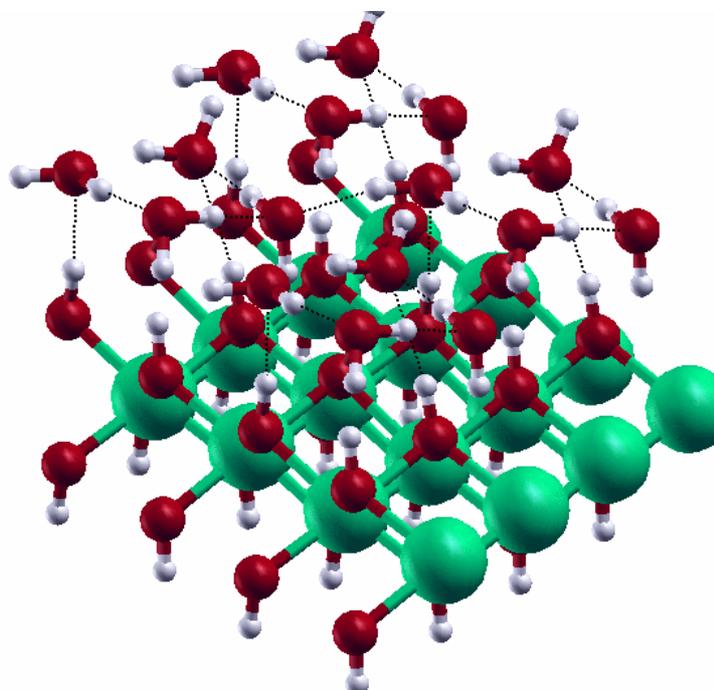


Figura 26 – Moléculas de água adsorvidas em Mg(OH)₂

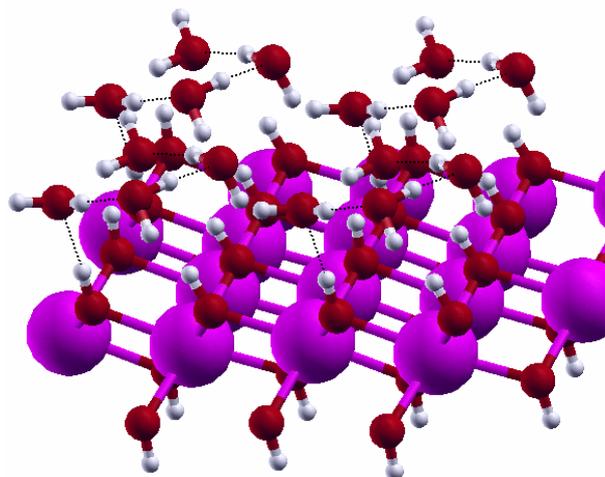


Figura 27 – Moléculas de água adsorvidas em $\text{Ca}(\text{OH})_2$

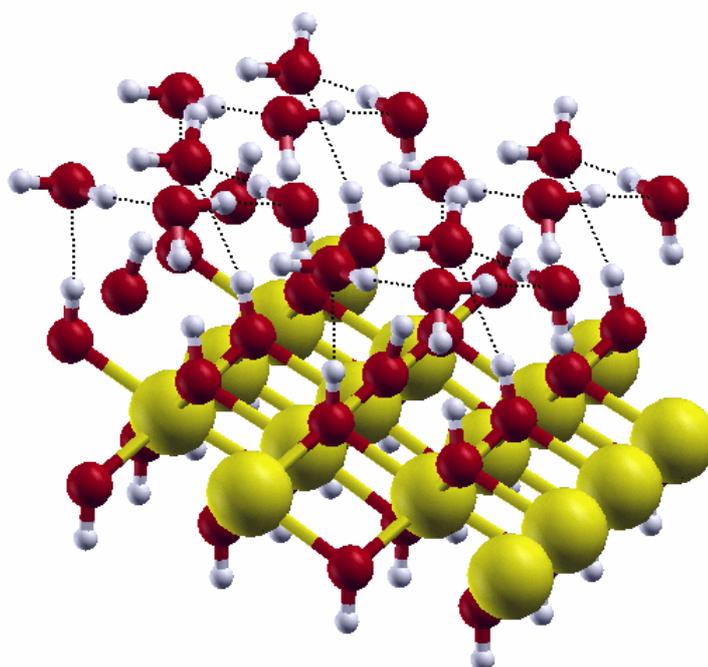


Figura 28 – Moléculas de água adsorvidas em $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Uma observação a ser feita é que as energias de adsorção dispostas na Tabela VI foram calculadas segundo a equação (33) e dividindo-se tal resultado por quatro, para que se

pudesse compará-las com os casos com apenas uma molécula de água. A comparação entre $E_{lamela/água}$ e $E_{água/água}$ na Tabela VI revela que a interação entre as moléculas de água responde por aproximadamente 80% da energia de adsorção. Ou seja, uma molécula de água interage com muito mais intensidade com outra molécula de água que com a lamela. Isso se reflete na posição dos átomos de hidrogênio da superfície da lamela, que não se deslocam apreciavelmente de suas posições originais.

Distâncias, ângulos e ângulos diedros médios entre os átomos de oxigênio das diversas moléculas de água estão dispostos na Tabela VII.

Tabela VII – Parâmetros geométricos médios das moléculas de água adsorvidas

Composto	Distância (Å)	Ângulo (°)	Ângulo diedro (°)
Mg(OH) ₂	2,74	89,78	7,15
Ca(OH) ₂	2,79	89,80	6,88
Zn(OH) ₂	2,76	89,73	7,94

A disposição inicial das moléculas de água era, em todos os casos, um quadrado de 2,98Å de lado cujos vértices eram os átomos de oxigênio das quatro moléculas de água. Embora a Tabela VII mostre que as moléculas de água se aproximaram umas das outras, em média, 0,16Å, a pequena variação dos ângulos entre os átomos de oxigênio mostra que o arranjo em forma de quadrado, de certa maneira, é mantido após a otimização. O único parâmetro que não concorre para essa conclusão é o ângulo diedro que, como todas as moléculas de água estavam, inicialmente, com seus planos moleculares paralelos ao plano da lamela, deveria ser 0°. Isso mostra que algumas moléculas tendem a se aproximar mais da lamela que outras, quebrando o arranjo em forma de quadrado da posição inicial. Além disso, as orientações assumidas pelos átomos de hidrogênio das moléculas de água são completamente aleatórias. O fato das moléculas de água sofrerem reorientações significativas e o mesmo não acontecer com os átomos da lamela reforça a idéia de que as moléculas de água preferem interagir entre si.

3.8 – “Hidrobrucitas” de magnésio

A situação descrita na seção anterior é bem próxima do objetivo deste trabalho. De fato, a diferença daquele sistema para as estruturas propostas como objetivo da segunda etapa de construção de um modelo *ab initio* para compostos tipo-hidrotalcita é apenas o fato das moléculas de água estarem na superfície do sólido – e não em um meio interlamelar.

Assim, a última etapa envolvendo pesquisa de geometria é um meio-termo entre uma estrutura tipo-brucita e uma tipo-hidrotalcita. Essas “hidrobrucitas” são compostos não descritos na literatura e consistem em estruturas tipo-brucita (empacotamento 1H) com moléculas de água entre as lamelas. Estas últimas, por sua vez, são separadas pela distância interlamelar da hidrotalcita.

As análises são como a quantidade de água no meio interlamelar influencia a formação destes compostos e sua contribuição para o empacotamento da estrutura lamelar dos compostos tipo-hidrotalcita não ser 1H. Para tanto, foram feitos cálculos com uma, duas e três moléculas de água para cada um dos três hidróxidos estudados. O resultado relativo às “hidrobrucitas” de magnésio está disposto na Tabela VIII e nas Figuras 29, 30 e 31.

Tabela VIII – Energia de formação e ângulo β para as “hidrobrucitas” de Mg^{2+}

Nº de moléculas de água	$E_{formação}$ (kcal/mol)	Ângulo β (°)
1	+0,29	93,90
2	-5,42	92,85
3	-6,99	93,51

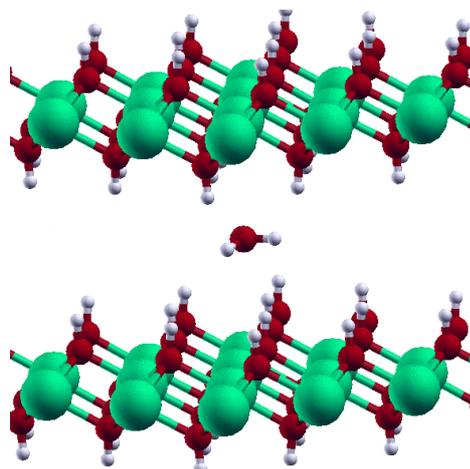


Figura 29 – Hidrobrucita de Mg^{2+} com uma molécula de água

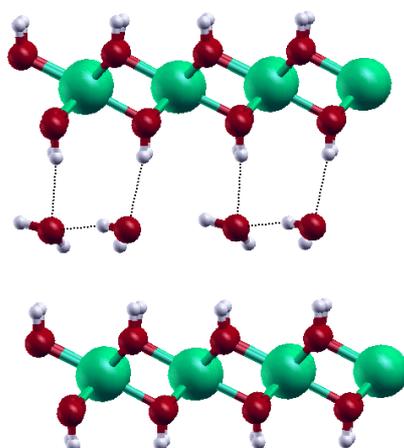


Figura 30 – Hidrobrucita de Mg^{2+} com duas moléculas de água

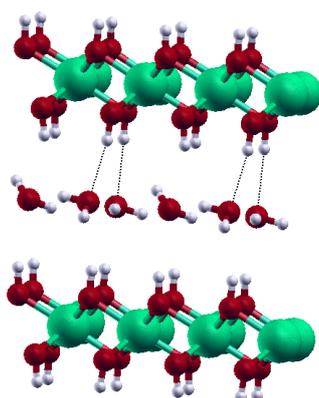


Figura 31 – Hidrobrucita de Mg^{2+} com três moléculas de água

Todos estes cálculos utilizaram super-células 2x2. A lamela superior foi gerada pela aplicação das condições de contorno periódicas. Na geometria de partida de todos os cálculos

com hidrobrucita, as moléculas de água têm seu plano molecular paralelo aos planos das lamelas e estão dispostas na metade da distância interlamelar. Tanto a geometria da estrutura quanto da caixa foram otimizadas no decorrer do cálculo. A energia de formação foi calculada segundo:

$$E_{\text{formação}} = \frac{E_{\text{lamela+água}} - E_{\text{lamela}} - N E_{\text{água}}}{N} \quad (34)$$

onde $E_{\text{lamela+água}}$ é a energia do sistema formado por uma lamela e as moléculas de água, E_{lamela} é a energia da lamela isolada, $E_{\text{água}}$ é a energia de uma molécula de água isolada e N é o número de moléculas de água envolvidas no cálculo.

Caso a $E_{\text{formação}}$ prevista pela equação (34) seja menor que zero, é dito que a estrutura em questão tem previsão de formação. Caso contrário, a estrutura é considerada desfavorável. No entanto, é importante ressaltar que, a rigor, a previsão de formação de uma estrutura deve ser baseada em uma energia livre, o que não é o caso aqui.

A energia livre de Helmholtz pode ser escrita como (Carrier, 2007):

$$A(V, T) = \left[U(V) + \sum_{qj} \frac{\hbar \omega_{qj}(V)}{2} \right] + k_B T \sum_{qj} \ln(1 - e^{-\hbar \omega_{qj}(V)/k_B T}) \quad (35)$$

onde: $U(V)$ é a energia interna por volume obtida depois da relaxação completa da estrutura sob pressão isotrópica e $\omega(V)$ é o espectro de fônons dessas estruturas completamente relaxadas. O termo entre colchetes é a energia de ponto zero, E_{PZ} , ou seja, a energia quando $T=0$ K. O último termo da equação (35) é a energia de excitação térmica, E_{th} . As constantes de Boltzmann e de Planck são, respectivamente, k_B e \hbar . A entropia S e a pressão P podem ser obtidas de A por meio das seguintes relações termodinâmicas:

$$S = - \left(\frac{\delta A}{\delta T} \right)_V \quad \text{e} \quad P = - \left(\frac{\delta A}{\delta V} \right)_T \quad (36)$$

Assim, conhecidas as quantidades U , T , V , S e P , a energia livre de Gibbs é obtida diretamente por:

$$G = U - TS + PV \quad (37)$$

Dessa forma, a energia livre de formação deveria ser calculada por:

$$G_{\text{formação}} = \frac{G_{\text{lamela+água}} - G_{\text{lamela}} - N G_{\text{água}}}{N} \quad (38)$$

onde $G_{\text{formação}}$ é a energia livre de Gibbs de formação, $G_{\text{lamela+água}}$ é a energia livre do sistema formado por uma lamela e as moléculas de água, G_{lamela} é a energia livre da lamela isolada, $G_{\text{água}}$ é a energia livre de uma molécula de água isolada e N é o número de moléculas de água envolvidas no cálculo.

A energia interna $U(V)$ corresponde à energia eletrônica obtida ao final de um cálculo *ab initio*, é sempre negativa e a energia de formação calculada a partir da equação (34) é baseada unicamente nela. Pode acontecer, porém, das contribuições vibracionais descritas pelo segundo e terceiro termos da equação (35) serem significativas o suficiente para que uma estrutura com previsão de formação pela equação (34) não o seja pela equação (38) e vice-versa. Contudo, no caso de sólidos, o termo ΔPV é tipicamente pequeno se comparado a U . Neste trabalho foi assumido, qualitativamente, que o termo ΔTS não exercerá grande influência no cálculo da energia de formação destes compostos. E assim, embora não seja formalmente exata, a equação (34) pode ser considerada uma boa aproximação para o cálculo de $E_{\text{formação}}$ e é a que foi usada para dizer se uma determinada estrutura tem ou não previsão de formação.

Feitas tais considerações e conforme a Tabela VIII, a estrutura com apenas uma molécula de água é a única que se mostra energeticamente desfavorável. Mais que isso, a

energia de formação tende a diminuir com o aumento do número de moléculas de água. Tal resultado leva a crer que a interação entre as moléculas de água favorece a formação destes compostos.

O ângulo β entre os eixos “a” e “c” da célula unitária deve ser 90° em uma estrutura com empacotamento 1H, como a brucita. A Tabela VIII mostra que a quebra do alinhamento entre as lamelas pela presença de moléculas de água é pequena e, a princípio, aleatória em relação a esse parâmetro. Mesmo assim, essa análise tem impacto importante, pois consegue mostrar que, a princípio, os empacotamentos vistos nos compostos tipo-hidrotalcita não são conseqüentes da presença de moléculas de água no meio interlamelar.

Pode-se notar algumas reorientações nas moléculas de água em relação a geometria inicial. A exceção está no caso com apenas uma molécula de água (Figura 29), em que esta fica aproximadamente na metade da distância entre as duas lamelas e praticamente sem sofrer reorientação. Com duas moléculas de água, estas sofrem pequenas reorientações, interagem por ligação de hidrogênio entre si e com apenas uma das lamelas. No caso com três moléculas de água, duas delas interagem por ligação de hidrogênio com uma única lamela, mas a terceira não. O fato das estruturas com duas e três moléculas de água terem previsão de formação e a com apenas uma não, sugere que as hidrobrucitas não são desfavoráveis, mas que ligações de hidrogênio entre água e lamela desempenham papel chave para sua formação.

3.9 – “Hidrobrucitas” de cálcio

Os cálculos descritos na seção anterior também foram feitos para estruturas com Ca^{2+} . Os resultados estão dispostos na Tabela IX e nas Figuras 32, 33 e 34.

Tabela IX – Energia de formação e ângulo β para as “hidrobrucitas” de Ca^{2+}

N° de moléculas de água	$E_{\text{formação}}$ (kcal/mol)	Ângulo β (°)
1	+0,40	89,21
2	-6,31	90,44
3	-6,48	91,59

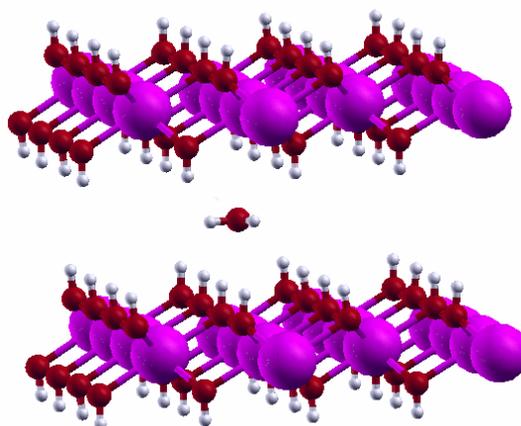


Figura 32 – Hidrobrucita de Ca^{2+} com uma molécula de água

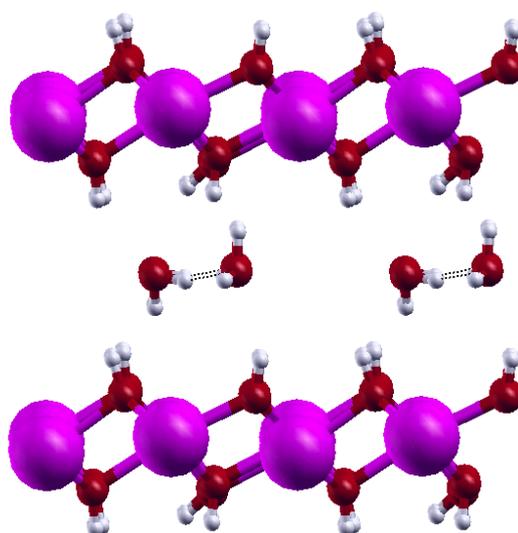


Figura 33 – Hidrobrucita de Ca^{2+} com duas moléculas de água

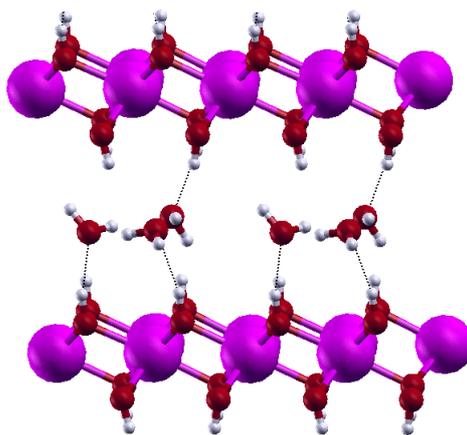


Figura 34 – Hidrobrucita de Ca^{2+} com três moléculas de água

Seguindo o resultado obtido para as hidrobrucitas de Mg^{2+} , novamente a estrutura com apenas uma molécula de água não tem previsão de formação. E novamente a molécula de água, neste caso, praticamente mantém sua posição frente a geometria de partida. Na estrutura com duas moléculas de água, há considerável reorientação, com ambas as moléculas girando de quase 90° , uma para cada lamela. Contudo, não se deslocam o suficiente da posição inicial para interagirem via ligação de hidrogênio com as lamelas, mas fazendo-o entre si. O caso com três moléculas de água se afigura como consideravelmente mais complexo, com todas as moléculas se reorientando de modo a interagir por ligações de hidrogênio com as lamelas. É interessante notar (vide Figura 34) que, diferentemente do caso análogo com Mg^{2+} (Figura 31), ambas as lamelas fazem ligações de hidrogênio com as moléculas de água. Tais resultados reforçam a idéia que tais interações são importantes para a formação desses compostos.

Com relação ao ângulo β , as hidrobrucitas de cálcio se mostram menos flexíveis que as de magnésio, com desvios razoavelmente menores.

3.10 – “Hidrobrucitas” de zinco

De maneira análoga às seções 3.8 e 3.9, foram realizados cálculos para hidrobrucitas contendo Zn^{2+} . Os resultados são mostrados na Tabela X e nas Figuras 35, 36 e 37.

Tabela X – Energia de formação e ângulo β para as “hidrobrucitas” de Zn^{2+}

Nº de moléculas de água	$E_{formação}$ (kcal/mol)	Ângulo β (°)
1	+0,55	91,16
2	-4,83	89,09
3	-6,26	93,28

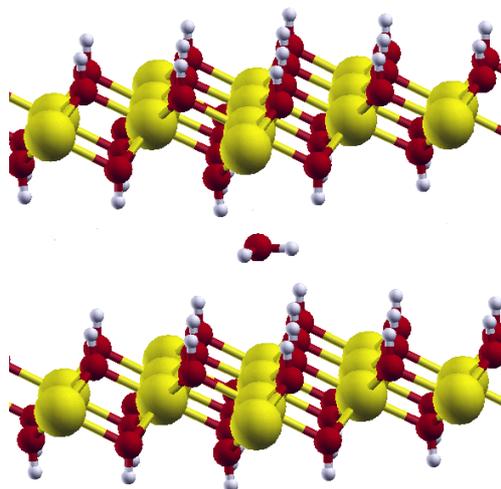


Figura 35 – Hidrobrucita de Zn^{2+} com uma molécula de água

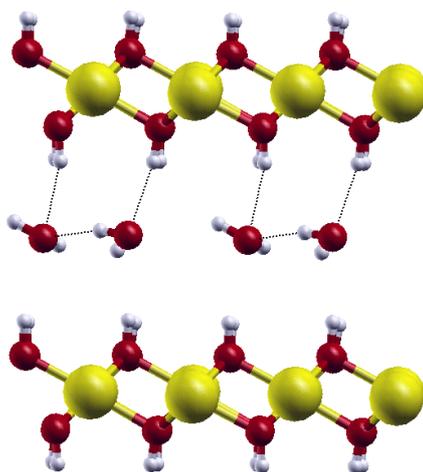


Figura 36 – Hidrobrucita de Zn^{2+} com duas moléculas de água

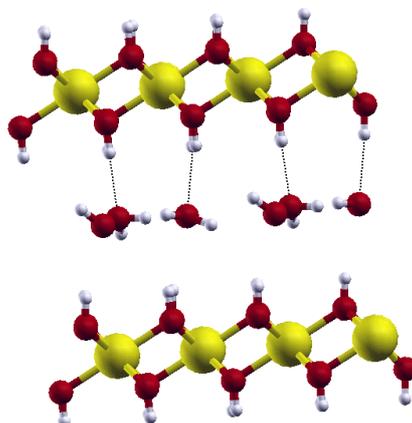


Figura 37 – Hidrobrucita de Zn^{2+} com três moléculas de água

Em acordo com os resultados das seções 3.8 e 3.9, a estrutura com apenas uma molécula de água não tem previsão de formação. Mas uma vez, a molécula de água deste caso quase não sofre alteração frente sua posição original. O caso com duas moléculas de água é parecido com o do Mg^{2+} , com ambas as moléculas sofrendo pequenas reorientações e se aproximando, juntas, de uma das lamelas. Com três moléculas de água, novamente temos um caso parecido com as hidrobrucitas de Mg^{2+} , em que apenas duas moléculas interagem por ligação de hidrogênio e ambas com a mesma lamela. Tal resultado também está em acordo com a idéia das ligações de hidrogênio serem importantes para a formação destes compostos.

O desvio do ângulo β se apresenta como um caso intermediário entre as hidrobrucitas de Mg^{2+} e Ca^{2+} .

Capítulo 4 – Conclusões

Este trabalho teve por objetivo investigar a interação de moléculas de água com compostos tipo-brucita utilizando cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade.

Os testes iniciais resultaram em uma escolha de uma energia de corte de 50 Hartree, aproximação GGA do tipo PBE para o potencial de troca e correlação e amostragem de pontos no espaço recíproco $8 \times 8 \times 8$, que foi reduzida ao longo do trabalho de acordo com as peculiaridades de cada célula. A metodologia foi utilizada para obter energia total e geometria de equilíbrio das estruturas estudadas.

Antes de se fazer qualquer cálculo de adsorção, estudou-se a influência do tamanho da camada de vácuo e do número de lamelas consideradas para a construção do modelo de superfície. A interação interlamelar, obtida pelo estudo da camada de vácuo, foi estimada em aproximadamente 2kcal/mol, ou seja, fraca. O teste do número de camadas foi feito para a brucita e se assumiu que os demais hidróxidos se comportariam como tal. O resultado de tal estudo foi que o uso de múltiplas camadas (lamelas) não provê um resultado melhor. Portanto, o método se mostrou de baixo custo computacional para o tipo de trabalho proposto.

Foram testadas diversas posições iniciais e coberturas de água nos três hidróxidos estudados. Em geral, o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ tipo-brucita apresentou um comportamento intermediário entre o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no valor das energias de adsorção. Porém, também ficou evidente que, em todos os casos, as moléculas de água preferem interagir entre si a interagir com as lamelas dos compostos tipo-brucita. Os cálculos de várias moléculas de água se adsorvendo mostraram que as orientações assumidas pelos átomos de hidrogênio das moléculas de água são complementemente aleatórias, dependendo do substrato. Considerando os átomos de oxigênio, as moléculas de água se dispuseram formando quadrados com lados variando entre 2,74 e 2,79Å. Há uma tendência a fisissorção nos hidróxidos de zinco e cálcio, e a quimissorção no hidróxido de magnésio.

A fim de avaliar o comportamento das moléculas de água em um meio interlamelar, foram realizados cálculos com estruturas tipo-brucita cujas lamelas eram separadas umas das outras pela distância interlamelar da hidrotalcita. Tais compostos não são reportados na literatura e foram denominados tipo-“hidrobrucita”. Verificou-se que a energia de formação deste tipo de composto tende a diminuir com o aumento do número de moléculas de água no meio interlamelar. Tal fato está em acordo com os resultados obtidos nos cálculos de superfície, nos quais as interações entre as águas contribuíram significativamente para um abaixamento da energia de adsorção. Também foi notado que nenhuma das estruturas “tipo-hidrobrucita” com apenas uma molécula de água têm previsão de formação, reforçando a idéia de que as interações entre as moléculas de água são determinantes para a formação desses compostos.

Ainda nas “hidrobrucitas”, foi avaliado o desvio do ângulo β (ângulo entre os eixos “*a*” e “*c*” da célula unitária) em relação à seu valor numa estrutura tipo-brucita, que é de 90°. O maior desvio encontrado foi de 4,33%, que foi na hidrobrucita de magnésio com uma molécula de água. Portanto, há um indício de que a presença de moléculas de água no meio interlamelar não seja responsável pelo fato do empacotamento dos compostos tipo-hidrotalcita não ser 1H, como os tipo-brucita.

De forma geral, concluiu-se que a interação de moléculas de água com estruturas lamelares segue determinado padrão que independente da natureza do cátion. As diferenças são apenas nos valores de energias, ângulos e algumas orientações. Mas quando um fenômeno é previsto de acontecer em alguma estrutura, mostrou-se que também ocorre nas demais. Este é, sem dúvida, o resultado mais importante, pois facilita a construção de um modelo *ab initio* para o estudo de compostos tipo-hidrotalcita.

Capítulo 5 – Referências

Almbladh, C. O.; von Barth, V.; *Phys. Rev. B* **31** (1985) 3231.

Baranek, Ph.; Lichanot, A.; Orlando, R.; Dovesi, R.; *Chem. Phys. Lett.* **340** (2001) 362.

Becke, A. D.; *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.

Capelle, K.; *Braz. J. Phys.* **36** (2006) 1318.

Carrier, P.; Wentzcovitch, R.; Tsuchiya, J.; *Phys. Rev. B* **76** (2007) 64116.

Ceperley, D.; Alder, B.; *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 566.

Chen, H.; Krasowski, M.; Fitzgerald, G.; *J. Chem. Phys.* **98-11** (1993) 8710.

Crepaldi, E. L.; Valim, J. B.; *Química Nova* **21-3** (1998) 300.

D'Arco, P.; Causà, M.; Roetti, C.; Silvi, B.; *Phys. Rev. B* **47** (1993) 3522.

Duan, X.; Li, F.; *Struct. Bond* **119** (2006) 193.

Fermi, E.; *Z. Phys.* **48** (1928) 73.

Fuchs, M.; Scheffler, M.; *Comp. Phys. Comm.* **119-1** (1999) 67.

Gonze, X.; Beuken, J. M.; Caracas, R.; Detraux, F.; Fuchs, M.; Rignanese, G. M.; Sindic, L.; Verstraete, M.; Zerah, G.; Jollet, F.; Torrent, M.; Roy, A.; Mikami, M.; Ghosez, Ph.; Raty, J. Y.; Allan, D. C.; *Comput Mater. Sci.* **25**, 478 (2002).

The ABINIT code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors (URL <http://www.abinit.org>).

Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*; **136** (1964) B864.

Intissar, M.; Jumas, J. C.; Besse, J. P.; Leroux, F.; *Chem. Matter.* **15** (2003) 4625.

Jacobs, H.; Niemann, A.; Kockelmann, W.; *Z. Anorgan. Allgem. Chem.*; **631** (2005) 1247.

Jones, R. O.; Gunnarsson, O.; *Rev. Mod. Phys.* **61-3** (1989) 689.

Kittel, C.; “*Introduction to Solid State Physics*”, Wiley, 1996.

Kleinman, L.; Bylander, D. M.; *Phys. Rev. Lett.* **48-20** (1982) 1425.

Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev.*; **140** (1965) A1133.

Kohn, W.; *Rev. Mod. Phys.* **71-5** (1999) 1253.

Lal, M.; Hower, A.; *Solid State Chem.* **39** (1981) 368.

Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.

Levine, I. N.; “*Quantum Chemistry*”, Fourth Edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1991) p. 602-603.

Lombardo, G. M.; Pappalardo, G. C; Punzo, F.; Costantino, F.; Costantino, U.; Sisani, M.;
Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 5026.

Miyata, S.; *Clays and Clay Minerals* **31-4** (1983) 305.

Monkhorst, H. J.; Pack, J. D.; *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.

Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D.; *Rev. Mod. Phys.* **64-4** (1992) 1045.

Perdew, J. P.; Zunger, A.; *Phys. Rev. B* **23-10** (1981) 5048.

Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.* **77-18** (1996) 3865.

Phillips, J. C.; Kleinman, L.; *Phys. Rev.* **116-2** (1959) 287.

Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Coord. Chem. Rev.* **181** (1999) 61.

Sakuma, H.; Tsuchiya, T.; Kawamura, K.; Otsuki, K.; *Surf. Sci.* **536** (2003) 396.

Sahni, V.; *Phys. Rev. A* **55** (1997) 1846.

Thomas, L. H.; *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23** (1927) 542

Thomas, G. S; Radha, A. V.; Kamath, P. V.; Kannan, S.; *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 12365.

Troullier, N.; Martins, J. L.; *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1993.

Vaccari, A.; *Catal. Today* **41** (1998) 53.

Vaccari, A.; *Appl. Clay Sci.* **14** (1999) 161.

van der Pol, A.; Mojet, B. L.; van de Ven, E.; de Boer, E.; *J. Phys. Chem.* **98** (1993) 4050.

Vianna, J. D. M.; Fazzio A.; Canuto, S.; *Teoria quântica de moléculas e sólidos*, Ed. Livraria da Física, São Paulo (2004).

Wang, J.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J.; *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68** (2004) 3351.

Winkler, B.; Milman, V. And Payne, M. C.; *Mineral. Magaz.* **59** (1995) 589.