UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

RAFAEL LUIZ HELENO FREIRE

Estudos de primeiros princípios da adsorção de água e de etanol sobre ligas de superfície de metais de transição sob efeitos de deformação expansiva e compressiva

São Carlos, SP

2016

RAFAEL LUIZ HELENO FREIRE

Estudos de primeiros princípios da adsorção de água e de etanol sobre ligas de superfície de metais de transição sob efeitos de deformação expansiva e compressiva

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Básica

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

Versão Corrigida
(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos, SP

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica revisada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Freire, Rafael Luiz Heleno
Estudos de primeiros princípios da adsorção de água e de etanol sobre ligas de superfície de metais de transição sob efeitos de deformação expansiva e compressiva / Rafael Luiz Heleno Freire; orientador Juarez Lopes Ferreira da Silva - versão corrigida -- São Carlos, 2016.
190 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2016.

1. Teoria do funcional da densidade. 2. Superfícies de metais de transição. 3. Efeitos de deformação. I. Silva, Juarez Lopes Ferreira da, orient. II. Título.

Aos santos diabinhos: Anna Luísa, Enzo, Murilo, Raul e Victor.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a finalização de mais esse projeto em meu caminho: Minha família no todo, aos amigos de perto, de longe, de bem longe e aos meus professores. Agradeço sem citar nomes, mas saibam que foram essenciais em muitos momentos dessa etapa.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Juarez L. F. Da Silva, que desde o ínicio se mostrou preocupado com minha formação e o prosseguimento de minha carreira. Foi quem possibilitou novas oportunidades e experiências; pela paciência para explicar e ensinar e, assim, compartilhar muito de seu conhecimento. Agradeço também ao Prof. Dr. Adam Kiejna que acompanhou de perto o desenvolvimento do meu trabalho, abrindo as portas de seu grupo para que eu pudesse desenvolver parte dele sob sua supervisão, contribuindo em muito para minha formação acadêmica.

Agradeço aos Profs. Drs. Valmor R. Mastelaro, Miguel A. San-Miguel e Pedro A. Nascente por suas valiosas contribuições em meu exame de qualificação; aos funcionários e professores do IFSC-USP, em especial aos funcionários da secretaria de pós-graduação por sua competência e pronto atendimento: Patrícia, Ricardo e Sílvio; aos funcionários da biblioteca Maria Cristina e Maria Neusa pela ajuda na correção da qualificação e tese; aos funcionários da gráfica do IFSC-USP; aos funcionários do IQSC-USP, principalmente da seção de informática.

Agradeço aos amigos e irmãos da República Voadores e a Rep. do Lou, por todas as experiências compartilhadas, "zoeira" etc. Aos amigos e colegas na pós-graduação com os quais pude aprender muito em nossas longas horas de estudos. À amiga e futura doutora Lilian Cardoso pela companhia nas aulas de inglês, por ouvir meus devaneios desde muito tempo, talvez desde a graduação. Aos amigos do futebol, Capoeira e Muay Thai. À todos os amigos matonenses que acompanham meu trajeto desde muito cedo e que também trilham seus caminhos, em especial as amigas Daia, Lidi e Cássia. Aos amigos de muito longe, que convivi durante minha passagem na Polônia: Niels, basicamente um irmão que dividiu muitas experiências, conhecimentos, "zoeiras" etc. Aos amigos Elwira Wachowicz e aos Tomeks, Ossowski e Pabisiak, que me receberam de braços abertos e em pequenos gestos e conversas fizeram me sentir à vontade. As amigas Karolina Idczak e Sylwia Owczarek pelos cafés filosóficos. Ao time Blue Angels, pelas horas de lazer e futebol polonês. Voltando ao Brasil, aos velhos e novos amigos ao longo da história do grupo QTNano, por todas as discussões, apresentações, ensinamentos, conversas e risadas.

Agradeço à minha namorada Naiara Archanjo, pelo apoio, paciência, por acreditar nos meus intentos, por dividir momentos importantes, pela confiança. E também à sua família, por estar sempre presente e esperar sempre o melhor.

Novamente, agradeço à minha família, começo de tudo, e por quem tenho lutado todo esse tempo, que me manteve de pé quando talvez eu tenha pensado em desistir. Obrigado

aos meus pais e aos meus irmãos, que sempre estiveram na torcida e possibilitaram chegar onde cheguei.

Finalmente, agradeço às instituições de fomento, CAPES, CNPq e FAPESP por apoiar financeiramente; ao LCCA-USP pela utilização do cluster Águia; ao CISC pela infraestrutura fornecida ao cluster local; Ao IFSC-USP e ao IQSC-USP por fornecer ótimas instalações e condições de trabalho.

Resumo

FREIRE, R. L. H. *Estudos de primeiros princípios da adsorção de água e de etanol sobre ligas de superfície de metais de transição sob efeitos de deformação expansiva e compressiva.* 2016. 190 p. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Diversos estudos experimentais e teóricos têm sugerido que a formação de ligas de superfície ou a deposição de monocamadas de metal de transição (TM) tensionadas sobre suportes de TM pode ser considerada como uma via para a produção de novos catalisadores. Assim, um entendimento mais profundo das propriedades energéticas, geométricas e catalíticas dessas superfícies, bem como seus efeitos sobre as propriedades de adsorção de moléculas como água e etanol se tornam muito interessantes e importantes para futuras aplicações. Nesse trabalho relatamos uma extensa investigação de primeiros princípios baseada na teoria funcional da densidade desde os processos de adsorção de adátomos de TM (Rh, Pd, Ir, Pt) sobre as superfícies Cu(111) e Au(111) considerando recobrimentos que variam de $\frac{1}{9}$, $\frac{2}{9}$ até 1 monocamada (ML), até a adsorção de monômeros das moléculas de água e de etanol sobre diferentes ambientes proporcionados pelas diferentes superfícies estudadas, bem como uma análise das interações de van de Waals (vdW), de grande relevância na descrição desses sistemas. Estudamos aspectos de formação e estabilidade de diferentes superfícies com diferentes recobrimentos de adátomos. Em baixos recobrimentos, apesar dos diferentes raios atômicos dos ádatomos e átomos do substrato, sítios incorporados na camada mais externa do substrato são mais favoráveis energeticamente do que sítios sobre a superfície do mesmo. Nos sistemas TM/Au(111), essa tendência segue até o limite em que todos os átomos do substrato fiquem expostos à região de vácuo, com uma camada adjacente de adátomos; válido também para os sistemas Rh/Cu(111). A adsorção de Pd, Ir e Pt em Cu(111), segue a mesma tendência até recobrimentos de $\frac{4}{9}$, $\frac{8}{9}$, $\frac{6}{9}$ ML, ficando os adátomos expostos à região de vácuo para maiores recobrimentos. Para sistemas TM/Au(111), temos uma deformação expansiva, devido à mistura de adátomos, com raios menores que o Au, na primeira camada do substrato, enquanto para sistemas TM/Cu(111) ela é compressiva, em particular para altos recobrimentos de Pd, Ir, Pt, favorecendo sua adsorção sobre a superfície do substrato. Essas alterações nas propriedades das superfícies deslocam o centro da banda dos estados d ocupados, possibilitando "ajustá-las" para determinados adsorbatos. Logo, utilizamos algumas dessas superfícies para avaliar quais os efeitos sobre as propriedades de adsorção das moléculas de água e de etanol. Em todos os sistemas, as moléculas adsorvem ligam através do átomo de oxigênio, O, sobre um sítio de coordenação 1 (*on-top*). Esse cenário se altera conforme induzimos deformações na superfície, pois a molécula se desloca lateralmente rumo a sítios de maior coordenação; ou adicionamos correções de vdW, aumentando a interação molécula-substrato, e podendo

até mesmo rearranjar a molécula sobre a superfície. Para a molécula de água, efeitos geométricos são menos pronunciados, enquanto para o etanol podem alterar drasticamente a conformação da molécula e sua orientação em relação à superfície. Assim como as correções de vdW, as deformações induzidas também afetam energia de adsorção, pois alteram a estrutura eletrônica dos substratos, tal que observamos um aumento linear das energias de adsorção em função do centro da banda dos estados d ocupados dos substratos, ainda que se observem desvios. Finalmente, pudemos contribuir para um melhor entendimento das proprieades de superfícies de metais de transição sob efeitos de deformações expansiva e compressiva, demonstrando a possibilidade de alterar suas propriedades tanto pelos diferentes recobrimentos quanto pelo tipo de deformação induzida. Além disso, comprovamos os efeitos dessas alterações sobre as propriedades de adsorção de moléculas de água e de etanol, incluindo ainda uma análise do comportamento de algumas correções de van der Waals para esses sistemas.

Palavras-chave: Teoria do funcional da densidade. Superfícies de metais de transição. Efeitos de deformação.

Abstract

FREIRE, R. L. H. *First principles studies of water and ethanol adsorption on transition metal alloys surface under expansive and compressive strain effects.* 2016. 190 p. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Many experimental and theoretical studies have been suggesting that the superficial alloys formation or a deposition of transition metal (TM) monolayers under strain over transition metal supports (substrates) can be considered as a route to produce new catalysts. Thus, a deeper understading about geometric, energetic and electronic properties of these surfaces, as well as, their effects over the molecules adsorption becomes very important for future applications. We report an extensive first principles investigation based on density functional theory, covering subjects from TM (Rh, Pd, Ir, Pt) adsorption processes on Cu(111) and Au(111) surfaces to different TM coverages ($\frac{1}{9}, \frac{2}{9}$ up to 1 monolayer (ML)), up to the adsorption of water and ethanol monomers on different surface environments. Additionally, we will use van der Waals corrections, which are important to the description of these systems. We have studied formation and stability features of different surfaces with different adatoms coverage. At low coverages, despite of different atomic radius of adatoms and host atoms, incorporated sites in the topmost substrate layer are more energetically favorable than sites on the surface (overlayer). For TM/Au(111) systems, this trend follows adatom by adatom up to the limit where every atom from the substrate get exposed to the vacuum region, and has an underlying layer comprised of adatoms; it holds also for Rh/Cu(111) systems. The adsorption of Pd, Ir and Pt on Cu(111) follows the same trend until $\frac{4}{9}, \frac{8}{9}, \frac{6}{9}$ ML coverages, and the adatoms get exposed to the vacuum region for higher coverages. For TM/Au(111) systems, we have an expansive strain, because of the mixture of adatoms, whose atomic radii are smaller than Au, in the topmost substrate layer, while for TM/Cu(111) systems it is compressive, in particular, for higher Pd, Ir, Pt coverages, which favors their adsorption on the overlayer. Such changes in the surface properties shift the center of gravity of the occupied d-band states, which gives the possibility to tune them to specific adsorbates. Thus, we have employed some of those surfaces to evaluate what are the effects over the adsorption properties of water and ethanol molecules. For all systems, the molecules adsorb by the oxygen atom, O, on an one-fold site (on-top). This scenario changes as we induce deformations over the surface, because the molecule has a lateral shift towards to higher coordinated sites; or when we add vdW corrections, increasing the molecule-substrate interaction, it being possible even to rearrange the molecule on the surface. For water molecule, geometric effects are less pronounced, while for ethanol they can drastically change the molecule conformation and orientation in relation to the surface. As the vdW corrections, the induced strain can also affect the adsorption energy, since they change the substrate electronic structure, and we

observed a linear adsorption energy increasing against the center of gravity of the occupied d-band states of substrates, even there are some deviations. Finally, we could contribute to a better understanding about the transition metal surfaces properties over expansive and compressive strain effects, showing the possibility to change their properties either by different adatoms coverage or by induced strain. Furthermore, we prove these effects over the properties of water and ethanol molecules adsorption, also including an analysis to the van der Waals behavior for these systems.

Keywords: Density functional theory. Transition metal surfaces. Strain effects.

Lista de Figuras

Figura 3.1 – Estruturas cristalinas para os elementos Cu, Pt e Au. Foram consideradas as fases cúbica simples (*sc*), cúbica de corpo centrado (*bcc*), hexagonal compacta (*hcp*) e cúbica de faces centradas (*fcc*). À esquerda temos as energias relativas à estrutura *fcc* e à direita as contantes de rede no equilíbrio. O parâmetro c, na direção z, para a estrutura *hcp* não está apresentado, mas a razão c/a assume valores, em média, 1,63, 1,72 e 1,68 para Cu, Pt e Au, respectivamente. . . . 57

Figura 3.2 – Densidades total e local de estados para os *bulks* dos metais de transição Cu, Rh, Pd, Ir, Pt e Au. 64

Figura 3.3 – Densidades total e local de estados para as superfícies TM(100), TM(110) e TM(111), com TM = Cu, Pt e Au, com 8, 7 e 11 camadas, respectivamente. 65

Figura 3.4 – Vistas lateral e superior do modelo de superfície (estrutura) empregado para o estudo das propriedades de adsorção de adátomos. 66

Figura 3.5 – Energias totais relativas às configurações de mais baixa energia. n representa o número de adátomos de metais de transição. 67

Figura 3.6 – Energias totais relativas por adátomo, ΔE_{tot}, entre as configurações de mais baixa energia *on-surface*, $\mathrm{TM}_n/\mathrm{X}_9/\mathrm{X}(111)$, e as de mais baixa energia *subsurface*, $\mathrm{X}_n/\mathrm{TM}_n\mathrm{X}_{9-n}/\mathrm{X}(111)$, em função do número de adátomos TM_n, $\mathrm{TM} = \mathrm{Rh}, \mathrm{Pd}, \mathrm{Ir}, \mathrm{Pt}$ e $\mathrm{X} = \mathrm{Cu}, \mathrm{Au}$. As diferenças de energia positiva/negativa indicam que, a configuração *sub-surface* ou a *on-surface* é energeticamente favorável, respectivamente. 68

Figura 3.7 – Configurações de mais baixa energia para $\mathrm{TM}_n/\mathrm{Au}(111)$ e $\mathrm{TM}_n/\mathrm{Cu}(111)$. Na figura, as esferas douradas e azuis indicam átomos de Au e Cu, respectivamente, enquanto os adátomos são indicados pelas esferas de cores diferentes. 70

Figura 3.8 – Número de coordenação efetiva, ECN (parte superior), em função do número de adátomos TM sobre as superfícies Au(111) e Cu(111); Comprimento de ligação médio, d_{av} (parte inferior), em função do número de adátomos TM nos sistemas TM_n/Au(111) e TM_n/Cu(111). Picos e mudanças nas tendências das curvas indicam mudanças nas posições dos átomos da camada 0 para a camada 1, como visto na Figura 3.7. 73
Figura 3.9 – Energia de adsorção, E_{ad}, *versus* número de adátomos de metais de transição sobre as superfícies Au(111) e Cu(111). Energias negativas indicam sistemas estáveis. 76
Figura 3.10 – O centro da banda d dos estados d ocupados em relação ao nível de Fermi para os adátomos de TM na camada L_0 (*overlayer*) e na camada L_1 (camada mais externa do substrato), e os átomos do substrato localizados na camada L_0, na L_1 e segunda camadas do substrato para as configurações de mais baixa energia dos sistemas (a) TM_n/Au(111) e (b) TM_n/Cu(111). 77
Figura 3.11 – Função trabalho dos sistemas TM_n/Au(111) e TM_n/Cu(111) em função do número de adátomos. As funções trabalho teórica (linhas horizontais contínuas) e experimental (1) (linhas horizontais tracejadas) das superfícies limpas são indicadas como referência. . . 80

Figura 4.1 – Vistas lateral e superior para as superfícies de mais baixa energia usando PBE e PBE+D3. 87
Figura 4.2 – (a) Propriedades geométricas das móleculas de água e de etanol calculadas na fase gasosa utilizando o funcional PBE. (b) Medidas adicionais podem ser encontradas na Tabela 4.1. Parâmetros geométricos utilizados para caracterizar o arranjo das moléculas de água e etanol sobre as superfícies de metais de transição. Sendo $-\frac{\pi}{2} \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2}$ e $-\frac{\pi}{2} \leq \beta \leq \frac{\pi}{2}$. 89
Figura 4.3 – Configurações de mais baixa energia na adsorção de água usando PBE e PBE+D3. 95
Figura 4.4 – Configurações de mais baixa energia na adsorção de etanol usando PBE e PBE+D3. 96
Figura 4.5 – Energias de adsorção para as moléculas de água (H_2O) e de etanol (C_2H_5OH) em função do centro da banda d das superfícies antes da adsorção. Os resultados são similares para ambas as moléculas. Em alguns casos observam-se pequenos desvios para maiores energias de adsorção para o etanol se comparado à água, indicando uma interação mais fraca para a molécula de água do que para o etanol. 99

Figura 4.6 – Densidade de estados para os substratos Pt/Cu(111) antes da adsorção. 102
Figura 4.7 – Densidade de estados para os substratos Pt/Au(111) antes da adsorção. 103
Figura 4.8 – Densidades totais de estados referentes às superfícies Pt/Cu(111) após a adsorção de água. 104
Figura 4.9 – Densidades totais de estados referentes às superfícies Pt/Au(111) após a adsorção de água. 105
Figura 4.10 – Densidades totais de estados referentes às superfícies Pt/Cu(111) após a adsorção de etanol. Os estados eletrônicos não são muito afetados pelas correções de van der Waals. Devido à fraca interação entre a molécula de etanol e as superfícies, as principais diferenças surgem de distorções ou mudanças estruturais das superfícies. 106
Figura 4.11 – Densidades totais de estados referentes às superfícies Pt/Au(111) após a adsorção de etanol. 107

Figura 5.1 – Variações na posição z dos átomos na primeira (z_{Pt}) e segunda (z_{Cu}) camadas do substrato 3×3 $\mathrm{Pt_9/Cu_9/Cu(111)}$. A linha tracejada indica a posição para o caso ideal, relaxado antes da adsorção das moléculas. Os símbolos abertos indicam as posições após a relaxação com a remoção das moléculas de água e de etanol. 114
Figura 5.2 – Vistas lateral e superior (topo) das configurações de mais baixa energia para a adsorção de água sobre monocamadas de Pt usando PBE e as diferentes correções de vdW, indicadas na figura. 116
Figura 5.3 – Vistas lateral e superior (topo) das configurações de mais baixa energia para a adsorção de etanol sobre monocamadas de Pt usando PBE e as diferentes correções de vdW, indicadas na figura. 117
Figura 5.4 – Parâmetros geométricos para a adsorção de água. $d_{\mathrm{O-TM}}$, em Å, indica a distância entre o O da molécula e o metal de transição do substrato mais próximo. Δ_{O}, em Å, indica o deslocamento lateral do O do sítio *on-top*. 118
Figura 5.5 – Parâmetros geométricos para a adsorção de etanol. $d_{\mathrm{O-TM}}$, em Å, indica a distância entre o O da molécula e o metal de transição do substrato mais próximo. Δ_{O}, em Å, indica o deslocamento lateral do O do sítio *on-top*. 119
Figura 5.6 – Energias de adsorção para as moléculas de água ($\mathrm{H_2O}$) e etanol ($\mathrm{C_2H_5OH}$) em função do centro da banda d das superfícies antes da adsorção. Os resultados são similares para ambas as moléculas. . . . 121

Figura D.1 – Estudo do parâmetro de rede em função da energia de corte e da densidade de pontos **k** para os sistemas Cu, Pt e Au na fase cristalina cúbica de faces centradas. 177
Figura D.2 – Estudo da energia de superfície, em eV, em função do número de camadas do *slab*. O termo "calc" representa uma energia de *bulk* obtida de um cálculo independente, enquanto o termo "fit" indica uma energia de *bulk* obtida pelo ajuste linear a partir da Equação 3.2. 178
Figura D.3 – Estudos de convergência da (a) função trabalho e (b) relaxação intercamada das superfícies TM(100), TM(110) e TM(111), sendo TM = Cu, Pt e Au. Em (b), sinais negativos indicam uma compressão em relação ao espaçamento de equilíbrio, enquanto sinais positivos indicam uma expansão. 179

Figura F.1 – Vistas lateral e superior (topo) das configurações de mais baixa energia para a adsorção de água os substratos compactos (111) usando PBE e as diferentes correções de vdW, indicadas na figura. . 185
Figura F.2 – Vistas lateral e superior (topo) das configurações de mais baixa energia para a adsorção de etanol sobre os substratos compactos (111) usando PBE e as diferentes correções de vdW, indicadas na figura. . 186
Figura F.3 – Distribuição dos ângulos β para os diferentes funcionais utilizados. β_1 e β_2 representam os ângulos em relação ao plano da superfície para ambos os hidrogênios na molécula. Valores negativos de ângulo indicam que o(s) hidrogênio(s) estão orientados em direção ao substrato e, valores positivos indicam orientação para a região de vácuo. 187
Figura F.4 – Distribuição dos ângulos α para os diferentes funcionais utilizados. Ângulos negativos indicam que a ligação C−C está orientada para o substrato, sendo a coordenada vertical do C ligado ao O é maior que para o C não ligado ao O. Nesse sentido, a Figura 4.2b pode tornar a ideia mais clara. 188

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Propriedades da estrutura cristalina *fcc* para Cu, Rh, Pd, Ir, Pt e Au. a_0, em Å, é a constante de rede no equilíbrio; E_{coe}, em eV/átomo, é a energia de coesão. Adicionalmente, para Cu, Pt e Au temos E_{vdW}, em eV/átomo, é a energia dispersiva adicionado à energia total do sistema para uma determinada correção de vdW; Os valores entre parênteses representam o erro percentual (%) em relação aos resultados experimentais*. Valores negativos representam uma subestimação e os positivos superestimação da propriedade em questão. 56

Tabela 3.2 – Função trabalho, Φ, em eV, energia de superfície, σ_s, em eV e relaxação intercamadas, d_{ij}, em Å, das superfícies (100), (110) e (111) para os metais Cu, Pt e Au. Os números de camadas utilizados foram 7, 8 e 11 para as superfícies (111), (100) e (110), respectivamente. 62

Tabela 3.3 – Transferência de carga para as superfícies TM_n sobre Cu(111) e Au(111) com $n = 1, 4$ *e* 9 determinada pela análise Bader. A transferência de carga é dada por $\Delta Q_B = Q_B - Z_{\text{VAL}}$. Valores negativos de carga indicam perda de carga, enquanto que valores positivos indicam ganho. 82

Tabela 4.1 – Principais distâncias e ângulos internos à molécula de etanol usando PBE e PBE+D3, com algumas comparações com resultados experimentais. Os valores sobrescritos às espécies químicas indicam a posição do átomo na molécula de acordo com a Figura 4.2. 90

Tabela 4.2 – Propriedades estruturais e eletrônicas para os substratos antes da adsorção de moléculas. São apresentados o número de coordenação efetiva, ECN, em unidades de número de átomos vizinhos mais próximos (do inglês, NNN), a média (ponderada) dos comprimentos de ligação em Å, a função trabalho, Φ, dada em eV, centro de gravidade da banda-d ocupada, ε_d, em eV. Com exceção de Φ, todos os valores são dados para a primeira e segunda camada das superfícies, L_1 e L_2, respectivamente. Os átomos presentes em ambas as camadas são representados por $L_{1,2}$. Apresentamos resultados para PBE e PBE+D3. Todas as propriedades são médias obtidas em função das espécies químicas presentes em cada uma das camadas citadas, quando não misturadas. 91

Tabela 4.3 – Parâmetros geométricos para todas as configurações de mais baixa energia para adsorção de água e etanol sobre superfícies de metais de transição. Para cada funcional, mostramos os parâmetros geométricos da seguinte forma: $d_{\mathrm{O-TM}}$, em Å, a distância entre o oxigênio da molécula e seu vizinho mais próximo na superfície, indicado entre parênteses; Δ_{O}, em Å, que indica o deslocamento lateral da molécula do sítio de adsorção mais próximo na superfície, no caso sítios *on-top*; β, em °, é o ângulo formado entre as ligações O−H e a superfície do substrato, dois ângulos, referentes às duas ligações O−H, são apresentados. 97

Tabela 4.4 – Parâmetros geométricos das configurações de mais baixa energia para a adsorção de etanol. Os parâmetros são dados como na Tabela 4.3. α, em °, é o ângulo entre a ligação C−C e a superfície do substrato, como mostrado na Figura 4.2b. 98

Tabela 4.5 – Função trabalho, ϕ, (em eV) para todos as superfícies e a mudança na função trabalho, $\Delta\phi$, para os sistemas adsorvidos. Os valores em parênteses indicam resultados experimentais.(1) 99

Tabela 5.1 – Parâmetros estruturais e eletrônicos para todos os substratos. Número de coordenação, ECN, em número de átomos vizinhos mais próximos (NN); Comprimento de ligação médio, d_{av}, em Å; Função trabalho, Φ, em eV; Centro de gravidade da banda d ocupada, ε_d, em eV. Com exceção da função trabalho os resultados são tomados segundo a média dos átomos presentes na primeira e segunda camadas, L_1 e L_2, respectivamente, de acordo ainda com a espécie química. Os resultados englobam propriedades calculadas utilizando todos os funcionais, PBE, PBE+D2, PBE+D3, PBE+D(BJ), PBE+TS e PBE+TS+SCS. 111
Tabela 5.2 – Propriedades energéticas e geométricas para o substrato $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$ recalculadas após uma segunda relaxação, em que foram removidas as moléculas de água e etanol. E_{rel}, em eV, indica a energia em relação ao caso "ideal" (constante na Tabela 5.1); $\mathrm{ECN}_{L_{1;2}}$, em NNN, indica o número de vizinhos mais próximos nas respectivas camadas $L_{1;2}$; $d_{av,L_{1;2}}$, em Å, é o comprimento de ligação médio nas respectivas camadas $L_{1;2}$; $\varepsilon_{d,L_{1;2}}$, em eV, é o centro de gravidade médio da banda d ocupada nas camadas $L_{1;2}$; $\varepsilon_{d,\mathrm{TM}}$, em eV, é o centro de gravidade da banda d ocupada para o átomo mais próximo do átomo de O; Φ, em eV, é a função trabalho; Q_{TM}, em e, é a cargas Bader efetiva para o átomo mais próximo do átomo de O. I=ideal, W=Água e E=etanol, em que os dois últimos indicam qual molécula foi removida do substrato $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$ para eventual relaxação. 113
Tabela 5.3 – Energias de adsorção (E_{ad}), em meV. 120
Tabela 5.4 – Variação da função trabalho, $\Delta\Phi$ em eV, para as diversas correções de van der Waals empregadas. Os valores de $\Delta\Phi$ são calculados em relação aos substratos antes da adsorção. 122

Tabela E.1 – Energia de adsorção, E_{ad} em meV, para as configurações de mais baixa energia contendo água ou etanol sobre os substratos com defeitos, monocamadas e compactos, utilizando PBE and PBE+D3 181
Tabela E.2 – Análise das cargas efetivas (cargas Bader) para os sistemas envolvendo a adsorção de água. As cargas são dadas em unidades de carga elementar e. 182
Tabela E.3 – Análise das cargas efetivas (cargas Bader) para os sistemas envolvendo a adsorção de etanol. As cargas são dadas em unidades de carga elementar e. 182

Tabela E.4 – Análise das cargas efetivas (cargas Bader) do os átomo (TM) do substrato, apresentado entre parênteses, mais próximo do átomo de O da molécula, água ou etanol. As cargas são dadas em unidades de carga elementar e. 183

Tabela F.1 – Análise das cargas efetivas (cargas Bader) para os sistemas envolvendo a adsorção de água. Os principais átomos envolvidos na adsorção são apresentados. As cargas são dadas em unidades de carga elementar e. A coluna indicada por TM representa a carga do metal da superfície, apresentado entre parênteses, mais próximo do átomo de O da molécula 189

Tabela F.2 – Análise das cargas efetivas (cargas Bader) para os sistemas envolvendo a adsorção de etanol. Os principais átomos envolvidos na adsorção são apresentados. As cargas são dadas em unidades de carga elementar e. A coluna indicada por TM representa a carga do metal da superfície, apresentado entre parênteses, mais próximo do átomo de O da molécula 190

Sumário

1 Introdução 23
1.1 Catalisadores 24
1.1.1 Água, etanol e as forças de dispersão de London 26
1.2 Objetivos 28

2 Metodologia Computacional 31
2.1 Problema de muitos corpos 31
2.2 Teoria do funcional da densidade 34
2.2.1 O método de Kohn-Sham 35
2.2.2 Funcionais de troca-correlação 39
2.2.3 Correções de van der Waals 41
2.3 Sistemas periódicos e condições periódicas de contorno 47
2.3.1 Funções base - Ondas planas 49
2.4 Método dos projetores de onda aumentada - PAW 51

3 Deposição dos metais de transição Rh, Pd, Ir e Pt sobre os substratos Cu(111) e Au(111) 53
3.1 Introdução 53
3.2 Propriedades de *bulk* 54
3.3 Superfícies limpas 58
3.3.1 Densidade de estados 63
3.4 Adsorção de metais de transição em superfícies de Cu(111) e Au(111) 65
3.4.1 Modelagem estrutural das superfícies deformadas 66
3.4.2 Energias totais relativas 67
3.4.3 Configurações TM_n/X(111) de mais baixa energia 69
3.4.4 Parâmetros estruturais: Coordernação e comprimentos de ligação . 72
3.4.5 Energias de adsorção 75
3.4.6 Densidade de estados 75
3.4.7 Função trabalho e transferência de carga 79
3.5 Resumo 82

4 Os efeitos de deformação em superfícies de metais de transição sobre as propriedades das moléculas de água e etanol 85
4.1 Introdução 85
4.2 Configurações Atômicas 86
4.3 Moléculas em fase gasosa 89
4.4 Subratos de metais de transição 90
4.5 Adsorção de água e etanol sobre superfícies de metais de transição 94
4.5.1 Estruturas de adsorção 94
4.5.2 Energias de adsorção 95
4.5.3 Função trabalho e transferência de carga 100
4.5.4 Densidade de estados 101
4.6 Resumo 107

5 Estudo do desempenho das correções de van der Waals aplicadas à superfícies de metais de transição 109
5.1 Introdução 109
5.2 Resultados 110
5.2.1 Propriedades das superfícies limpas 110
5.2.2 Adsorção de água e etanol 115
5.2.3 Variação da função trabalho e transferência de carga 121
5.3 Resumo 122

6 Considerações finais 125

Referências 129

Apêndice A Formalismo de Kohn-Sham 151
A.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn 151
A.2 Equações de Kohn-Sham 154

Apêndice B Expansão em ondas planas 157
B.1 Energia Cinética 157
B.2 Potencial efetivo 158
B.3 Termo de Hartree 159
B.4 Termo de troca-correlação 163
B.5 Potencial externo 164
B.6 Hamiltoniano 166
B.7 Densidade eletrônica 170

Apêndice C Parâmetros computacionais - VASP 173

Apêndice D Testes de convergência 175
D.1 Propriedades de *bulk* 175
D.2 Superfícies limpas 177

Apêndice E Energias de adsorção e análises Bader: Capítulo 4 . . . 181
E.1 Energias de adsorção 181
E.2 Análises Bader 181

Apêndice F Resultados adicionais Capítulo 5 185
F.1 Análises Bader 189

Capítulo 1

Introdução

O progresso econômico, estilo de vida e conforto diário se devem em grande parte às fontes de energia. A economia global depende da energia, de tal forma que todo o desenvolvimento atual seja na indústria, residências, novas tecnologias aumentam a demanda por tal. Projeções com base no cenário atual têm demonstrado uma insustentabilidade no fornecimento contínuo de energia, levando à preocupações político-sócio-econômicas e ambientais. Em princípio, isso se deve à uma economia baseada no consumo de combustíveis fósseis que, além de apresentar oscilações nos valores de mercado, contribuem para o aumento da emissão de gases de efeito estufa, os quais atingiram valores históricos,(2–5) e um eventual aumento na temperatura global.(5) A fim de reduzir essa dependência, muitos investimentos têm focado no uso integrado de energias limpas e renováveis como energia solar, eólica, hidrogênio, biocombustíveis e o etanol.(3, 5) No entanto, ainda há muito que se investir tanto em políticas reguladoras quanto na mudança comportamental da população e da indústria para que haja um uso balanceado das diferentes fontes de energia.(5)

Nesse sentido, a produção de hidrogênio, H_2, tem se tornado bastante atraente atualmente,(3) dando origem ao que se chama de "Economia do Hidrogênio". Em princípio, o H_2 pode ser utilizado como combustível em células combustíveis,(2, 6–11) cuja eficiência de $\simeq$ 50–60% é superior aos motores de combustão interna (20–25%).(12–13) Além disso, do ponto de vista ambiental, elas baseiam-se em princípios químicos ao invés da combustão interna, o que garante uma redução, principalmente, nas emissões de CO_2. No entanto, grande parte da produção mundial de H_2 provém de processos de reforma a vapor de gás natural, o qual não é uma fonte renovável, ($CH_4 + 2\,H_2O \longrightarrow CO_2 + 4\,H_2$) com uma eficiência de $\simeq 80\,\%$, a um custo relativamente baixo comparado a outras fontes. O H_2 também pode ser produzido através de eletrólise da água ($2\,H_2O \longrightarrow O_2 + 2\,H_2$). No entanto, a eletricidade necessária ao processo compreende 80 % do custo de produção, sendo viável desde que se disponha de fontes de energia elétrica de baixo custo como hidroelétricas.(14–15)

Outra possibilidade é a produção a partir do etanol,(16–17) obtido de fontes de energia renováveis como cana-de-açúcar, milho e lignocelulose, cujo processo contribui

para o decréscimo no custo da produção de hidrogênio.(16) No entanto, o uso direto de etanol em células combustíveis depende em grande parte do desenvolvimento de catalisadores estáveis e com baixo custo de produção, a fim de aumentar a eficiência e, consequentemente, o custo-benefício rumo à produção de hidrogênio e mesmo de outras reações.

1.1 Catalisadores

Um catalisador ideal é um material que participa de uma reação química reduzindo sua energia de ativação, consequentemente, aumentando sua velocidade e tornando-a mais eficiente sem, no entanto, ser consumido ou danificado no processo. Existem diversos tipos de catalisadores, os quais são essenciais nos diversos processos em que se apresentam. Um exemplo de grande importância são as enzimas, catalisadores biológicos, sem as quais muitos processos ou reações em organismos vivos seriam praticamente impossíveis. Já no campo da indústria temos os catalisadores sintéticos, que geralmente são compostos por partículas de metais de transição suportadas sobre óxidos, por exemplo, Co/Al_2O_3 (18), Co/CeO_{2-x} (19), Co/MgO (18), Co/SiO_2 (18), Cu/SnO_2 (20), Ir/CeO_{2-x} (19, 21), Ni/Al_2O_3 (22–24), Ni/CeO_{2-x} (25–26), Ni/MgO (25–27), Ni/La_2O_3 (26), Ni/ZrO_2 (26), Rh/Al_2O_3 (28), Rh/CeO_{2-x} (16, 29–30), Au/CeO_{2-x} (29), Pd/CeO_{2-x} (29–31), Pd/SnO_2 (20), Pt/Al_2O_3 (32), Pt/CeO_{2-x} (29–30, 32), Pt/ZrO_2 (32), $Au{-}Rh/CeO_{2-x}$ (29, 33), $Pt{-}Pd/CeO_{2-x}$ (29), $Ni{-}Rh/CeO_{2-x}$ (34) e $Pt{-}Rh/CeO_{2-x}$ (29, 35).

A escolha dos materiais para se constituir um catalisador não é simples, o que poderia exigir um grande número de combinações. No entanto, a pesquisa por esses novos catalisadores precisa ser feita tanto experimental quanto teoricamente, sendo que o entendimento anterior de algumas propriedades dos catalisadores por métodos teóricos pode reduzir o número de combinações possíveis, bem como apontar para catalisadores com as propriedades desejadas, facilitando o processo de obtenção dos mesmos.(5) Dessa forma, muitos trabalhos teóricos (36–38) e experimentais (39–40) têm sido motivados ao longo dos anos a fim de melhorar os catalisadores existentes ou desenvolver novos sistemas catalisadores com uma melhor seletividade no que diz respeito aos produtos ou propriedades desejadas, bem como na redução do custo de produção.(13, 37, 41–42)

Diversos estudos experimentais e teóricos têm sugerido que monocamadas de metais de transição e estruturas multicamadas suportadas em superfícies planas bem definidas (superfícies "limpas") e em superfícies com sobressaltos ou "degraus" (do inglês *step*) de metais de transição podem ser utilizadas para produzir novos dispositivos catalíticos. Isso se explica devido à possibilidade de ajustar as propriedades catalíticas utilizando um substrato capaz de induzir deformações elásticas ou compressivas sobre as camadas de metais de transição.(43–55) Além disso, ideias semelhantes foram exploradas na formação

de nanopartículas do tipo "caroço-casca" (*core-shell*), como no caso da nanopartícula *core-shell* Ru@Pt,(56) em que os sítios centrais são ocupados por uma espécie química e os sítios da superfície são ocupados por espécies químicas diferentes.

Em geral, as propriedades catalíticas dos materiais depende da sua estrutura atômica, da composição, da natureza dos estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi, entre outros.(37–38, 42–43, 57) Já é bastante difundida a ideia de que as alterações na estrutura atômica afetam a posição relativa dos estados eletrônicos, e, portanto, afetam um grande número de propriedades. Por exemplo, superfícies com deformações ou *steps* de metais de transição (58–59) têm sido utilizadas para compreender o papel dos átomos de baixa coordenação em catálise,(57) enquanto que um grande número de resultados experimentais têm demonstrado que as propriedades catalíticas de nanopartículas suportadas são fortemente dependentes do tamanho das partículas, da forma, e das terminações superficiais do substrato.(60–61)

Resultados experimentais recentes indicam que partículas de Pt em nível subnano suportadas em substratos de Al_2O_3 podem melhorar a reatividade para a desidrogenação oxidativa do propano de 40 até 100 vezes.(62) Dessa forma, estruturas atômicas especificamente concebidas podem ser usadas para ajustar as propriedades eletrônicas e, portanto, afetar as propriedades catalíticas. Kitchin et al. (45) observaram que os efeitos de deformação podem alterar a largura e o centro da banda d de superfícies e, por conseguinte, afetam a energia de ligação de adsorbatos, sendo tais conclusões corroboradas por estudos subsequentes.(46, 51) Essas deformações têm importantes implicações sobre a estrutura eletrônica das superfícies demonstrando, principalmente, a possibilidade de ajustar as propriedades de adsorção, através de adsorções de outros metais. Contudo, é um grande desafio identificar as melhores combinações de metais de transição para melhorar a eficiência de reações químicas particulares devido à natureza complexa dos efeitos; mais ainda, compreendê-los profundamente a fim de obter um entendimento mais completo sobre a influência das deformações sobre as propriedades catalíticas de superfícies.

Ainda nesse sentido, estudos experimentais nos quais monocamadas de Pd foram depositadas logo abaixo da camada mais externa da superfície Cu(111) (sub-monocamadas) mostraram a formação de pequenos aglomerados de Pd e Cu por meio da troca de átomos de Pd e Cu da camada mais externa.(63) Para uma monocamada de Pd evaporada sobre a superfície Cu(111), o Pd incorpora-se às três primeiras camadas da estrutura cristalina de Cu e forma uma liga substitucional aleatória.(64) Recentemente, camadas epitaxiais de Rh sobre Au(111) também foram estudadas.(65) A adsorção de átomos de Pt e Pd sobre superfícies Au(111) também têm sido considerada por vários grupos;(48–49, 66–73) por outro lado há poucos estudos referentes à adsorção de Pd sobre superfícies Cu(111).(67, 71–72, 74)

Dentre as muitas aplicações desses catalisadores, principalmente aqueles compostos por Rh, Pd, Ir e Pt,(13, 40, 75–77) podemos citar ainda os catalisadores de três vias

(*three-way catalysts*, TWC) usados no controle de emissão de gases poluentes,(39–40) na produção de ácido nítrico a partir da amônia e em muitos processos químicos industriais relevantes.(78) Além disso, eles são importantes na produção de hidrogênio, seja através de combustíveis fósseis ou fontes renováveis.(79–81)

No entanto, a compreensão destes sistemas está longe de ser completa. Por exemplo, vários estudos têm abordado sistemas mono e multicamadas sobre superfícies de metais de transição, enquanto outros abordam a adsorção de alguns átomos desse grupo sobre tais superfícies. Muitos deles, no entanto, não consideraram a mistura entre diferentes espécies químicas na camada mais externa do substrato. Recobrimentos com sub-camadas sob o efeito de deformações compressivas ou elásticas combinadas com efeitos eletrônicos podem levar à formação de estruturas complexas, tais como as ligas de superfície. Então, a compreensão do papel das deformações e efeitos eletrônicos a partir de um átomo até uma monocamada completa sobre superfícies de metais de transição pode ser melhorada.

1.1.1 Água, etanol e as forças de dispersão de London

Álcoois como metanol e etanol figuram como possíveis substitutos do gás natural na produção de H_2 por processos de reforma à vapor.(80, 82–84) O principal elemento utilizado em catalisadores no caso do metanol (C_2H_4) é a Pt,(84–85) já no caso do etanol estudos indicam que seja o Pd a melhor opção.(84–86) As principais diferenças no uso desses dois combustíveis estão relacionadas, principalmente à toxicidade, pois enquanto o metanol é considerado tóxico (87), o etanol possui baixa toxicidade.(80) Outros problemas que ainda podem ser enfrentados são o "envenenamento" e desativação do catalisador devido à produção de CO,(75, 80, 88–90) e, no caso do etanol, a dificuldade de quebra de ligações C−C, que são mais fortes que ligações C−H, sinterização metálica, formação de coque e oxidação.(16–17, 83–85, 91–92) Outro fato importante é que grande parte do metanol produzido atualmente provém de reforma catalítica de combustíveis fósseis, enquanto o etanol pode ser produzido a partir da biomassa, sendo considerado uma fonte renovável.(80, 84, 87) Consequentemente, existem grandes desafios na tentativa de melhorar a produção de hidrogênio a partir do etanol, sendo que muitos esforços têm sido feitos nesse sentido dentre os quais podemos citar a combinação de diferentes metais de transição como Cu, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, muitas vezes suportados sobre óxidos como CeO_2, TiO_2 e ZrO_2 (80, 84–87, 93) e que têm demonstrado resultados bastante satisfatórios.(86, 93–94)

Normalmente, a produção de H_2 a partir do etanol envolve uma combinação dos processos de reforma à vapor, gás de síntese (syngas, do inglês *synthesis gas*), seguido pelo deslocamento água-gás (WGS, do inglês *water-gas shift*), o que mostra, também, a importância da água nesses processos, sendo necessário um balanço água-etanol no sistema.(91–92) No entanto, o processo de reforma à vapor do etanol é altamente endotérmico, necessitando de altas temperaturas de operação, bem como catalisadores

apropriados.(81) Além disso, a conversão de etanol não ocorre de forma direta,(91–92) existindo vários caminhos de reação dependendo do catalisador utilizado, que por sua vez envolve a geração de subprodutos reduzindo sua eficiência para a produção de H_2, o que tem sido foco de muitas pesquisas nos últimos anos.(17, 24, 80–81, 91, 95–97) Logo, uma compreensão profunda dos mecanismos de interação tanto da molécula de etanol quanto de água com diferentes superfícies se torna importante a fim de aumentar a eficiência desse processo, bem como muitos outros não menos importantes.(91–92, 98) Nessa perspectiva, superfícies metálicas baseadas em metais de transição apresentam grande potencial de aplicação, contribuindo para a clivagem de ligações C−C, promovendo a divisão da água, importante para a remoção de coque, etc.(92)

Trabalhos anteriores usando DFT determinaram as estruturas de água e etanol sobre superfícies de metais de transição,(99–102) as quais apresentam certas similaridades, principalmente o fato de se ligarem através do átomo de O próximos a sítios *on-top* da superfície. No entanto, enquanto uma disposição quase paralela do plano HOH sobre a superfície foi observada para a água, as estruturas de mais baixa energia para o etanol são ainda questionáveis.(102–103) Por exemplo, trabalhos em DFT mostram que as configurações de mais baixa energia para o etanol apresentam a ligação C−C orientada quase perpendicularmente à superfície,(102, 104–106) enquanto trabalhos recentes usando DFT+D3 indicam uma disposição quase paralela para algumas superfícies de metais de transição.(102) No entanto, as diferenças de energia para a configuração paralela e vertical são de poucos meV, o que torna possível ambas as configurações em condições experimentais.(81, 91) Apesar do grande número de trabalhos envolvendo a interação da água com superfícies de metais de transição,(98, 107–112) algumas questões ainda se mantêm em aberto, seja por questões experimentais como a difícil caracterização da água sobre superfícies metálicas devido à complexidades termodinâmicas e limitações técnicas(98, 111), ou teóricas como a obtenção de propriedades energéticas e estruturais comparáveis à valores experimentais devido à limitações de funcionais de troca-correlação.(112–113) Por outro lado, o número de estudos envolvendo etanol têm aumentado consideravelmente nos último anos devido à sua importância no cenário de produção de H_2.(91–92, 102, 104, 106, 114–116)

A limitação dos funcionais de troca-correlação, na descrição sistemas de fracamente ligados como no caso da água e do etanol sobre superfícies de metais de transição, está relacionada ao fato de, tanto funcionais locais (LDA) quanto semilocais (GGA), serem incapazes de descrever o comportamento assimptótico das forças de dispersão de London, tratado genericamente como forças de van der Waals (vdW).(117–118) Dessa forma, energias de ligação de sistemas fracamente ligados, como a água(119–122) ou o etanol adsorvidos sobre metais de transição, a estabilidade de estruturas como a do grafite(123–125), representam grandes dificuldades e desafios no atual cenário da DFT, uma vez que dependem de uma boa descrição das forças de dispersão. No entanto,

atualmente temos visto um grande crescimento do números de trabalhos que buscam descrever essas interações e, principalmente, implementá-las dentro da DFT, surgindo algumas aproximações.(119–120, 126–131) As aproximações para as forças ou energias de dispersão de London podem ser divididas em dois tipos: os funcionais da densidade para vdW (vdW-DF, do inglês *van der Waals density functional*), e as correções da energia de dispersão (DFT-D). Esse último é baseado na adição da energia potencial entre pares atômicos à energia total do sistema obtida via DFT (algumas vezes chamada energia de Kohn-Sham) através de aproximações empíricas ou semiempíricas.(132–134) Dentre essas correções, cinco das quais têm sido amplamente utilizadas são as propostas por Grimme, DFT+D2,(128) DFT+D3 (129) e DFT+D3(BJ) (135), e as propostas por Tkatchencko e Scheffler, DFT+TS (130) e DFT+TS+SCS.(131) No caso vdW-DF, as maiores contribuições vêm de Langreth e Lundqvist e co-autores,(119–120, 122) sendo que, grosseiramente, a principal diferença em relação ao DFT-D é que no caso vdW-DF o funcional é construído a partir da teoria básica, sendo livre de parâmetros empíricos; as correções das correlações não-locais são adicionadas através de funcionais semilocais, os quais são modficados.(122) Os principais funcionais dentro dessa temática são vdW-DF,(119) também chamado vdW-DF1, vdW-DF2.(120)

A implementação desses funcionais e correções da energia de dispersão, nos mais populares códigos de estrutura eletrônica, demonstrando grande aplicabilidade para um grande número de sistemas,(125, 132–134, 136–142) fez com que sua utilização e publicações relacionadas crescesse quase exponencialmente. No entanto, um entendimento claro do papel dessas interações em muitos sistemas permanecem, por vezes, não satisfatoriamente compreendidas, bem como há certas ressalvas quanto à confiabilidade das mesmas, necessitando ainda estudos mais detalhados ou comparativos. Esses trabalhos são bastante importantes a fim de enfatizar a confiabilidade ou não das correções de van der Waals para diferentes sistemas, podendo indicar qual a melhor escolha a ser feita, bem como, formas de melhorá-los. Apesar desse grande número de trabalhos, há ainda a necessidade de estudos detalhado das superfícies de metais de transição e a adsorção de água e etanol sobre tais superfícies, a fim de evidenciar as mudanças causadas por essas correções ou qual o papel das mesmas sobre as propriedades de adsorção de sistemas fracamente ligados.

1.2 Objetivos

Ao longo da tese apresentaremos o estudos de primeiros princípios da adsorção de metais de transição nas primeiras camadas de superfícies metálicas compactas Cu(111) e Au(111), formando ligas de superfície com os metais de transição Rh, Ir, Pd e Pt, os quais mostram um grande potencial de aplicabilidade nos processos de produção de H_2. Não apenas isso, mas os metais de transição são amplamente utilizados em dispositivos

catalisadores, principalmente Rh, Pd e Pt. Apesar de o Ir não ser tão utilizado, ele pode nos fornecer informações sobre tendências ao longo da tabela periódica. Já os superfície de Cu(111) e Au(111) fornecem diferentes possibilidades de deformações ou ambientes, uma vez que o Cu possui o menos raio atômico dentre os elementos, e o Au o maior. Buscaremos, mais precisamente, uma compreensão aprofundada dos efeitos das deformações causadas sobre as propriedades das superfícies quando esses átomos são adsorvidos.

Continuando, realizaremos o estudo dos efeitos das deformações induzidas, em superfícies contendo adátomos de Pt sobre Au(111) e Cu(111), sobre as propriedades de adsorção de monômeros de água (H_2O) e etanol (CH_3CH_2OH), importantes dentro do contexto tecnológico e industrial, e que ainda apresentam questões em aberto, por exemplo, quanto à disposição e interação com a superfície de substratos, podendo variar suas propriedades dependendo do substrato utilizado. Então, apresentaremos estudos variando a composição dos substratos e, consequentemente, expondo as moléculas a diferentes ambientes de adsorção, quais sejam diferentes espécies químicas em uma mesma camada ou em camadas diferentes, exposição a sítios de adsorção de baixa coordenação, com superfícies que, de certa forma, mimetizam condições de alta temperatura.

Finalmente, devido, principalmente, à necessidade em se obter energias de adsorção para sistemas fracamente ligados, como os tratados aqui, buscamos um melhor entendimento das propriedades de adsorção das moléculas de água e etanol, bem como a estabilidade dos sistemas *bulk* e superfícies de metais de transição, em função das principais correções de van der Waals presentes na literatura. Com isso, esperamos apresentar propriedades comparadas dessas correções a fim de obter *in-sights* sobre as potencialidades e limitações das mesmas diante dos sistemas analisados, principalmente no caso das superfícies de metais de transição. Não apenas isso, mas também pensando em contribuir ainda mais com os resultados encontrados na literatura.

Dessa forma, alguns objetivos foram traçados a fim de estruturar e direcionar as etapas a serem concluídas, os quais são

- Estudo de ligas de superfície de metais de transição: Modelar adsorções de metais de transição sobre superfícies limpas de metais de transição, enfatizando o estudo das propriedades geométricas, energéticas e eletrônicas de um amplo espectro de configurações e analisar também o papel das deformações expansiva e compressiva sobre esses sistemas, bem como os efeitos eletrônicos sofridos pelos mesmos.

- Estudo de adsorção de água e etanol: Analisar de forma mais concreta os efeitos de deformação expansiva e compressiva sobre as propriedades de adsorção das moléculas de água e de etanol.

- Performance das correções de van der Waals: Analisar os efeitos das correções de van der Waals aplicadas à sistemas com a presença de moléculas. Para tanto utilizaremos

diferentes correções disponíveis no VASP (do inglês, *Vienna Ab Initio Simulation Package*) como Stefan-Grimme D2 (128) e D3 (129) e Tkatchenko-Scheffler não autoconsistente (130) e autoconsistente.(131)

Capítulo 2

Metodologia Computacional

2.1 Problema de muitos corpos

O estudo detalhado de sistemas de natureza microscópica como átomos, moléculas, sólidos, moléculas interagindo com superfícies, necessitam de uma descrição mecânico-quântica das partículas envolvidas. Solucionar problemas em mecânica quântica consiste em resolver a equação de Schrödinger (ES), ou seja, dado um sistema de muitos corpos com N elétrons e M núcleos com coordenadas dadas por $\{\mathbf{r}_i\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)$ e $\{\mathbf{R}_\alpha\} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \cdots, \mathbf{R}_M)$, respectivamente. A equação de Schrödinger independente do tempo para um hamiltoniano não-relativístico é dada por

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}). \tag{2.1}$$

A Equação 2.1 deve ser resolvida sob condições de contorno apropriadas, sendo Ψ, a função de onda de muitos corpos, bem comportada em todo o espaço e obedecendo propriedades particulares aos sistemas tratados como átomos, moléculas e sólidos.(143)

O operador Hamiltoniano, $\hat{H}$, pode ser dividido nas diversas contribuições dos elétrons e núcleos. Assim,

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \tag{2.2}$$

sendo $\hat{T}_n$ e $\hat{T}_e$ as energias cinéticas dos núcleos e elétrons, e $\hat{V}_{nn}$, $\hat{V}_{ne}$ e $\hat{V}_{ee}$ os potenciais de interação núcleo-núcleo, núcleo-elétron (ou potencial externo) e elétron-elétron, respectivamente. As energias cinéticas são dadas por

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^{M} -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla^2_{\mathbf{R}_\alpha}, \qquad \hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla^2_{\mathbf{r}_i}, \tag{2.3}$$

sendo M_α e m_e as massas do α-ésimo núcleo e do elétron, respectivamente. Os operadores Laplaciano, $\nabla^2_{\mathbf{R}_\alpha}$ e $\nabla^2_{\mathbf{r}_i}$, são operações de diferenciação em relação às coordenadas do α-ésimo núcleo na posição $\mathbf{R}_\alpha$ e em relação ao i-ésimo elétron na posição $\mathbf{r}_i$, respectivamente.

A interação Coulombiana entre os núcleos, $\hat{V}_{nn}$, a qual é repulsiva, é dada por

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha=1 \\ (\alpha \neq \beta)}}^{M} \sum_{\beta=1}^{M} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \tag{2.4}$$

sendo ε_0 a permissividade do vácuo, Z_α e Z_β os números atômicos dos núcleos envolvidos e e a carga do elétron. $|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|$ representa a distância entre os núcleos α e β. Os termos $\hat{V}_{ne}$ e $\hat{V}_{ee}$ representam a interação núcleo-elétron e elétron-elétron, respectivamente, sendo dados por

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_{\alpha=1}^{M} \sum_{i=1}^{N} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} \quad , \quad \hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \tag{2.5}$$

em que $|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|$ é a distância entre o núcleo α e o elétron i e $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ é a distância entre os elétrons i e j.

Conhecidos todos os termos da ES podemos agora resolvê-la a fim de obter as funções de onda, $\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ (em que k representa diferentes soluções da ES), do sistema. No entanto, a solução da ES (Equação (2.1)) de um sistema de muitos corpos é complicada, uma vez que, temos $3N + 3M$ graus de liberdade a considerar para a função de onda $\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ Portanto, com exceção dos átomos hidrogenóides, a solução analítica de um problema de muitos corpos se torna impraticável. Consequentemente, algumas aproximações são necessárias.

A primeira aproximação, e talvez uma das mais importantes, é a de Born e Oppenheimer.(144–145) Com essa aproximação, conseguimos desacoplar os movimentos eletrônicos e nucleares, mas não podemos desprezar o termo de interação elétron-núcleo. A aproximação de Born-Oppenheimer leva em conta o fato de os núcleos terem uma massa muito maior que dos elétrons, tal que o movimento dos elétrons é muito mais rápido, reagindo quase instantaneamente a qualquer mudança de posição dos núcleos. Então, a energia cinética dos núcleos pode ser desprezada e podemos escrever o hamiltoniano eletrônico para cada posição dos núcleos. Dessa forma, teremos um movimento desacoplado, podendo escrever a função de onda na forma

$$\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \Psi_k(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}'_\alpha\})\chi(\{\mathbf{R}_\alpha\}), \tag{2.6}$$

sendo que $\{\mathbf{R}'_\alpha\}$ indica a dependência paramétrica em relação às coordenadas nucleares, ou seja, para cada configuração dos núcleos teremos diferentes configurações eletrônicas com diferentes autovalores. Tomando a função de onda dada na Equação (2.6) e substituindo na ES (Equação (2.1)), teremos

$$\hat{H}\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}'_\alpha\})\chi(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_k\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}'_\alpha\})\chi(\{\mathbf{R}_\alpha\}), \tag{2.7}$$

sendo agora uma equação separável, o Hamiltoniano terá duas contribuições, dos núcleos, $\hat{H}_n$, e dos elétrons, $\hat{H}_e$, ou seja $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n$. Assim, aplicando esse Hamiltoniano na Equação (2.7), teremos

$$\hat{H}_e \Psi_k(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}'_\alpha\}) = E_e \Psi_k(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}'_\alpha\}), \tag{2.8}$$

$$\hat{H}_n \chi(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_n \chi(\{\mathbf{R}_\alpha\}), \tag{2.9}$$

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, com exceção da interação núcleo-núcleo, os termos restantes do Hamiltoniano serão essencialmente eletrônicos, descrevendo o movimento de N elétrons em um campo elétrico constante gerado pelos M núcleos fixos. Dessa forma, temos

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{nn}(\{\mathbf{R}'_\alpha\}) + \hat{V}_{ne}(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}'_\alpha\}) + \hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}_i\}). \tag{2.10}$$

Como os núcleos são fixos, $\hat{V}_{nn}(\{\mathbf{R}'_\alpha\})$ é uma constante, a qual costuma ser omitida na equação anterior, resultando no Hamiltoniano eletrônico dado por

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{ne}(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}'_\alpha\}) + \hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}_i\}). \tag{2.11}$$

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, podemos em um primeiro momento resolver a parte eletrônica do Hamiltoniano e depois, podemos finalmente considerar o hamiltoniano nuclear a fim de incluir a energia cinética dos núcleos na ES. Dessa forma, o movimento nuclear fica sob a ação de um campo médio gerado pelos elétrons, sendo a energia eletrônica considerada uma energia potencial. A solução da parte nuclear envolve a separação dos movimentos vibracionais, translacionais e rotacionais, que não serão abordados aqui. Além disso, sempre que a Equação 2.6 não for válida a aproximação de Born-Oppenheimer falhará, como é o caso quando há forte acoplamento de diferentes estados eletrônicos.(146)

Ainda assim, a solução analítica do problema de muitos corpos (exceto para átomos hidrogenóides) é bastante complicada em virtude, principalmente, da interação elétron-elétron.(147) Assim, ao longo dos anos várias metodologias, foram sendo propostas a fim solucionar a Equação 2.8. Em princípio, essas metodologias foram tratadas com base na função de onda de muitas partículas como nos métodos de Hartree (1928) e Hartree-Fock (1930). Outra abordagem surgiu com base nas ideias de Thomas (1926) e Fermi (1928), os quais tentaram expressar a energia total de um sistema de elétrons como um funcional da densidade eletrônica de uma gás de elétrons homogêneo e não interagente, entrando, principalmente, problemas na descrição da energia cinética em função da densidade eletrônica. Segundo esse artifício, ao invés de tratar um problema de 3N graus de liberdade dados pela função de onda de muitos corpos, tratariam apenas 3

graus de liberdade, no caso as coordenadas das posições x, y e z da densidade eletrônica, a qual passaria a desempenhar um papel fundamental.

2.2 Teoria do funcional da densidade

Após a primeira tentativa de Thomas e Fermi em expressar a energia total de um sistema de muitos corpos utilizando a densidade eletrônica, muitos modelos foram propostos, mas ainda faltava algum rigor no tratamento dos mesmos. Então, em 1964 um artigo escrito por Hohenberg e Kohn (148) alterou drasticamente este cenário, lançando as bases da teoria do funcional da densidade moderna e demonstrando de forma concisa que as propriedades do estado fundamental são funcionais da densidade eletrônica. Para tanto Hohenberg e Kohn apresentaram dois teoremas, os quais consideram um sistema de N elétrons sob a influência de um potencial externo, v_{ext}, que não necessariamente trata-se de uma interação Coulombiana. A seguir daremos uma descrição dos teoremas de Hohenberg e Kohn.(148)

Teorema 1: *O potencial externo, $v_{ext}(\mathbf{r})$, é um funcional exclusivo da densidade eletrônica do estado fundametal, $n_0(\mathbf{r})$, por mais que uma constante aditiva.*

Ou seja, existe uma relação unívoca entre a densidade eletrônica, $n_0(\mathbf{r})$, e o potencial externo, v_{ext}. Assim, segue deste teorema que dois potenciais diferentes entre si a menos de uma constante não podem gerar a mesma densidade $n_0(\mathbf{r})$ para o estado fundamental. Como para um dado potencial temos uma única densidade do estado fundamental, o número de elétrons do sistema pode ser obtido através de

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N, \tag{2.12}$$

ou seja, $n(\mathbf{r})$ determina tanto $v_{ext}(\mathbf{r})$ quanto N e, uma vez que temos o $v_{ext}(\mathbf{r})$ podemos fixar o Hamiltoniano. Dessa forma, todas as propriedades do estado fundamental podem ser determinadas. Como todas as propriedades são funcionais da densidade eletrônica do estado fundamental, obviamente que a energia cinética dos elétrons, a energia de interação elétron-elétron e a energia total também o são. Assim, a energia total de um sistema em um dado potencial externo será

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= T_e[n(\mathbf{r})] + U_{ext}[n(\mathbf{r})] + U_{ee}[n(\mathbf{r})] \\ &= \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[n(\mathbf{r})], \end{aligned} \tag{2.13}$$

sendo $F_{HK}[n(\mathbf{r}] = T_e[n(\mathbf{r})] + U_{ee}[n(\mathbf{r})]$ conhecido como funcional de Hohenberg-Kohn, considerado universal, uma vez que independe do sistema a ser considerado.

As bases da teoria do funcional da densidade se consolidam com o segundo teorema de Hohenberg e Kohn. A questão implicita na prova deste teorema surge do fato de não

se saber ao certo a densidade correta do estado fundamental e se, uma vez obtida tal densidade, ela minimiza a energia total do sistema. Ou seja, dado o funcional universal F_{HK}, válido para qualquer sistema, obtemos a energia total do sistema para um dado potencial externo. Entretanto, quais são as garantias que temos de que a densidade obtida fornece a energia total do estado fundamental?

Teorema 2: *Para a densidade correta, a energia total obtida ($E_v[n(\mathbf{r})]$) é igual a energia do estado fundamental (E_0). Assim, $E_v[n(\mathbf{r})]$ assume seu mínimo valor para densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$, se as funções admissíveis estão restritas à condição*

$$N[n_0(\mathbf{r})] \equiv \int n_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N. \tag{2.14}$$

Este teorema implica em um princípio variacional para a energia. Partindo do primeiro teorema de Hohenberg e Kohn sabemos que para um dado potencial externo temos uma única densidade e assim uma única função de onda. Se tomarmos uma função de onda tentativa $\tilde{\Psi}$ para um sistema cujo Hamiltoniano do estado fundamental é $\hat{H}$ com potencial externo v_{ext}, teremos

$$\begin{aligned} \langle\tilde{\Psi}|\hat{H}|\tilde{\Psi}\rangle &= \int \tilde{n}(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{n}(\mathbf{r})] \\ &= E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] \geq E_v[n(\mathbf{r})] = E_0, \end{aligned} \tag{2.15}$$

em que $\tilde{n}(\mathbf{r})$ é a densidade tentativa associada à $\tilde{\Psi}$, $n(\mathbf{r})$ representa a densidade do estado fundamental tal que $E_v[n(\mathbf{r})]$ se iguala à energia do estado fundamental E_0. Dessa forma, qualquer densidade que não seja a do estado fundamental sempre fornecerá energias que são maiores do que este. Ou seja, somente a densidade do estado fundamental pode minimizar a energia $E[n(\mathbf{r})]$.

A primeira vista esperaria-se uma descrição exata das propriedades de qualquer sistema considerado, dada a universalidade do funcional de Hohenberg-Kohn. No entanto, o funcional F_{HK} compreende os funcionais da energia cinética e da interação elétron-elétron, cujas formas explicitas são desconhecidas. Ou seja, não é possível descrever a energia cinética diretamente em função da densidade eletrônica e, no caso da interação elétron-elétron, conhecemos pelo menos a parte clássica (potencial de Hartree), restando no entanto uma parte não-clássica que será discutida na próxima seção. Dessa forma, obter o funcional F_{HK} é um dos maiores desafios enfrentados na teoria do funcional da densidade, sendo que até então não existe uma forma exata para ele.(149)

2.2.1 O método de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham (150) propuseram um modelo simples que permitiria descrever o funcional F_{HK} com bastante precisão, bem como expressar a energia cinética dos elétrons

em termos da densidade eletrônica de forma mais precisa que o modelo de Thomas-Fermi. Apesar da dificuldade em expressar a energia cinética diretamente pela densidade eletrônica, ela poderia ser facilmente obtida através da função de onda do sistema se essa fosse conhecida. Assim, Kohn e Sham uniram as descrições em termos da função de onda e da densidade eletrônica, no que ficou conhecido como método de Kohn-Sham.

A ideia básica do método seria avaliar um sistema real através de um gás de elétrons não interagentes cuja densidade eletrônica seja igual a do sistema real considerado, somada a possíveis correções devido à aproximação. A energia total do sistema é dada por

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= T_e[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] + V_{nn}[n(\mathbf{r})] \\ &= T_s[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[n(\mathbf{r})] + V_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + V_{nn}[n(\mathbf{r})], \end{aligned} \tag{2.16}$$

sendo T_s a energia cinética de um gás de elétrons não interagente, $V_{ext}[n(\mathbf{r})]$ o potencial externo, $V_H[n(\mathbf{r})]$ o potencial coulombiano clássico ou termo de Hartree, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ o termo de troca-correlação e $V_{nn}[n(\mathbf{r})]$ a interação núcleo-núcleo, que é parte integrante da energia total, mas que pode e é frequentemente suprimida por tratar-se de uma constante. $V_H[n(\mathbf{r})]$, termo de Hartree, é dado por

$$V_H[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2}\int\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \tag{2.17}$$

então,

$$E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2}\int\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \tag{2.18}$$

Dessa forma, Kohn e Sham invocam um sistema de referência não interagente cuja energia cinética pode ser descrita, exatamente, por orbitais de uma partícula auxiliares, ϕ_j.(151) Em termos desses orbitais, a função de onda para um sistema não interagente pode ser escrita convenientemente por um determinante de Slater, dado por

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \ldots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \ldots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \ldots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix},$$

tal que a troca de duas colunas do determinante implica em uma mudança de sinal, conservando, dessa forma, a antissimetria da função de onda, ou princípio de exclusão de Pauli, em que elétrons com os mesmos números quânticos não podem ocupar o mesmo orbital. Logo, para um conjunto de orbitais de uma partícula ortonormais, em que não

hajam interações com outros elétrons, temos que

$$T_s = \sum_j^N \langle \phi_j | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_j \rangle = \sum_j^N \int d\mathbf{r} \phi_j^*(\mathbf{r}) \Big(-\frac{1}{2}\nabla^2 \Big) \phi_j(\mathbf{r}) \tag{2.19}$$

em que o subscrito s remete a um gás de elétrons não interagentes, diferindo da energia cinética de um sistema real dada por T_e. A Equação 2.19 é apresentada em uma forma mais compacta, conhecida como sistema de unidades atômicas, em que qunatidades físicas são expressas em termos de constantes fundamentais. Temos então que a massa do elétron, m_e, o módulo da carga eletrônica, $|e|$, a constante $\hbar = h/2\pi$, e a permissividade do vácuo, $4\pi\varepsilon_0$ são igualados a 1.(149) Assim, adotaremos essa notação daqui por diante.

Em termos dos orbitais de Kohn-Sham, a densidade eletrônica se torna

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \tag{2.20}$$

em que as variáveis de *spin* frequentemente são suprimidas. Assim, dadas as propriedades de normalização de ϕ_j, a integral da densidade fornece o número total de elétrons no sistema como na Equação (2.14). Então, a propriedade de ortonormalização é equivalente ao vínculo da densidade eletrônica no teorema de HK.

O termo de Hartree é o potencial clássico de interação Coulombiana elétron-elétron e surge do potencial $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$ que pode ser escrito como

$$V_{ee}[n(\mathbf{r})] = V_H[n(\mathbf{r})] + (\textit{termos não clássicos}) \tag{2.21}$$

em que $V_H[n(\mathbf{r})]$, é a energia de interação clássica de uma distribuição de carga com ela mesma. No entanto, esse termo possui uma contribuição sem sentido físico que é chamada *auto-interação*, em que se considerarmos um sistema de um único elétron, como o átomo de hidrogênio, em que certamente não há qualquer interação elétron-elétron, ainda assim ele não será nulo. Ou seja, dentro de uma distribuição de carga com N elétrons ao invés de $N-1$ interações teremos N interações elétron-elétron. Já os termos não clássicos estão relacionados à natureza dos elétrons como partículas indistinguíveis, contendo formalmente a correção para a auto-interação bem como todas as contribuições dos efeitos de correlação eletrônica. A correlação eletrônica surge da interação entre elétrons com *spins* anti-paralelos ou diferentes,(152) de tal forma que o movimento de um elétron depende de todos os outros, é correlacionado. Então, o termo $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ contém (i) as interações de troca, que partem do princípio de exclusão de Pauli ou da anti-simetria da função de onda, (ii) os efeitos de correlação eletrônica originados da interação elétron-elétron. Além dessas contribuições, contém ainda as correções (iii) para a auto-interação e (iv) para a energia cinética. Em suma, o termo de troca-correlação é a diferença entre um gás de elétrons interagente e um não interagente, ou seja,

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] - V_H[n(\mathbf{r})]. \tag{2.22}$$

A fim de obter a densidade do estado fundamental, devemos minimizar o funcional da energia total em função da densidade eletrônica. Aplicando-se o método variacional à Equação (2.18), como demonstrado no Apêndice A, chegamos à seguinte relação

$$\begin{aligned}[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r})]\phi_j(\mathbf{r}) = [-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\ + v_{xc}(\mathbf{r})]\phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r})\end{aligned} \tag{2.23}$$

em que

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad , \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \tag{2.24}$$

A Equação (2.23) é conhecida como equação de Kohn-Sham. As funções $\phi_j(\mathbf{r})$, são as autofunções ou orbitais de Kohn-Sham, enquanto os termos ϵ_j são os autovalores. Através desse formalismo é possível tratar um problema de muitos corpos analisando o problema de um elétron sob influência de um potencial efetivo. A Equação (2.23) deve ser resolvida de forma auto-consistente, uma vez que podemos notar uma dependência cíclica entre essa equação e os termos explicitados nas Equações (2.20) e (2.24). Para tanto, *i* propõe-se inicialmente uma densidade (Equação (2.20)) e constrói-se o potencial efetivo (Equação (2.24)); (*ii*) substitui-se o potencial efetivo na Equação (2.23); (*iii*) resolvendo a Equação (2.23) obtém-se os orbitais de Kohn-Sham; (*iv*) a partir desses orbitais obtemos uma nova densidade. Nesse momento, deve haver algum critério de comparação entre as densidade tentativa e a nova densidade. Caso este não seja satisfeito, o ciclo recomeça, normalmente misturando-se a nova densidade com a anterior. Caso seja satisfeito, considera-se que o cálculo convergiu e as propriedades do estado fundamental são calculadas. O método de Kohn-Sham permite, em princípio, o tratamento exato do estado fundamental do problema de muitos corpos. No entanto, esse tratamento está condicionado ao conhecimento do funcional $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, o qual até hoje só pode ser obtido de forma aproximada.

A energia total do estado fundamental, explicitada no Apêndice A, fica

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i - \frac{1}{2}\int\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \tag{2.25}$$

sendo que que a soma dos autovalores ϵ_i é dada sobre todos os estados ocupados, uma vez que no método de Kohn-Sham temos N orbitais com ocupação um e ocupação zero para os restantes.(143) As equações apresentadadas aqui não levam em conta as contribuições de efeitos de *spin*, as quais foram introduzidas anos mais tarde.

2.2.2 Funcionais de troca-correlação

Apesar do grande avanço com o método de Kohn-Sham em especificar exatamente a energia cinética de um sistema de muitos corpos, o grande desafio remanescente é o de descrever com precisão o funcional de troca-correlação, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$. Uma das dificuldades dos funcionais de troca-correlação reside no fato de que não apenas contribuições de troca e correlação estão presentes, mas também a correção da energia cinética e da auto-interação. A mais simples e amplamente utilizada é a aproximação da densidade local (*local density approximation, LDA*), que foi proposta em 1965 por Kohn e Sham.(150) Dentro dessa aproximação eles utilizaram um gás de elétrons uniforme para descrever localmente volumes infinitesimais de um sistema interagente como tentativa de obter os termos desconhecidos do funcional da energia. Assim, a energia de troca-correlação desse sistema seria escrita na forma

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] \approx E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{unif}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \tag{2.26}$$

em que $\varepsilon_{xc}^{unif}[n(\mathbf{r})]$ indica a energia de troca-correlação por partícula de um gás de elétrons com densidade uniforme, $n(\mathbf{r})$. Analogamente à Equação (2.24), teremos

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{unif}[n(\mathbf{r})] + n(\mathbf{r})\frac{\delta\varepsilon_{xc}^{unif}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{2.27}$$

A função $\varepsilon_{xc}^{unif}[n(\mathbf{r})]$ pode ser dividida nas contribuições de troca e correlação, $\varepsilon_{x}^{unif}[n(\mathbf{r})]$ e $\varepsilon_{c}^{unif}[n(\mathbf{r})]$, respectivamente, tal que $\varepsilon_{xc}^{unif}[n(\mathbf{r})] = \varepsilon_{x}^{unif}[n(\mathbf{r})] + \varepsilon_{c}^{unif}[n(\mathbf{r})]$. Podemos utilizar o termo de troca exato para um gás de elétrons livres obtido por Slater em 1951,(153) em que assume-se uma distribuição de carga esfericamente simétrica e centrada em um elétron de referência. Essa distribuição denota uma deficiência de carga nas redondezas do elétron em questão, conhecida como "buraco" de Fermi. Assim, dentro de uma esfera de raio r_s, também chamado de raio de Wigner-Seitz, a densidade seria constante e fora da esfera seria nula. Dessa forma, $\varepsilon_{x}^{unif}[n(\mathbf{r})]$ é dada por

$$\varepsilon_{x}^{unif}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi}\right)^{1/3} \quad ; \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})}\right)^{1/3} \tag{2.28}$$

Apesar de não haver uma forma explícita para as contribuições de correlação alguns trabalhos importantes como os de Gell-Mann e Brueckner (1957) em altas densidades,(154) Carr (1961) (155) em baixas densidades e cálculos de Monte Carlo Quântico para densidades intermediárias realizados por Ceperley e Alder (1980) (156) contribuiriam para futuras interpolações de resultados a fim de se obter uma forma analítica para a correlação. Dentre esses trabalhos podemos citar Vosko, Wilk e Nusair (1980),(157) Perdew e Zunger (1981) (158) e Perdew e Wang (1992).(159)

Durante muitos anos a LDA foi usada como a principal aproximação disponível dentro da DFT. Um problema nessa aproximação era o de não considerar inomogeneidades que sistemas reais poderiam apresentar. Assim, na tentativa de melhorar a descrição de sistemas para se aproximarem do real, ou mesmo de resultados experimentais, foram propostos funcionais de forma a considerar não apenas a densidade, mas algumas informações sobre o gradiente da densidade de carga, $\nabla n(\mathbf{r})$, passando a considerar inomogeneidades dos sistemas. Surgiam então os funcionais de gradiente generalizado ou $GGA's$ (do inglês, *generalized gradient approximation*) os quais conferem semilocalidade (semilocalidade) ao funcional de troca-correlação. Esses funcionais são dados pela expressão geral

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int f(n(\mathbf{r}),\nabla n(\mathbf{r}))d\mathbf{r}, \tag{2.29}$$

e o potencial de troca-correlação é dado por

$$\hat{V}_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial f}{\partial n(\mathbf{r})} - \nabla \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla n(\mathbf{r})}\right), \tag{2.30}$$

em que $f(n(\mathbf{r}),\nabla n(\mathbf{r}))$ é uma função analítica parametrizada. Assim, por não ser unicamente definida, diversas formulações foram propostas acompanhadas de algumas discussões sobre qual a formulação mais adequada.

Um dos mais conhecidos e utilizado funcional GGA é o proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (1996),(160) que ficou conhecido como PBE. Esse funcional é uma simplificação do PW91, proposto por Perdew e Wang (1991),(159) o qual traz melhorias satisfazendo apenas critérios energeticamente significativos e apresentando uma forma de derivação mais simples.(160) Outros funcionais que são variações do PBE foram construídos no decorrer dos anos, muitas vezes para tratar de problemas particulares. Contudo, uma discussão mais detalhada sobre esses funcionais não será apresentada aqui, pois foge aos objetivos desse trabalho.

Na prática o funcional de troca e correlação costuma ser dividido em suas contribuições de troca e correlação, que são tratadas separadamante. Sendo assim, o funcional de troca PBE é dado por

$$E_x^{PBE}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_x^{unif}[n(\mathbf{r})]F_x^{PBE}(s)d\mathbf{r} \tag{2.31}$$

em que a função $F_x^{PBE}(s)$ é dada por

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad ; \quad s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_F n(\mathbf{r})} \quad ; \quad \mu = \frac{\beta\pi^2}{3} \tag{2.32}$$

sendo $\beta = 0{,}066\,725$ e $\kappa = 0{,}804$.(160) O vetor de onda de Fermi, k_F, é dado pela relação

$k_F(\mathbf{r}) = [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3}$. Já o funcional de correlação PBE é dado por

$$E_c^{PBE}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})[\epsilon_c^{unif}[n(\mathbf{r})] + H_c^{PBE}(r_s, t)]d\mathbf{r} \tag{2.33}$$

sendo a função $H_c^{PBE}(r_s, t)$ dada por

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma ln\left[1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2\left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4}\right)\right] \tag{2.34}$$

sendo

$$\gamma = \frac{1 - ln2}{\pi^2} \quad ; \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma}\frac{1}{(e^{-\epsilon_c^{unif}/\gamma} - 1)} \quad ; \quad t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_s n(\mathbf{r})} \quad ; \quad k_s = \sqrt{4k_F/\pi} \tag{2.35}$$

Nas equações anteriores, temos que $s(\mathbf{r})$ e $t(\mathbf{r})$ são gradientes de densidade adimensionais, μ é o coeficiente de gradiente efetivo para o funcional de troca, e k_s é o número de onda de Thomas-Fermi. O termo H_c é dependente do gradiente da densidade e foi estabelecido segundo diferentes regimes de densidade. Finalmente, para retratar a semilocalidade do funcional PBE, Perdew et al. (160) propõem um fator de intensificação, F_{xc} sobre a troca local. De forma geral, F_{xc} leva em conta as contribuições de *spin* através da polarização relativa de *spin*, ζ e também o gradiente através da variável s, sendo ainda dependente do número de onda de Thomas-Fermi, logo

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_x^{unif}[n(\mathbf{r})]F_{xc}(r_s, \zeta, s)d\mathbf{r}, \tag{2.36}$$

em que $\zeta = (n_\uparrow - n_\downarrow)/n$.Os termos $n_\uparrow$ e $n_\downarrow$ representam as polarizações *spin up* e *down*, respectivamente. Assim, a LDA (ou LSDA, considerando o *spin*) se torna um caso particular dessa abordagem, no caso quando $F_{xc}(r_s, \zeta, s) \rightarrow F_{xc}(r_s, \zeta, 0)$. Uma discussão mais detalhada pode ser encontrada em Perdew et al..(160)

2.2.3 Correções de van der Waals

As forças de dispersão de London, presentes em todos os tipos de sistemas, possuem particular importância para sistemas fracamente ligados como em moléculas de DNA, adsorção em superfícies, propriedades da água, grafeno; uma grande variedade de sistemas biomoleculares, superfícies e intefaces.(118, 122, 132, 136–137, 161–162) No entanto, elas não estão incluídas nos funcionais de troca-correlação locais (LDA) e semilocais (GGA), os quais descrevem de forma local a densidade eletrônica e seu gradiente em um único ponto no espaço,(163) enquanto as forças de dispersão surgem do movimento correlacionado das partículas do sistema, descrevendo flutuações correlacionadas na densidade. Dessa forma, os funcionais LDA e GGA não podem descrever de forma apropriada as flutuações instantâneas da densidade, bem como não descrevem o seu comportamento assimptótico,

ou seja, sua dependência com R^{-6}, como apontado primeiramente por Kristyan e Pulay.(117–118, 132) Funcionais que descrevam as flutuações de densidade correlacioandas são conhecidos como funcionais não locais, como os desenvolvidos por Langreth,(136) e Vydrov e Van Voorhis.(164–165)

As forças de dispersão de London são parte de um conceito mais geral conhecido como interações de van der Waals (vdW). Segundo a nomenclatura da IUPAC,(166) as interações de vdW incluem dipolo-dipolo (força de Keesom), dipolo-induzido−dipolo (força de Debye) e as forças de dispersão de London (ou somente forças de dispersão).(167–168) As forças de Keesom e Debye têm origem clássica e são descritas por interações coulombianas entre dipolos permanentes, e estão presentes nos funcionais de troca-correlação. Enquanto, as forças de dispersão têm origem quântica e, como observado por London,(167) não exigem a existência de dipolos permanentes. Como já apontado, essa última componente das interações de vdW é a única não presente nos funcionais de troca-correlação locais e semilocais, motivo pelo qual muitas vezes dentro da DFT costuma-se utilizar o termo interações (ou forças) de vdW com o sinônimo de forças de dispersão de London.

London introduziu o conceito de que ligações interatômicas poderiam induzir momentos de dipolo em suas redondezas.(167, 169) Como o fenômeno não estava associado a perdas de energia, usando-se da recente mecânica quântica, London o atribuiu à energia do estado fundamental (energia de ponto zero). Essa energia se dá em frequências características na região óptica, e daí o termo dispersão relacionado a fenômenos de dispersão da luz, e não há perdas de energia.(163, 167–169) Por meio do exemplo de um átomo, representado por um oscilador harmônico unidimensional,(163, 167–168) London demonstrou que, devido as flutuações na densidade eletrônica surgem momentos de dipolo instantâneos nos átomos e sua interação (interação de dois osciladores harmônicos) implica em uma diminuição na energia do sistema dada por

$$U = -\frac{3}{4}\frac{h\nu_0\alpha^2}{R^6}, \tag{2.37}$$

sendo R a distância entre os osciladores e α a polarizabilidade eletrônica.(163)

A polarizabilidade descreve um momento de dipolo (μ) adicional induzido por um campo elétrico E_{el}, o qual é gerado pelas flutuações das densidade eletrônica, sendo que $\mu = \alpha \cdot E_{el}$. Como, em unidade atômicas, temos $\mu = ea_0$ e $E_{el} = e/4\pi\varepsilon a_0^2$, temos que a unidade de polarizabilidade é dada em Å^3, ou seja unidades de volume e, em uma aproximação grosseira, a magnitude da polarizabilidade varia com o volume molecular. No entanto, ela pode variar dependendo do número atômico no caso dos gases nobres, ou ainda ter relação coma liberdade de movimento dos elétrons em moléculas.(163) Então, em princípio, as forças de dispersão têm uma dependência com R^{-6}, e são negativas caracterizando uma força atrativa.(167) Devido à sua natureza, se originando de flutuações

dipolares em sistemas neutros, forças de dispersão estão presentes em todo e qualquer tipo de sistema, sendo é claro mais relevantes para uns do que para outros, como já apontado em alguns exemplos.

Os esforços atuais em se tratar interações de van der Waals, principalmente dentro da DFT, têm gerado uma variedade de aproximações.(119–120, 126–131) As primeiras tentativas em considerar as forças de van der Waals em DFT foram dadas por meio de ajustes paramétricos baseados em resultados experimentais, sendo chamada DFT-D, sendo o termo D devido ao nome dispersão. Dentro desse esquema de correção, temos a soma das interações entre pares atômicos, cuja energia é somada à energia da DFT padrão, algumas vezes chamada energia de Kohn-Sham. Então, a energia total, $E_{\text{DFT-D}}$ nesse método é dada pela soma da energia de Kohn-Sham, E_{KS} e a correção da energia de dispersão, E_{disp}

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{KS}} + E_{\text{disp}}, \tag{2.38}$$

em que a correção empírica da energia de dispersão é dada por,

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_6^{ij}} f_{dmp}(R_{ij}), \tag{2.39}$$

sendo s_6 um fator de escala global, o qual depende do funcional de troca-correlação utilizado, C_6^{ij} é o coeficiente de dispersão para o par atômico ij, o qual segue a relação aditiva $C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$. Grimme obteve o coeficiente C_6 para um dado elemento usando resultados de potenciais de ionização atômica e polarizabilidades dipolares estáticas de cálculos empregando DFT-PBE0 e segundo a relação $C_6^a = 0.05 N I_p^a \alpha^a$, sendo N =2, 10, 18, 36 e 54 para os átomos das linhas 1–5 da tabela periódica.

Continuando, temos a distância interatômica R_{ij} e a função de amortecimento $f_{dmp}(R_{ij})$, a qual tem a finalidade de evitar singularidades para pequenos valores de R. A função de amortecimento segue a distribuição de Fermi sendo dada por

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d\left(\frac{R_{ij}}{R_r} - 1\right)}}, \tag{2.40}$$

e R_r é a soma dos raios de vdW atômicos e d controla a distância de amortecimento. A função de amortecimento determina o comportamento da correção de dispersão em curto alcance, evitando singularidades para pequenas distância internucleares, bem como efeitos de dupla contagem da correlação eletrônica em distâncias intermediárias.(128–129, 135, 170–172)

Esses primeiros parâmetros representam a correção DFT-D2 proposta por Grimme (2006),(128) a qual, no entanto, tem um caráter demasiado empírico e os coeficientes de dispersão independem da estrutura eletrônica e quaisquer fenômenos relacionados.

Logo, ela é independente do ambiente considerado, não podendo descrever processos de oxidação/redução por transferência eletrônica ou estados híbridos, como no Carbono, por exemplo. Assim, a procura por novas correções, que fossem pelo menos dependente do ambiente tratado, teve um grande avanço surgindo mais tarde três métodos principais: a DFT-D3 proposta por Grimme et al.,(129) a aproximação de Tkatchenko e Scheffler (TS),(130) e o modelo de Becke e Johnson (BJ).(173) Sendo este último o mais complexo entre eles, o qual é baseado na definição de "buracos" de troca-correlação,(132) e não está disponível no código VASP, não sendo tratado aqui. A ideia básica dessas correções é considerar a dependência dos coeficientes de dispersão em relação ao volume efetivo do átomo na molécula.(132)

Na sequência temos a DFT-D3, cuja energia total é dada como na DFT-D2 ($E_{\text{DFT-D3}} = E_{\text{KS}} + E_{\text{disp}}$), mas agora a energia de dispersão tem contribuições da interação entre pares $E^{(2)}$ (2-corpos), e de termos de interação de 3-corpos $E^{(3)}$ (dipolares). Assim, $E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)}$, com

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,...} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_n^{AB}} f_{d,n}(r_{AB}), \tag{2.41}$$

e

$$E^{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,(3)}(\overline{r}_{ABC}) E^{ABC}, \tag{2.42}$$

sendo no termo de dois-corpos, s_n um fator de escala global dependente do funcional de troca-correlação utilizado, ajustado para $n > 6$ sendo $s_6 = 1$. C_n^{AB} é o n-ésimo coeficiente de dispersão médio para o par atômico AB. R_n^{AB} é a distância interatômica entre os pares A e B e $f_{d,n}(r_{AB})$ é a função de amortecimento. Já no termos de três corpos, $f_{d,(3)}$ a função de amortecimento, $\overline{r}_{ABC}$ é a distância média entre os átomos A, B e C e E^{ABC} é dado por

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC}(3cos(\theta_a)cos(\theta_b)cos(\theta_c) + 1)}{r_{AB} r_{BC} r_{CA}}, \tag{2.43}$$

em que θ_a,θ_b e θ_c são os ângulos formados pelo triângulo dado pelos átomos A, B e C. r_{AB}, r_{BC} e r_{CA} são as distâncias interatômicas entre os átomos A e B, B e C, C e A, respectivamente. Os coeficientes C_9^{ABC} são aproximados por $C_9^{ABC} = -\sqrt{C_6^{AB} C_6^{AC} C_6^{BC}}$.

Na interação entre dois-corpos (Equação 2.41), Grimme et al. (129) observou instabilidades para termos de ordens mais elevadas, de tal forma que para evitar esse comportamento a soma deve ser truncada para $n = 8$. A respeito do termo de 3-corpos, Grimme não o recomenda como padrão, pois não tem muita contribuição na energia, mas aumenta o custo computacional (129) e ainda pode apresentar alguma deterioração dos resultados.(172)

Os coeficientes C_6 são calculados através da fórmula de Casimir-Polder, que leva em conta o fato que o campo elétrico gerado pelas flutuações dipolares ou da densidade

eletrônica é oscilante com frequência ω,

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi}\int_0^\infty \alpha^A(i\omega)\alpha^B(i\omega)d\omega, \tag{2.44}$$

sendo $\alpha(i\omega)$ a polarizabilidade média (dinâmica) para uma dada frequência imaginária ω. A polarizabilidade $\alpha(i\omega)$ não necessariamente possui um sentido físico, mas é matematicamente mais bem comportada do que polarizabilidades em frequências reais, uma vez que decresce monotonicamente da polarizabilidade estática em $\omega = 0$ indo para zero com $\omega \to \infty$. Logo depois, os termos C_n^{AB} são calculados recursivamente a partir de C_6^{AB}.(129)

A função de amortecimento para a interação de dois-corpos é um pouco diferente daquela apresentada na DFT-D2,

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(R_{AB}/(s_{r,n}R_0^{AB}))^{-\alpha_n}}, \tag{2.45}$$

em que $s_{r,n}$ é um fator de escala, dependente da ordem n = 6,8,10,..., do raio de corte R_0^{AB} para o par atômico AB, usado para evitar contribuições sem sentido físico, adaptando-se ao funcional de troca-correlação escolhido.(129) α_n é o parâmetro de tendência ou decaimento (do inglês, *steepness*), o qual é ajustado para que a correção da dispersão seja <1 % do módulo da máxima energia dispersiva para típicas distâncias de ligação covalente.(129)

Dentre as 6 contribuições apontadas por Grimme et al.,(129) vale ressaltar a redução no teor empírico, o comportamento assimptótico razoável, e a possibilidade de usar átomos a partir do H até o Pu. Além disso, C_6 e R são calculados explicitamente. Apesar de todos esses avanços, a principal contribuição ou diferença entre a DFT-D2 and D3 foi a utilização do conceito de número de coordenação fracional (CN, do inglês *coordination number*). A partir disso, foi possível capturar a dependência do ambiente dos coeficientes C_6, considerando-se os átomos vizinhos. Além disso, há a possibilidade de utilizar duas funções de amortecimento distintas: uma padrão, chamada Amortecimento Zero dada pela Equação 2.45 e uma nova função análoga a proposta por Becke e Johnson (135), dada por

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{s_n R_{AB}^n}{R_{AB}^n + (a_1 R_0^{AB} + a_2)^n}, \tag{2.46}$$

sendo a_1 e a_2 parâmetros independentes do átomo considerado e determinados por Becke e Johnson através do erro médio quadrático percentual das energias de ligação de 45 complexos intermoleculares, sendo os valores ótimos obtidos $a_1 = 0.83$ e $a_2 = 1.55$Å.(174) No entanto, dentro do esquema DFT+D3 são parâmetros ajustáveis, juntamente com s_n.

Em relação à primeira correção proposta por Tkatchenko e Scheffler, DFT-TS,(130) temos equações similares à DFT-D2, mas os coeficientes de dispersão e a função de

amortecimento são dependentes da densidade de carga. Nesse método, eles utilizam a densidade eletrônica para calcular a polarizabilidade relativa de um átomo em uma molécula.(132)

Os coeficientes C_6 também são calculados utilizando a equação de Casimir-Polder e as relações C_{6AB} são dadas por

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi}\int_0^\infty \alpha^A(i\omega)\alpha^B(i\omega)d\omega \rightarrow C_{6AB} = \frac{2C_{6AA}C_{6BB}}{\frac{\alpha_B^0}{\alpha_A^0}C_{6AA} + \frac{\alpha_A^0}{\alpha_B^0}C_{6BB}}, \tag{2.47}$$

depende apenas dos coeficientes homonucleares C_{6AA} e C_{6BB} e das polarizabilidades estáticas α_A^0 e α_B^0, os quais têm valores de referência para átomos livres disponíveis.

Então, para descrever cada átomo em uma molécula é definido um volume efetivo para o átomo livre. Dentro da TS utiliza-se o particionamento Hirshfeld (175) da densidade eletrônica,(130–131) em que temos a razão entre o volume efetivo dos átomos livres V_A^{free} e o volume efetivo dos átomos na molécula V_A^{eff}. A mesma relação também é dada para as polarizabilidades (α_A^{free} e α_A^{eff}), respectivamente. Logo,

$$\frac{\kappa_A^{eff}}{\kappa_A^{free}}\frac{\alpha_A^{eff}}{\alpha_A^{free}} = \frac{V_A^{eff}}{V_A^{free}} = \left(\frac{\int r^3 w_A(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}}{\int r^3 n_A^{free}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}}\right), \tag{2.48}$$

sendo κ_A^{eff} e κ_A^{free} constantes de proporcionalidade entre o volume e a polarizabilidade para o átomo na molécula e para o átomo livre, respectivamente. $n(\mathbf{r})$ e n_A^{free} são a densidade eletrônica total e a densidade do átomo livre A. O termo $w_A(\mathbf{r})$ é o peso do particionamento atômico Hirshfeld,(130) dado por

$$w_A(\mathbf{r}) = \frac{n_A^{free}(\mathbf{r})}{\sum_B n_B^{free}(\mathbf{r})}, \tag{2.49}$$

em que a soma B se estende para todos os átomos do sistema.

A ideia básica é utilizar uma molécula fictícia, também chamada promolécula, em que a densidade atômica do estado fundamental para cada átomo é esfericamente simétrica,(175–176) sendo qualquer distância r medida a partir do átomo. Esse partiocionamento considera de forma natural os diferentes tamanhos dos átomos.(176)

Finalmente, temos o método, também proposto por Tkatchenko e Scheffler, de "blindagem" auto-consistente (SCS, do inglês *self consistent screening*), o qual trata-se de uma extensão do método DFT-TS,(130) sendo chamado DFT-TS+SCS. Nesse novo método, considera-se efeitos de blindagem de longo alcance sobre as polarizabilidades. Tais efeitos ocorrem devido à diferença das flutuações dipolares de átomos livres e de átomos em uma molécula. As flutuações dipolares são afetadas não apenas pelo ambiente local, mas também por interações de longo alcance entre dipolos flutuantes, de tal forma que esses dois efeitos blindam as flutuações dipolares atômicas. Nesse

método a polarizabilidade "blindada" dependente da frequência é dada pela equação auto-consistente

$$\alpha_p^{SCS}(i\omega) = \alpha_p^{TS}(i\omega) + \alpha_p^{TS}(i\omega) \sum_{q \neq p}^{N} \tau_{pq} \alpha_q^{SCS}(i\omega), \tag{2.50}$$

sendo τ_{pq} o tensor de interação dipolo-dipolo e α a polarizabilidade efetiva dependente da frequência, sendo α_p^{TS} a polarizabilidade atômica do átomo p dada pelo método DFT-TS. A solução da equação auto-consistente fornece as polarizabilidades atômicas e moleculares (sob uma forma geral não apresentada) para cada frequência de campo elétrico, incluindo a blindagem eletrostática de curto alcance via DFT-TS e de longo alcance através da equação de blindagem auto-consistente, DFT-TS+SCS. Finalmente, a polarizabilidade é adicionada à equação auto-consistente na fórmula de Casimir-Polder, assim

$$C_6^{ii} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha_i^{SCS}(i\omega) \alpha_i^{SCS}(i\omega) d\omega, \tag{2.51}$$

tal que todos os parâmetros da DFT-TS são corrigidos para o caso DFT-TS+SCS.

2.3 Sistemas periódicos e condições periódicas de contorno

Um cristal ideal é um sistema que possui uma estrutura unitária que se repete infinitamente no espaço, originando um arranjo atômico regular conhecido como estrutura cristalina. Assim, a estrutura do cristal pode ser descrita em termos de uma rede de pontos discretos, aos quais estão associadas as unidades repetidas do cristal. Esse arranjo periódico infinito de pontos discretos é conhecido como rede de Bravais, indicando apenas a geometria da estrutura periódica atrelada, independente do que sejam as unidades que se repetem.(177–178) As unidades repetidas são chamadas de base e podem ser átomos, moléculas, íons, etc. Assim, as estruturas cristalinas nada mais são que a junção de uma rede regular e uma base.

As redes Bravais consistem de todos os pontos com vetores posição $\mathbf{T}$ (também chamado vetor de translação) da forma $\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$, em que $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ são os vetores de translação da rede e u_1, u_2 e u_3 são inteiros arbitrários. Se o arranjo atômico parece o mesmo quando visto de pontos distintos $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$ tal que $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$, e sob a escolha adequada dos números inteiros u_1, u_2 e u_3, então os vetores $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ são tidos como os vetores de translação primitivos. O volume definido por esses vetores primitivos é chamado de célula primitiva, a qual possui o menor volume do cristal que ainda mantém a periodicidade do sistema.

O potencial efetivo de um sistema periódico exibe a mesma periodicidade da rede Bravais (ou rede direta). Assim, podemos aplicar o teorema de Bloch às equações de Kohn-Sham para sistemas periódicos. O teorema de Bloch estabelece que as soluções da

ES para um potencial periódico devem satisfazer a relação $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ em que $\mathbf{k}$ são vetores associados ao momento do cristal e $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tem o período da rede Bravais, tal que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{T})$.

Ainda em relação à periodicidade da rede, este fato gera um ambiente propício para a análise de Fourier. Assim, dada qualquer função relacionada à estrutura cristalina e que tenha a mesma periodicidade do cristal, podemos encontrar um conjunto de vetores $\mathbf{G}$ tal que

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tag{2.52}$$

sendo Ω_0 o volume da célula e $\mathbf{G}$ um vetor de onda no espaço de Fourier ou espaço recíproco. Dessa forma, $f(\mathbf{r})$ é invariante sob qualquer translação, deixando o cristal invariante também. Ou seja, qualquer propriedade física local que compartilhe a periodicidade da rede é invariante sob $\mathbf{T}$. Os vetores $\mathbf{k}$ apresentados anteriormente também pertencem ao espaço recíproco, mas não necessariamente possuem a periodicidade da rede Bravais. No entanto, escolhendo um conjunto de vetores $\mathbf{G}$ tal que

$$\mathbf{G} = v_1\mathbf{b}_1 + v_2\mathbf{b}_2 + v_3\mathbf{b}_3 \quad \text{e} \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k} + v_1\mathbf{b}_1 + v_2\mathbf{b}_2 + v_3\mathbf{b}_3 \tag{2.53}$$

como na rede direta, devemos satisfazer a periodicidade da rede. Nesse caso os vetores $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ e $\mathbf{b}_3$ são chamados vetores de onda primitivos no espaço Fourier e v_1, v_2 e v_3 são valores inteiros. Vetores da rede Bravais e do espaço recíproco têm ainda a propriedade dada pela relação

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \tag{2.54}$$

que determina o vetores de onda permitidos, sendo $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$. Mais ainda, assim como no espaço real, há também uma célula primitiva no espaço recíproco conhecida como Zona de Brillouin, e definida como uma célula primitiva de Wigner-Seitz no espaço recíproco.(178) A célula central no espaço recíproco, e que possui o menor volume segundo a construção de Wigner-Seitz, é chamada de Primeira Zona de Brillouin e tem grande importância em física do estado sólido.(178)

De acordo com o teorema de Bloch o Hamiltoniano torna-se um problema de autovalor restrito à uma célula primitiva unitária, e então à primeira zona de Brillouin, de tal forma que existe uma família infinita de soluções com autovalores discretamente espaçados, representados pelo índice i chamado de índice da banda. As bandas, ou bandas de energia, são formadas pela sobreposição das funções de onda de cada átomo presente no sólido, sendo separadas por regiões não permitidas para quaisquer funções de onda chamadas *gaps*. Cada nível de energia varia, para um dado $\mathbf{k}$, continuamente com a variação de $\mathbf{k}$. Então, há uma família de funções contínuas $\varepsilon_n(\mathbf{k})$.(177) Então, os orbitais de Kohn-Sham devem incorporar essas variáveis referentes à Primeira Zona de Brillouin, ou seja, $\phi_i(\mathbf{r},\mathbf{k})$,

de tal forma que, segundo o Teorema de Bloch, teremos

$$\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Longleftrightarrow u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{T}). \tag{2.55}$$

Ainda, segue do teorema de Bloch que as soluções do Hamiltoniano de um elétron devem satisfazer a relação $\phi_i(\mathbf{r}+\mathbf{T},\mathbf{k}) = \phi_i(\mathbf{r},\mathbf{k})exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T})$, ou seja

$$|\phi_i(\mathbf{r}+\mathbf{T},\mathbf{k})|^2 = |\phi_i(\mathbf{r},\mathbf{k})|^2. \tag{2.56}$$

2.3.1 Funções base - Ondas planas

O primeiro passo para resolver a equação de Kohn-Sham é a escolha da função base, que será utilizada para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham. Intuitivamente, funções hidrogenóides são as melhores funções, entretanto, o alto custo computacional para o cálculo das integrais restringe seu uso de forma intensiva.

É importante notar que existe uma grande variedade de funções base, como por exemplo, funções gaussianas, que são bastantes utilizadas devido, em parte, ao grande sucesso do código GAUSSIAN. Recentemente, funções radiais numéricas multiplicadas por harmônicos esféricos têm sido utilizadas para sistemas periódicos com grande sucesso. Existem vários códigos computacionais para obter os autovalores e autovetores da equação de Kohn-Sham para somente os elétrons de valência (Ab Init, PW-scf, OPENMX, VASP, etc) ou para todos os elétrons (WIEN2k, FHI-AIMS, VASP, FLEUR, etc) do sistema.

Devido à sua simplicidade matemática, ondas planas têm sido amplamente utilizadas para solucionar sistemas periódicos, em particular sólidos. Entretanto, ondas planas não são eficientes para descrever as rápidas oscilações das funções de onda dos estados das camada mais internas, conhecidos como estados de caroço ou *core*, os quais estão localizados muito próximos ao núcleo atômico. Antes mesmo da equação de Schröedinger, o modelo de ligações químicas proposto pelo químico norte-americano Lewis (179) indicava que somente os elétrons de valência participam de forma efetiva das ligações químicas e portanto, possibilitou o uso da aproximação denominada de pseudopotencial (PP). Na aproximação de PP, somente os elétrons de valência são incluídos na solução auto-consistente da equação de Kohn-Sham, enquanto os elétrons de *core* são tratados através de um potencial efetivo. Ao longo dos anos esta aproximação tem sido aprimorada com o desenvolvimento de pseudopotenciais sofisticados.

Ondas planas formam um conjunto completo e ortonormal de funções base. Além disso, uma implicação direta do Teorema de Bloch é que as ondas planas surgem naturalmente como um conjunto de funções base ideal para sistemas periódicos, uma vez que a periodicidade da rede cristalina produz um potencial periódico, impondo a mesma periodicidade para a densidade. Dessa forma, podemos expandir as funções periódicas,

$u_i(\mathbf{r},\mathbf{k})$, em ondas planas segundo a relação

$$u_i(\mathbf{r},\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G},\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \tag{2.57}$$

sendo a soma dada sobre todos os vetores $\mathbf{G}$ da rede recíproca. Dessa forma, os orbitais de Kohn-Sham serão

$$\phi_i(\mathbf{r},\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G},\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}, \tag{2.58}$$

em que os coeficientes $c_i(\mathbf{G},\mathbf{k})$ são números complexos e Ω é o volume da célula unitária. Então, o problema de autovalores da equação de Kohn-Sham resume-se à obter um conjunto de coeficientes $c_i(\mathbf{G},\mathbf{k})$, que minimize a energia total do sistema, o que ainda não é uma tarefa fácil.

A obtenção de propriedades físicas, como densidade eletrônica, energia total, etc, envolvem somas sobre todos os orbitais ocupados de Kohn-Sham. Em sistemas periódicos, isso implica na integração desses estados sobre a zona Brillouin.(180) Em princípio, a expansão dos orbitais de Kohn-Sham demandaria infinitas ondas planas, mas, do ponto de vista prático, devemos truncar somas inifinitas sobre os vetores $\mathbf{G}$. A integral sobre a primeira zona de Brillouin pode ser aproximada pela soma de um conjunto finito de pontos $\mathbf{k}$, tal que $\int_{BZ} d\mathbf{k} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}$, sendo $\omega_{\mathbf{k}}$ o peso dos pontos de integração, evitando-se somas de infinitos pontos $\mathbf{k}$. Ao conjunto finito de pontos $\mathbf{k}$ dá-se o nome de pontos especiais e alguns métodos de obtenção estão disponíveis na literatura.(181–184)

A truncagem das ondas planas é possível uma vez que com o aumento do módulo dos vetores $\mathbf{G}$ o potencial de Kohn-Sham, $V_{ef}(\mathbf{G})$, converge rapidamente, possibilitando a truncagem para uma soma finita, em que vetores de menor magnitude possuem maior importância. Assim, em cada ponto $\mathbf{k}$, apenas vetores de onda com uma energia cinética menor que uma dada energia de corte (E_c) são considerados. Então, segundo a expansão em ondas planas, a energia total do sistema é dada por

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 + V_{ef}(\mathbf{G}) \quad \xrightarrow{\text{aumento de } \mathbf{G}} \quad E_c \geq \frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2, \tag{2.59}$$

sendo que a desigualdade indica que ainda há alguma contribuição do potencial efetivo. Dessa forma, em princípio, a precisão do cálculo dentro da DFT pode ser controlada por um único parâmetro, no caso a energia de corte (E_c), sendo essa uma das vantagens em se usar ondas planas. Vemos na Equação 2.59, que para uma dada E_c o número de ondas planas depende da célula unitária e dos pontos k. Logo, vemos que os pontos k também desempenham um papel importante na convergência das propriedades físicas dos sistemas, bem como na precisão dos cálculos.

2.4 Método dos projetores de onda aumentada - PAW

Para resolver a equação de Kohn-Sham devemos ainda levar em conta as características do ambiente atômico ou das diferentes regiões do espaço. Na região das ligações entre os átomos temos uma energia cinética pequena para o elétron de tal forma que as funções de onda se tornam suaves, mas respondem fortemente ao ambiente (como é de se esperar para as ligações químicas, por exemplo). Já na região próxima ao núcleo essa energia cinética aumenta substancialmente de tal forma que temos agora rápidas oscilações das funções de onda. No caso, um conjunto de ondas planas é capaz de descrever a região das ligações sem grandes problemas, como no método PP. No entanto seria necessário um grande número de ondas planas para descrever a correta estrutura nodal próxima ao núcleo, o que torna o uso de ondas planas impraticável nesse caso, uma vez que usamos um número finito de ondas planas determinado pela energia de corte (E_c). Assim, por exemplo no caso de PP toda informação da correta estrutura nodal ou mesmo das funções de onda próximas ao núcleo seria perdida, já que a pseudofunção é suave nessa região.

Uma outra abordagem, que leva em conta esse comportamento próximo ao núcleo, é o método de ondas planas aumentadas (APW, do inglês *augmented plane waves*). No caso do APW, desenvolvido por Slater (1937) (185) o espaço é dividido em duas regiões: atômica e intersticial. A região atômica é descrita por esferas centradas nos átomos, conhecidas como esferas de aumento, onde se utiliza um conjunto de ondas parciais do tipo atômicas, que nada mais são que funções atômicas multiplicadas por harmônicos esféricos. Na região intersticial, fora das esferas de aumento, são utilizados conjuntos de ondas apropriadas para descrever a ligação entre os átomos, chamadas funções envelope. Assim, as soluções parciais são tomadas de tal forma a combinar (truncar) ambas as regiões nos contornos das esferas.

Foi em busca de descrever de forma correta ou satisfatória as funções de onda eletrônicas nessas diferentes regiões que, em 1994, Blöchl propôs um novo método que unificaria os já conhecidos PP e APW lançando mão de suas melhores características. Esse método ficou conhecido como método dos projetores de onda aumentada (PAW, do inglês *projector augmented wave*).(186)

O método PAW consiste na utilização de funções de onda auxiliares suaves, capazes de descrever a correta estrutura nodal e a região de valência da função de onda verdadeira conhecida como funcão de todos os elétrons (AE, do inglês *all electron*). Esse mapeamento deve ser feito através de uma transformação linear. Inspirado no método APW, Blöchl dividiu as regiões do espaço em esferas centradas nos átomos e regiões intersticiais, cuja combinação deve ser feita através de projetores. Dessa forma a função de onda AE é dada por

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle)\langle \tilde{p}_i^a|\tilde{\psi}_n\rangle \tag{2.60}$$

em que as três quantidades que determinam a transformação são: (a) as ondas parciais AE ($|\phi_i^a\rangle$) obtidas de orbitais atômicos, tipo Schrödinger, ortogonais ao estados mais próximos ao núcleo, chamados estados de *core*; (b) uma pseudo onda parcial ($|\tilde{\phi}_i^a\rangle$), que coincide com a correspondente função de onda parcial AE fora da região de aumento para cada onda parcial AE; (c) uma função projetora ($\langle\tilde{p}_i^a|\tilde{\psi}_n\rangle$) para cada pseudo onda parcial localizada dentro da região aumentada e que obedece a relação

$$\langle\tilde{p}_{i_1}^a|\tilde{\psi}_{i_2}^a\rangle = \delta_{i_1,i_2}, \quad |\mathbf{r}-\mathbf{R}^a| < r_c^a \tag{2.61}$$

em que a é um índice atômico e $|\mathbf{r}-\mathbf{R}^a| < r_c^a$ indica uma região de aumento para além da qual o operador $\hat{\tau}^a$ não tem efeito. Ou seja, a transformação somente modifica a função de onda próxima ao núcleo. O raio de corte r_c^a deve ser definido cuidadosamente a fim de evitar a superposição das esferas (ou regiões) de aumento. Dessa forma, o operador transformação fica definido como

$$\hat{\tau} = 1 + \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle)\langle\tilde{p}_i^a| \tag{2.62}$$

É importante ressaltar que por meio desta transformação é possível acessar a correta estrutura nodal próxima ao núcleo e também que as funções de onda obtidas devem ser ortogonais às funções de onda do *core*.

No caso dos elétrons de *core* utiliza-se uma aproximação conhecida como *core* "congelado" (no inglês conhecido como *frozen core approximation*). Segundo essa aproximação os estados de *core* ocupam naturalmente as regiões dentro das esferas aumentadas, sendo descritos como átomos isolados que não são afetados pelas mudanças do ambiente. Assim, analogamente aos elétrons de valência, os estados de *core* são dados por

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + |\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle \tag{2.63}$$

em que i representa os estados de *core*. Vale notar que, diferente dos estados de valência, não são necessários projetores para os estados de *core*, uma vez que os coeficientes das ondas parciais são sempre unitários para esses estados.

Capítulo 3

Deposição dos metais de transição Rh, Pd, Ir e Pt sobre os substratos Cu(111) e Au(111)

3.1 Introdução

O estudo de superfícies sólidas possui grande importância em física, uma vez que sempre é possível observar algum tipo de interação interfacial nos mais diversos sistemas. Muitos processos ou reações químicas de fato ocorrem em superfícies. Assim, essa área é palco de muitas aplicações tecnológicas, como por exemplo na catálise heterogênea.(180, 187) A superfície de um sólido não envolve apenas sua última camada, mas as últimas camadas desse sólido, as quais podem ter a geometria e estrutura eletrônica alteradas no processo de formação da superfície (188) ou ainda por quaisquer interações físicas ou químicas as quais o sólido esteja submetido.

Em geral, podemos imaginar uma superfície perfeita como sendo obtida da divisão de um monocristal em duas partes, tal que o arranjo atômico em ambas as partes não seja alterado. No entanto, do ponto de vista prático, algumas imperfeições são mantidas; além disso, medidas sobre tais superfícies precisam de condições experimentais de ultravácuo para evitar a contaminação das mesmas.(180, 188) Já do ponto de vista teórico, a superfície pode ser modelada através do que se conhece por aproximação de supercélula, em que temos unidades infinitamente periódicas nas direções x e y com uma espessura finita na direção z, chamadas *slabs*, que devem ser espaçados por uma região de vácuo, que sejam suficiente para evitar interações entre eles. Além disso, a espessura do *slab* deve ser razoável para fornecer uma descrição confiável da superfície.(189)

Contudo, precisamos, primeiramente, analisar as propriedades dos átomos envolvidos em sua fase cristalina, ou *bulk*, mais estável. Em particular, precisamos obter o parâmetro de rede que será muito importante na construção das superfícies, qualquer que seja a direção escolhida, bem como nos ajuda a evitar eventuais deformações nas estruturas das superfícies.(180) Apesar disso, a disposição dos átomos na superfície e sua periodicidade podem ser bastante diferentes daquelas encontradas no *bulk*, dando origem à efeitos de relaxação e reconstrução das superfícies.(188, 190) Logo, a correlação entre

as propriedades das superfícies (perfeitas) com a fase *bulk* dos elementos que a compõem são importantes para entendermos processos em superfícies reais, as quais podem ser localmente reestruturadas, fazendo ou quebrando ligações e resultando em uma geometria de desordem.(190) Além disso, sistemas *bulk* são bastante simples, permitindo-nos estudá-los sistematicamente, avaliando a convergência de certas propriedades físicas com relação à parâmetros importantes atrelados à confiabilidade e eficiência dos cálculos. Dessa forma, temos ainda a possibilidade de testar nossa metodologia, de tal forma a obter parâmetros de cálculo confiáveis para estudos precedentes de adsorção sobre superfícies metálicas.

Recentemente, a implementação de correções de vdW em cálculos de estrutura eletrônica têm chamado a atenção para os efeitos dessas correções sobre sistemas *bulk* (134, 172, 191) e superfícies.(192) Dessa forma, consideramos também a inclusão das correções de vdW tanto para os sistemas *bulk* quanto para superfícies. Como o funcional utilizado é o mesmo para todas as correções, no caso o funcional PBE, utilizaremos por simplicidade as seguintes notações PBE+D2, PBE+D3, PBE+D3(BJ), PBE+TS, PBE+TS+SCS, ficando reservada a notação PBE para o caso em que não são adicionadas correções. Nesse capítulo, enfatizaremos os efeitos sobre as propriedades de alguns sistemas *bulk*, no caso Cu, Pt e Au. O efeitos das correções de vdW sobre superfícies deve se estender desde este capítulo até o Capítulo 5, em que comparamos de forma mais profunda as diferentes correções aplicadas à superfícies metálicas.

3.2 Propriedades de *bulk*

Em sua fase mais estável, os metais de transição Cu, Rh, Pd, Ir, Pt e Au cristalizam em uma estrutura cúbica de face centrada (*fcc*, do inglês *face-centered cubic*), cuja célula primitiva possui um único átomo.(177–178) Na Tabela 3.1 apresentamos os resultados finais de cálculos *spin*-polarizados para as propriedades volumétricas ou de *bulk* desses sistemas, como o parâmetro de rede, a_0, e a energia de coesão, E_{coe}. Testes de convergência e algumas discussões sobre tais estão apresentados no Apêndice D. Dessa forma, ao longo das discussões focaremos em um ponto de vista mais fenomenológico ou físico.

Adicionalmente, para os *bulks* de Cu, Pt e Au, apresentamos essas mesmas propriedades, contudo utilizando correções de vdW, além disso, temos também as energias em relação ao PBE, E_{rel}, e também a energia dispersiva, E_{vdW}. Para esses três sistemas *bulk*, além da estrutura *fcc*, analisamos também o parâmetro de rede, em função das diferentes correções de vdW, das fases menos estáveis cúbica simples (*sc*, do inglês *simple cubic*), cúbica de corpo centrado (*bcc*, do inglês *body centered cubic*) e hexagonal compacta (*hcp*, do inglês *hexagonal close-packed*), sendo apresentados na Figura 3.1.

A energia de coesão (E_{coe}) é dada pela relação

$$E_{\text{coe}} = E_{\text{tot}}^{bulk}(a_0) - E_{\text{tot}}^{\text{át livre}}, \tag{3.1}$$

em que $E_{\text{tot}}^{bulk}(a_0)$ é a energia por átomo obtida nos cálculos de *bulk* supracitados e $E_{\text{tot}}^{\text{át livre}}$ é a energia total do estado fundamental do átomo livre do elemento considerado. Quanto à Equação (3.1), alguns autores podem utilizar relações diferentes, o que pode gerar valores com sinais trocados para E_{coe}. Como exemplo, temos os valores dados por Kittel (178) e Schimka et al.,(191) cujos valores apresentados na Tabela 3.1 são positivos devido à inversão dos termos $E_{\text{tot}}^{bulk}(a_0)$ e $E_{\text{tot}}^{\text{át livre}}$ na Equação (3.1). Dessa forma, os erros percentuais apresentados na Tabela 3.1 são dados por Erro% $= [(|\text{teoria}| - |\text{expt}|) \times 100]/|\text{expt}|$. Precisamos, é claro, manter a mesma precisão tanto para os cálculos de *bulk* quanto para os de átomo livre, de tal forma que o tratamento eletrônico deve ser o mesmo em ambos os casos. Também, mantivemos as condições periódicas de contorno para o átomo livre utilizando células unitárias que evitam a interação de um átomo livre em uma célula unitária e células adjacentes. Os cálculos de energia total para os átomos livres foram realizados não apenas para obtermos as energias de coesão, mas também, mais tarde, calcularmos as energias de adsorção dos metais de transição.

Os valores obtidos apresentam boa concordância tanto com os resultados experimentais (178) quanto com trabalhos teóricos.(134, 192–193). Observa-se uma tendência geral de superestimação do parâmetro de rede por parte do funcional PBE, como já esperado.(193) Nesse caso, os erros percentuais são menores que 2 %, sendo o pior caso dado para o Au (1,72 %). Os erros percentuais para o parâmetro de rede são maiores para os elementos $4d$ e $5d$, aumentando conforme o número atômico aumenta dentro do mesmo período, como já apontado por Haas et al.,(194) mas que ainda não é bem compreendido.

Em geral, a adição das correções de van der Waals provoca uma contração nos parâmetros de rede de Cu, Pt e Au. Para o PBE+D2, há uma subestimação, cujos erros relativos são −1,39 %, −2,04 % e −2,21 %. Para PBE+D3 e PBE+D3(BJ), observamos comportamentos similares entre eles, sendo que o parâmetro de rede do Cu é subestimado por −1,39 %, coincidem com o resultado experimental para a Pt, e superestimam por 0,49 % o resultado para Au. De forma similar temos que PBE+TS e PBE+TS+SCS, subestimam os resultados para Cu por −1,94 % e −0,28 %, enquanto para Pt e Au temos erros relativos de 0,26 % e 0,77 % para Pt e 0,74 % e 1,23 % para o Au, usando PBE+TS e PBE+TS+SCS, respectivamente. Os parâmetros de rede (a_0) das fases menos estáveis para esses mesmos elementos, apresentam a tendência $a_0^{fcc} < a_0^{hcp} < a_0^{bcc} < a_0^{sc}$, sendo os maiores desvios observados para a estrutura *sc* para todas as correções e metais de transição. Além disso, as estruturas *hcp* e *fcc* assumem valores bastante próximos. Observamos ainda uma exceção de relevância para o Au quando usamos a correção PBE+D2, pois, nesse caso, a estrutura *sc* é a de mais baixa energia. No entanto, para os cálculos precedentes utilizamos a estrutura *fcc*, que é a fase *bulk* experimentalmente mais estável para esses elementos.(178)

Com base em nossos resultados, vemos que: (i) E_{coe} aumenta, em valor absoluto,

Tabela 3.1 – Propriedades da estrutura cristalina *fcc* para Cu, Rh, Pd, Ir, Pt e Au. a_0, em Å, é a constante de rede no equilíbrio; E_{coe}, em eV/átomo, é a energia de coesão. Adicionalmente, para Cu, Pt e Au temos E_{vdW}, em eV/átomo, é a energia dispersiva adicionado à energia total do sistema para uma determinada correção de vdW; Os valores entre parênteses representam o erro percentual (%) em relação aos resultados experimentais*. Valores negativos representam uma subestimação e os positivos superestimação da propriedade em questão.

bulk	DFT+vdW	a_0	E_{coe}	E_{vdW}
Cu	PBE	3,63 (0,55)	−3,50 (0,29)	0,00
	PBE+D2	3,56 (−1,39)	−3,92 (12,32)	−0,43
	PBE+D3	3,56 (−1,39)	−4,01 (14,90)	−0,53
	PBE+D3(BJ)	3,56 (−1,39)	−4,09 (17,19)	−0,61
	PBE+TS	3,54 (−1,94)	−4,11 (17,77)	−0,64
	PBE+TS+SCS	3,60 (−0,28)	−3,86 (10,60)	−0,36
	Expt.	3,61	3,49	
Rh	PBE	3,82 (0,53)	−5,76 (0,17)	
	Expt.	3,80	5,75	
Pd	PBE	3,94 (1,29)	−3,74 (−3,86)	
	Expt.	3,89	3,89	
Ir	PBE	3,87 (0,78)	−7,37 (6,20)	
	Expt.	3,84	6,94	
Pt	PBE	3,97 (1,28)	−5,58 (−4,45)	0,00
	PBE+D2	3,84 (−2,04)	−7,37 (26,20)	−1,93
	PBE+D3	3,92 (0,00)	−6,34 (8,56)	−0,78
	PBE+D3(BJ)	3,92 (0,00)	−6,34 (8,56)	−0,78
	PBE+TS	3,93 (0,26)	−6,08 (4,11)	−0,52
	PBE+TS+SCS	3,95 (0,77)	−5,92 (1,37)	−0,35
	Expt.	3,92	5,84	
Au	PBE	4,15 (1,72)	−3,04 (−20,21)	0,00
	PBE+D2	3,99 (−2,21)	−4,54 (19,16)	−1,62
	PBE+D3	4,10 (0,49)	−3,70 (−2,89)	−0,67
	PBE+D3(BJ)	4,10 (0,49)	−3,69 (−3,15)	−0,66
	PBE+TS	4,11 (0,74)	−3,42 (−10,24)	−0,38
	PBE+TS+SCS	4,13 (1,23)	−3,33 (−12,60)	−0,29
	Expt.	4,08	3,81	

* Resultados experimentais da Ref. (178).

Fonte: Elaborada pelo autor.

dentro da mesma família com o aumento do número atômico, Rh−Ir e Pd−Pt, não sendo válido para os metais nobres Cu−Au; (*ii*) E_{coe} diminui ao longo do período com o preenchimento da banda *d*, no caso Rh−Pd e Ir−Pt−Au. Quando adicionamos correções de vdW, nos casos Cu, Pt e Au, temos um aumento nas energias de coesão, em valor absoluto, uma vez que os parâmetros de rede diminuem, como apontado por Chiter et al..(192) No entanto, não podemos generalizar quaisquer resultados, uma vez que as

comparações com resultados experimentais dependem do metal avaliado; por exemplo, no caso do Au, em geral, temos uma melhora na energia de coesão com a adição das correções, enquanto para o Cu tendem a piorar.

Globalmente, a correção PBE+TS+SCS fornece uma melhora nos resultados em relação ao PBE, para os metais avaliados, enquanto as outras correções algumas vezes melhoram, outras pioram. Além do mais, para a correção PBE+D2 os valores de a_0 são ainda mais subestimados para Pt e Au, o que pode estar relacionado ao fato do PBE+D2 ser parametrizado apenas para alguns elementos.(172) Ainda assim, todos os resultados apresentam uma boa precisão em relação à resultados experimentais (178) e teóricos.(102, 134, 172)

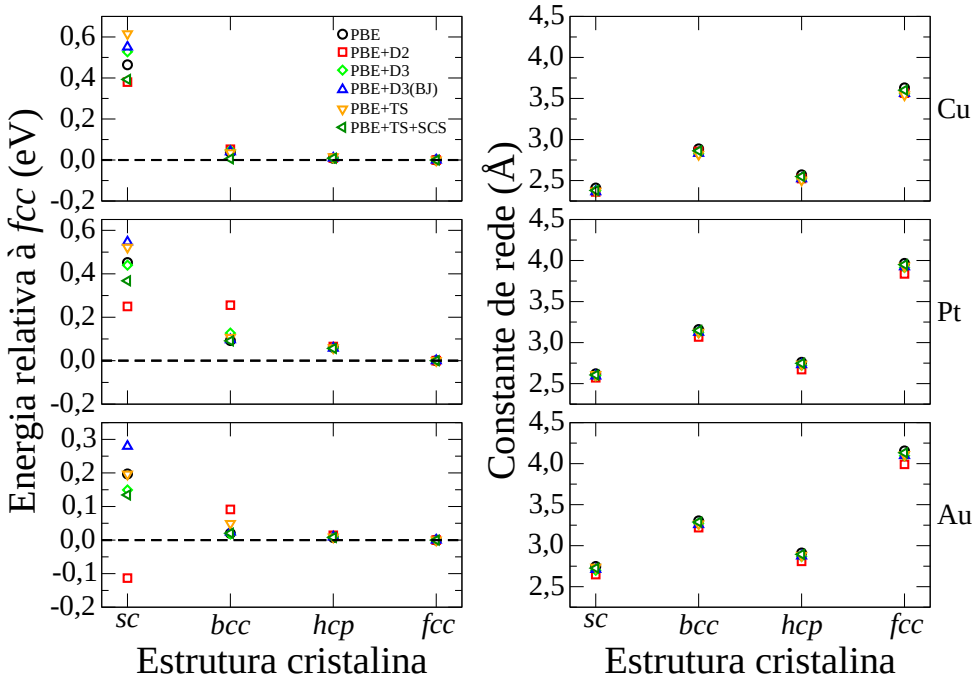

Figura 3.1 – Estruturas cristalinas para os elementos Cu, Pt e Au. Foram consideradas as fases cúbica simples (*sc*), cúbica de corpo centrado (*bcc*), hexagonal compacta (*hcp*) e cúbica de faces centradas (*fcc*). À esquerda temos as energias relativas à estrutura *fcc* e à direita as contantes de rede no equilíbrio. O parâmetro c, na direção z, para a estrutura *hcp* não está apresentado, mas a razão c/a assume valores, em média, 1,63, 1,72 e 1,68 para Cu, Pt e Au, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a Tabela 3.1, vemos que as reduções na energia total dos sistemas *bulk* se dão, basicamente, em virtude da adição das correções de van der Waals, uma vez que tal energia é somada à energia total do cálculo PBE. As maiores diferenças na energia total em relação ao PBE são observadas para Pt ($-1{,}79$ eV) e Au ($-1{,}49$ eV). Já dentre as correções, observamos que os menores valores se dão para PBE+TS+SCS, o que pode ser resultado de um tratamento mais refinado das interações de longo alcance, em que os parâmetros C_6 e as polarizabilidades não são fixados ao longo do cálculo, mas calculados de forma auto-consistente a partir da densidade eletrônica, capturando de forma mais eficiente características do ambiente atômico.

3.3 Superfícies limpas

A energia de superfície e a função trabalho são importantes propriedades no estudo de superfícies.(188) A estabilidade da estrutura de uma superfície particular depende de sua energia de superfície, uma vez que o processo de criação da superfície requer que ligações entre átomos sejam quebradas em determinado plano, bem como o entendimento de processos como adsorção e segregação.(189, 195) A energia de superfície, σ_s, é definida como a energia necessária para dividir um cristal em duas partes, ou em dois cristais semi-infinitos.(193) Medidas experimentais da energia de superfície são bastante difíceis, estando propensas a vários erros, muitas vezes devido ao grande número de impurezas presentes sobre as mesmas.(189, 196) Normalmente, ela pode ser medida através da tensão superficial à temperatura de fusão do metal e, então, extrapolados para 0 K.(180, 189, 196–197) Logo, a determinação teórica da energia de superfície se mostra bastante útil, sendo ainda relativamente simples, fornecendo, por exemplo, informações sobre o empacotamento da estrutura, bem como, sua relação com os diferentes planos cristalográficos.(189, 197)

A partir da aproximação de supercélula, podemos obter energia de superfície para um cristal monoatômico a partir do cálculo de um *slab* com N camadas pela relação (180, 189)

$$\sigma_s = \frac{1}{2}(E_{\text{tot}}^{slab} - NE_{\text{tot}}^{bulk}), \tag{3.2}$$

sendo E_{tot}^{slab} a energia total do *slab* por célula unitária (1×1), E_{tot}^{bulk} a energia total por átomo do sistema *bulk*. O fator $\frac{1}{2}$ é devido à termos duas superfícies equivalentes, uma no topo e outra na base do *slab*. Como apontamos, o número de camadas no *slab* deve ser suficiente para uma boa descrição da superfície, sendo que no limite de grandes valores de N a energia de superfície deve convergir para o valor mais adequado.(189, 197–198) No caso de superfícies metálicas compactas, N é da ordem de $4 - 6$ camadas.(189)

Já a função trabalho, descreve a capacidade de um elétron de escapar da superfície para a região de vácuo, ou seja o quão fortemente ligado à superfície está o elétron.(180, 195) No processo de formação da superfície, os elétrons tendem a se acumular na região limite sólido-vácuo gerando um dipolo de superfície, devido à separação de cargas, o qual será uma barreira à ejeção de elétrons na região de vácuo.(195) Esse dipolo de superfície depende de como os átomos estão dispostos na última camada, ou seja, do plano cristalográfico e da mesma forma, também dependerá a função trabalho.(180, 195, 199) Então, fenômenos que ocorram sobre a superfície como adsorção de moléculas, ou átomos podem alterar a distribuição de cargas, alterando o valor da função trabalho. Logo, o estudo da função trabalho pode fornecer informações importantes sobre a interação da superfície com possíveis adsorbatos.(180) Em DFT, para um sistema periódico, a função trabalho é dada como a diferença entre o potencial eletrostático total em um

ponto distante da superfície e a energia de Fermi (189)

$$\Phi = V_{\text{pot}}(\mathbf{r}_{\text{vac}}) - E_{\text{Fermi}}, \tag{3.3}$$

em que E_{Fermi} é a energia de Fermi do sistema e $V_{pot}(\mathbf{r}_{vac})$ é o potencial eletrostático em um ponto distante da superfície, tal que a densidade eletrônica tende a zero, nesse caso no meio da região de vácuo.

Como apontamos, propriedades químicas e físicas, como a energia de superfície e a função trabalho, dependem de sua configuração atômica.(200) O arranjo cristalográfico de superfícies pode ser obtido por uma variedade de métodos experimentais, os quais, no entanto, precisam ser muitas vezes combinados para obter um único resultado.(190) A técnica mais comum utilizada é a difração de elétrons de baixa energia (LEED, do inglês *low energy electron diffraction*), a qual é capaz de caracterizar uma ampla área de superfície, fornecendo informações sobre fenômenos de relaxação e reconstrução.(188, 190, 200) A relaxação ou relaxação intercamadas é dada por um deslocamento vertical dos planos atômicos para cima ou para baixo, mas sem alterar a periodicidade lateral ou a simetria da superfície, enquanto a reconstrução altera essa simetria, muitas vezes resultando em uma estrutura bastante diferente daquela encontrada no *bulk*. Ambos os fenômenos ocorrem como forma de minimizar a energia de superfície.(189–190, 200) Em virtude das dificuldades em se caracterizar superfícies, o número de estruturas quantitativamente resolvidas está bem abaixo daquele para estruturas *bulks*, os quais, na maioria das vezes, podem ser estudados por métodos de difração de raios-X.(190) Dessa forma, estudos de primeiros príncipios podem ajudar no entendimentos dessas propriedades, uma vez que apresentam resultados quantitativos em boa concordância com os experimentais em muitos casos.(180)

A relaxação intercamadas, d_{ij}, é dada pela relação (193, 197)

$$\Delta d_{ij} = [(d_{ij} - d_0) \times 100]/d_0, \tag{3.4}$$

sendo d_0 o espaçamento entre camadas para a superfície não relaxada, o qual assume os valores $a_0/\sqrt{3}$, $a_0/2$ e $a_0\sqrt{2}/4$ para as superfícies (111), (100) e (110), respectivamente. Resultados experimentais mostram que, em geral, superfícies metálicas tendem a apresentar uma relaxação intercamadas compressiva devido à uma suavização da densidade eletrônica na camada mais externa.(188–189, 200) Superfícies mais densamente empacotadas, como a (100) e (111), apresentam uma pequena relaxação, enquanto em superfícies mais aberta, (110), o efeito é mais pronunciado, gerando relaxações em camada ainda mais internas, chamado multirelaxações.(188–189) Dessa forma, quanto menos empacotada é uma superfície ou quanto mais "aberta", maiores serão suas relaxações intercamadas.(197)

Para compreender algumas dessas propriedades de superfícies, como energia de

superfície, função trabalho e relaxação intercamadas para diferentes ambientes atômicos, utilizamos as superfícies com baixos índices de Miller (100), (110) e (111) para estudar a convergência dessas propriedades em função do número de camadas no *slab* para os metais de transição Cu, Pt e Au. Além disso, estamos interessados nesses metais para nossos estudos posteriores. Os resultados de convergência são apresentados no Apêndice D. Trabalhos anteriores mostraram que a energia de superfície tende a aumentar com o aumento no número de camadas de acordo com a Equação 3.2,(193, 198, 201) podendo ser resultado de diferentes parâmetros dos cálculos do *bulk* e da superfície quando tomados separadamente.(197, 201–202) Para evitar essa divergência, Fiorentini e Methfessel(198) propuseram obter um ajuste linear da Equação 3.2 e assim obter E_{tot}^{bulk} como o coeficiente angular da reta, obtido na relação linear entre a energia total do *slab* e o número de camadas N.(193, 197–198) Logo, evitando fazer um cálculo de *bulk* separadamente.(197) No Apêndice D, apresentamos os resultados comparados entre essas duas metodologias, observando que a proposta de Fiorentini e Methfessel fornece valores de energias de superfície melhor convergidos, enquanto no primeiro caso constatamos a divergência da energia de superfície com o aumento no número de camadas para os metais de transição analisados.

Da Silva (180), no entanto, não observou a mesma divergência para os sistemas Cu(111), apontando que os resultados obtidos por Fiorentini e Methfessel (198) surgem de imprecisões na integração da zona de Brillouin dos sistemas *bulk* e das superfícies, lembrando ainda que a convergência dos sistemas *bulk* não necessariamente implicam na convergência das superfícies.(180, 193) Para tanto, ele utilizou uma alta densidade de pontos k, descrevendo com alta precisão a zonda de Brillouin de ambos os sistemas, *bulk* e *superfície*. Recentemente, Sun e Ceder (202) propuseram um novo método de construção de *slabs* que possibilita remover erros na integração da zona de Brillouin das superfícies, convergindo a energia de superfície em relação ao número de camadas com uma densidade de pontos k moderada.(202) Em nosso caso, utilizamos parâmetros com alta precisão tanto para os cálculos de *bulk* quanto para superfícies, mas estamos utilizando o método PAW (implementado no VASP), diferente de Da Silva (FP-LAPW, do inglês *full-potential linearized augmented plane wave* implementado no código WIEN) e Fiorentini e Methfessel (FP-LMTO, do inglês *full-potential linear muffin-tin orbital method*). Dessa forma, observa-se que esse comportamento de divergência pode se apresentar diferentemente dependendo do código de estrutura eletrônica utilizado, ou seja, além do problema evidente na integração da zona de Brillouin, há ainda questões relacionadas à própria implementação do código, tal que comparações devem ser tratadas cuidadosamente. Além disso, outros sistemas ainda precisam ser verificados. Também podemos perceber um comportamento oscilatário da energia de superfície, o qual está relacionado à efeitos quânticos de tamanho (do inglês, *quantum size effects*). Da Silva (180, 193) demonstrou no caso das superfícies com baixos índices de Miller par Al que esses efeitos estão

relacionados à densidade de estados ocupados no nível de Fermi, os quais apresentam um comportamento oscilatório com o aumento no número de camadas. Então, esse comportamento reflete em propriedades como energia de superfície e função trabalho, como podemos observar nos estudos de convergência apresentados no Apêndice D.

Uma primeira aproximação para obtenção da energia de superfície pode ser feita pelo número de ligações quebradas no momento da formação da superfície, ou seja, as ligações que faltam na camada mais externa da superfície. Vemos, por exemplo, que os valores de energia de superfície são crescentes na ordem TM(111) < TM(100) < TM(110), o qual está relacionado ao número de ligações quebradas que são de 3, 4 e 6,(203) respectivamente, para estas superfícies. Então, tomando a energia de superfície das superfícies TM(111), temos aproximadamente 0,47, 0,65 e 0,34 eV/átomo para Cu, Pt e Au. Dividindo esses valores por 3 (número de ligações quebradas), temos 0,16, 0,22 e 0,11 eV/átomo que são os valores aproximados da energia de superfície por ligação quebrada, ou seja, a energia correspondente à uma ligação quebrada. Multiplicando esses valores por 4 e 6, correspondentes às superfícies TM(100) e TM(110), respectivamente, teremos para os casos Cu(100), Pt(100) e Au(100), 0,64, 0,88 e 0,44 eV/átomo e para Cu(110), Pt(110) e Au(110), obtivemos 0,96, 1,32 e 0,66eV/átomo. Vemos que esses valores são bastante aproximados dos valores médios observados na Figura D.2, mostrando que o modelo de ligações quebradas fornece boas aproximações para estes casos.(203)

A função trabalho é melhor comportada se comparada à energia de superfície, quando analisada em função do número de camadas no *slab*, apresentando valores razoavelmente convergidos a partir de 5–8 camadas para todos as superfícies com baixo índice de Miller. Desses resultados, podemos observar ainda o comportamento dependente da face cristalográfica da superfíce, tal que a função trabalho tende a ser maior para superfícies mais empacotadas como a (111), observando-se a tendência $\Phi_{(111)} > \Phi_{(100)} > \Phi_{(110)}$, como já reportado na literatura.(193, 197, 199)

Como esperado, observamos as maiores relaxações para as superfícies TM(110) ficando em torno de $\simeq 15\,\%$, o que concorda com resultados da literatura como os apresentados por Singh-Miller e Marzari (2009) (197) com relaxações de $-15{,}03\,\%$ e $-12{,}94\,\%$ usando PBE para as superfícies Pt(110) e Au(110) e também $-18{,}05\,\%$ e $-20\,\%$ para os resultados experimentais das mesmas superfícies, respectivamente.(197) Esse resultado já era esperado, uma vez que essa é a superfície menos empacotada dentre as três aqui avaliadas. Os valores negativos indicam uma compressão, enquanto que valores positivos são atribuídos à uma expansão na camada da superfície. Também, como esperado as superfícies (111) apresentam os menores valores de relaxação $\simeq 1\,\%$ por serem as mais densamente empacotadas. Restando, finalmente as superfícies (100) com valores entre aproximadamente $-1\,\%$ e $-4\,\%$. Os valores de relaxação se mantêm em um valor médio com o aumento do número de camadas, sendo observada alguma discrepância, principalmente, para $n = 2$.

Tabela 3.2 – Função trabalho, Φ, em eV, energia de superfície, σ_s, em eV e relaxação intercamadas, d_{ij}, em Å, das superfícies (100), (110) e (111) para os metais Cu, Pt e Au. Os números de camadas utilizados foram 7, 8 e 11 para as superfícies (111), (100) e (110), respectivamente.

		Φ		σ_s		d_{ij}	
Metal	Superfície	PBE	Expt.	PBE	Expt.	PBE	Expt
Cu	(100)	4,54	5,10[a]	0,58	0,85[c]	−2,63	−1,1[i]
				0,61		−2,6[e] −2,55[h]	−2,1[j]1
	(110)	4,32	4,48[a]	0,86	1,33[c]	−10,65	−7,9[i] −10[i]
				0,89		−10,8[e] −9,74[h]	−8,5[k] −5,3[l]
	(111)	4,78	4,94[a]	0,45	0,69[c]	−0,37	−0,70[m]
				0,47		−1,19[f,g]	0,5 e 1[n] −0,30[o]
Pt	(100)	5,70	5,82[b]	0,93	0,90[d]	−2,46	0,2[p]
				0,92		−2,37[d]	
	(110)	5,35	5,84[a]	1,33	1,30[d]	−15,94	−18,47[q]
				1,25		−15,03[d]	
	(111)	5,69	5,93[a]	0,64	0,65[d]	1,07	0,6[r]
				0,64		0,85[d]	1,1[s]
Au	(100)	5,12	5,47[a]	0,45	0,46[d]	−1,12	−20[t]
				0,48		−1,51[d]	
	(110)	4,95	5,37[a]	0,66	0,69[d]	−13,30	−20[u]
				0,67		−12,94[d]	
	(111)	5,17	5,31[a]	0,32	0,35[d]	1,13	1,5[v]
				0,34		−0,04[d]	

[a] Ref. (1) [f] Ref. (180) [k] Ref. (204) [p] Ref. (205) [u] Ref. (206)
[b] Ref. (207) [g] Ref. (193) [l] Ref. (204) [q] Ref. (208) [v] Ref. (209)
[c] Ref. (210) [h] Ref. (58) [m] Ref. (211) [r] Ref. (200) Ver também Wan et al. (212)
[d] Ref. (197) [i] Ref. (213) [n] Ref. (214) [s] Ref. (215)
[e] Ref. (189) [j] Ref. (216) [o] Ref. (217) [t] Ref. (218)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 3.2, apresentamos resultados para as propriedades Φ, σ_s e d_{ij} referentes às superfícies (100), (110) e (111) para Cu, Pt e Au, utilizando para tanto superfícies com aproximadamente as mesmas espessuras e com resultados para função trabalho convergidos. Dessa forma, temos 7, 8 e 11 camadas para (111), (100) e (110). Os valores de σ_s foram obtidos através da Equação 3.2 utilizando dois valores de E_{bulk} diferentes, um para um cálculo separado e outro a partir do ajuste linear da reta σ_s *versus* número de camadas. Já Φ e d_{ij} foram calculados utilizando as Equações 4.1 e 3.4, respectivamente. Em geral, os resultados para essas superfícies são subestimados em relação aos resultados experimentais e aumentam gradativamente com o número atômico. No caso, sabe-se que em condições experimentais algumas superfícies como Au(110) possuem reconstruções,(219–223) o que também contribui para a discrepância entre os resultados teóricos e experimentais.(199) A função trabalho para as superfícies (111) apresentam os menores erros em relação aos resultados experimentais, 2 %–4 %. Já as outras superfícies, (100) e (110), podem apresentar erros da ordem de 11 %. As energias de superfície e as relaxações intercamadas concordam bem tanto com resultados teóricos quanto experimentais, como visto na Tabela 3.2. Como discutimos, as superfícies (110) apresentam maiores valores de relaxação intercamadas, da ordem de 10 %-15 %, uma vez que são menos empacotadas.Veremos mais adiante que a adsorção de átomos sobre a superfície também pode afetar consideravelmente a função trabalho. E para tanto buscaremos repostas nas transferências de carga e efeitos geométricos.

3.3.1 Densidade de estados

Nesta seção apresentamos alguns resultados referentes às densidades de estados para as superfícies de Cu, Pt e Au comparadas aos respectivos sistemas *bulk*. Adicionalmente, apresentamos densidades de estados para os *bulks* de Cu, Rh, Pd, Ir, Pt e Au na Figura 3.2 para comparação. Além da densidade total, mostramos também as decomposições nas bandas s, p e d, na Figura 3.3. Como se tratam de metais de transição é possível vermos uma maior contribuição da banda d, sendo que a ocupação dessa banda é responsável por definir as propriedades físicas dos metais de transição.(177–178) No caso, Cu e Au possuem, no estado fundamental, a banda d completamente preenchida, sendo chamados de metais nobres, apresentando, assim, densidades locais de estados similares.

Uma diferença notável na densidade local de estados é a baixa densidade de estados ocupados no nível de Fermi para Cu e Au, enquanto que para os demais metais eles atravessam o nível de Fermi com alguma ocupação, sendo maiores as contribuições para Pd e Pt. No caso, as superfícies de Pt também possuem estados que atravessam o nível de Fermi, o que favorece a interações com adsorbatos, por exemplo.(224)Já superfícies de Cu e o Au apresentam interações fracas, tendo o Au um cárater ainda mais nobre que o Cu.(224) Finalmente, devido ao caráter magnético do *bulk* de Pd, podemos notar um deslocamento dos estados *spin-up* em relação aos *spin-down* ou vice-versa.

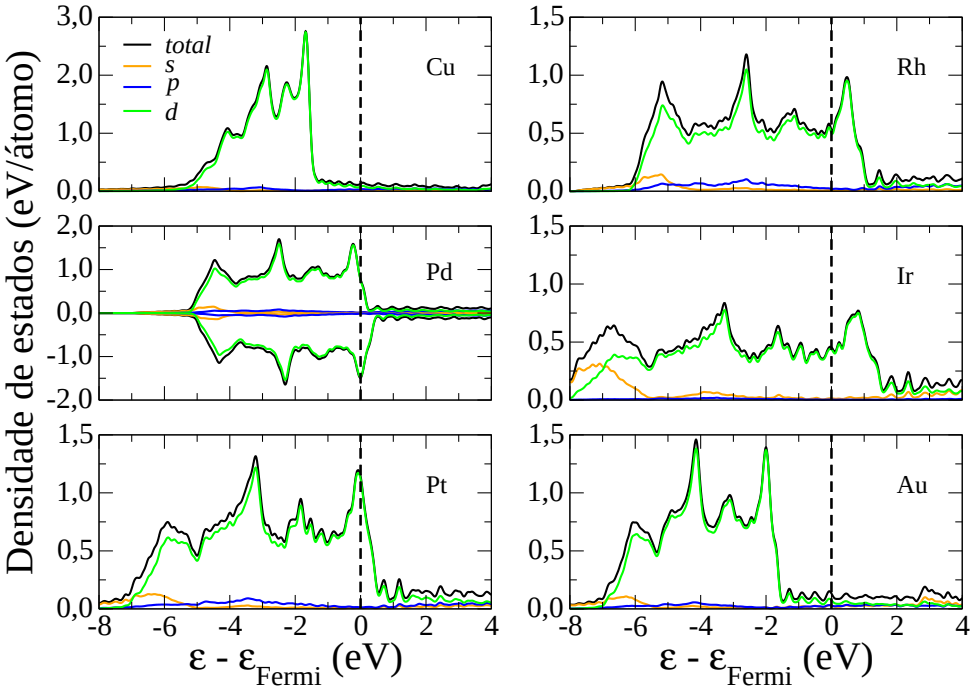

Figura 3.2 – Densidades total e local de estados para os *bulks* dos metais de transição Cu, Rh, Pd, Ir, Pt e Au.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um parâmetro chave no estudo de superfícies de metais de transição é o centro de gravidade dos estados d ocupados ou centro da banda d da camada mais externa. Se compararmos as superfícies aos sistemas *bulk* vemos que há um deslocamento do centro da banda em direção ao nível de Fermi, como na Figura 3.3. Dessa forma, há um aumento do número de estados d próximos ao nível de Fermi (225) na camada mais externa, o que pode aumentar a capacidade de interação desses estados do metal, viabilizando muitas reações químicas nesse ambiente. Isso acontece em virtude da redução da coordenação efetiva do sistema ou número de vizinhos mais próximos. Logo, se olharmos para os sistemas *bulk fcc* teremos uma coordenação efetiva igual 12, enquanto que na camada mais externa das superfícies esse número é reduzido, para 9, 8 e 7 no caso das superfícies (111), (100) e (110), respectivamente. Adicionalmente, se compararmos a camada mais externa com a camada adjacente, notaremos também um deslocamento do centro da banda, uma vez que as camadas mais internas tendem a preservar a coordenação efetiva do *bulk*. As maiores diferenças, ainda que minimamente, se dão para as superfícies de Pt, podendo-se dizer que a Pt é a mais "reativa" em relação aos outros dois metais, segundo o modelo da banda d, o qual discutiremos mais tarde nos processos de adsorção.

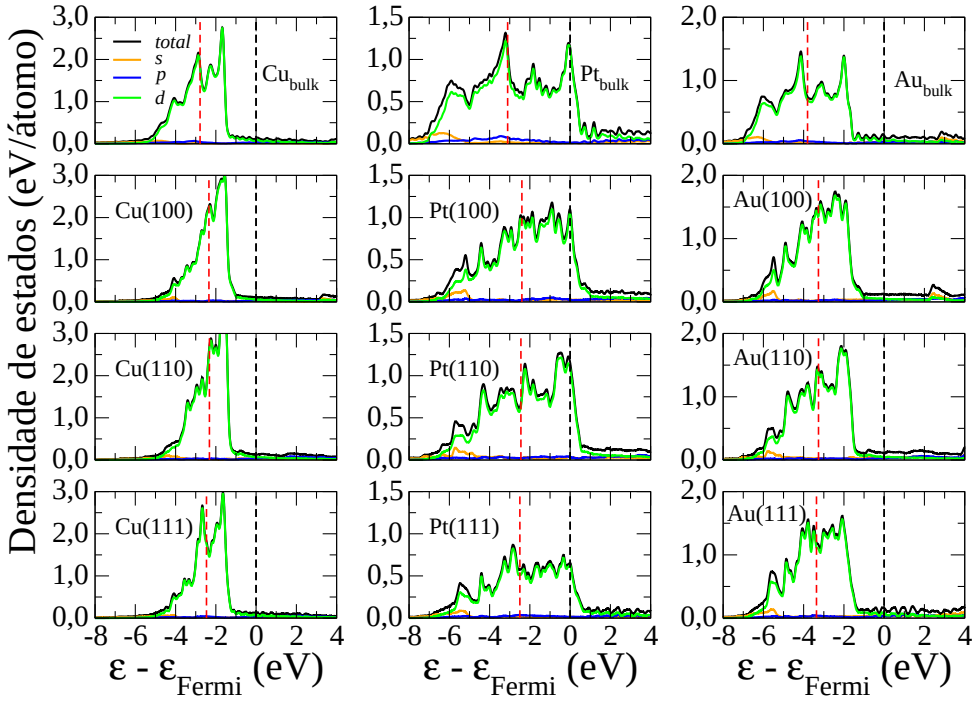

Figura 3.3 – Densidades total e local de estados para as superfícies TM(100), TM(110) e TM(111), com TM = Cu, Pt e Au, com 8, 7 e 11 camadas, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4 Adsorção de metais de transição em superfícies de Cu(111) e Au(111)

A fim de estudar o comportamento das superfícies de metais de transição devido à inserção de adátomos, utilizamos as superfícies Cu(111) e Au(111) como substratos e adsorvemos diferentes metais de transição (adátomos) sobre estas, no caso Rh, Pd, Ir e Pt. Isso nos garante diferentes comportamentos, levando-se em conta os diferentes parâmetros de rede apresentados pelos *bulks* de Cu e Au, bem como os demais adátomos utilizados. Além disso, podemos avaliar o papel dos diferentes efeitos de deformação (do inglês, *strain*) induzidos nas primeiras camadas das superfícies sobre suas propriedades energéticas, geométricas e eletrônicas. Para tanto, utilizamos dados adquiridos anteriormente em nossos cálculos de *bulk* e superfícies limpas. Dessa forma, em todos os cálculos utilizaremos células unitárias de superfície 3×3 com 5 camadas e uma região de vácuo de $\simeq 16\,\text{Å}$. Os adátomos foram adsorvidos em ambos os lados da superfície a fim de manter a simetria de inversão e, consequentemente, dispensar o uso de correções de dipolo elétrico. A seguir detalharemos a metodologia utilizada para modelar as adsorções e diferentes possibilidades de arranjos sobre as superfícies.

3.4.1 Modelagem estrutural das superfícies deformadas

Como citamos, os átomos de metais de transição foram adsorvidos em ambos os lados das superfícies de Cu(111) e Au(111). Consideramos então vários recobrimentos de superfície, Θ_{TM}, variando de $\Theta_{\mathrm{TM}} = \frac{1}{9}, \frac{2}{9}$ até 1,0 monocamada. Ou seja, variamos o número de átomos adsorbatos (ou adátomos), n, sobre as superfícies ou substratos X(111) a partir de $n = 1$ até 9. Para todos os cálculos de superfície, os átomos da camada central, foram "congelados" em suas posições originais, ou seja, àquelas do sistema *bulk fcc*, enquanto permitiu-se a relaxação de sua posição inicial para todos os átomos e adátomos restantes na estrutura, ver Figura 3.4.

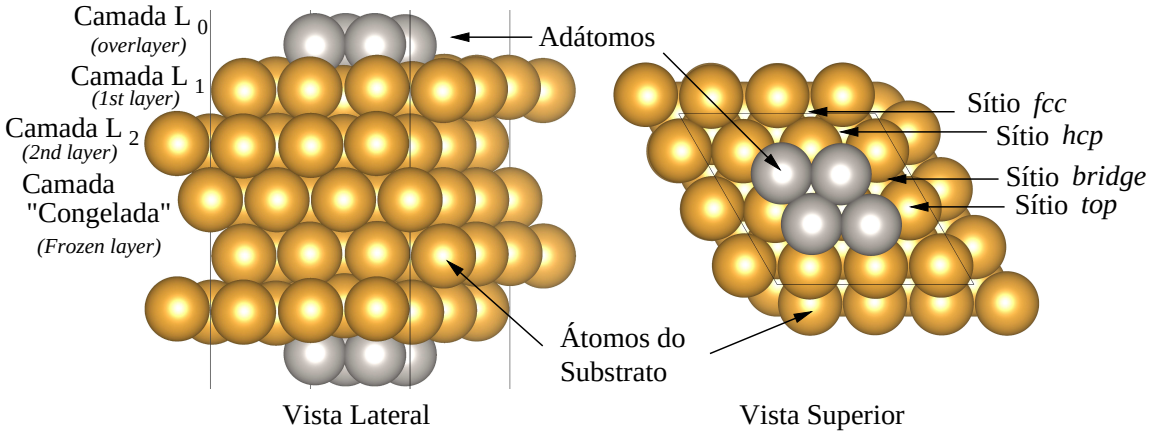

Figura 3.4 – Vistas lateral e superior do modelo de superfície (estrutura) empregado para o estudo das propriedades de adsorção de adátomos.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(54–55)

Então, para identificar um conjunto confiável de modelos de superfície para a TM_n/X(111), que inclui as configurações consideradas de mais baixa energia e os isômeros de alta energia, muitas possibilidades para as configurações iniciais foram consideradas, uma vez que variamos a composição e as posições atômicas (sítios) dos átomos adsorvidos. Os seguintes passos foram realizados empregando a estrutura mostrada na Figura 3.4: (i) No primeiro passo, um único adátomo, $n = 1$, foi colocado em um dos sítios de adsorção de alta-simetria da superfície X(111) (logo acima de um único átomo da superfícice - posição *top*; em um "buraco" ou sítio triplamente coordernado - posição *hollow*, podendo seguir o empilhamento do tipo cúbico de face centrada (*fcc*) ou hexagonal compacto (*hcp*, do inglês *hexagonal close-packed*); e por último na posição entre dois átomos (sítio duplamente coordenado) do substrato (formando uma "ponte") - posição *bridge*. Formando assim uma nova camada chamada camada L_0; (ii) Alternativamente, o adátomo de metal de transição foi trocado com um átomo do substrato (Cu ou Au) localizado na primeira camada (ou camada mais externa do substrato), camada L_1, a qual está exposta à região de vácuo. (iii) Todas essas configurações para $n = 1$ foram otimizadas, e os resultados foram levados em conta para a construção de novas configurações iniciais para $n = 2$, e

assim por diante, até $n = 9$. (iv) Para todas estas configurações, análises da simetria foram levadas em conta para evitar modelos de superfície com grande similaridade e para minimizar o número de configurações. Todos os modelos iniciais foram calculados para cada sistema TM_n/X(111). Assim, embora o número de configurações seja finito (793 no total para a TM_n/Cu(111) e TM_n/Au(111)), as configurações calculadas proporcionam um conjunto representativo para descrever as mais importantes propriedades físicas dos sistemas TM_n/X(111).

3.4.2 Energias totais relativas

Na Figura 3.5, mostramos o número de configurações consideradas e sua energia total relativa às configurações de mais baixa energia. Todas as configurações TM_n/X(111) podem ser separadas em dois grupos, ou seja, (i) configurações em que todos os adátomos TM_n estão sobre as superfícies X(111) ocupando a camada L_0 (também chamada de *overlayer*), TM_n/X_9/X(111) também chamado *on-surface*, e (ii) configurações em que todos os adátomos TM_n são trocados com átomos da superfície (Cu ou Au) passando a ocupar a camada L_1, nomeados X_n/TM_nX_{9-n}/X(111) ou *sub-surface*.

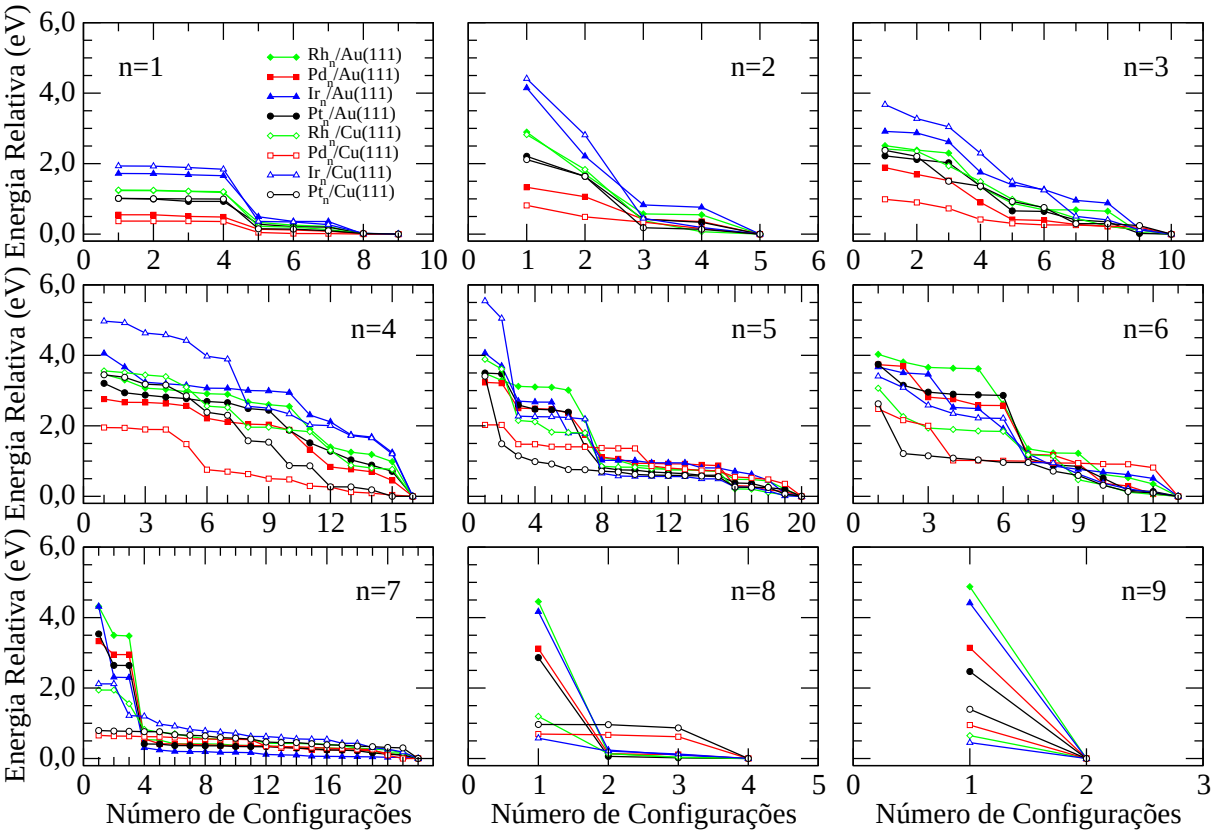

Figura 3.5 – Energias totais relativas às configurações de mais baixa energia. n representa o número de adátomos de metais de transição.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(54–55)

Assim, a energia total relativa por adátomo, ΔE_{tot}, entre as configurações de mais

baixa energia, ou seja, $TM_n/X_9/X(111)$ e $X_n/TM_nX_{9-n}/X(111)$ pode ser calculada com

$$\Delta E_{\text{tot}} = [E_{\text{tot}}^{\text{lowest}}(TM_n/X_9/X(111)) - E_{\text{tot}}^{\text{lowest}}(X_n/TM_nX_{9-n}/X(111))]/2n) \tag{3.5}$$

Logo, o ΔE_{tot} fornece uma indicação da preferência dos adátomos TM_n por sítios de adsorção sobre X(111) (camada L_0) ou por sítios da rede na primeira camada da superfície (a camada mais externa do substrato ou camada L_1). Os resultados são mostrados na Figura 3.6. Para ambos os sistemas, observa-se que ΔE_{tot} decresce com o aumento do recobrimento por adátomos TM_n, o que indica uma forte preferência por sítios da rede na camada L_1 ao invés de sítios de adsorção de alta simetria na camada L_0, entretanto, há uma clara dependência do recobrimento de adátomos.

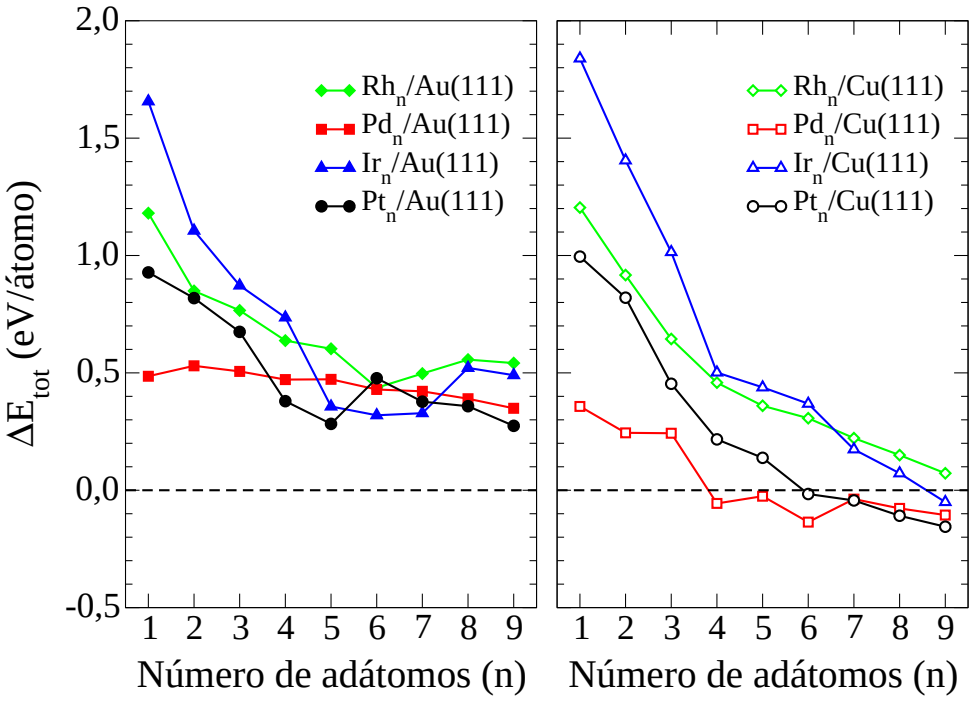

Figura 3.6 – Energias totais relativas por adátomo, ΔE_{tot}, entre as configurações de mais baixa energia *on-surface*, $TM_n/X_9/X(111)$, e as de mais baixa energia *subsurface*, $X_n/TM_nX_{9-n}/X(111)$, em função do número de adátomos TM_n, TM = Rh, Pd, Ir, Pt e X = Cu, Au. As diferenças de energia positiva/negativa indicam que, a configuração *sub-surface* ou a *on-surface* é energeticamente favorável, respectivamente.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(54–55)

Para as configurações $TM_n/Au(111)$, encontramos que $\Delta E_{\text{tot}} > 0$ para cada recobrimento TM, logo há uma forte preferência pelos sítios da camada L_1. A partir desses resultados observamos a forte antissegregação para os sistemas $TM_n/Au(111)$. Para as configurações $TM_n/Cu(111)$, as tendências são ligeiramente diferentes, em particular para Pd e Pt (Figura 3.6). Por exemplo, em baixos recobrimentos, $\Delta E_{\text{tot}} > 0$, o que indica uma preferência energética para a camada L_1 ao invés de sítios de adsorção na camada L_0. Entretanto, em altos recobrimentos de Pd e Pt tais como $\Theta_{\text{Pt}} = 1.0$ monocamada, vemos que $\Delta E_{\text{tot}} < 0$, e assim, os adátomos ficam diretamente expostos à região de vácuo, o que pode ser explicado pela grande tensão compressiva induzida pelo substrato Cu(111).

No caso dos sistemas TM_n/Cu(111), podemos dizer que a segregação é dependente do recobrimento, uma vez que em baixos recobrimentos observamos um comportamento de antissegregação, enquanto que em altos recobrimentos observamos uma forte tendência de segregação.

3.4.3 Configurações TM_n/X(111) de mais baixa energia

As configurações de mais baixa energia (vista superior e lateral) são mostradas na Figura 3.7 para as configurações TM_n/X(111). Para baixos recobrimentos, ambos os sistemas exibem um comportamento similar. Os sítios de adsorção de mais baixa energia para um único adátomo está em um sítio da camada L_1. Por exemplo, os adátomos (Rh, Pd, Ir, Pt) trocam sua posição com os átomos do substrato (Au, Cu), que ocupam um sítio *hollow* na camada L_1 mais próximo do adátomo inserido. O segundo adátomo substitui um átomo do substrato na primeira camada de superfície e os átomos do substrato ocupam os sítios mais próximos dos adátomos. Assim, esse resultados indica uma interação atrativa entre os adátomos localizados na primeira camada, o que dá origem à formação de uma camada de substrato sobre os adátomos.

Para as configurações TM_n/Au(111), esta tendência segue adátomo por adátomo até o limite em que todos os átomos do substrato de Au fiquem expostos à região de vácuo, enquanto que os adátomos ficam abaixo dela. Deve-se notar que as configurações de menor energia para cada recobrimento são compostas de adátomos inseridos na camada L_1, enquanto que os átomos de substrato são expostos à região de vácuo, e, portanto, não há mistura entre ádatomos e átomos do substrato de Au(111) na mesma camada nas configurações de mais baixa energia (ou seja, não há indicativos da formação de uma liga).

As tendências não são exatamente as mesmas para todos adátomos sobre Cu(111). Por exemplo, Rh_n/Cu(111) seguem as mesmas tendências descritas anteriormente para TM_n/Au(111), e, portanto, a configuração de mais baixa energia Cu_9/Rh_9/Cu(111) é formada no limite de $\Theta_{Rh} = 1.0$ monocamada. Para Ir_n/Cu(111), a mesma tendência é observada até $n = 8$, enquanto que para $n = 9$, os adátomos de Ir estão expostos a região de vácuo. Para Pd_n/Cu(111), as diferenças começam em $n = 4$, sendo a configuração de mais baixa energia composta por átomos de Pd e Cu misturados na camada L_0 (*overlayer*) e na camada L_1, e no limite de altos recobrimentos, todos os adátomos de Pd estão expostos à região de vácuo. Para as configurações Pt_n/Cu(111), a preferência dos átomos de Pt por sítios na camada L_0 começa para $n = 6$, e no limite de altas coberturas, todos os adátomos de Pt também ficam expostos à região de vácuo. Assim, as principais diferenças ocorrem apenas em altos recobrimentos, enquanto para baixos, ambos os sistemas TM_n/X(111) mostram o mesmo comportamento.

Nossos resultados para as configurações TM_n/Au(111) concordam com estudos sobre ligas TM baseados em modelos de ligações quebradas e eletrônicos.(45, 226–230) Por

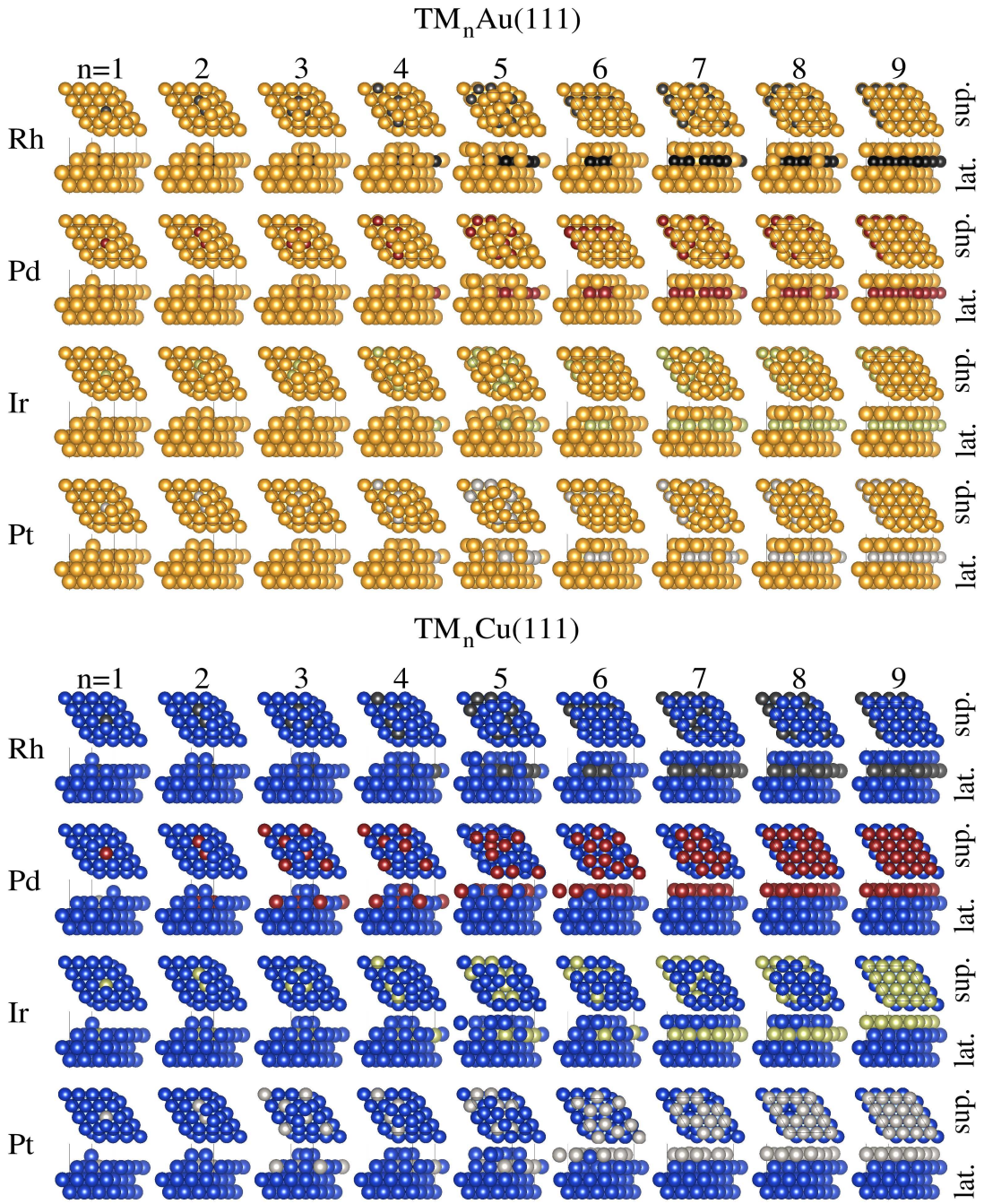

Figura 3.7 – Configurações de mais baixa energia para TM$_n$/Au(111) e TM$_n$/Cu(111). Na figura, as esferas douradas e azuis indicam átomos de Au e Cu, respectivamente, enquanto os adátomos são indicados pelas esferas de cores diferentes.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(54–55)

exemplo, de acordo com Dowben et al.,(228) um átomo maior tende a ocupar posições de adsorção sobre a superfície, enquanto adátomos menores tendem a ocupar sítios da rede (*bulk*). Esta tendência ocorre, principalmente, quando existe uma grande diferença nos tamanhos atômicos dos átomos do adsorbato e do substrato (hospedeiro). Nesse caso, existe um de alívio de tensão no *bulk* ou nas primeiras camadas da superfície que, consequentemente, leva a uma diminuição na energia total do sistema.(228) Como dissemos acima, para as configurações TM/Au(111), nossos resultados concordam com

esse estudo, uma vez que o raio atômico do Au (1,47 Å) é maior do que para o Rh (1,35 Å), Pd (1,39 Å), Ir (1,37 Å) e Pt (1,40 Å), enquanto que para Cu é 1,28 Å.

Além disso, a interação dos adátomos com Au é mais forte do que entre átomos Au−Au. Assim, através da substituição do átomo de Au do substrato por adsorbatos Rh, Pd, Ir ou Pt, teremos um alívio de tensão da rede, bem como, um decréscimo na energia relacionado às ligações quebradas na superfície. O resultado é uma diminuição na energia total do sistema.(228) Estudos de segregação de superfície usando modelos eletrônicos (45, 226, 229–230) também apontam para tal comportamento nos sistemas TM_n/Au(111).

Uma diferença nas constantes de rede do adátomo e do substrato (e, consequentemente, nas distâncias entre vizinhos mais próximos (do inglês *nearest neighbors*, NN) na superfície) dará origem a diferentes tipos de tensão elástica da rede. As distâncias NNs em superfícies (111) de Au (2,94 Å) e Cu (2,57 Å) são, respectivamente, maiores / menores do que a de qualquer TM considerado (Rh, 2,69 Å; Pd, 2,78 Å; Ir, 2,72 Å; Pt, 2,81 Å, todos os valores para superfícies (111) de TM) e, deste modo, teremos uma tensão de alongamento/compressão nas estruturas de adsorção para as superfícies de Au(111)/Cu(111). A tensão resultante irá afetar a sobreposição dos estados d do metal em sítios vizinhos e, assim, modificar a estrutura da banda d e a posição do centro da banda. Então, de acordo com o modelo de Hammer-Nørskov (225), isso irá influenciar a atividade catalítica dos metais envolvidos.

Ruban et al. (231) analisaram o deslocamento do centro da banda d em uma extensa base de dados de superfícies de impurezas de TM e *overlayers*. A partir desse estudo concluíram que um *overlayer*, cuja constante de rede do metal constituinte seja menor que do metal presente no substrato, deslocará o centro da banda d da para maiores energias, uma vez que irá expandir ao adsorver sobre o substrato. Ou seja, em direção ao nível de Fermi. Metais com constantes de rede maiores que a da superfície de liga metálica deslocam o centro da banda d do *overlayer* para menores energias, distanciando-se do nível de Fermi. Essas tendências resultam de uma combinação da mudança da largura de banda d no processo de formação da liga, e o deslocamento do centro da banda d para manter o preenchimento da banda d constante.

Para as configurações TM_n/Cu(111), no entanto, muitos pontos ainda permanecem obscuros. O tamanho atômico do Cu (1,28 Å) é menor do que o do Rh (1,35 Å), Pd (1,39 Å), Ir (1,37 Å) e Pt (1,40 Å). Assim, de acordo com o modelo de ligações quebradas de Dowben et al.,(228) configurações *sub-surface* se tornam desfavoráveis. No entanto, alguns estudos que envolvem modelos eletrônicos indicam essas configurações como as mais favoráveis.(227, 229–230) A comparação dos resultados dos sistemas TM_n/Cu(111) com esses modelos, mostra que, no limite de baixos recobrimentos, há um acordo com modelos eletrônicos, ou seja, as configuraçõeses *sub-surface* são mais estáveis. Entretanto, para mais altos recobrimentos os resultados concordam com modelos de ligações quebradas

indicando configurações *on-surface* como mais estáveis. Um interessante resultado experimental recente, apresentado por Lucci et al.,(232–233) mostrou que em baixas recobrimentos, diga-se no limite de um átomo, átomos de Pt tendem a ser incorporados ao substrato de Cu(111). Como é de conhecimento da comunidade científica, a Pt apresenta uma vasta aplicabilidade no que diz respeito às suas propriedades catalíticas, porém apresenta elevado custo econômico. Dessa forma, conseguir reduzir a quantidade de Pt utilizada obtendo, no entanto, uma atividade catalítica satisfatória, consiste em um dos principais objetivos de muitos trabalhos reportados na literatura.(54, 94, 232–234)

A preferência por formar estruturas estáveis *on-* ou *sub-surface* de TM sobre as superfícies Au(111) e Cu(111) é consistente com as tendências para a energia de segregação dos componentes da liga TM apresentado por Ruban et al..(230) Eles observaram que, com base na diferença das energias de superfície calculadas dos constituintes da liga, e levando em conta as diferenças de estrutura cristalina entre o substrato e a impureza que altera o caráter local do estado d em torno das impurezas, pode-se prever se dado componente da liga irá segregar (isto é, é mais estável na superfície) ou não. De acordo com seus resultados para todos os sistemas TM/Au(111) (TM = $\mathrm{Rh, Pd, Ir, Pt}$) considerados aqui, devemos esperar uma forte antissegregação (0,7 eV–0,3 eV). Isto indica que, de forma consistente com a Figura 3.7, as posições do *bulk* ou *sub-surface* dos TMs são mais favoráveis.

Para os sistemas TM/Cu(111) esse acordo é menos claro. Para átomos de Rh no substrato de Cu uma forte antissegregação (ou seja, as posições *sub-surface* dos adátomos de Rh) deve ser esperada, o que concorda com nossos resultados (Figura 3.7). Para Pd e Pt no substrato de Cu, respectivamente, uma segregação moderada ou nenhuma segregação está prevista. No último caso, podemos ver na Figura 3.7 que em nossos cálculos a preferência por posições *on-* ou *sub-surface* depende do recobrimento, ou seja, Θ_{TM} dependente. Tal dependência parece se manter também para os sistemas Ir/Cu(111), em que, para menores recobrimentos, as posições *sub-surface* são favorecidas (sem segregação), de acordo com Ruban et al..(230) Já para uma monocamada completa, a configuração *on-surface* é mais estável.

3.4.4 Parâmetros estruturais: Coordernação e comprimentos de ligação

Para obter uma melhor compreensão das propriedades estruturais das configurações de menor energia TM_n/X(111), utilizamos dois parâmetros de ambiente locais empregando o conceito de coordenação efetiva (235–236) como uma função do número de adátomos TM. Assim, calculamos o número de coordenação efetiva (ECN), que indica o número efetivo de átomos vizinhos mais próximos (NN) em torno de um átomo em particular, e a média ponderada dos comprimentos de ligação média, d_{av}, que fornece a distância média ponderada para os átomos NNs. Os resultados para o ECN e o d_{av} são mostrados na Figura 3.8. Para as superfícies limpas X(111), os átomos do substrato na primeira camada superficial (camada mais externa da superfície limpa) tem ECN = 9 NNS, enquanto os

átomos do substrato inferiores à primeira camada têm coordenação maior ou do tipo *bulk* (isto é, ECN = 12 NNs). Para um único adátomo de TM sobre uma superfície X(111) (nesse caso na camada L_0, vide Figura 3.4) ocupando sítios *hollow* (do tipo *fcc* ou *hcp*), *bridge* e *on-top*, o valor do ECN será 3, 2 e 1 NNS, respectivamente.

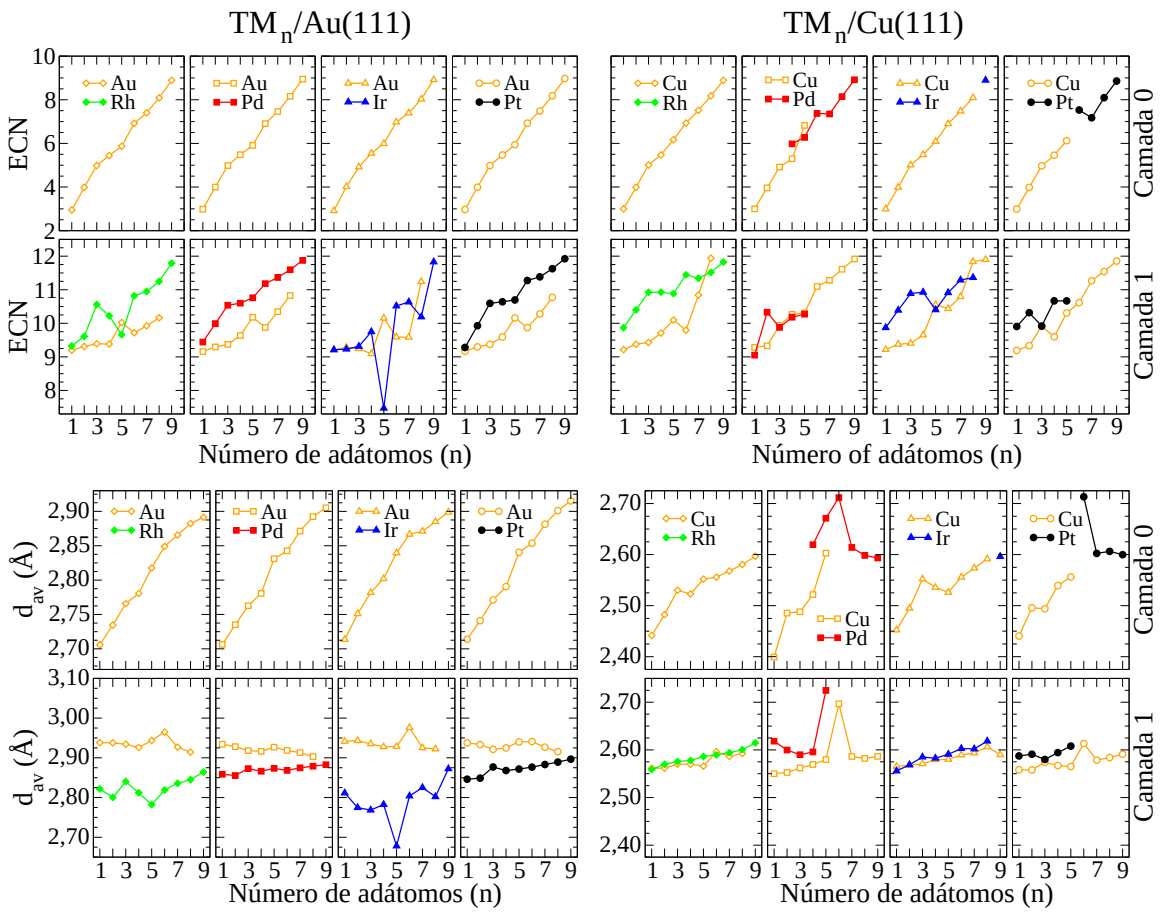

Figura 3.8 – Número de coordenação efetiva, ECN (parte superior), em função do número de adátomos TM sobre as superfícies Au(111) e Cu(111); Comprimento de ligação médio, d_{av} (parte inferior), em função do número de adátomos TM nos sistemas TM$_n$/Au(111) e TM$_n$/Cu(111). Picos e mudanças nas tendências das curvas indicam mudanças nas posições dos átomos da camada 0 para a camada 1, como visto na Figura 3.7.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(54–55)

Observamos que o ECN para adátomos TM nos sistemas TM$_n$/Au(111) e Rh$_n$/Cu(111) aumentam de 9 para 12 NNs. Isso acontece porque os adátomos ocupam sítios da primeira camada do substrato (camada L_1) e são recobertos com os átomos do substrato que foram "expelidos" dessa camada. Assim, no limite de $\Theta_{\text{TM}} = 1.0$ monocamada, os adátomos formam um ambiente do tipo *bulk* com ECN = 12 NNS, enquanto que os átomos do substrato ficam expostos à região de vácuo com ECN = 9 NNs. Para [Pd, Ir e Pt]/Cu(111), os adátomos se comportam de forma distinta, veja a Figura 3.8. Após um aumento inicial a partir de 9 NNS para 12 NNS, a curva de ECN tem uma quebra com um súbito decréscimo do ECN para 9 NNS, para 1,0 monocamada de Ir, em torno de 6 NNS para $\Theta_{\text{Pd}} = \frac{4}{9}$ monocamada e cerca de 7 NNS para $\Theta_{\text{Pt}} = \frac{6}{9}$ monocamadas. Então, nesses dois últimos casos, o ECN aumenta novamente para 9 NNS em 1,0 monocamada. Essa súbita

mudança reflete o favorecimento de sítios de adsorção *on-surface* para os sistemas com maior recobrimento de adátomos.

Na camada L_0 para ambos os substratos de Cu(111) ou Au(111), em geral, o ECN aumenta de 3 para 9 NNS. Isto deve ser esperado, uma vez que o ECN para a primeira camada atômica de uma superfície limpa é 9 NNS e um único átomo colocado em um sítio *hollow* sobre a superfície tem 3 NNs. Assim, uma análise dos resultados para o ECN nos permite afirmar se as superfícies de Cu(111) ou Au(111) estão sendo recobertas com os adátomos de TM ou com os átomos hospedeiros Cu ou Au, respectivamente. No entanto, como pode ser visto na Figura 3.8, existem algumas mudanças abruptas devido à troca entre estruturas *sub-* e *on-surface* que ocorre para estas configurações. Desse modo, os átomos que aparecem na superfície, após a ruptura observada nas curvas do ECN, são adátomos, veja a Figura 3.8. Por outro lado, no caso de TM_n/Au(111) os adátomos não aparecem na camada L_0. Nesse caso, os adátomos trocam suas posições com os átomos de Au formando uma primeira camada de substrato (camada L_1) mista, Figura 3.7.

Para TM_n/Au(111), os átomos de Au localizados na camada L_1 mantêm o seu comprimento de ligação médio (d_{av}) similar ao do seu metal original em função do número de adátomos, mudando menos de 0,05 Å neste intervalo. A redução observada no d_{av} para os átomos de Au pode ser explicada, em princípio, pela diferença entre as ligações Au−Au e Au−TM. Como a ligação Au−Au é maior do que a ligação Au−TM, o comprimento de ligação para os átomos de Au diminui por causa das contribuições para as distâncias NNs que vêm dos átomos de Au e de TM e, em média, as distâncias NNs diminuem um pouco. Podemos usar a mesmo ideia para os sistemas TM_n/Cu(111). No entanto, nesse caso, a ligação Cu−Cu é menor do que a ligação Cu−TM, então para esses sistemas observamos um pequeno aumento do d_{av} para os átomos de Cu, menos de 0,05 Å também.

Para os átomos do substrato (hospedeiros) na camada L_1, temos um comportamento distinto quando comparamos os sistemas TM_n/Au(111) e TM_n/Cu(111). Para TM_n/Au(111), o d_{av} para os adátomos é um pouco maior do que para seu metal original, o que indica que a primeira camada está submetida a uma tensão expansiva, isto é, há uma expansão da superfície. No caso dos sistemas TM_n/Cu(111), o d_{av} para adátomos são menores do que o seu metal original. Assim, neste caso, a primeira camada parece estar sob uma tensão compressiva. Para os átomos de Au sobre a superfície (na camada L_0), seu comprimento de ligação d_{av} aumenta, quase linearmente, de 2,70 Å até 2,90 Å com o número de adátomos aumentando de $n = 1$–9. Este comportamento pode ser explicado pela coordenação dos átomos de Au na camada L_0, que aumenta a partir de cerca de 3 até 9 NNS para $n = 1$–9.

3.4.5 Energias de adsorção

Para caracterizar as interações TM_n−X(111) analisamos a energia de adsorção dos adátomos, que pode ser calculada usando a relação,

$$E_{\mathrm{ad}} = [E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{TM}_n/\mathrm{X}(111)} - (E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{X}(111)} + nE_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{TM\ átomo}})]/2n \ , \tag{3.6}$$

em que $E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{TM}_n/\mathrm{X}(111)}$, $E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{X}(111)}$, e $E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{TM\ átomo}}$ são as energias totais do sistema TM_n/X(111), da superfície limpa X(111), e do átomo de TM livre, respectivamente. O valor de n indica o número de adátomos, e o fator $\frac{1}{2}$ é devido à presença de adátomos em ambos os lados da superfície. Os resultados são mostrados na Figura 3.9. Em termos simples, quanto mais negativa é a energia de adsorção, mais forte será a ligação adátomo-substrato. Isto é, os adátomos serão mais fortemente ligados ao substrato. Para todos os sistemas TM_n/X(111), com exceção do sistema Pt/Cu(111), verificamos que a energia de adsorção aumenta quase linearmente em seu valor absoluto com o número de adátomos nas superfícies X(111). A ligação dos adátomos é mais forte sobre a superfícue de Cu(111) do que para a de Au(111), com exceção do Pd/Au(111) em $\Theta_{\mathrm{Pd}} > \frac{6}{9}$ monocamada. Podemos ver que as menores diferenças ocorrem para adátomos $4d$ em X(111), enquanto os maiores para adátomos $5d$ em X(111). Consequentemente, a energia de adsorção é superior por quase 0,7 eV–1,0 eV para Ir_n/Cu(111) do que para Ir_n/Au(111).

Recentemente, Santana e Rösch (71) empregando cálculos de DFT relataram que a energia de ligação de Pt_3 em X(111) é maior do que para Pd_3/X(111). Além disso, ambos os grupos se ligam mais fortemente em Cu(111) do que em Au(111). Ambas as tendências são consistentes com nossos resultados, Figura 3.9, no entanto, as nossas energias de ligação são nitidamente mais elevadas, o que pode ser explicado como se segue. Santana e Rösch consideraram a adsorção de aglomerados triangulares de TM apenas sobre a superfície, enquanto nas configurações de mais baixa energia, os adátomos TM_3 ocupam sítios da rede na primeira camada do substrato e os átomos do substrato (Au ou Cu) são expostos a região de vácuo. Além disso, os nossos resultados indicam que a ligação mais forte para os adátomos sobre Cu(111) em comparação com Au(111) pode ser explicada pela grande transferência de carga entre os adátomos e átomos de Cu. Isto é apoiado por nossos resultados usando a análise de cargas segundo o conceito de Bader que serão apresentadas mais adiante.

3.4.6 Densidade de estados

Vimos que centro da banda d dos estados d ocupados em relação ao nível de Fermi é um parâmetro importante para a compreensão das interações na superfície, podendo ser correlacionado com a magnitude da energia de ligação do adsorbato com o substrato.(224–225) Calculamos a densidade total (TDOS, do inglês *total density of*

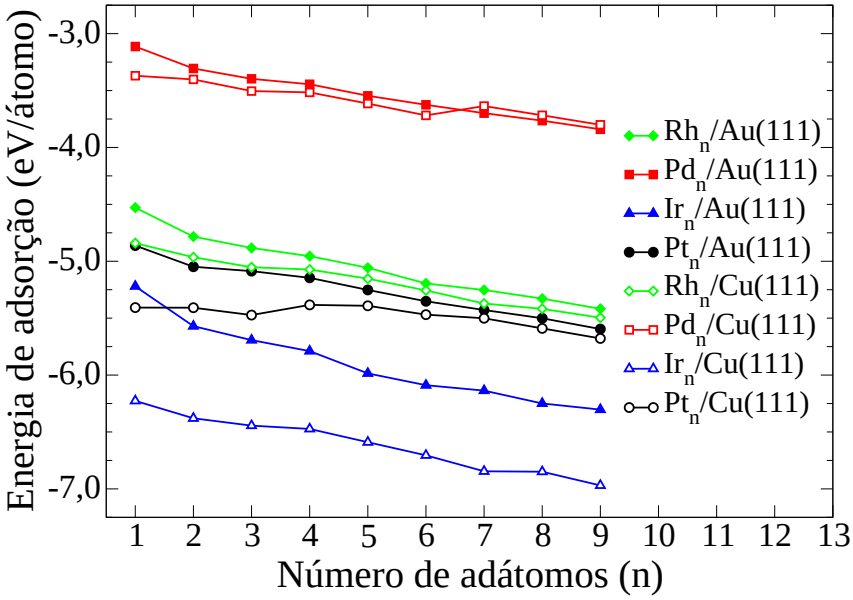

Figura 3.9 – Energia de adsorção, E_{ad}, *versus* número de adátomos de metais de transição sobre as superfícies Au(111) e Cu(111). Energias negativas indicam sistemas estáveis.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(54–55)

states) e local dos estados (LDOS, do inglês*local density of states*) eletrônicos para cada configuração TM$_n$/X(111) de mais baixa energia mostrada na Figura 3.7. Para todas estas configurações, em geral, duas espécies químicas (os adátomos e átomos do substrato) podem ser vistas na camada L_0 e na primeira camada do substrato, camada L_1, enquanto existe apenas uma espécie química no segunda camada do substrato (átomos do substrato). Assim, separamos as LDOS em cinco grupos distintos, a saber: os adátomos e átomos de substrato na camada L_0 e L_1; os átomos do substrato na segunda camada. Os centros da banda d foram calculados para os LDOS médios para cada grupo, e os resultados são mostrados na Figura 3.10 juntamente com os centros da banda d da primeira e segunda camadas para as superfícies limpas Cu(111), Rh(111), Pd(111), Ir(111), Pt(111), e Au(111). Na Figura 3.10, à direita, podemos observar uma distinção para a camada L_0, L_1 e segunda camadas. Além disso, as colunas representam os resultados para cada adsorbato (Rh, Pd, Ir e Pt, respectivamente) sobre uma superfície específica.

Para TM$_1$/Au(111), o centro da banda d dos átomos de Au localizados na camada L_0 estão no intervalo de $-2{,}60\,\mathrm{eV}$ até $-2{,}70\,\mathrm{eV}$, e com um aumento no número de átomos de Au nessa camada, o centro da banda d é deslocado para "longe" ou para "baixo" em relação ao nível de Fermi, ou seja para menores energias. No limite de uma monocamada de Au completa exposta à região de vácuo, o centro da banda d da camada L_0 atinge valores de centro da banda d próximos àqueles observados para a primeira camada (camada L_1) da superfície limpa Au(111), $-3{,}39\,\mathrm{eV}$. Para os átomos de Au localizados na camada L_1, o centro da banda d difere por cerca de $0{,}20\,\mathrm{eV}$ dos resultados para a superfície limpa de Au(111), e um comportamento semelhante também é observado para os átomos de Au localizados na segunda camada, exceto para pequenos desvios encontrados para

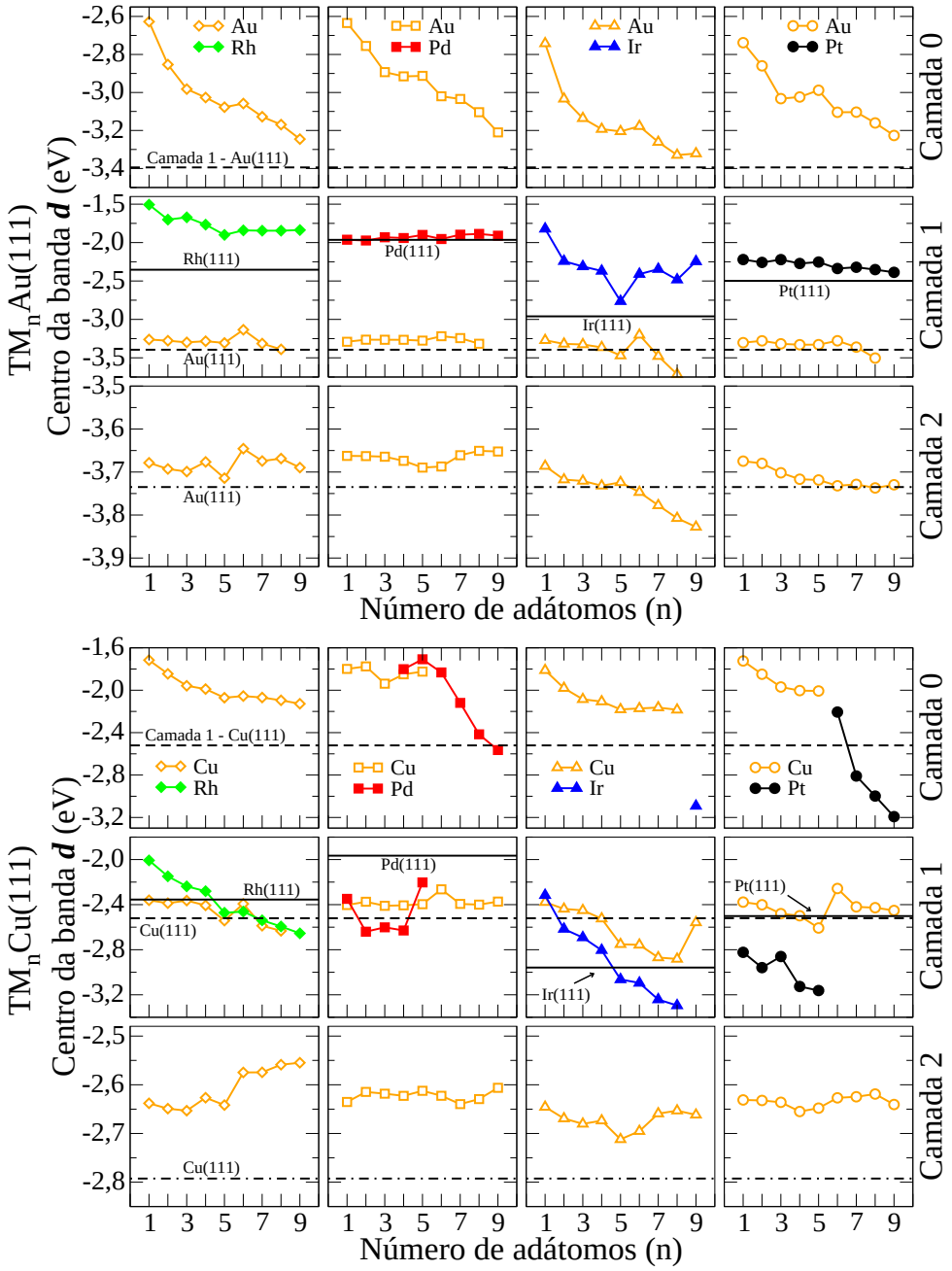

Figura 3.10 – O centro da banda d dos estados d ocupados em relação ao nível de Fermi para os adátomos de TM na camada L_0 (*overlayer*) e na camada L_1 (camada mais externa do substrato), e os átomos do substrato localizados na camada L_0, na L_1 e segunda camadas do substrato para as configurações de mais baixa energia dos sistemas (a) TM$_n$/Au(111) e (b) TM$_n$/Cu(111).

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(54–55)

$\Theta_{\mathrm{TM}} \geq \frac{5}{9}$. Para TM$_n$/Au(111), o centro da banda d do Rh, Ir e Pt é deslocado em direção ao nível de Fermi por 0,20 eV–1,0 eV se comparados com suas superfícies limpas TM(111), enquanto que para o Pd o valor é quase o mesmo que para a superfície limpa Pd(111), −1,96 eV. Assim, o centro da banda d dos adátomos de Pd não foi afetado pela presença dos átomos de Au do substrato na camada L_0. Nossos resultados para TM$_n$/Au(111) diferem de cálculos anteriores usando DFT,(71) por cerca de 0,7 eV–0,8 eV, o que pode ser explicado pelas diferenças nas configurações de mais baixa energia, como discutido

anteriormente.

Ao contrário dos resultados obtidos para os sistemas TM_n/Au(111), que mostram mudanças suaves em função do recobrimento por adátomos, o centros da banda d para os sistemas TM_n/Cu(111) apresentam oscilações. Para um único átomo de Cu localizado na camada L_0, o centro da banda d é praticamente o mesmo para todos os adátomos de TM (ou seja, $-1{,}70\,\mathrm{eV}$), que é de cerca de $0{,}80\,\mathrm{eV}$ acima do centro da banda d da camada L_1 para a superfície limpa de Cu(111), $-2{,}52\,\mathrm{eV}$. Para um número maior de átomos de Cu do substrato localizados na camada L_0, o centro da banda d se desloca em direção àquele para as superfície limpa de Cu(111), no entanto, ele não atinge o valor observado para essa supercífice (por exemplo, é $0{,}39\,\mathrm{eV}$ mais alto em energia para uma monocamada completa de adátomos de Rh). Para os adátomos de Pd, Ir e Pt sobre Cu(111), o centro da banda d dos átomos de Cu na camada L_0 é mais elevado em cerca de $0{,}80\,\mathrm{eV}$, $0{,}35\,\mathrm{eV}$ e $0{,}50\,\mathrm{eV}$, respectivamente, em comparação com a superfície limpa de Cu(111). Para os átomos de Cu na primeira camada, excetuando-se alguns casos, a posição do centro da banda d é semelhante ao do primeira camada da superfície limpa Cu(111), o que também foi observado para os sistemas TM_n/Au(111), enquanto que há alterações relativamente grandes no centro da banda d para os átomos de Cu na segunda camada.

Para os sistemas Rh_n/Cu(111), observamos que o centro da banda d dos adátomos de Rh se deslocam de $-2{,}0\,\mathrm{eV}$ ($n = 1$) para aproximadamente $-2{,}60\,\mathrm{eV}$ ($n = 9$). Uma tendência semelhante pode ser observada para os adátomos de Ir sobre o substrato de Cu(111). No entanto, para adátomos de Pd e Pt, há diferenças substanciais devido à localização dos adátomos na camada L_0 para elevados recobrimentos. Em particular, podemos observar grandes alterações na posição do centro da banda d quando há poucos adátomos localizados na camada L_0, ao passo que, com o aumento do recobrimento, o centro da banda d é deslocado para longe do nível de Fermi. Comparado com resultados anteriores,(71) nossos valores para os centros da banda d estão deslocados para baixo por cerca de $1{,}0\,\mathrm{eV}$. Isto pode ser explicado pelo fato de que os adátomos Pd_3 e Pt_3 estão localizados na camada L_0, cuja posição do centro da banda d está mais próxima do nível de Fermi devido à redução da coordenação.

As alterações no centro da banda d dos átomos no *overlayer* (isto é, adátomos e substrato) pode ser explicada pelas alterações na coordenação dos átomos. Por exemplo, sabe-se que quando mais átomos se ligam ao substrato, suas coordenações aumentam e a posição do centro da banda d é deslocada para baixo.(45) Isto se deve à mudanças na densidade eletrônica local, que por sua vez se devem à redistribuição de elétrons ou a sobreposição de estados d. Por exemplo, se o número de NNs aumenta, o número elétrons compartilhados também aumenta, então a densidade de estados torna-se mais ampla e é deslocada para baixo para manter o preenchimento de elétrons da banda d. O comportamento de deslocamento da banda d, observado para os átomos de Au e Cu na

camada L_0 dos sistemas TM/Au(111) e TM/Cu(111), em função do número de adátomos nos sistemas, confirma esta ideia. Logo, quando o número de adátomos aumenta, o ECN dos átomos do substrato também aumenta, Figura 3.8.

Os centros da banda d dos átomos do substrato na camada L_0 bruscamente deslocam-se para cima, o que indica um ambiente mais reativo do que a superfície limpa do metal do substrato. Este é um resultado importante, pois a maioria das reações ocorre na superfície, e assim somos capazes de ajustar propriedades destas. Para os sistemas TM/Au(111) e Rh/Cu(111), quando o recobrimento atinge 1,0 monocamada, o centro da banda d é deslocado para cima por $\simeq$ 0,2 eV em relação aos substratos metálicos; ou seja, é aproximadamente o mesmo. Essa pequena diferença pode ser atribuída à deformação e ao efeito de ligante, que ocorrem simultaneamente, pois, em todos estes casos, temos uma camada de adátomos abaixo da camada L_0. Um comportamento ligeiramente diferente pode ser observado para 1,0 monocamada dos sistemas Ir/Au(111). No entanto, uma análise mais profunda dos resultados para o d_{av} nos permite perceber que este sistema apresenta grandes desvios.

3.4.7 Função trabalho e transferência de carga

A fim de obter uma melhor compreensão dos sistemas TM_n/X(111) foram consideradas as alterações da função de trabalho, Φ, dada pela Equação 4.1, devido à adsorção de TM. Os resultados são mostrados na Figura 3.11, juntamente com a função trabalho das superfícies limpas dos metais de transição considerados aqui. Os resultados para as superfícies limpa são bastante próximos dos valores experimentais.(1) A discrepância entre os valores obtidos usando o funcional PBE e os experimentais são menores do que 0,40 eV para o pior caso (ou seja, de Rh(111)), enquanto encontra-se na faixa de 0,10 eV–0,15 eV para as superfícies limpas Cu(111), Pd(111), Ir(111), Pt(111) e Au(111).

Em geral, assume-se que a alteração da função trabalho do substrato devido à adsorção de espécies químicas ($\Delta\Phi = \Phi^{\mathrm{TM}_n/\mathrm{X}(111)} - \Phi^{\mathrm{X}(111)}$) pode ser explicada pela diferença relativa da eletronegatividade dos átomos adsorvidos e do substrato.(237–238) Por exemplo, para adátomos com maior a eletronegatividade do que o substrato, espera-se um aumento na função de trabalho devido à transferência de de carga esperada do substrato para o adátomo, e vice-versa.(238–240) No entanto, algumas vezes o comportamento de $\Delta\Phi$ pode ser contra-intuitivo, uma vez que $\Delta\Phi$ pode depender de fatores tais como a relaxação e reconstrução da superfície,(241–242) redistribuição de carga (polarização),(243–245) a natureza das ligações químicas adátomos-substratos,(238, 244) e o recobrimento da superfície.(195, 238)

Usando a escala de eletronegatividade de Pauling, todos os adátomos (Rh 2,28; Pd 2,20; Ir 2,20; e Pt 2,20) têm maior eletronegatividade do que o Cu (1,90) e menor do que o Au (2,40) (246–247) e, portanto, deveríamos esperar um comportamento diferente para os TM_n sobre Au(111) e Cu(111). Por exemplo, um aumento para os sistemas TM_n/Cu(111)

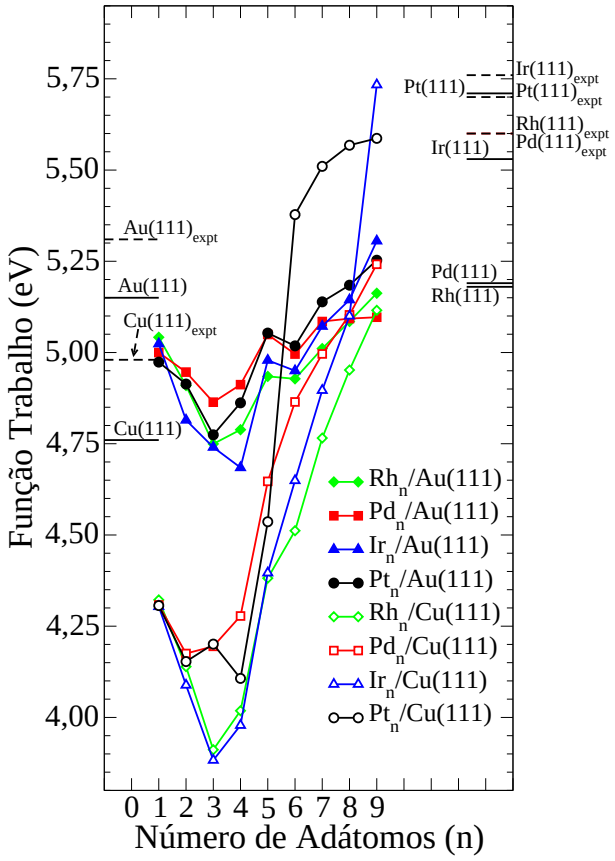

Figura 3.11 – Função trabalho dos sistemas TM_n/Au(111) e TM_n/Cu(111) em função do número de adátomos. As funções trabalho teórica (linhas horizontais contínuas) e experimental (1) (linhas horizontais tracejadas) das superfícies limpas são indicadas como referência.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(54–55)

e uma diminuição para os TM_n/Au(111), no entanto, um comportamento semelhante é obtido para as configurações de mais baixa energia em ambos os substratos, como na Figura 3.11. Descobrimos que na adsorção de TM, em baixos recobrimentos, a função trabalho de ambos os substratos diminui, o que é um resultado surpreendente à primeira vista. No entanto, um olhar mais atento às configurações dos adátomos nos sistemas considerados e a análise da transferência de carga eletrônica para ou a partir dos átomos da camada superficial mostram que a redução observada em Φ para pequenos recobrimentos pode ser avaliada em termos da diferença de eletronegatividades (transferência de carga), o efeito geométrico da suavização atômica, e da inserção dos adátomos na primeira camada para os sistemas TM_n/Cu(111).

Após uma redução inicial de Φ a partir dos valores de superfícies limpa, chega-se a um mínimo de 2 até 4 adátomos e depois há um aumento para valores próximos de $\Phi^{Au}(111)$, no caso da adsorção em superfícies de Au(111), ou para os valores correspondentes da função trabalho dos metais adsorvidos, quando a adsorção ocorre nas superfícies Cu(111). Assim, $\Delta\Phi$ pode ser compreendida como a seguir. A adsorção inicial de um a quatro átomos torna a superfície antes empacotada (111) repleta de imperfeições, mais rugosa na escala atômica, tanto no caso em que os adátomos permanecem na superfície como

no caso em que migram para a primeira camada. Este efeito geométrico é reforçado, ou enfraquecido, pela redistribuição da densidade eletrônica nos adsorbatos e nos átomos do substrato. A magnitude da redistribuição de carga eletrônica pode ser estimada a partir da análise de cargas Bader, Q_B,(248–249) dos átomos nos sistemas TM/Au(111) e TM/Cu(111). Assim, a transferência de carga, ΔQ_B, é dada pela diferença entre a carga efetiva ou carga Bader após o cálculo, Q_B, e o números de elétrons de valência, Z_{VAL}, considerado para cada átomo. Ou seja, $\Delta Q_B = Q_B - Z_{\mathrm{VAL}}$. Assim, uma carga negativa indica um ganho de carga, enquanto que um valor positivo indica uma perda de carga. Na Tabela 3.3 podemos ver os resultados de transferência de carga para todos os sistemas de mais baixa energia TM_n/X(111) com $n = 1, 4$ *e* 9.

A título de exemplo, os átomos em Pt_1 e Pt_4 são incorporados na primeira camada da superfície, movendo respectivamente, um ou quatro, átomos de Au ou Cu para posições acima dessa camada, ou seja para o *overlayer*. Os átomos de Pt que estão presentes na primeira camada do substrato ganham carga eletrônica. No entanto, este ganho de carga do eletrônica do átomo de Pt é muito maior quando esta é adsorvida no substrato de Cu(111) do que em Au(111). O átomo Pt_1 no substrato Cu(111) ganha cerca de 0,68 e, enquanto que no Au(111) ganha 0,09 e, apenas. O átomo de Cu ou Au expelido da primeira camada do substrato e movido para posições no *overlayer*, perde respectivamente 0,11 e (Cu) ou ganha 0,05 e (Au). Isso respectivamente fortalece/enfraquece o efeito geométrico da redução de Φ nos sistemas Pt/Cu(111) e Pt/Au(111). Comportamento similar, mas com alterações mais expressivas na distribuição de carga eletrônica, é observado para as conformação Pt_4. Na adorção de Pt_4 na superfície Cu(111) há um ganho de cerca de 2,09 e para os adátomos de Pt, enquanto na superfície Au(111) há uma ganho de 0,22 e. Os átomos de Cu ou Au movidos para o *overlayer*,respectivamente perdem 0,55 e (Cu) ou ganham de 0,06 e (Au). Um efeito oposto pode ser observado para a adsorção de adátomos TM em Cu(111), ou seja, a função trabalho do sistema aumenta para todos os recobrimentos de TM e, portanto, segue o comportamento esperado com base nas diferenças de eletronegatividade, no entanto, várias das estruturas atômicas são configurações de energias mais elevadas.

À medida que o número de átomos de adsorção aumenta a superfície se torna mais suave e Φ começa a aumentar. Finalmente, quando uma monocamada completa de adsorbato é formada sobre Au(111), a camada exposta a região de vácuo é apenas composta de átomos de Au e, consequentemente, os valores de Φ ficam próximos daquele para a superfície limpa Au(111). Para TM_9/Cu(111), as monocamadas de Pd, Ir e Pt estão expostas à região de vácuo, e, assim, Φ aumenta para valores próximos àqueles das superfícies limpas TM(111) desses metais. A mesma tendência pode ser observada para Rh_9/Cu(111), no entanto, neste caso, os átomos de Cu é que estão expostos à região de vácuo e os átomos de Rh formam uma monocamada adjacente.

Tabela 3.3 – Transferência de carga para as superfícies TM_n sobre Cu(111) e Au(111) com $n = 1, 4$ e 9 determinada pela análise Bader. A transferência de carga é dada por $\Delta Q_B = Q_B - Z_{\mathrm{VAL}}$. Valores negativos de carga indicam perda de carga, enquanto que valores positivos indicam ganho.

Camada	L_0		L_1		L_2	L_3
TM_n/Cu(111)	TM	Hosp.	TM	Hosp.	Hosp.	Hosp.
Rh_1	-	−0,06	0,43	−0,07	−0,30	0,00
Rh_4	-	−0,37	1,22	−0,31	−0,51	−0,08
Rh_9	-	−0,54	1,29		−0,69	−0,11
Pd_1	-	−0,03	0,36	−0,06	−0,29	0,04
Pd_4	0,21	−0,30	1,05	−0,58	−0,34	−0,08
Pd_9	1,07	-	-	−1,02	−0,04	−0,01
Ir_1	-	−0,09	0,65	−0,19	−0,36	0,00
Ir_4	-	−0,53	1,85	−0,56	−0,74	−0,05
Ir_9	1,40	-	-	−1,40	0,00	0,00
Pt_1	-	−0,11	0,68	−0,22	−0,37	0,03
Pt_4	-	−0,55	2,09	−0,77	−0,71	−0,11
Pt_9	1,56	-	-	−1,51	−0,05	0,00

Camada	L_0		L_1		L_2	L_3
TM_n/Au(111)	TM	Hosp.	TM	Hosp.	Hosp.	Hosp.
Rh_1	-	0,10	−0,13	0,23	−0,18	−0,05
Rh_4	-	0,23	−0,54	0,29	0,03	−0,03
Rh_9	-	0,62	−0,98	-	0,35	0,02
Pd_1	-	0,09	−0,09	0,22	−0,20	−0,04
Pd_4	-	0,21	−0,36	0,19	−0,02	−0,04
Pd_9	-	0,45	−0,63	-	0,21	−0,07
Ir_1	-	0,08	−0,01	0,17	−0,22	−0,04
Ir_4	-	0,13	−0,19	0,20	−0,13	0,00
Ir_9	-	0,28	−0,28	-	−0,05	0,10
Pt_1	-	0,05	0,09	0,13	−0,25	−0,05
Pt_4	-	0,06	0,22	−0,02	−0,23	−0,05
Pt_9	-	0,04	0,25	-	−0,24	−0,08

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(54–55)

3.5 Resumo

Neste trabalho, usando DFT-PBE realizamos cálculos extensivos das propridades geométricas e energéticas de metais de transição (TM) (TM = Rh, Pd, Ir, Pt) adsorvidos em superfícies limpas de Au(111) e Cu(111), para recobrimentos variando de $\Theta_{\mathrm{TM}} = \frac{1}{9}$ a 1,0 monocamada.

Para sistemas *bulk*, vimos que os valores do parâmetro de rede para o funcional PBE apresentam boa concordância com resultados experimentais, superestimando os mesmos

em menos de 2 %. A adição das correções de van der Waals contribui para a contração dos parâmetros de rede, sendo bastante acentuada no caso do Cu fazendo com que os valores sejam subestimados, enquanto para Pt e Au permanecem superestimados. Nesse último caso, no entanto, são mais próximos dos resultados experimentais se comparadados ao PBE, exceto para o PBE+D2 em que há uma forte subestimação. Adicionalmente, vimos que a correção PBE+D2 falha na predição da estrutura cristalina de mais baixa energia para o Au. Contudo, os parâmetros de rede calculados para as estruturas *fcc* apresentaram boa concordância com resultados experimentais. Em geral, os erros percentuais para as energias de coesão aumentam em valor absoluto após a adição das correções de van der Waals para o Cu e, em alguns casos, para a Pt, já para o Au tendem a diminuir. Para Pt e Au são ainda mais superestimadas para a correção PBE+D2, enquanto para o Cu isso ocorre para a correção PBE+TS.

Em baixos recobrimentos, apesar das diferenças de raios atômicos entre os adátomos e os átomos do substrato, ambos os sistemas apresentam comportamento semelhante, em que para um único adátomo o sítio da rede cristalina do substrato, localizado em sua primeira camada (camada L_1), é mais favorável energeticamente que um sítio exposto à região de vácuo (camada L_0). Por exemplo, os adátomos TM (Rh, Pd, Ir, Pt) trocam suas posições com os átomos do substrato (Cu, Au), que passam a ocupar um sítio *hollow* na camada L_0 mais próximo do adátomo inserido na primeira camada da superfície. Quando um segundo adátomo é considerado, observamos o mesmo comportamento, o que indica uma interação atrativa entre os adátomos e os átomos do substrato. Para TM_n/Au(111), esse padrão segue adátomo por adátomo até o limite em que todos os átomos do substrato ficam expostos à região de vácuo e os adátomos TM na camada adjacente. Observamos a mesma tendência para Rh_n/Cu(111). No entanto, para Ir, Pd e Pt adsorvidos em Cu(111), essa tendência é observada até $n = 4$, 8 e 6, respectivamente, enquanto para maiores recobrimentos os adátomos ficam expostos à região de vácuo.

Para os sistemas TM_n/Au(111), os átomos de Au localizados na primeira camada mantêm seus comprimentos de ligação médios (d_{av}) praticamente os mesmos que para os metais de origem em função do número de adátomos no recobrimento. Mesmo para os adátomos na mesma camada o d_{av} é um pouco maior do que para os átomos de metal original, o que indica uma tensão elástica (expansiva) produzida devido à mistura de adátomos com raios atômicos menores com os átomos de Au com raios atômicos maiores na mesma camada, no entanto, uma indicação de uma tensão de compressão pode ser vista para os sistemas TM_n/Cu(111). Ou seja, os comprimentos de ligação médios diminuem para os adátomos na primeira camada da superfície de Cu(111). Assim, em maiores recobrimentos da superfície os sítios na camada L_0 são preferíveis devido à tensão compressiva sobre o sistema.

Observamos que a energia de adsorção aumenta quase linearmente em valores absolutos em função do número de adátomos, exceto para Pt/Cu(111). O adátomos se

ligam mais fortemente à superfície Cu(111) do que para Au(111), com exceção do sistema Pd/Au(111) com $\Theta_{\mathrm{Pd}} > \frac{6}{9}$ monocamada. Pode ser visto que as menores diferenças ocorrem para adátomos $4d$ adsorvidos em X(111), enquanto que os maiores para adátomos $5d$ em X(111), com X = Cu, Au.

Para os sistemas TM_1/Au(111), os centros das bandas d dos átomos de Au localizados na camada L_0 variam no intervalo de $-2{,}60\,\mathrm{eV}$ até $-2{,}70\,\mathrm{eV}$, e um aumento no número de átomos de Au nessa camada desloca o centro da banda d para baixo, em energia, em relação ao nível de Fermi. Assim, no limite de recobrimento completo da superfície, o centro da banda d atinge quase valores similares àqueles do centro da banda d da primeira camada da superfície limpa Au(111) (isto é, $-3{,}39\,\mathrm{eV}$). As alterações no centro da banda d são devidas à redução na coordenação dos átomos de Au expostos à região de vácuo. Em contraste com os resultados para os sistemas TM_n/Au(111), o centro da banda d para os sistemas TM_n/Cu(111) apresenta fortes oscilações devido às mudanças nas configurações de mais baixas energia de *sub-surface* para *on-surface*.

Considerando a escala de eletronegatividade de Pauling, esperaria-se um comportamento diferente para os adátomos TM_n sobre as superfícies Au(111) e Cu(111). No entanto, um comportamento semelhante foi obtido para as configurações de mais baixa energia para ambos os substratos, em que a função trabalho diminui após a adsorção de TM em pequenos recobrimentos, atingindo um valor mínimo entre 2–4 adátomos. Logo em seguida, aumenta para valores próximos de $\Phi^{\mathrm{Au}(111)}$, no caso da adsorção sobre Au(111), ou para os correspondentes valores de função trabalho das superfícies limpas dos adsorbatos, para a adsorção na superfície Cu(111). Isto é, à primeira vista, um resultado surpreendente. No entanto, um olhar mais atento aos sistemas considerados e a análise da transferência de carga eletrônica para ou a partir dos átomos da camada de superficial mostra que a redução observada em Φ para pequenos recobrimentos pode ser entendida em termos (i) do efeito geométrico de suavização atômica; (ii) e da inserção dos adátomos na primeira camada para os sistemas TM_n/Cu(111). Esse efeito geométrico é afetado pela redistribuição da densidade eletrônica sobre os átomos adsorvidos e do substrato.

Capítulo 4

Os efeitos de deformação em superfícies de metais de transição sobre as propriedades das moléculas de água e etanol

4.1 Introdução

Processos de adsorção sobre metais de transição possuem grande importância em setores como a indústria química o de geração de energia e o de tecnologia.(195) Esses materiais têm grande aplicabilidade como catalisadores,(250) de tal forma a existir uma crescente demanda em melhorá-los ou mesmo modificá-los, melhorando também o entendimento de suas propriedades catalíticas, a fim de se obter custo e eficiência favoráveis.

No Capítulo 1, apresentamos importantes aplicações de catalisadores no que diz respeito à produção de energia por meio de tecnologias de células combustíveis, principalmente aquelas com vistas à produção de H_2. Apontamos também alguns obstáculos que precisam ser vencidos na síntese desses materiais, fatores que por vezes têm aumentado o número de trabalhos atuais referentes ao assunto. Um caminho que trilhado com esse intuito versa sobre modificar superfícies limpas de metais de transição, possibilitando o ajuste de propriedades que podem ser de particular interesse para reações específicas, e desse modo, tornando-as seletivas a determinadas espécies químicas, podendo, por exemplo, reduzir a quantidade de produtos indesejados de reações químicas como as moléculas de CO.(94, 233) Com base nesse tipo de metodologia, introduzimos no Capítulo 3 um estudo de primeiros princípios dos efeitos de deformações sobre as propriedades de metais de transição,(54–55) no qual mostramos a variação de algumas propriedades relacionadas às suas superfícies em relação à deposição de adátomos.

Uma vez tendo discutido sobre as variações nas propriedades de superfície de metais de transição sob diferentes tipos de deformação, temos interesse agora em avaliar qual o papel dessas deformações sobre as propriedades de adsorção das moléculas de água e etanol. Dessa forma, podemos avaliar, ainda que qualitativamente, a eficiência dessas superfícies

na adsorção dessas moléculas e verificar relações entre as superfícies não adsorvidas com aquelas adsorvidas. Para tanto, iremos analisar propriedades como as energias de ligação das moléculas e sua orientação sobre a superfícies, as diferenças na função trabalho dos sistemas, entre outros. Então, utilizaremos um conjunto limitado de superfícies, mas que apresentem diferentes condições de adsorção, ou seja, diferentes ambientes para a adsorção das moléculas. Particularmente, estudaremos as adsorções de moléculas de água e de etanol sobre as superfícies Cu(111), Pt(111), Au(111), $X_n/Pt_nX_{9-n}/X(111)$ e $Pt_n/X_9/X(111)$ (sendo X = Cu e Au, $n = 5$ e 9).

As moléculas de água e de etanol tendem a se ligar fracamente à superfícies de metais de transição, de tal forma que as forças de dispersão de London passam a ser importantes para esses sistemas. Logo, iremos utilizar correções de van der Waals a fim de melhorar a descrição dos processos de adsorção. No caso, utilizaremos uma correção amplamente empregada na literatura, a qual foi proposta por Stefan Grimme,(102–103, 172, 251–255) também conhecida como D3,(128–129) como já descrito no Capítulo 2. Por simplicidade, utilizaremos ao longo deste capítulo a abreviação PBE+D3, uma vez que essa correção foi adicionado ao funcional PBE. Em geral, com base em estudos reportados na literatura, tanto monômeros de água quanto de etanol se ligam às superfícies metálicas de metais de transição através do grupo hidroxila, OH, próximos a sítios *on-top*.(102–106, 141) Em particular, a molécula de água tende a assumir uma disposição em que o plano HOH é quase paralelo à superfície. Carrasco et al. (100) aponta que essa orientação paralela sobre sítios *on-top* é favorecida por interações suaves entre os estados d do metal e o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) da mólecula, o qual é formado pelo par isolado (*lone-pair*) dos orbitais $2p$ do O. A mesma ideia se aplica à molécula de etanol, em que o estado HOMO interage com a superfície, mas, dependendo do arranjo da molécula sobre tal superfície, podem haver contribuições de outros estados. Assim, a geometria de adsorção de moléculas de etanol sobre superfícies de metais de transição é ainda foco de alguns debates.(102–103) O fato é que alguns estudos (102, 104–106) mostram que utilizando o funcional PBE a orientação da ligação C−C é quase perpendicular à superfície. No entanto, para PBE+D3, Tereshchuk et al.,(102) observou que essa mesma ligação assume uma orientação quase paralela à superfíce, sendo as diferenças de energias muito pequenas, da ordem de alguns meV. Com isso, à temperatura ambiente se torna igualmente provável observar ambas as configurações.

4.2 Configurações Atômicas

Para estudar as propriedades de adsorção de água e etanol sob diferentes tipos de deformações ou ambientes, as quais apresentam deformações expansivas e compressivas, ao longo desse estudo iremos considerar três tipos distintos de substratos, os que

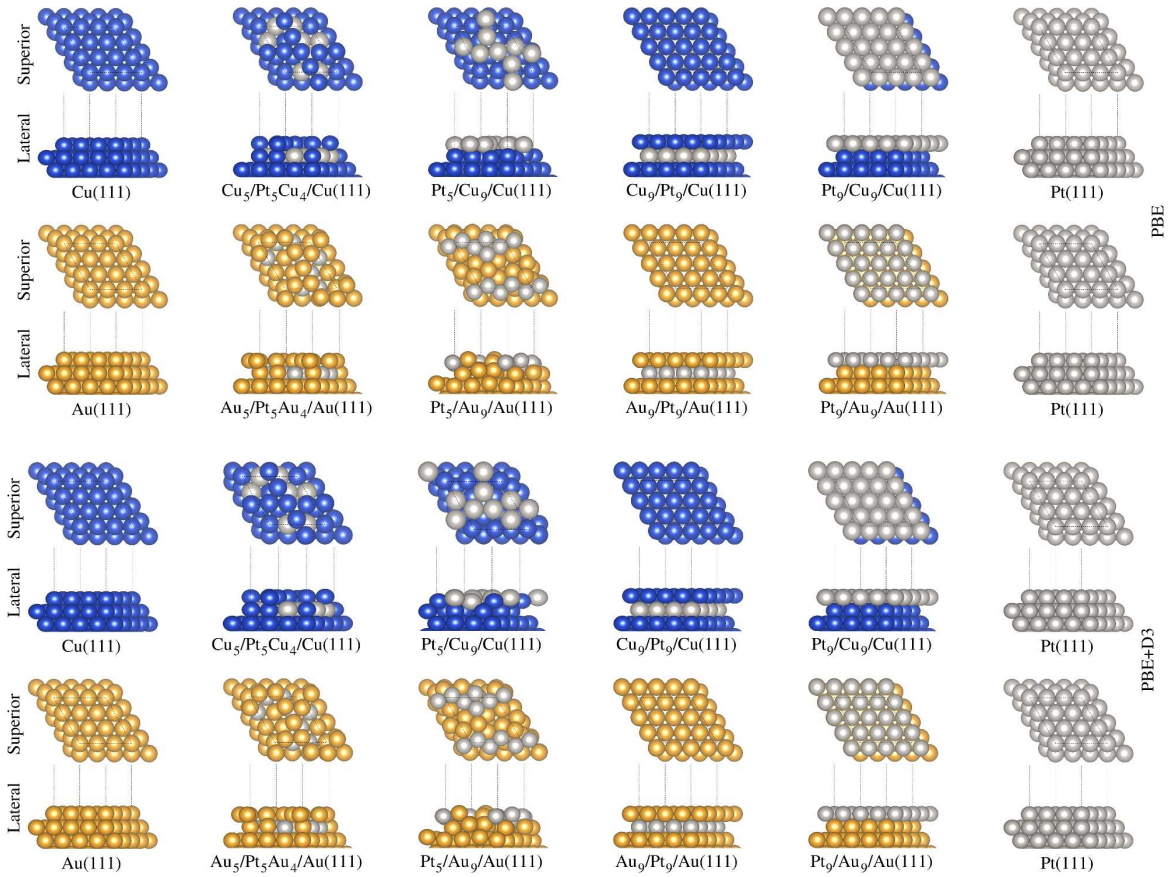

Figura 4.1 – Vistas lateral e superior para as superfícies de mais baixa energia usando PBE e PBE+D3.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

possuem recobrimento parcial (ou seja, 56 % recobertas com átomos de Pt), as monocamadas (100 % recobertas com átomos de Pt) e as superfícies (111) para Cu, Pt e Au. Para facilitar o entendimento, adotaremos as nomenclaturas de substratos com "distorções" nas primeiras camadas, "monocamadas" e "compactas", respectivamente aos casos supracitados. Vale lembrar que, em nosso estudo anterior (Capítulo 3), consideramos adsorções de metais de transição sobre a camada mais externa do substrato em questão e abaixo desta, tal que os adátomos de Pt podem ocupar regiões sobre a camada mais externa do substrato hospedeiro, denominada camada L_0 ou *overlayer*, poderam ser incorporados na camada mais externa, denominada camada L_1, trocando posições com os átomos do substrato; ou ainda, podem ocupar de forma mista as camadas L_0 e L_1. Temos então um total de 11 substratos, considerando as adsorções de Pt sobre Cu(111) e Au(111), os quais são apresentados na Figura 4.1.

Como utilizamos duas aproximações, de certa forma distintas, PBE e PBE+D3, temos a necessidade de calcular os parâmetros de rede para ambos, a fim de construir as superfícies a serem utilizadas na adsorção. Do Capítulo 2 sabemos que os resultados para o PBE costumam superestimar os valores experimentais, sendo os valores utilizados nesse trabalho dados por 3,63 Å, 3,97 Å e 4,15 Å para Cu, Pt e Au, respectivamente. Já

no caso do PBE+D3, os resultados obtidos foram 3,56 Å, 3,92 Å e 4,10 Å para Cu, Pt e Au, respectivamente, os quais são ligeiramente menores e apresentam um erro relativo em relação ao experimental (178) da ordem de −1,39 %, 0,00 % e 0,49 %, respectivamente.

A partir da definição de deformação e com base nos parâmetros de rede obtidos, podemos avaliar o tipo de deformação (compressiva ou expansiva) sobre alguns dos sistemas em virtude da deposição de átomos de Pt. Para tanto, temos que a deformação, ε, é dada por $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$, sendo l e l_0 os comprimentos finais e iniciais, no caso dos parâmetros de rede. Por exemplo, na adsorção de uma monocamada de Pt sobre Au(111), utilizando os valores para PBE, temos $\varepsilon = \frac{a_0^{\mathrm{Au}}-a_0^{\mathrm{Pt}}}{a_0^{\mathrm{Au}}} = 0.045$ ou 4,5 %, o que indica uma deformação expansiva, sendo bastante razoável dado que os átomos de Pt e Au possuem tamanhos atômicos similares. Já no caso da superfície Cu(111), temos algo em torno de −8,6 %, em que o sinal negativo indica uma deformação compressiva. No caso do PBE+D3, há um aumento considerável na deformação com a adsorção de Pt sobre Cu(111), sendo observado um aumento na rugosidade da superfície, Figura 4.1.

Dessa forma, podemos notar que, relativamente ao PBE, o PBE+D3 fornece uma contração adicional aos sistemas *bulk*, o que pode ser efeito do caráter atrativo dessa correção. Ainda assim, o PBE+D3 fornece melhores valores de parâmetro de rede, com exceção do Cu, em que há uma forte contração. Em todo caso, não podemos desprezar o poder preditivo do PBE, o qual, claramente, ainda mantém boa precisão para sistemas *bulk*.

Finalmente, promovemos a adsorção das moléculas de água e etanol em um dos lados das superfícies utilizando um grande número de configurações, de tal forma a considerar a geometria de ligação dessas moléculas. Sabemos que sistemas de adsorção envolvendo água e etanol são amplamente estudados na literatura, principalmente a adsorção de água sobre superfícies de metais de transição.(107–110) Além disso, como já apontado, a crescente demanda nos últimos anos por tecnologias que envolvam a produção de H_2, colaborou para que estudos envolvendo água e, principalmente, etanol, também tivessem um aumento considerável.(102, 104, 106, 114–116)

Com base nesses resultados, pudemos elaborar um conjunto de configurações de mais baixa energia que fosse confiável para o estudo da adsorção das moléculas de água e de etanol sobre superfícies deformadas de metais de transição. As configurações de mais baixa energia são apresentadas em vistas lateral e de superior nas Figuras 4.3 e 4.4, para PBE e PBE+D3. Cabe ressaltar que no caso PBE+D3, foram escolhidas apenas algumas configurações dentre as configurações já relaxadas utilizando o funcional PBE. Assim, tomamos 2 ou 3 configurações advindas de cálculos com PBE para adicionar as correções de van der Waals, as quais foram escolhidas com base em parâmetros energéticos, tal que foram consideradas as configurações de mais alta e mais baixa energias, assim como uma configuração intermediária (quando possível).

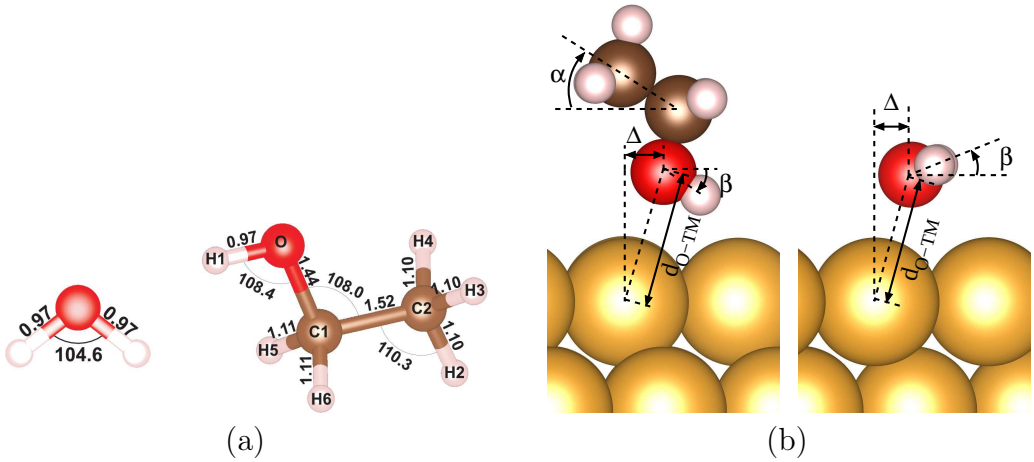

Figura 4.2 – (a) Propriedades geométricas das móleculas de água e de etanol calculadas na fase gasosa utilizando o funcional PBE. (b) Medidas adicionais podem ser encontradas na Tabela 4.1. Parâmetros geométricos utilizados para caracterizar o arranjo das moléculas de água e etanol sobre as superfícies de metais de transição. Sendo $-\frac{\pi}{2} \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2}$ e $-\frac{\pi}{2} \leq \beta \leq \frac{\pi}{2}$.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

4.3 Moléculas em fase gasosa

Antes de avaliar as propriedades de adsorção das moléculas sobre as superfícies de metais de transição, obtivemos informações sobre as mesmas em fase gasosa. Para tanto, colocamos as moléculas em caixas ortorrômbicas de dimensões $20{,}0 \times 21{,}8 \times 21{,}0$ Å^3, de tal forma a evitar ao máximo a interação entre as imagens. Vimos que as propriedades estruturais das moléculas foram bastante similares para PBE e PBE+D3, de modo que os ângulos e distâncias observados são apresentados na Figura 4.2.

O decréscimo na energia das moléculas em fase gasosa em virtude das correções de van der Waals são da ordem de $3{,}7 \times 10^{-5}$ eV/atom e $5{,}2 \times 10^{-3}$ eV/atom para água e para etanol, respectivamente. Essas diferenças representam a parcela de energia dispersiva adicionada ao sistema, sendo que no caso da molécula de etanol, as interações C−C, C−O e C−H contribuem para um aumento no valor da energia dispersiva, se comparada à molécula de água.

No caso da molécula de água obtivemos 0,97 Å para o comprimento de ligação médio dos grupos O−H e um ângulo HOH de 104,6°, os quais são relativamente bons quando comparados à resultados experimentais, 0,96 Å and 104,5°, respectivamente.(257) Os resultados para as principais distâncias e ângulos na molécula de etanol, apresentados na Tabela 4.1, apresentam-se bastante satisfatórios se comparados aos resultados experimentais.(257) Ainda para o etanol, consideramos dois dos isômeros etanol-gauche e etanol-trans, os quais diferem por uma rotação ou torsão do grupo OH em relação ao plano OCC.(258–260) Apesar de observamos uma diferença na energia total de $0{,}1 \times 10^{-3}$ eV/átomo, sugerindo que os isômeros praticamente degenerados, utilizamos ambas as configurações, uma vez que há o favorecimento de um ou outro isômero

dependendo das condições de adsorção; essa pequena diferença torna possível a observação de ambos os isômeros à temperatura ambiente.

Tabela 4.1 – Principais distâncias e ângulos internos à molécula de etanol usando PBE e PBE+D3, com algumas comparações com resultados experimentais. Os valores sobrescritos às espécies químicas indicam a posição do átomo na molécula de acordo com a Figura 4.2.

	Etanol - distâncias (Å)								
	Isômero	C^1-C^2	C^1-O	$O-H^1$	C^1-H^5	C^1-H^6	C^2-H^2	C^2-H^3	C^2-H^4
PBE	Anti	1,52	1,44	0,97	1,11	1,11	1,10	1,10	1,10
PBE+D3	Anti	1,52	1,44	0,97	1,11	1,11	1,10	1,10	1,10
PBE	Gauche	1,52	1,43	0,97	1,10	1,11	1,10	1,10	1,10
PBE+D3	Gauche	1,52	1,43	0,97	1,10	1,11	1,10	1,10	1,10
Expt.		1,51	1,43	0,97	1,10	1,10	1,09	1,09	1,09

	Etanol - ângulos (°)							
	Isômero	$H^1O^1C^1$	$O^1C^1C^2$	$H^5C^1O^1$	$H^6C^1O^1$	$H^5C^1H^6$	$H^5C^1C^2$	$H^6C^1C^2$
PBE	Anti	108,36	108,03	110,42	110,42	107,67	110,16	110,16
PBE+D3	Anti	108,53	107,79	110,51	110,51	107,65	110,19	110,19
PBE	Gauche	108,05	113,10	104,86	110,58	107,17	110,50	110,34
PBE+D3	Gauhe	108,05	113,10	104,86	110,58	107,17	110,50	110,34
	Isômero	$C^1C^2H^2$	$C^1C^2H^3$	$C^1C^2H^4$	$H^2C^2H^3$	$H^2C^2H^4$	$H^3C^2H^4$	
PBE	Anti	110,27	110,67	110,67	108,44	108,44	108,27	
PBE+D3	Anti	110,48	110,57	110,57	108,46	108,46	108,21	
PBE	Gauche	110,64	110,86	111,15	108,39	107,45	108,22	
PBE+D3	Gauche	110,64	110,86	111,15	108,39	107,45	108,22	

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

4.4 Subratos de metais de transição

Em relação aos substratos, apresentamos na Tabela 4.2 as principais propriedades físicas referentes a estes e, adicionalmente, avaliamos os valores de relaxação entre camadas para as superfícies compactas (111). Observamos que, ao construir e relaxar os substratos, as superfícies de Cu(111), Pt(111) e Au(111) sofrem expansões ao longo do eixo z de 0,69 %, 1,94 % e 2,94 %, respectivamente, quando usamos PBE+D3, enquanto para PBE temos −1,05 %, 0,99 % e 1,47 %, respectivamente. Aparentemente, esse resultado contraria a natureza atrativa das correções de van der Waals, mas uma análise mais cuidadosa mostra que devido à contração ao longo do plano da superfície, induzindo uma deformação compressiva, o sistema expande ao longo do eixo z a fim de manter o volume do cristal.

Essas mudanças na superfície dos substratos irão acarretar em uma redistribuição de cargas, podendo afetar, por exemplo, a função trabalho das mesmas, cujas maiores

alterações são observadas para Pt(111) quando comparamos PBE e PBE+D3, como pode ser visto na Tabela 4.2. De qualquer forma, os resultados ainda são bastante coerentes com aqueles encontrados na literatura, tanto experimentais (1) quanto teóricos,(102, 241) pelo menos no que diz respeito aos substratos (111), uma vez que os estudos com recobrimento parcial são mais complexos, e assim, tornam-se mais escassos na literatura.

Tabela 4.2 – Propriedades estruturais e eletrônicas para os substratos antes da adsorção de moléculas. São apresentados o número de coordenação efetiva, ECN, em unidades de número de átomos vizinhos mais próximos (do inglês, NNN), a média (ponderada) dos comprimentos de ligação em Å, a função trabalho, Φ, dada em eV, centro de gravidade da banda-d ocupada, ε_d, em eV. Com exceção de Φ, todos os valores são dados para a primeira e segunda camada das superfícies, L_1 e L_2, respectivamente. Os átomos presentes em ambas as camadas são representados por $L_{1,2}$. Apresentamos resultados para PBE e PBE+D3. Todas as propriedades são médias obtidas em função das espécies químicas presentes em cada uma das camadas citadas, quando não misturadas.

Substrate	layers	PBE				PBE+D3			
L_1/L_2/fcc(111)	Atom	ECN	d_{av}	ϕ	ε_d	ECN	d_{av}	ϕ	ε_d
$Cu_9/Cu_9/Cu(111)$	L_1 Cu	9,00	2,56	4,75	−2,54	9,00	2,52	4,80	−2,61
	L_2 Cu	12,00	2,56		−2,82	12,01	2,52		−2,93
$Pt_9/Pt_9/Pt(111)$	L_1 Pt	9,00	2,81	5,71	−2,51	8,99	2,78	5,69	−2,65
	L_2 Pt	12,00	2,80		−3,07	11,99	2,77		−3,25
$Au_9/Au_9/Au(111)$	L_1 Au	8,99	2,95	5,15	−3,42	8,97	2,91	5,14	−3,52
	L_2 Au	12,00	2,94		−3,77	11,98	2,91		−3,90
$Cu_5/Pt_5Cu_4/Cu(111)$	$L_{1,2}$ Cu	7,99	2,56	4,55	−2,27	7,94	2,52	4,57	−2,39
	L_2 Pt	10,66	2,61		−3,12	10,60	2,57		−3,34
$Pt_5/Cu_9/Cu(111)$	L_1 Pt	6,37	2,64	5,32	−2,29	8,08	2,67	5,39	−2,39
	L_2 Cu	10,45	2,58		−2,44	9,87	2,58		−2,33
$Au_5/Pt_5Au_4/Au(111)$	$L_{1,2}$ Au	7,80	2,88	5,05	−3,14	7,82	2,86	5,03	−3,23
	L_2 Pt	10,66	2,87		−2,25	10,70	2,84		−2,40
$Pt_5/Au_9/Au(111)$	L_1 Pt	6,78	2,69	5,40	−2,41	6,83	2,68	5,37	−2,47
	L_2 Au	8,24	2,84		−3,40	8,33	2,82		−3,49
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	L_1 Cu	8,77	2,61	5,10	−2,13	8,66	2,56	5,17	−2,25
	L_2 Pt	11,66	2,63		−3,73	11,57	2,59		−4,05
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	L_1 Pt	8,89	2,60	5,60	−3,18	8,83	2,55	5,54	−3,45
	L_2 Cu	11,88	2,59		−2,51	11,81	2,54		−2,67
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	L_1 Au	8,98	2,91	5,29	−3,20	8,99	2,88	5,30	−3,32
	L_2 Pt	11,93	2,90		−2,36	11,97	2,87		−2,52
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	L_1 Pt	8,94	2,90	5,74	−1,98	8,98	2,87	5,76	−2,09
	L_2 Au	11,94	2,90		−3,59	11,98	2,87		−3,73

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

A partir do número de coordernação efetivo, ECN, e dos comprimentos de ligação médio ponderados, duas grandezas já apresentadas anteriormente, avaliamos o ambiente atômico de pelo menos duas camadas mais externas dos substratos, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.2. Nos casos mais simples de superfícies compactas (111), observamos valores de coordenação 9 na primeira camada, resultado da "perda" de 3 ligações devido à formação da superfície, e 12 na segunda camada, como esperado. Já no caso das superfícies em que houve a adsorção de átomos de Pt, observamos uma pequena

redução nos valores do ECN. Como vimos, a inserção de átomos de Pt tende a induzir deformações sobre a superfície, dessa forma, observamos diferentes comprimentos de ligação tanto no plano da superfície quanto entre camadas adjacentes. Esses comprimentos de ligação interferem no resultado final do ECN, pois enquanto distâncias no plano são menores e possuem um maior peso, as distâncias ao plano adjacente são maiores e tendem a contribuir para a redução do ECN. As superfícies defeituosas apresentam um comportamento mais crítico do que as monocamadas de Pt, uma vez que os defeitos induzem um decréscimo mais acentuado no valor do ECN, evidenciando a presença de sítios de baixa coordenação, os quais podem ser de grande importância em processos de adsorção.

Se observarmos os valores de d_{av} para os adátomos de Pt, constatamos diferentes comportamentos, em relação ao substrato de Pt(111), dependendo das superfícies em que foram adsorvidos. Em geral, quando são adsorvidos em substratos de Cu(111), os valores de d_{av} diminuem, enquanto que no caso dos substratos de Au(111) aumentam, com exceção do substrato $Pt_5/Au_9/Au(111)$, em que há uma redução. Esses resultados podem ser entendidos em função dos diferentes parâmetros de rede e tamanhos atômicos dos átomos de Cu, Pt e Au. Quando os adátomos de Pt encontram-se, em pequenas quantidades, localizados na camada mais externa da superfície, iremos sempre observar um decréscimo no d_{av} se comparado à Pt(111).

Discutimos os efeitos de deformações diante da variação do recobrimento das superfícies por adátomos (54) no capítulo anterior, apontando os diferentes comportamentos para diversos substratos com Cu(111) e Au(111) como hospedeiros. Em particular, mudanças no tipo e na intensidade das deformações irão refletir na densidade de estados das superfícies alterando o centro da banda d dos metais e, consequentemente, irão influenciar nas propriedades de adsorção das moléculas ou possíveis adsorbatos.

Na Tabela 4.2 apresentamos também os valores da função trabalho, ϕ (Equação 4.1), para o substratos antes da adsorção de moléculas. Diferente da abordagem dada no Capítulo 3, aqui utilizamos correções de dipolo a fim de obter as funções trabalho, uma vez que não há simetria de inversão nas superfícies. Os resultados, é claro, são consistentes com os apresentados anteriormente e, no caso das superfícies compactas, Cu(111), Pt(111) e Au(111), mantendo boa concordância com resultados teóricos (193, 241) e experimentais (1) com desvios menores que 4 %.

A função trabalho das superfícies muda de acordo com a inserção e exposição ao vácuo dos átomos de Pt, aproximando-se dos valores de função trabalho da superfície (111) da espécie atômica exposta ao vácuo. Por exemplo, analisando os resultados de PBE para as monocamadas, verificamos que, se os átomos de Pt estiverem sobre a superfície (expostos à região de vácuo), a função trabalho aumentará, ficando próximas da função trabalho da Pt(111). Em princípio, isso ocorre pois a função trabalho da superfície Pt(111) é maior do que para Cu(111) e Au(111) e esse resultado se mantém ainda que os átomos de Pt atraiam

cargas de átomos de Cu da camada adjacente, por exemplo, como veremos mais adiante nos resultados de cargas Bader. Para a superfície $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$ (ϕ = 5,60 eV)), observamos um aumento da função trabalho em relação à Cu(111) (ϕ = 4,75 eV)), e uma redução em relação à Pt(111) (ϕ = 5,71 eV)) devido ao acúmulo de carga na superfície. No entanto, o valor da função trabalho fica visivelmente mais próximo ao da superfície Pt(111). Veremos mais adiante que as diferenças de eletronegatividade serão mais importantes quando houver interação Pt e Cu do que Pt e Au, visto que a diferença de eletronegatividade é maior no primeiro caso.

Por outro lado, quando os átomos de Pt ficam na segunda camada da superfície, ou seja, sem exposição à região de vácuo, a função trabalho tende a decrescer se comparada à superfície Pt(111), ficando mais próximas das funções trabalho das superfícies hospedeiras. O que temos, em geral, são valores de função trabalho próximos e, sutilmente maiores, aos das superfície compactas, tal que a camada adjacente de Pt contribui para um aumento na função trabalho. Apesar de na superfície $Au_9/Pt_9/Au(111)$ haver um ligeiro acúmulo de cargas na superfície, isso não é suficiente para reduzir a função trabalho em relação à superfície Au(111). Como dissemos, esse efeito é menos acentuado do que no caso da superfície Cu(111) e podemos ter efeitos de compactação da camada, o que também contribui para o aumento da função trabalho.

No caso das superfícies com defeitos, quando os átomos de Pt estão sobre a camada mais externa, também observamos um aumento na função trabalho, o que pode ser entendido pelo mesmo mecanismo citado. Adicionamos ainda o efeito do aumento na rugosidade dessas superfícies (54–55), fazendo com que atinjam valores de função trabalho menores do aqueles observados para as monocamadas. Já no caso em que os átomos de Pt estão na segunda camada, observamos um comportamento diferente, tal que as funções trabalho decrescem em relação às superfícies compactas, sendo ϕ = 4,55 eV e 5,05 eV para as superfícies $Cu_5/Pt_5Cu_4/Cu(111)$ e $Au_5/Pt_5Au_4/Au(111)$, respectivamente. Esse comportamento também se deve ao aumento da rugosidade dessas superfícies de tal forma que os átomos de Pt ficam parcialmente expostos à região de vácuo, contribuindo para um aumento na densidade de carga da superfície e, consequentemente, reduzindo a função trabalho. Finalmente, as alterações acarretadas pelo uso do PBE+D3 não afetam substancialmente os resultados discutidos, contribuindo apenas para pequenas mudanças em relação ao PBE, as quais não ultrapassam 0,05 eV.

Analisamos ainda o centro de gravidade dos estados d ocupados, ε_d, a fim de correlacioná-los mais adiante às possíveis alterações nas propriedades de adsorção das moléculas de água e etanol. As densidades locais de estado (LDOS, do inglês *local density of states*) para os substratos antes da adsorção são apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7, para ambos PBE e PBE+D3. Como esperado, as deformações possuem grande influência sobre ε_d,(45, 54–55) de tal forma que deformações compressivas e expansivas deslocam ε_d em direções contrárias, tornando a superfície mais ou menos reativa de acordo com o modelo

da banda d.(224–225) Logo, uma deformação expansiva causa uma redução na largura (comprimento) da banda d, deslocando ε_d em direção ao nível de Fermi para manter o preenchimento da banda.(45) Dessa forma, qualitativamente, a superfície deve se tornar mais reativa. Já no caso de deformações compressivas, ocorre o oposto, de modo que a largura da banda d aumenta e ε_d desloca para baixo, tornando a superfície menos reativa.

Os valores de ε_d apresentados na Tabela 4.2 representam a média para cada espécie atômica presente nas camadas consideradas (L_1,L_2). A partir desses resultados, podemos notar a influência das deformações quando há compressão ou expansão, bem como os respectivos deslocamentos em relação às superfícies compactas. É possível ainda notar que a redução na coordenação associada à expansão da camada tende a deslocar ε_d para cima. Dessa forma, vemos a grande influência que sítios de baixa coordenação podem ter nos processos de adsorção. As correções de van der Waals, de forma geral, deslocam ε_d para baixo, uma vez que conferem uma compressão adicional para todos os sistemas. No caso da superfície $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$, a deformação do sistema parece ter uma influência um pouco maior sobre o deslocamento do centro da banda, uma vez que observamos um deslocamento para baixo, ainda que haja redução na coordenação da camada.

4.5 Adsorção de água e etanol sobre superfícies de metais de transição

4.5.1 Estruturas de adsorção

Apresentamos nas Figuras 4.3 e 4.4 as estruturas de mais baixa energia para a adsorção de água e etanol sobre os substratos apresentados. Para caracterizar a disposição da molécula após a adsorção, utilizamos os parâmetros definidos na Figura 4.2b, cujos resultados são apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4, para água e etanol.

Em todos os casos, podemos perceber que ambas as moléculas se ligam através do átomo de O em sítios *on-top* ou próximo destes, sendo que as moléculas de água estabilizam em uma configuração quase paralela à superfície, ou seja, o plano HOH é quase paralelo à superfície com o ângulo β variando de 0,34° até 9,99° para o PBE e 1,09° até 10,15° para PBE+D3, considerando as superfícies compactas (111) e as monocamadas. Vemos, então, que os átomos de O e H não necessariamente possuem a mesma altura em relação à superfície, o que é resultado da interação dos mesmos com os átomos da superfície. Já as moléculas de etanol têm comportamentos distintos para PBE e PBE+D3. Nesse caso, a ligação C−C adota uma configuração quase perpendicular à superfície para PBE, enquanto é quase paralela para PBE+D3, o que pode ser resultado do caráter atrativo da correção de van der Waals. Mais ainda, a orientação perpendicular favorece o isômero etanol-gauche, enquanto a paralela favorece o etanol-trans. O ângulo de torsão OHCC é certamente afetado, enquanto outros ângulos e comprimentos de ligação

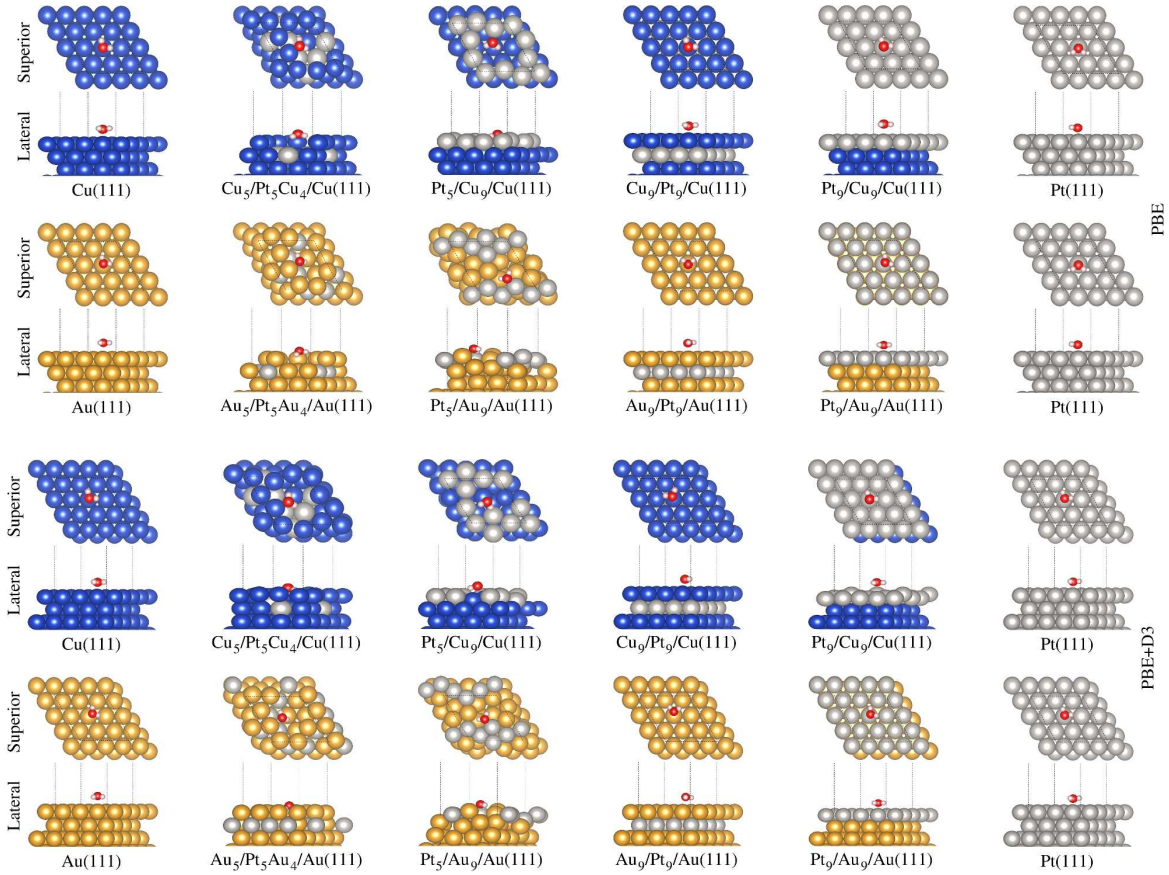

Figura 4.3 – Configurações de mais baixa energia na adsorção de água usando PBE e PBE+D3.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

quase não se alteram, salvo exceções.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4, podemos ver, por exemplo, que as moléculas mantêm praticamente a mesma distância O-superfície para ambos PBE e PBE+D3. No caso do etanol, o arranjo da adsorção, bem como o próprio isômero, dependem da aproximação utilizada, ou seja, para o PBE observamos geometrias perpendiculares à superfície, enquanto para PBE+D3 temos uma orientação paralela (ou quase paralela). Além disso, atrelado à orientação perpendicular (PBE) temos os isômero *gauche*, enquanto para a orientação paralela (PBE+D3) observamos o isômero *anti*. Esses são comportamentos gerais, que podem apresentar algumas exceções, mas que mostram que a forma ou o arranjo interno da própria molécula podem afetar as propriedades de adsorção.

4.5.2 Energias de adsorção

Nesta seção abordaremos o comportamento dos sistemas relacionados às suas energias de ligação ou adsorção, que podem nos fornecer informações a respeito das interações entre as moléculas e as superfícies. A diferença entre as energias totais PBE e PBE+D3, já com as moléculas de água e etanol adsorvidas, são da ordem 18 eV, 28 eV e 24 eV para Cu(111),

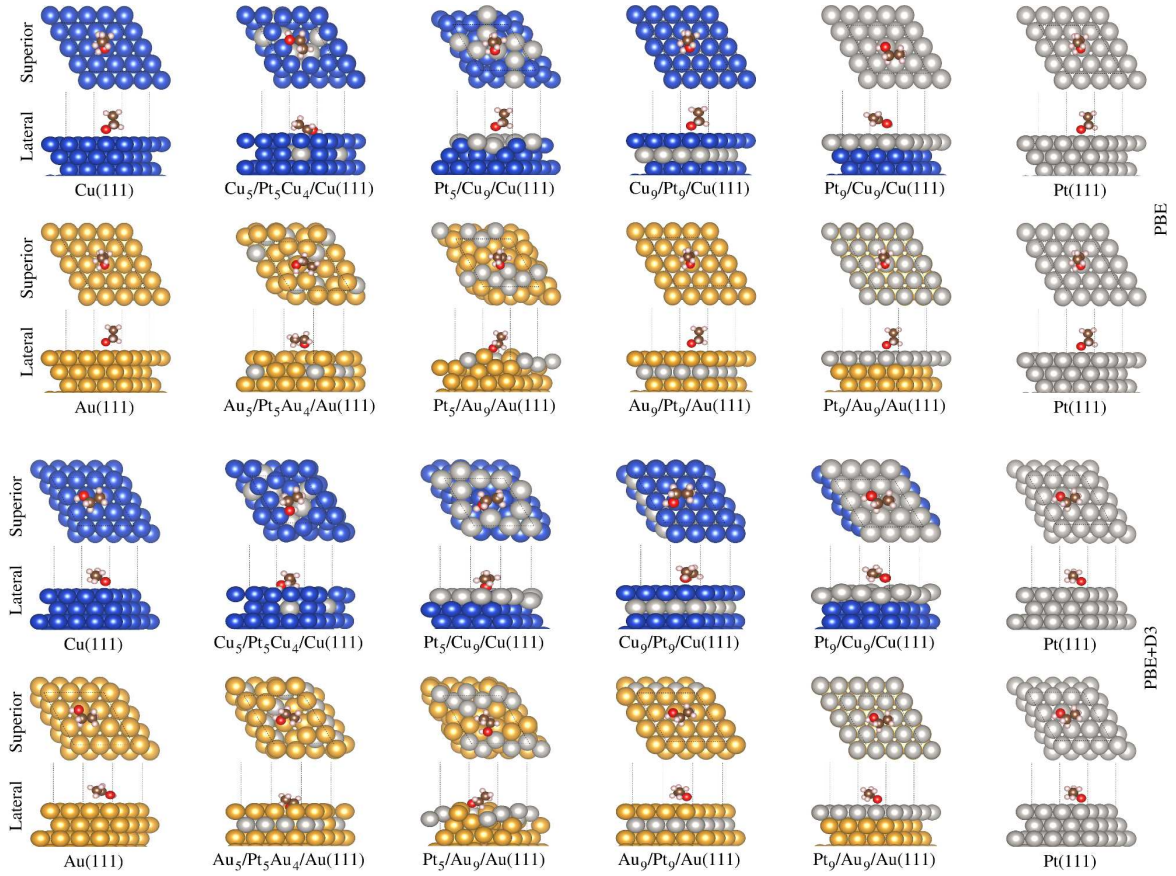

Figura 4.4 – Configurações de mais baixa energia na adsorção de etanol usando PBE e PBE+D3.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

Pt(111) and Au(111), por exemplo, sendo PBE+D3 mais estável em todos os casos. No entanto, essa diferença não deve ter qualquer efeito sobre as energias de adsorção, uma vez que estas são tomadas sempre utilizando uma única aproximação para todos os termos envolvidos. Assim, a energia de adsorção, E_{ad}, é dada por

$$E_{\mathrm{ad}} = E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{mol/sub}} - (E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{mol}} + E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{sub}}),$$

em que $E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{mol/sub}}$, $E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{mol}}$ e $E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{sub}}$ representam as energias totais do sistema molécula-superfície (adsorvido), da molécula isolada e das superfícies limpas, respectivamente.

As deformações induzidas nas superfícies contribuem para alterações nas energias de adsorção. Um primeiro efeito observado se dá para as superfícies compactas (111), a partir do qual podemos perceber maiores valores de energia de adsorção para os substratos de Pt(111). Os átomos de Cu e Au possuem configuração d^{10}, o que contribui para uma maior repulsão de Pauli caso alguma molécula se aproxime da superfície;(100) além disso, o topo da banda d desses dois metais é bastante afastado do nível de Fermi, enquanto para a Pt há alguma ocupação, como visto no Capítulo 3, o que confere um cárater mais nobre ao Cu e ao Au.(224)

Vimos ainda no Capítulo 3, que uma redução na coordenação pode contribuir para o

Tabela 4.3 – Parâmetros geométricos para todas as configurações de mais baixa energia para adsorção de água e etanol sobre superfícies de metais de transição. Para cada funcional, mostramos os parâmetros geométricos da seguinte forma: $d_{\mathrm{O-TM}}$, em Å, a distância entre o oxigênio da molécula e seu vizinho mais próximo na superfície, indicado entre parênteses; Δ_{O}, em Å, que indica o deslocamento lateral da molécula do sítio de adsorção mais próximo na superfície, no caso sítios *on-top*; β, em °, é o ângulo formado entre as ligações O−H e a superfície do substrato, dois ângulos, referentes às duas ligações O−H, são apresentados.

Água/Substrato	$d^{\mathrm{PBE}}_{\mathrm{O-TM}}$	$d^{\mathrm{PBE+D3}}_{\mathrm{O-TM}}$	β^{PBE}	$\beta^{\mathrm{PBE+D3}}$	$\Delta^{\mathrm{PBE}}_{\mathrm{O}}$	$\Delta^{\mathrm{PBE+D3}}_{\mathrm{O}}$
$Cu_9/Cu_9/Cu(111)$	2,35 (Cu)	2,34 (Cu)	8,34	3,12	0,05	0,20
			9,30	2,87		
$Pt_9/Pt_9/Pt(111)$	2,37 (Pt)	2,36 (Pt)	6,08	3,88	0,14	0,19
			6,10	5,01		
$Au_9/Au_9/Au(111)$	2,84 (Au)	2,88 (Au)	1,04	10,15	0,21	0,78
			0,34	8,24		
$Cu_5/Pt_5Cu_4/Cu(111)$	2,15 (Cu)	2,16 (Cu)	23,80	30,28	1,74	1,89
			14,69	18,72		
$Pt_5/Cu_9/Cu(111)$	2,28 (Pt)	2,22 (Cu)	18,52	18,69	2,05	0,95
			18,18	18,27		
$Au_5/Pt_5Au_4/Au(111)$	2,56 (Au)	2,60 (Au)	40,54	37,07	2,13	2,30
			9,42	20,30		
$Pt_5/Au_9/Au(111)$	2,25 (Pt)	2,23 (Pt)	2,56	7,90	1,76	1,79
			24,64	22,99		
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	2,30 (Cu)	2,32 (Cu)	8,78	1,36	0,08	0,39
			9,99	1,09		
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	2,95 (Pt)	2,95 (Pt)	3,75	4,76	0,13	0,08
			3,53	3,36		
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	2,75 (Au)	2,73 (Au)	6,88	2,70	0,07	0,62
			6,84	7,03		
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	2,35 (Pt)	2,36 (Pt)	1,77	1,94	0,34	0,31
			2,14	2,16		

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

aumento nas interações das superfícies, e, inclusive, um deslocamento para cima no centro da banda d. Esse comportamento pode ser observado para as superfícies defeituosas em que as deformações induzidas levam a uma redução na coordenação e, então, provocam alterações nas energias de adsorção. Em geral, monocamadas de Pt sob a ação de uma deformação compressiva tendem a diminuir a energia de adsorção, enquanto que uma deformação expansiva leva a um aumento.

Quando comparamos as energias de adsorção para água e etanol, no caso PBE, observamos certas similaridades. Como vimos, ambas as moléculas interagem via O e têm certa preferência por sítios *on-top*. Alguns desvios observados podem se dar por conta da interação com a superfície dos outros átomos nas moléculas, porém quando analisamos o caso PBE+D3 não percebemos o mesmo. Em partes, o PBE+D3 fornece um comportamento bastante diferente do caso PBE para o etanol, pois enquanto nesse último as moléculas se orientam quase perpendicular à superfície, no primeiro elas têm uma disposição mais plana, aumentando a interação da molécula com a superfície e

Tabela 4.4 – Parâmetros geométricos das configurações de mais baixa energia para a adsorção de etanol. Os parâmetros são dados como na Tabela 4.3. α, em °, é o ângulo entre a ligação C−C e a superfície do substrato, como mostrado na Figura 4.2b.

Ethanol/Substrate	$d_{\mathrm{O-TM}}^{\mathrm{PBE}}$	$d_{\mathrm{O-TM}}^{\mathrm{PBE+D3}}$	α^{PBE}	$\alpha^{\mathrm{PBE+D3}}$	$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{PBE}}$	$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{PBE+D3}}$
$Cu_9/Cu_9/Cu(111)$	2,31 (Cu)	2,31 (Cu)	75,19	7,05	0,19	0,29
$Pt_9/Pt_9/Pt(111)$	2,33 (Pt)	2,33 (Pt)	73,99	9,55	0,20	0,28
$Au_9/Au_9/Au(111)$	2,79 (Au)	2,78 (Au)	74,99	7,18	0,20	0,19
$Cu_5/Pt_5Cu_4/Cu(111)$	2,13 (Cu)	2,14 (Cu)	32,10	18,88	1,42	1,54
$Pt_5/Cu_9/Cu(111)$	2,49 (Pt)	2,16 (Cu)	73,21	1,15	0,26	1,09
$Au_5/Pt_5Au_4/Au(111)$	2,49 (Au)	2,82 (Au)	0,15	23,00	0,28	0,67
$Pt_5/Au_9/Au(111)$	2,21 (Pt)	2,21 (Pt)	58,39	27,93	1,59	1,67
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	2,29 (Cu)	2,28 (Cu)	75,82	9,77	0,22	0,33
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	3,00 (Pt)	2,98 (Pt)	10,71	2,99	0,12	0,69
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	2,66 (Au)	2,62 (Au)	77,35	6,15	0,16	0,39
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	2,32 (Pt)	2,30 (Pt)	77,21	6,31	0,20	0,35

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

favorecendo o isômero trans-etanol. Dessa forma, essa aproximação, com uma maior interação da molécula, resulta em um aumento na energia de adsorção para o etanol.

A partir desses resultados, podemos notar uma tendência nas energias de adsorção que pode ser explicada, ou mesmo prevista, a partir da estrutura eletrônica do substrato. Podemos correlacionar o centro de gravidade dos estados d ocupados dos substratos com as energias de adsorção das moléculas sobre esses mesmos substratos. Apresentamos essa correlação na Figura 4.5, que representa a energia de adsorção das moléculas de água e etanol em função dos valores dos centros da banda d das superfícies antes da adsorção, como discutimos. Os valores de energias de adsorção são apresentados no Apêndice E. No lado esquerdo da Figura 4.5, temos a correlação da energia de adsorção com o centro da banda d para todos os substratos, já no lado direito, apresentamos apenas os substratos compactos e monocamadas. Além disso, mostramos ainda os valores do centro da banda d após a adsorção, em que notamos poucas alterações, mesmo depois da adsorção, o que pode indicar a fraca interação com as superfícies.

O comportamento das superfícies segundo o modelo da banda d, se torna ainda mais evidente quando removemos as superfícies de baixa coordenação, mantendo apenas as superfícies compactas e as monocamadas. Isso mostra a grande influência que o aumento nos sítios de baixa coordenação podem acarretar na energia de adsorção das moléculas.

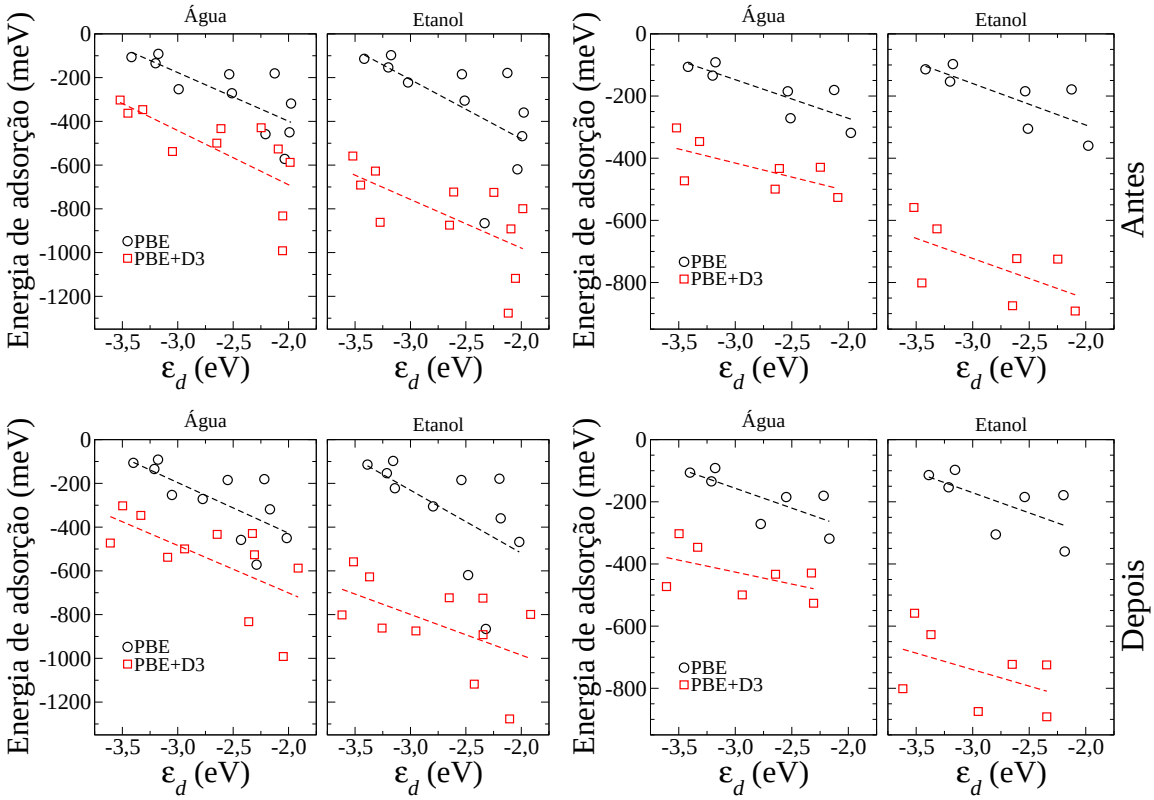

Figura 4.5 – Energias de adsorção para as moléculas de água (H_2O) e de etanol (C_2H_5OH) em função do centro da banda d das superfícies antes da adsorção. Os resultados são similares para ambas as moléculas. Em alguns casos observam-se pequenos desvios para maiores energias de adsorção para o etanol se comparado à água, indicando uma interação mais fraca para a molécula de água do que para o etanol.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

Tabela 4.5 – Função trabalho, ϕ, (em eV) para todos as superfícies e a mudança na função trabalho, $\Delta\phi$, para os sistemas adsorvidos. Os valores em parênteses indicam resultados experimentais.(1)

	ϕ		$\Delta\phi$ (Água)		$\Delta\phi$ (Etanol)	
Substrate	PBE	PBE+D3	PBE	PBE+D3	PBE	PBE+D3
Cu(111)	4,75	4,80 (4,94)	−0,69	−0,52	−1,23	−1,16
Pt(111)	5,71	5,69 (5,93)	−0,82	−0,75	−1,45	−1,33
Au(111)	5,15	5,14 (5,31)	−0,27	0,02	−0,77	−0,64
$Cu_5/Pt_5Cu_4/Cu(111)$	4,55	4,57	0,06	0,10	−0,53	−0,67
$Pt_5/Cu_9/Cu(111)$	5,32	5,39	−0,03	−0,33	−1,17	−1,30
$Au_5/Pt_5Au_4/Au(111)$	5,05	5,03	0,08	0,18	−1,20	−0,27
$Pt_5/Au_9/Au(111)$	5,40	5,37	−0,28	−0,20	−1,16	−1,00
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	5,10	5,17	−0,78	−0,54	−1,27	−1,21
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	5,60	5,54	−0,17	−0,06	−0,57	−0,58
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	5,29	5,30	−0,49	−0,17	−0,89	−0,82
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	5,74	5,76	−0,59	−0,61	−1,27	−1,23

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

4.5.3 Função trabalho e transferência de carga

Tanto na adsorção de água quanto de etanol, em geral, o oxigênio promove uma perda (ou uma redistribuição) de carga de seus vizinhos mais próximos, em virtude de sua maior eletronegatividade. Assim, sobre superfícies de metais de transição observamos uma perda de carga do metal de transição mais próximo da molécula para o oxigênio, havendo um rearranjo de cargas nas proximidades do mesmo. Além disso, principalmente para a molécula de água, há um ligeiro aumento de carga negativa nos metais de transição mais próximos do hidrogênio, por conta da interação entre ambos. Para a molécula de etanol é possível observar uma redistribuição interna de cargas, ou seja, na própria molécula, principalmente do carbono ligado ao oxigênio, uma vez que há uma interação preferencial do oxigênio com a superfície (maior diferença de eletronegatividade).

Após a adsorção da molécula, em geral, podemos observar uma redução na carga do oxigênio se comparado à molécula na fase gasosa, o que não se observa quando átomos de Cu interagem diretamente com a molécula. Dessa forma, podemos entender os maiores valores de energia de adsorção para alguns dos sistemas contendo Cu, uma vez que a interação eletrostática parece ser mais intensa. Se aproximarmos a molécula da superfície, podemos aumentar a carga atribuída ao oxigênio, no entanto, há um limite, uma vez que todos os átomos da molécula estão interagindo e devemos ter um balanço de cargas. De qualquer forma, em geral, essa aproximação causa um aumento na perda de carga do metal de transição mais próximo da molécula.

No caso da água, a adição das correções de van der Waals (PBE+D3) não altera significativamente a distribuição de carga. Fugindo um pouco dessa tendência temos a adsorção de água sobre $Pt_5/Cu_9/Cu(111)$, em que há uma estabilização da molécula mais próxima da superfície para PBE+D3, ou seja, a distância O−TM para PBE é 2,28 Å, enquanto para PBE+D3 temos 2,23 Å. Além disso, para PBE+D3 a molécula adsorve sobre um sítio contendo Cu, diferente do PBE em que temos Pt, o que faz com que ela se aproxime da superfície devido à interação mais forte entre O−Cu, reduzindo o deslocamento do sítio *on-top* e aumentado o ganho de carga pelo O se comparado às outras superfícies. Obviamente, há muitos parâmetros envolvidos no processo de adsorção, que não apenas geométricos, o que torna a análise bastante complicada e difícil de se dizer qual o grau de influência de cada um deles sobre os sistemas considerados. Claramente, a geometria ou disposição da molécula e o ambiente de adsorção têm alguma influência sobre tais resultados e, ainda que a molécula se aproxime da superfície, as cargas do O não necessariamente decrescem, como no caso em que há interação com átomos de Cu.

Para o etanol, temos estruturas bastante diferentes para PBE e PBE+D3, no entanto, a distribuição de cargas não se altera expressivamente, de tal forma que o sistema mais distinto se dá também para a superfície $Pt_5/Cu_9/Cu(111)$, similar ao caso da adsorção de água apresentado anteriormente. Assim, as diferentes cargas apresentadas pelos átomos

mais próximos ao oxigênio ocorrem em virtude das diferenças de eletronegatividade entre O−Cu e O−Pt.

Cabe ainda ressaltar o comportamento das superfícies quando da adição de átomos de Pt na camada mais externa, ficando expostos à região de vácuo. Observamos que as cargas dos adátomos de Pt quando interagindo com o átomo de oxigênio da molécula apresentam comportamentos distintos, sendo negativas para superfícies contendo Cu e positivas para aquelas contendo Au. Como os átomos de Pt são mais eletronegativos do que os de Cu, as cargas são atraídas para a camada mais externa, assim a carga dos adátomos de Pt após a adsorção devem ser negativas, pois há um acúmulo de cargas negativas na superfície. Por outro lado, os átomos de Au são mais eletronegativos do que os de Pt e, então, há um decréscimo de carga na superfície. Dessa forma, após a adsorção, a carga do adátomo de Pt será positiva, pois os átomos de Au atraem as cargas para a camada adjacente ou mais interna.

Além das análises de cargas Bader, usamos também a variação da função trabalho para avaliar algumas tendências da densidade de carga sobre as superfícies. A variação da função trabalho, $\Delta\phi$, é dada por

$$\Delta\phi = \phi^{\text{Molécula/TM}} - \phi^{\text{Substrato}}, \tag{4.1}$$

em que $\phi^{\text{Molécula/TM}}$ é a função trabalho do sistema após a adsorção e $\phi^{\text{Substrato}}$ é a função trabalho da substrato antes da adsorção.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.5, vemos que, em geral, a função trabalho decresce após a adsorção da molécula, uma vez que esta induz uma nova redistribuição de carga na camada mais externa, aumentando a densidade de carga nessa região.(102) Observamos, ainda, que a variação na função trabalho é maior para o etanol do que para a água, principalmente devido à fraca interação entre a molécula de água e a superfície.(102) Temos algumas exceções como o sistema $H_2O/Au_5/Pt_5Au_4/Au(111)$ tanto para PBE quanto PBE+D3, e $H_2O/Cu_5/Pt_5Cu_4/Cu(111)$ para PBE+D3.

4.5.4 Densidade de estados

A fim de entender a estrutura eletrônica dos sistemas adsorvidos, bem como correlacionar algumas propriedades ao modelo da banda d, fizemos o estudo das LDOS para as superfícies limpas e das densidades totais de estados (TDOS, do inglês *total density of states*) para os sistemas adsorvidos. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7 para ambos PBE e PBE+D3.

Substratos

Primeiramente, nas Figuras 4.6 e 4.7, apresentamos as LDOS referentes às superfícies antes da adsorção. Adiantamos que, após as adsorções, as densidades de estados,

particularmente os estados d, mostraram pouquissímas mudanças, indicando um fraco efeito dos estados das moléculas sobre os estados d dos metais.

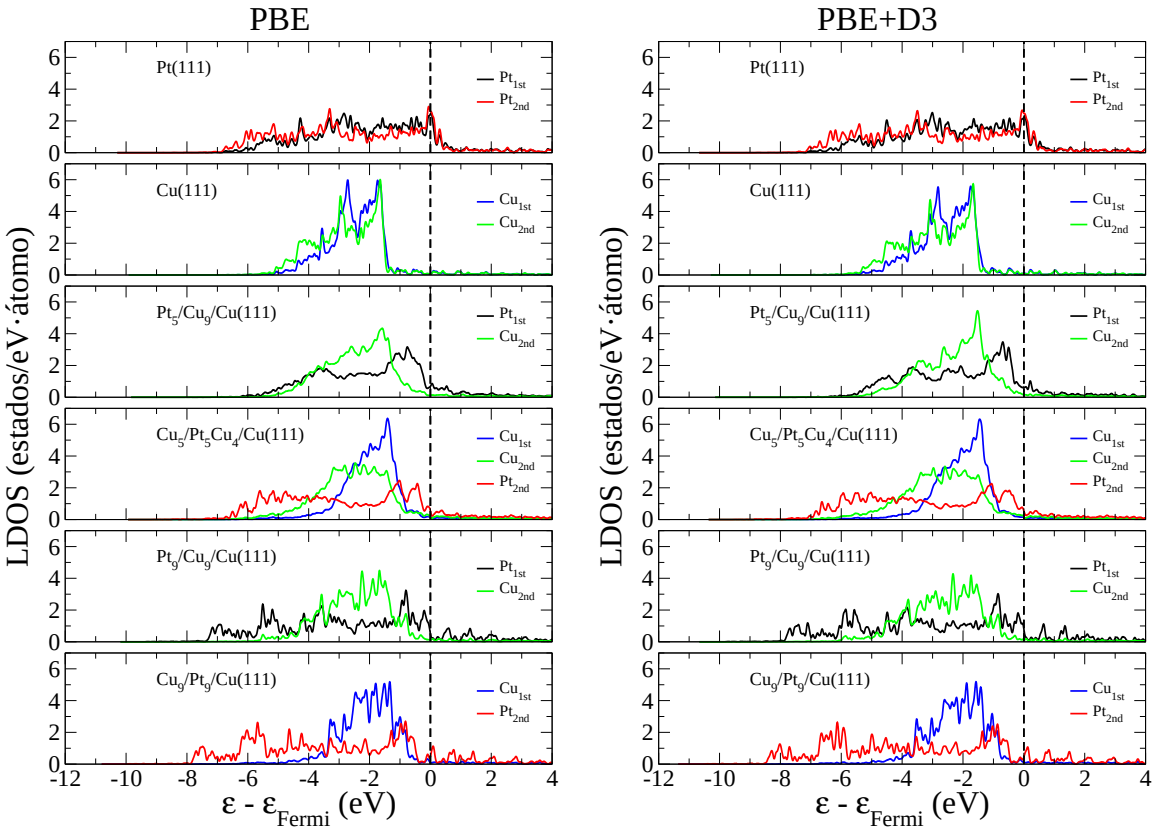

Figura 4.6 – Densidade de estados para os substratos Pt/Cu(111) antes da adsorção.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

Podemos ver que, no caso das superfícies deformadas contendo Cu, o centro da banda d tem um deslocamento para cima, em direção ao nível de Fermi, em comparação à superfície Cu(111) tanto para PBE quanto para PBE+D3. A única exceção ocorre para a superfície $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$, em que a inserção de átomos de Pt formando uma monocamada induz uma compressão no sistema em virtude da diferença nos parâmetros de rede e dessa forma o deslocamento da banda d é para baixo, se distanciando do nível de Fermi.(54) Esperava-se que, dessa forma, essa superfície tivesse menor interação com possíveis adsorbatos, o que de fato ocorreu no caso do funcional PBE, como pode ser verificado na Tabela E.1 e, também, na Figuras 4.6 e 4.7. Por sua vez, quando adicionamos as correções de van der Waals, essa deformação compressiva aumenta ainda mais, provocando agora um aumento na rugosidade da superfície e, consequentemente, a energia de adsorção se torna maior do que para o Cu(111), o que pode ser explicado devido ao aumento de sítios de baixa coordenação, conforme aumenta a rugosidade da superfície.

No caso das superfícies deformadas contendo Au, assim como para aquelas contendo Cu, não há grandes diferenças na LDOS quando comparamos os resultados para PBE and PBE+D3. Em princípio, o PBE+D3 não afeta substancialmente a estrutura eletrônica das

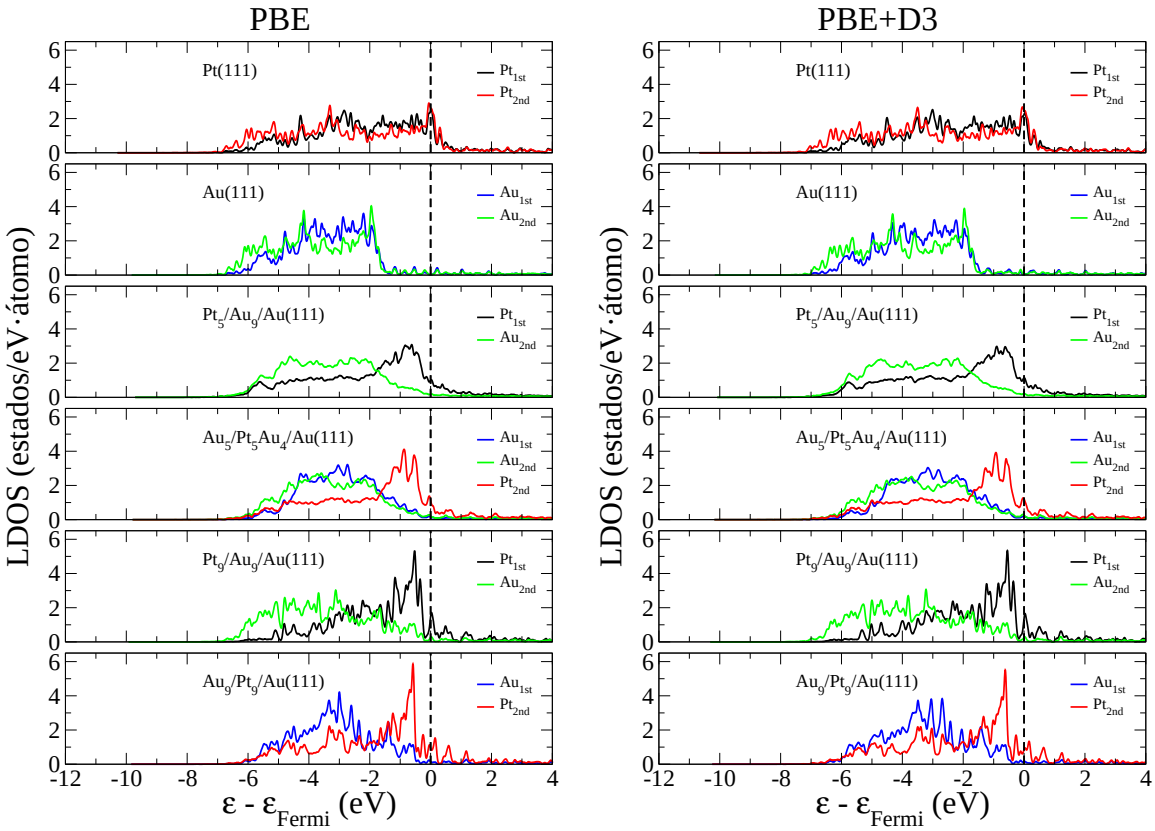

Figura 4.7 – Densidade de estados para os substratos Pt/Au(111) antes da adsorção.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

superfícies, mas a contração adicional dos parâmetros de rede dos sistemas, em virtude do caráter atrativo do PBE+D3, resulta em um pequeno alargamento da banda *d* e, consequentemente, um pequeno deslocamento para baixo na energia, como podemos ver nas Figuras 4.6 e 4.7. O aumento na rugosidade superficial de alguns sistemas, aumentando o número de sítios de baixa coordenação, também podem alterar a LDOS, o que não é passível de explicações com base no modelo da banda *d*.

Sistemas adsorvidos - Mecanismos de adsorção

Iremos nessa seção detalhar algumas das mudanças observadas nas densidades de estados dos sitemas adsorvidos, apontando possíveis mecanismos de adsorção das moléculas de água e etanol. Assim, nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11, apresentamos as densidades de estados para os sistemas contendo água e etanol. No entanto, a fim de dar ênfase no comportamento dos estados *d* das superfícies, alguns dos estados com altos valores de intensidade referentes às moléculas não são apresentados. Na maioria dos casos, os estados das moléculas apresentam um deslocamento em virtude de uma primeira interação com os estados *d* das superfícies, com grande contribuições dos estados mais internos das moléculas.

No caso da adsorção da molécula de água, o estado mais interno em torno

$-22\,\text{eV}$ até $-20\,\text{eV}$ representa uma sobreposição entre os estados O 2s e H 1s, e não foram apresentados nas densidades de estados dos sistemas adsorvidos. O segundo estado mais interno se dá pela sobreposição entre O 2p e H 1s, novamente. Os dois estados restantes, com energia mais alta, estão associados aos pares isolados do O, sendo que o HOMO é um estado não ligante formado por um orbital p do O, os quais são os mais afetados pela superfície como podemos ver nas Figuras 4.8 e 4.9.(100)

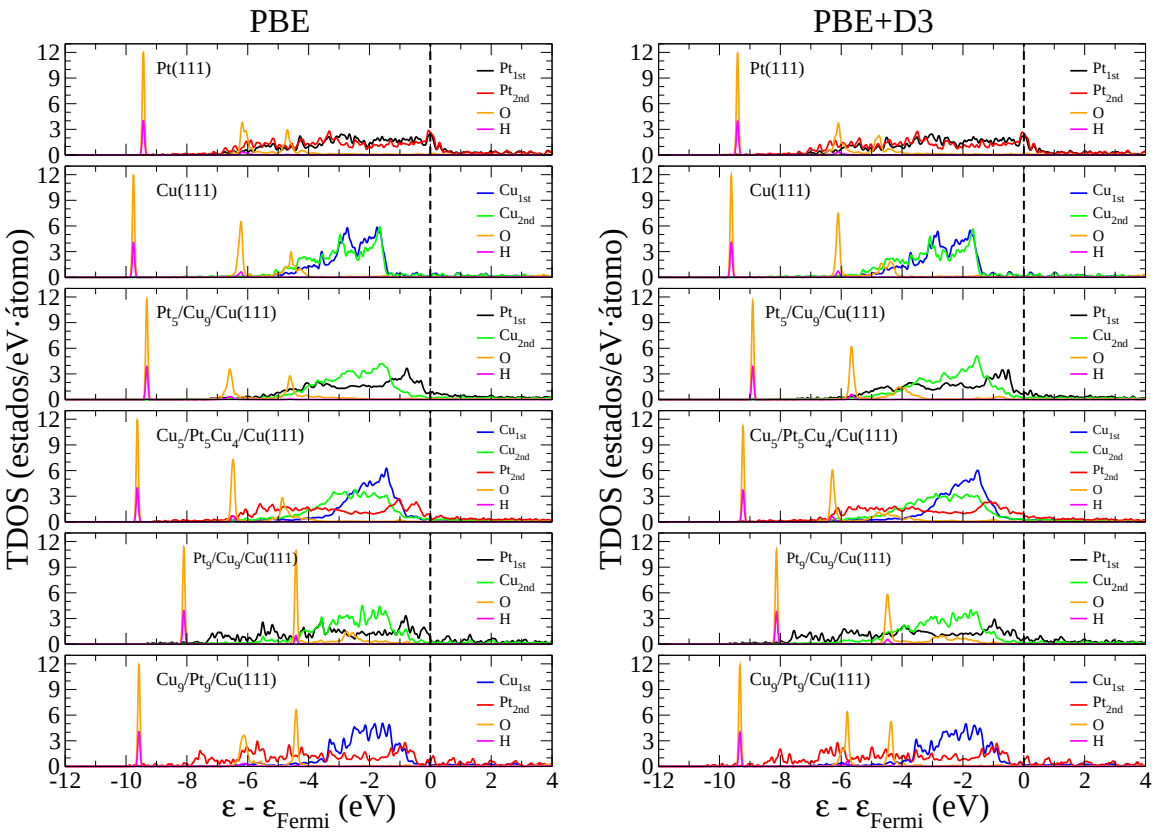

Figura 4.8 – Densidades totais de estados referentes às superfícies Pt/Cu(111) após a adsorção de água.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

Na Figura 4.8, mostramos os resultados da TDOS para adsorção de água em substratos contendo Cu. Vemos que, se comparados às superfícies contendo Au, os estados mais próximos do nível de Fermi são mais achatados, o que, entretanto, não resulta em uma diminuição das energias de adsorção, tendo essas resultados comparáveis para esses diferentes sistemas. O caso em que há um maior alargamento desses estados é observado para a superfície $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$, em que os átomos de Pt estão em contato direto com a molécula e a banda d da Pt cobre a região de tais estados. Nesse caso particular, os estados da molécula são deslocados para cima, em direção ao nível de Fermi, resultando em uma fraca interação para o PBE, que aumenta ligeiramente para o PBE+D3, ainda que as configurações sejam similares (Tabela 4.3).

Sabemos que o Au é o mais nobre dos metais de transição,(224) de tal forma que devemos observar uma fraca interação das moléculas com átomos desse elemento. Os

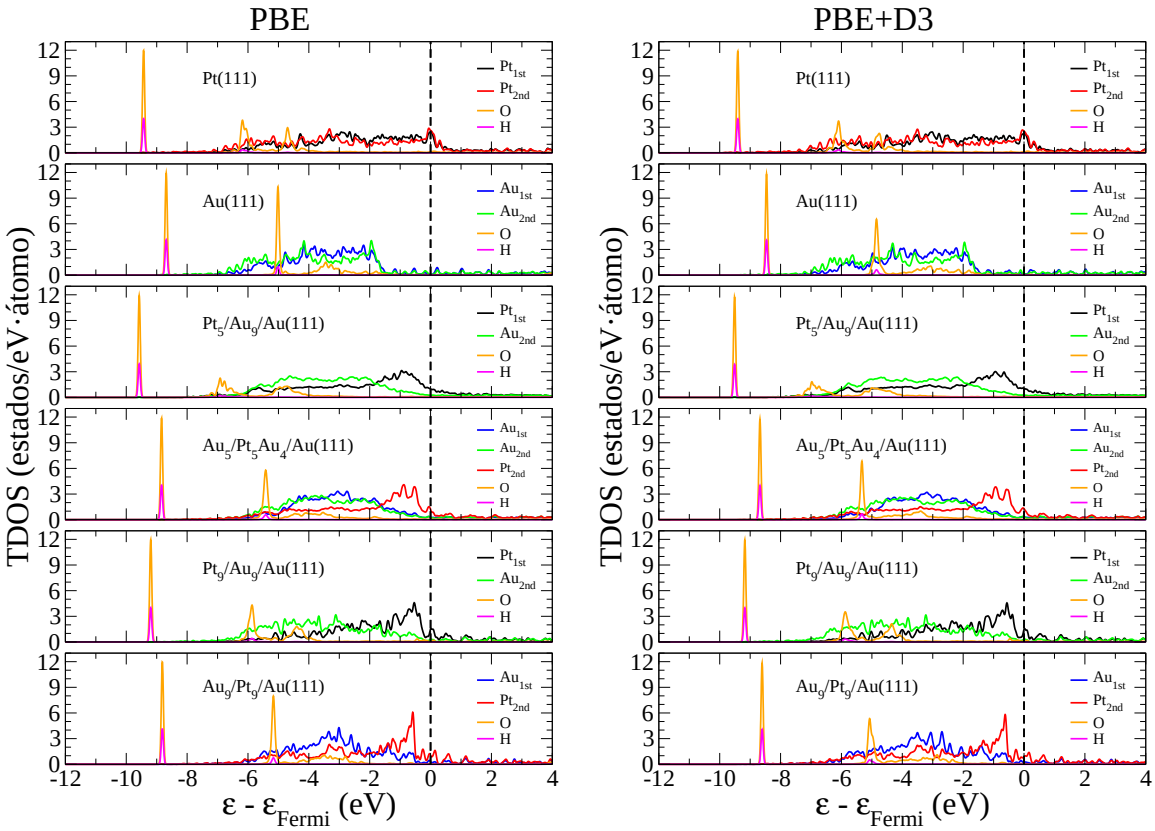

Figura 4.9 – Densidades totais de estados referentes às superfícies Pt/Au(111) após a adsorção de água.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

resultados obtidos para PBE e PBE+D3 para as superfícies contendo Au são bastante similares em termos da geometria de adsorção, a qual pode no entanto, afetar a densidade de estados dependendo da distância da molécula e sua disposição sobre a superfície. Para os superfícies contendo Au, Figura 4.9, observamos que, tanto para PBE quanto para PBE+D3, há um alargamento do estado HOMO ao longo da banda d metálica, principalmente se a molécula ficar exposta a átomos de Au. O próximo estado mais baixo em energia é, em geral, afetado pela distância ou disposição da molécula sobre a superfície, o que pode ser um efeito da proximidade a adátomos de Pt ou mesmo do aumento de sítios de baixa coordenação. Por exemplo, no caso das superfícies Pt(111) e Au(111) usando PBE+D3, mudanças em parâmetros como o ângulo β e o deslocamento Δ_O, alteram a densidade de estados. Segundo Carrasco et al.,(100) o estado HOMO da água fica em contato direto com os estados d da superfície, de tal forma que a interação do próximo estado com a superfície será dependente da disposição da molécula.

Na adsorção de etanol, pelo menos dois estados referentes aos estados da molécula não aparecem nas Figuras 4.10 e 4.11 tanto para as superfícies contendo Cu quanto para aquelas contendo Au. O primeiro, de mais baixa energia, está em torno de $-23\,\text{eV}$ até $-20\,\text{eV}$ abaixo do nível de Fermi, tendo grandes contribuições dos estados O 2s. O segundo, está em torno de $-15{,}5\,\text{eV}$ até $-13{,}5\,\text{eV}$ e tem uma grande contribuição

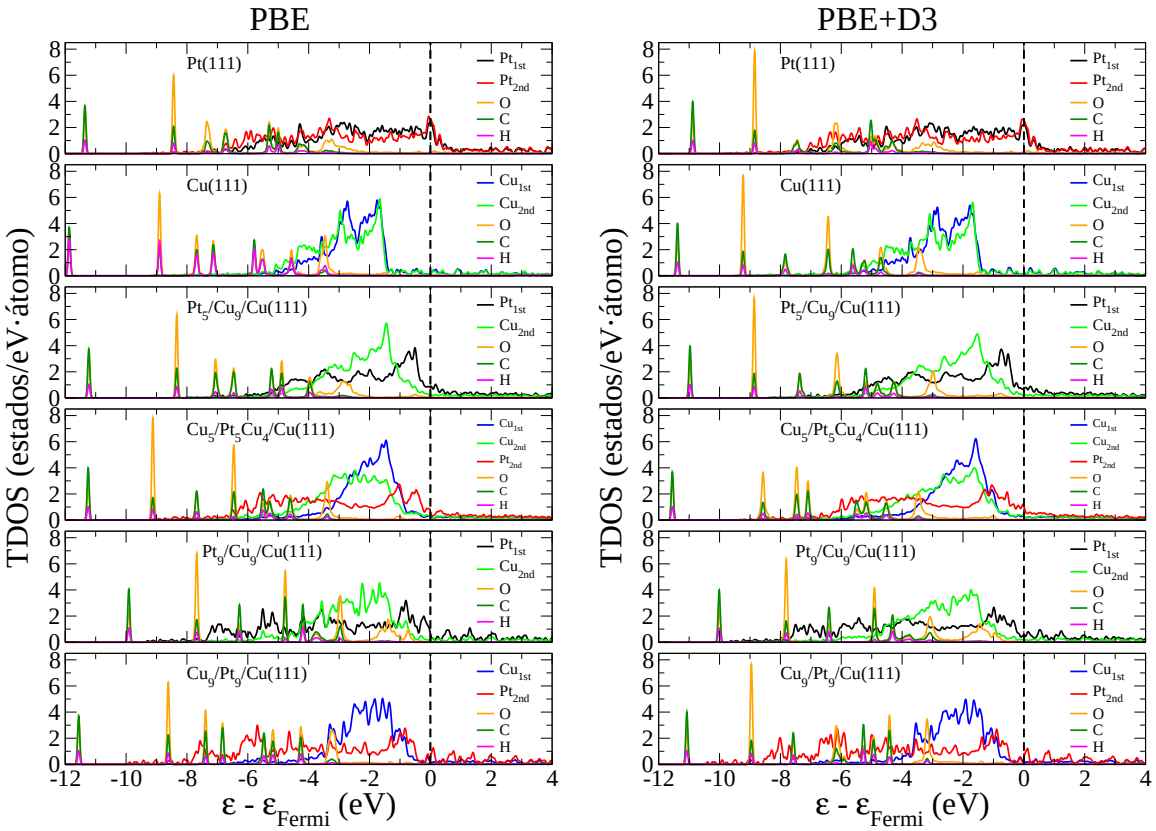

Figura 4.10 – Densidades totais de estados referentes às superfícies Pt/Cu(111) após a adsorção de etanol. Os estados eletrônicos não são muito afetados pelas correções de van der Waals. Devido à fraca interação entre a molécula de etanol e as superfícies, as principais diferenças surgem de distorções ou mudanças estruturais das superfícies.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

dos estados C 2s. Os estados em torno de $-11\,\text{eV}$ até $-10\,\text{eV}$ e $-9\,\text{eV}$ até $-8\,\text{eV}$, correspondem ao segundo estado para C 2s e O 2p, respectivamente. Esse último estado possui consideráveis contribuições dos estados C 2p e H 1s da molécula, mas ainda assim a maior contribuição vem dos estados O 2p.

A partir dos resultados da adsorção de etanol sobre as superfícies contendo Au (Figura 4.11) podemos notar um grande alargamento, em geral, para estado HOMO do etanol, o qual tem grande contribuição do par isolado do O (de natureza 2p), sendo mais pronunciado para PBE+D3. Abaixo do HOMO e estendendo-se até a parte inferior da banda d, encontramos combinações (superposições) dos estados C 2p, O 2p e H 1s.(260–261) Os estados dominados pelo O 2p podem apresentar grandes diferenças dependendo da disposição do etanol, uma vez que ele adsorve via O. Por exemplo, na superfície $Au_5/Pt_5Au_4/Au(111)$ os estados dominados pelo O 2p, em torno de $-8\,\text{eV}$, decrescem em intensidade ou população devido à mudança na geometria de adsorção (Tabela 4.4). Além disso, algumas distorções do grupo O−H na molécula podem afetar esses ou mais estados nessa região.(260–261)

Já para as superfícies contendo Cu (Figura 4.10), os estados mais externos para a molécula são, em geral, bastante estreitos ou localizados se comparado àqueles das

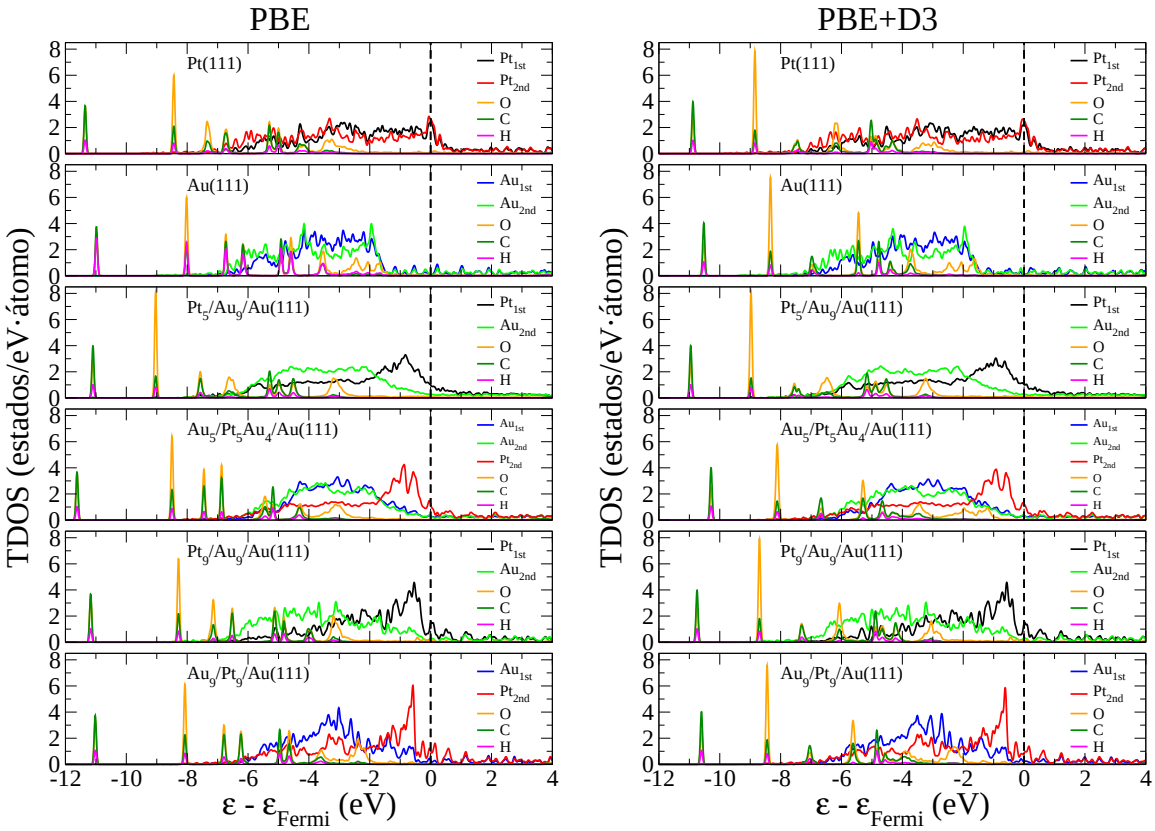

Figura 4.11 – Densidades totais de estados referentes às superfícies Pt/Au(111) após a adsorção de etanol.

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

superfícies contendo Au. Os cinco últimos estados da molécula de etanol não são recobertos, em geral, pela banda *d* do Cu, mas apenas pela banda *d* da Pt, ao contrário do que ocorre para as superfícies contendo Au.

4.6 Resumo

Neste capítulo realizamos cálculos de estrutura eletrônica para sistemas contendo água e etanol adsorvidos em diferentes tipos de metais de transição, tais como Cu(111), Pt(111), Au(111), Pt/Cu(111), Pt/Au(111) etc, a fim de um entendimento mais profundo de algumas propriedades e relações referentes à adsorção dessas moléculas superfícies de metais de transição. A possibilidade de ajuste de algumas propriedades de adsorção, introduzindo deformações nos sistemas, pode ser útil para melhorar algumas reações específicas ou, pelo menos, sugerir ideias de quais são os melhores caminhos a serem seguidos. Adicionalmente, avaliamos algumas influências provenientes das correções de van der Waals sobre tais sistemas.

Vimos que a adsorção de água e de etanol sobre superfícies de metais de transição tem um comportamento similar, em que a adsorção da molécula ocorre quase paralela à superfície, em uma disposição plana, através do átomo de O e próxima de sítios *on-top*. Existem algumas diferenças entre os resultados para PBE e PBE+D3, em que, para o

último, a distância O−TM decresce na maioria dos casos. O deslocamento paralelo varia bastante para ambos PBE e PBE+D3, não sendo possível afirmar se há uma preferência para sítios *on-top* ou tipo *hollow*.

Em consonância com trabalhos anteriores,(45, 54, 102, 262–263) observamos uma boa relação das energias de adsorção com o modelo da banda d, reforçando a ideia de que é possível predizer qualitativamente o comportamento interativo de superfícies de metais de transição.(224–225) Superfícies contendo átomos de Cu mostraram, na maioria dos casos, maiores energias de adsorção quando comparadas àquelas contendo átomos de Au, o que pode ser relacionado à grande transferência de carga para tais sistemas. Como esperado, as correções PBE+D3 aumentaram as energias de adsorção, o que é fruto da contribuição da energia de dispersão à energia total. Também, observamos maiores deformidades ou reconstruções para superfícies contendo átomos de Cu devido ao aumento da compressão dos sistemas quando do uso do PBE+D3.

A partir da TDOS observamos que ambas a moléculas, água e etanol, interagem com a superfície através do estado HOMO, que tem grande contribuição do par isolado do O(O 2p) e que, também, há um alargamento mais evidente desse estado no caso de superfícies contendo átomos de Au. Novamente, essas diferenças podem ser relacionadas à intensidade das interações, sendo maiores para superfícies contendo átomos de Cu, ou seja, são mais "ligados" ou fortemente adsorvidos do que para aquelas contendo Au. Os deslocamentos da banda d são mais evidentes devido à inserção de átomos de Pt do que para a adsorção das moléculas. Há uma pequena diferença entre PBE e PBE+D3, principalmente por causa das distância O−TM e de algumas distorções das superfícies.

Por meio das análises Bader, observamos uma grande transferência de carga dos átomos de Cu mais próximos do O, nos substratos contendo Cu, o que era esperado dada a diferença de eletronegatividade de Pauling entre eles. Todas as camadas mais externas são negativamente carregadas, ainda que alguns átomos mais positivos estejam presentes em alguns casos. Além disso, nas superfícies em que há átomos mais eletronegativos na camada mais externa, observa-se um pequeno aumento na densidade de carga dessa camada. Entretanto, isso não está necessariamente relacionado à função trabalho dessas superfícies, principalmente quando átomos de Pt estão presentes. Em geral, a função trabalho diminui na maioria dos casos após a adsorção da molécula, pois há um aumento de carga na camada mais externa ou na interface vácuo-superfície.

Capítulo 5

Estudo do desempenho das correções de van der Waals aplicadas à superfícies de metais de transição

5.1 Introdução

Avaliamos no Capítulo 3 algumas propriedades de *bulk* e sua relação com as diferentes correções de van der Waals dentro do esquema de DFT-D. Vimos que, em geral, a adição dessas correções provoca uma redução nos parâmetros de rede dos metais analisados, no caso Cu, Pt e Au, aumentado a energia de coesão, como também observado por Chiter et al..(192) Além disso, analisamos as diferentes fases cristalinas para esses metais, encontrado que a correção PBE+D2 falha em obter a fase mais estável para o Au, fato que, dentro de nosso conhecimento, ainda não fora relatado na literatura.

Já no Capítulo 4, analisamos a adsorção de água e de etanol sobre substratos de metais de transição levando em conta correções para as interações de vdW, utilizando para tanto a correção PBE+D3. Vimos que há grande influência dessas correções sobre as propriedades energéticas e geométricas dos sistemas adsorvidos quando comparados aos resultados usando apenas PBE, alterando, principalmente, as energias de adsorção das moléculas de água e de etanol. Também, com a adição da correção, observamos um ligeiro deslocamento de ambas as moléculas em relação ao sítio *on-top* da superfície, e um arranjo mais paralelo molécula de etanol em relação à superfície (ângulo α), como já apontado na literatura.(102) Vale ressaltar a redução na energia total dos substratos sem adsorbatos, da ordem de 15 eV–30 eV, o que demonstra a importância em se aplicar as correções de vdW também para os substratos, bem como para os sistemas *bulk*, para a obtenção do parâmetro de rede.

Apontamos a importância das correções de van der Waals para sistemas fracamente ligados, bem como, apresentamos alguns resultados para sistemas envolvendo água e etanol. Estudos envolvendo, principalmente, água adsorvida sobre metais de transição são bastante aplicados no entendimento das correções de van der Waals. Por exemplo,

Carrasco, Klimeš e Michaelides (141) estudaram a adsorção de monômeros de água sobre superfícies de metais de transição e, usando o funcional não-local vdW-DF,(119–120, 122) notaram uma melhora nas energias de adsorção devido à um aumento na interação água-metal quando comparado ao PBE. Nadler e Sanz (121) investigaram a interação entre água e superfícies Au(111) usando a correção PBE+D2 e o funcional de van der Waals optB86b-vdW, e comparando ao PBE. Eles mostraram que o PBE+D2 fornece resultados não satisfatórios para os monômeros de água e, em geral, a espessura da superfície quase não influencia nas propriedades da molécula partindo de uma superfície com 4 camadas. Por outro lado, Yu e Hong,(134) usaram diferentes correções de van der Waals (DFT+D2, +D3, e +D3(BJ), +TS e +TS+SCS e outros) para estudar sistemas *bulk* e estruturas diamante.(134) Também, Rêgo et al. (125) estudou as propriedades do grafite, mostrando uma melhora global para a correção PBE+D3(BJ). Em estudo ainda mais recente, Chiter et al. (192) estudaram várias superfícies metálicas incluindo as correções de van der Waals DFT-D2 e vdW-DF/optB86b e comparando com PBE e resultados experimentais, mostrando a importância das mesmas uma vez que se queira estudar adsorções molécula/superfície. Em geral, observaram um decréscimo no parâmetro de rede e no momento magnético, e um aumento no energia de coesão, em valores absolutos, para as correções vdW quando comparadas ao PBE. No capítulo que segue, iremos aplicar os diferentes tipos de correções de van der Waals empregados no Capítulo 3 para o caso de diferentes superfícies de metais de transição.

5.2 Resultados

5.2.1 Propriedades das superfícies limpas

As propriedades físicas mais relevantes para os substratos utilizados são apresentadas na Tabela 5.1. Como vimos discutindo até então, as correções de van der Waals impõem uma pequena parcela de deformação compressiva sobre as superfícies metálicas, como recentemente observado.(192) Esse comportamento contribui para o decréscimo do comprimento de ligação médio, d_{av}, dessas estruturas, que por sua vez irá contribuir para uma redução no número de coordernação efetivo, ECN. Vemos esse comportamento, principalmente, nas superfícies com monocamadas, as quais possuem algum tipo de deformação, compressiva ou expansiva, mesmo sem a utilização das correções. Essa diminuição no d_{av}, e consequentemente no ECN, irá acarretar ainda um deslocamento no centro de gravidade da banda d ocupada dessas superfícies. Como a redução no d_{av} é de natureza compressiva, o que observamos é um deslocamento do centro da banda d para baixo em relação ao nível de Fermi. Dessa forma, com base no modelo da banda d (224–225) deveríamos observar, qualitativamente, uma redução na reatividade dessas superfícies. Veremos mais adiante as limitações desse modelo, associadas à inclusão das correções de van der Waals, no caso da adsorção de moléculas de água e etanol adsorvidas

Tabela 5.1 – Parâmetros estruturais e eletrônicos para todos os substratos. Número de coordenação, ECN, em número de átomos vizinhos mais próximos (NN); Comprimento de ligação médio, d_{av}, em Å; Função trabalho, Φ, em eV; Centro de gravidade da banda d ocupada, ε_d, em eV. Com exceção da função trabalho os resultados são tomados segundo a média dos átomos presentes na primeira e segunda camadas, L_1 e L_2, respectivamente, de acordo ainda com a espécie química. Os resultados englobam propriedades calculadas utilizando todos os funcionais, PBE, PBE+D2, PBE+D3, PBE+D(BJ), PBE+TS e PBE+TS+SCS.

Substrato	Camadas	PBE				PBE+D2			
L_1/L_2/fcc(111)	Átomo	ECN	d_{av}	ε_d	Φ	ECN	d_{av}	ε_d	Φ
Cu(111)	L_1 Cu	9,00	2,56	−2,54	4,75	9,00	2,52	−2,62	4,79
	L_2 Cu	12,00	2,56	−2,82		12,00	2,52	−2,93	
Pt(111)	L_1 Pt	9,00	2,81	−2,52	5,69	8,97	2,73	−2,89	5,67
	L_2 Pt	12,00	2,80	−3,09		11,98	2,73	−3,57	
Au(111)	L_1 Au	8,99	2,95	−3,42	5,15	8,92	2,85	−3,74	5,18
	L_2 Au	12,00	2,94	−3,77		11,93	2,85	−4,21	
Cu_9/Pt_9/Cu(111)	L_1 Cu	8,77	2,61	−2,13	5,12	8,70	2,56	−2,24	5,17
	L_2 Pt	11,66	2,63	−3,73		11,63	2,58	−4,06	
Pt_9/Cu_9/Cu(111)	L_1 Pt	8,89	2,60	−3,18	5,60	8,87	2,55	−3,46	5,53
	L_2 Cu	11,88	2,59	−2,51		11,85	2,54	−2,69	
Au_9/Pt_9/Au(111)	L_1 Au	8,97	2,91	−3,20	5,29	9,00	2,83	−3,54	5,31
	L_2 Pt	11,93	2,90	−2,37		11,99	2,81	−2,82	
Pt_9/Au_9/Au(111)	L_1 Pt	8,94	2,90	−1,98	5,76	9,00	2,81	−2,34	5,76
	L_2 Au	11,94	2,91	−3,58		12,00	2,81	−4,05	
Substrato	Camadas	PBE+D3				PBE+D3(BJ)			
L_1/L_2/fcc(111)	Átomo	ECN	d_{av}	ε_d	Φ	ECN	d_{av}	ε_d	Φ
Cu(111)	L_1 Cu	9,00	2,52	−2,61	4,80	9,00	2,52	−2,62	4,79
	L_2 Cu	12,01	2,52	−2,92		12,00	2,52	−2,93	
Pt(111)	L_1 Pt	8,99	2,78	−2,65	5,69	8,99	2,78	−2,63	5,69
	L_2 Pt	11,99	2,77	−3,26		12,00	2,78	−3,23	
Au(111)	L_1 Au	8,97	2,91	−3,52	5,14	8,98	2,91	−3,53	5,14
	L_2 Au	11,98	2,91	−3,90		11,99	2,91	−3,90	
Cu_9/Pt_9/Cu(111)	L_1 Cu	8,66	2,56	−2,25	5,17	8,66	2,56	−2,25	5,17
	L_2 Pt	11,57	2,59	−4,05		11,54	2,59	−4,04	
Pt_9/Cu_9/Cu(111)	L_1 Pt	8,83	2,55	−3,45	5,54	8,80	2,56	−3,44	5,54
	L_2 Cu	11,81	2,54	−2,67		11,79	2,55	−2,66	
Au_9/Pt_9/Au(111)	L_1 Au	8,99	2,88	−3,32	5,30	8,99	2,89	−3,31	5,30
	L_2 Pt	11,97	2,87	−2,52		11,97	2,87	−2,51	
Pt_9/Au_9/Au(111)	L_1 Pt	8,98	2,87	−2,10	5,75	8,98	2,87	−2,09	5,75
	L_2 Au	11,98	2,87	−3,74		11,98	2,88	−3,72	

Fonte: Elaborada pelo autor.

sobre os substratos considerados.

A função trabalho dos substratos é pouco afetada pelas diferentes correções de van der Waals quando comparadas aos resultados para PBE, variando menos que 0,1 eV em relação à este, que representa o valor máximo atingido pelo substrato de Pt(111) usando a correção PBE+TS. Como mostramos no capítulo anterior, para as monocamadas a função

Continuação Tabela 5.1.

Substrato	Camadas	PBE+TS				PBE+TS+SCS			
L_1/L_2/fcc(111)	Átomo	ECN	d_{av}	ε_d	Φ	ECN	d_{av}	ε_d	Φ
Cu(111)	L_1 Cu	9,00	2,51	−2,63	4,76	8,99	2,54	−2,61	4,71
	L_2 Cu	12,00	2,51	−2,96		11,97	2,52	−2,95	
Pt(111)	L_1 Pt	8,99	2,79	−2,60	5,59	9,00	2,80	−2,58	5,67
	L_2 Pt	11,99	2,78	−3,20		11,98	2,78	−3,20	
Au(111)	L_1 Au	8,98	2,92	−3,50	5,16	9,00	2,93	−3,47	5,16
	L_2 Au	11,99	2,92	−3,87		11,99	2,92	−3,86	
Cu_9/Pt_9/Cu(111)	L_1 Cu	8,55	2,55	−2,27	5,17	8,77	2,59	−2,18	5,14
	L_2 Pt	11,42	2,58	−4,09		11,71	2,61	−3,89	
Pt_9/Cu_9/Cu(111)	L_1 Pt	8,73	2,55	−3,52	5,54	8,90	2,58	−3,30	5,60
	L_2 Cu	11,72	2,53	−2,70		11,86	2,56	−2,62	
Au_9/Pt_9/Au(111)	L_1 Au	9,00	2,89	−3,28	5,26	8,98	2,90	−3,26	5,28
	L_2 Pt	11,97	2,88	−2,48		11,91	2,88	−2,46	
Pt_9/Au_9/Au(111)	L_1 Pt	8,97	2,88	−2,07	5,79	8,94	2,89	−2,04	5,80
	L_2 Au	11,97	2,88	−3,70		11,94	2,88	−3,70	

Fonte: Elaborada pelo autor.

trabalho depende da espécie química exposta à região de vácuo, tendo maior magnitude quando a monocamada de Pt fica exposta à esta.(54–55, 193) Dessa forma, as correções de van der Waals apresentam pouca contribuição para a função trabalho, no caso das superfícies sem adsorbatos, fornecendo valores similares ao funcional PBE. Assim, apesar das correções de van der Waals contribuirem na contração das distâncas entre os átomo no substrato, ainda assim não há uma mudança brusca na distribuição de cargas da superfície, exceto quando algum tipo de deformação mais acentuada está presente.

No caso dos substratos Pt_9/Cu_9/Cu(111), observamos que a adsorção das moléculas associada à deformação, por conta dos diferentes parâmetros de rede de Cu e Pt, induz um forte enrugamento (ou distorção) da superfície. Logo, nesse caso particular, removemos as moléculas de água e de etanol após a adsorção para relaxar novamente o substrato à partir dessa superfície enrugada, de tal forma a incluir a energia envolvida nesse processo no cálculo da energia de adsorção. As propriedades recalculadas são apresentadas na Tabela 5.2 juntamente com os dados antes da adsorção (também constantes na Tabela 5.1).

Esse enrugamento da superfície do substrato, leva à um estado de mais baixa energia se comparado ao mesmo substrato relaxado antes da adsorção, em uma configuração mais plana. Além disso, essa deformação da última ou últimas camadas contribui para o aumento no número de sítios de baixa coordenação, podendo levar a uma maior interação da superfície e, consequentemente, um aumento nas energias de adsorção das moléculas adsorvidas. Esse efeito é bastante pronunciado no caso PBE+TS+SCS, em que há uma diminuição substancial na coordenação e vemos um deslocamento do centro da banda em direção ao nível de Fermi, enquanto nos outros casos vemos poucas alterações. Localmente,

Tabela 5.2 – Propriedades energéticas e geométricas para o substrato $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$ recalculadas após uma segunda relaxação, em que foram removidas as moléculas de água e etanol. E_{rel}, em eV, indica a energia em relação ao caso "ideal" (constante na Tabela 5.1); $\mathrm{ECN}_{L_{1;2}}$, em NNN, indica o número de vizinhos mais próximos nas respectivas camadas $L_{1;2}$; $d_{av,L_{1;2}}$, em Å, é o comprimento de ligação médio nas respectivas camadas $L_{1;2}$; $\varepsilon_{d,L_{1;2}}$, em eV, é o centro de gravidade médio da banda d ocupada nas camadas $L_{1;2}$; $\varepsilon_{d,\mathrm{TM}}$, em eV, é o centro de gravidade da banda d ocupada para o átomo mais próximo do átomo de O; Φ, em eV, é a função trabalho; Q_{TM}, em e, é a cargas Bader efetiva para o átomo mais próximo do átomo de O. I=ideal, W=Água e E=etanol, em que os dois últimos indicam qual molécula foi removida do substrato $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$ para eventual relaxação.

Funcional		E_{rel}	ECN_{L_1}	ECN_{L_2}	d_{av,L_1}	d_{av,L_2}	ε_{d,L_1}	ε_{d,L_2}	$\varepsilon_{d,\mathrm{TM}}$	Φ
PBE	I	0,0	8,89	11,88	2,60	2,59	−3,18	−2,51	−3,18	5,60
PBE+D2	I	0,00	8,87	11,85	2,55	2,54	−3,46	−2,69	−3,46	5,53
	W	−0,07	8,63	11,54	2,57	2,54	−3,49	−2,72	−3,55	5,51
	E	−0,07	8,62	11,54	2,57	2,54	−3,49	−2,72	−3,55	5,50
PBE+D3	I	0,00	8,83	11,81	2,55	2,54	−3,45	−2,67	−3,45	5,54
	W	−0,11	8,54	11,42	2,57	2,54	−3,46	−2,69	−3,60	5,57
	E	−0,12	8,58	11,50	2,57	2,54	−3,48	−2,70	−3,55	5,53
PBE+D3(BJ)	I	0,00	8,80	11,79	2,56	2,55	−3,44	−2,66	−3,44	5,54
	W	−0,13	8,53	11,40	2,57	2,54	−3,45	−2,67	−3,60	5,58
	E	−0,13	8,52	11,38	2,57	2,54	−3,44	−2,67	−3,59	5,59
PBE+TS	I	0,00	8,73	11,72	2,55	2,53	−3,52	−2,70	−3,52	5,54
	W	−0,36	8,34	11,18	2,57	2,54	−3,42	−2,69	−3,62	5,61
	E	−0,42	8,24	11,12	2,58	2,53	−3,41	−2,72	−3,61	5,51
PBE+TS+SCS	I	0,00	8,90	11,86	2,58	2,56	−3,30	−2,62	−3,30	5,60
	W	−0,01	8,79	11,68	2,58	2,56	−3,35	−2,63	−3,44	5,54
	E	−2,63	7,39	9,99	2,66	2,54	−2,85	−2,60	−3,22	5,58

Fonte: Elaborada pelo autor.

no entanto, a tendência não é a mesma, pois o centro da banda para o metal de transição em contato direto com o O, $\varepsilon_{d,\mathrm{TM}}$, tem um deslocamento para baixo, que poderá implicar em uma diminuição das energias de adsorção das moléculas de água e de etanol. Dessa forma, fica bastante complicado predizer algum comportamento ou observar tendências para essa superfície, no entanto, veremos mais adiante que o efeito de compressão da superfície, nesse caso, terá um papel dominante sobre as energias de adsorção dessas moléculas, reduzindo-as.

Os efeitos de enrugamento são observados tanto para adsorção da molécula de água quanto para a de etanol. Na Figura 5.1, apresentamos as posições dos átomos de Pt e Cu nas camadas mais externa e adjacente, respectivamente. Podemos notar que a magnitude das variações na posição z dos átomos é, em geral, muito maior na camada mais externa, para os átomos de Pt, do que na camada adjacente (átomos de Cu). Observamos variações de até 1,0 Å na primeira camada, enquanto na segunda chegam a 0,4 Å. Podemos dizer que as variações na segunda camada surgem como reflexo do rearranjo na primeira camada de tal forma que poucos átomos alteram sua posição em z nessa camada, exceto quando

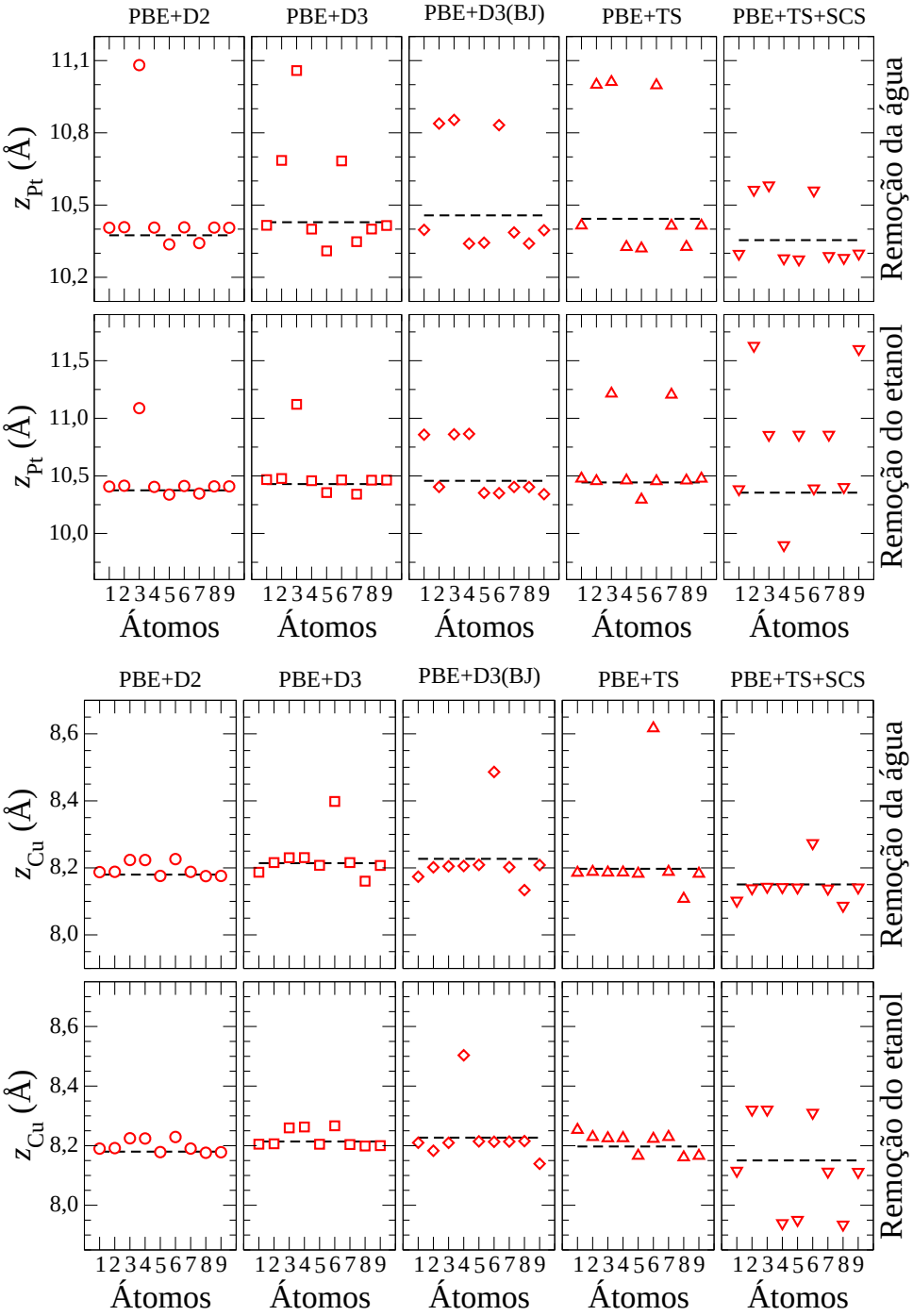

Figura 5.1 – Variações na posição z dos átomos na primeira (z_{Pt}) e segunda (z_{Cu}) camadas do substrato 3×3 $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$. A linha tracejada indica a posição para o caso ideal, relaxado antes da adsorção das moléculas. Os símbolos abertos indicam as posições após a relaxação com a remoção das moléculas de água e de etanol.

Fonte: Elaborada pelo autor.

utilizamos as correções PBE+TS+SCS. Nesse caso, as variações na posição z podem atingir quase todos os átomos da primeira camada, e mesmo da segunda. Em geral, as correções PBE+D2, PBE+D3 e PBE+D3(BJ) são mais bem comportadas, ainda que apresentem algum enrugamento ou corrugação da superfície do substrato. Essa corrugação associada ao substrato $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$ pode indicar alguma limitação das correções

utilizadas na aplicação em superfícies, o que ainda precisa ser melhor compreendido.

5.2.2 Adsorção de água e etanol

Para os estudo dos efeitos das correções de van der Waals sobre as propriedades de adsorção das moléculas sobre as superfícies de metais de transição consideramos uma configuração para a molécula de água e três outras para a molécula de etanol. As escolhas foram feitas com base nos resultados apresentados no capítulo anterior (Capítulo 4). Assim, para a molécula de água sobre as superfícies, tomamos uma configuração inicial com o plano HOH paralelo à superfície e sobre um sítio *on-top*. Já no caso do etanol, consideramos duas configurações para o isômero etanol-trans, sendo uma com a ligação C−C orientada perpendicular à superfície e outra em que essa mesma ligação é quase paralela, estando o átomo de O próximo à superfície. Na terceira e última configuração consideramos o isômero etanol-gauche com a ligação C−C também perpendicular à superfície. Com isso, esperamos observar diferentes efeitos das correções de van der Waals sobre os sistemas considerados, assim como analisamos anteriormente para PBE e PBE+D3. Como as configurações de água e de etanol sobre as substratos (111) são bastante similares àqueles apresentados no Capítulo 4, optamos por apresentar apenas as adsorções sobre as monocamadas de Pt ao longo do texto, mas apresentando as referidas configurações no Apêndice F (Figuras F.1 e F.2). Então, as configurações de mais baixa energia obtidas para a adsorção de água e de etanol usando PBE e as correções de van der Waals são mostradas nas Figuras 5.2 e 5.3, enquanto as principais propriedades geométricas dessas mesmas configurações são apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5 e ainda, adicionalmente, nas Figuras F.3 e F.4.

Como vimos, a adsorção da molécula de água via sítio *on-top* assume uma disposição em que o plano do ângulo HOH fica praticamente paralelo à superfície,(102, 141, 264–265) com os ângulos β (definidos na Figura 4.2b) sendo menores do que 13°. Comparativamente, em geral, β é maior para PBE, PBE+TS e PBE+TS+SCS para as superfícies compactas (111), nem sempre sendo observado o mesmo comportamento no caso das superfícies com monocamadas de Pt. Por exemplo, há uma grande variação no caso da superfície $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$ devido à grande deformação observada.

Em geral, os comportamentos na adsorção de água e etanol são bastante similares tanto em relação aos substratos quanto às correções de vdW utilizadas. Assim, como vemos nas Figuras 5.4 e 5.5, a adição da monocamada de Pt contribui para a redução da distância molécula-substrato, $d_{\mathrm{O-TM}}$, em relação às superfícies compactas dos metais hospedeiros, no caso Cu(111) e Au(111). Exceto para o substrato $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$, em que há um aumento em $d_{\mathrm{O-TM}}$, o que pode ser resultado do enrugamento desse substrato. Dessa forma, em relação ao parâmetro $d_{\mathrm{O-TM}}$ temos seguinte tendência $Cu_9/Pt_9/Cu(111) < Cu(111) < Pt_9/Au_9/Au(111) \simeq Pt(111) < Au_9/Pt_9/Au(111) < Au(111) < Pt_9/Cu_9/Cu(111)$. Os valores de $d_{\mathrm{O-TM}}$ variam muito pouco de uma correção

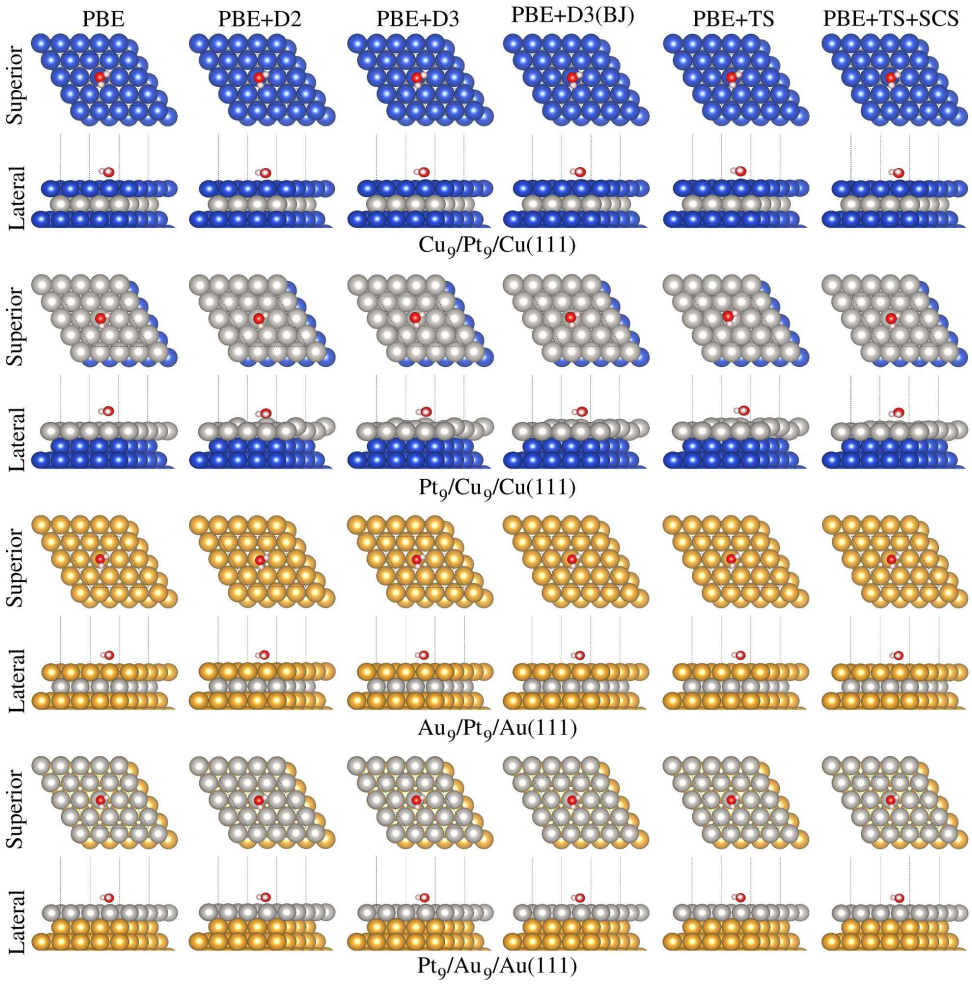

Figura 5.2 – Vistas lateral e superior (topo) das configurações de mais baixa energia para a adsorção de água sobre monocamadas de Pt usando PBE e as diferentes correções de vdW, indicadas na figura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

de vdW para outra e ainda comparando ao PBE, sendo, como já apontado, grandes discrepâncias observadas para o substrato $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$.

Associada à distância ao substrato, temos ainda o deslocamento da molécula em relação ao sítio *on-top*. No caso da molécula de água observamos pequenos deslocamentos, os quais variaram na maioria dos casos de 0,05 Å até 0,3 Å. Algumas exceções são observadas para Au(111) e $Au_9/Pt_9/Au(111)$ usando PBE+D2 e $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$ com PBE+TS, sendo Δ_O 0,57 Å, 0,49 Å e 0,54 Å, respectivamente, como pode ser visto na Figura 5.4. A tendência geral é um deslocamento do sítio *on-top* para todas as correções de van der Waals, indicando uma preferência à sítios de maiores coordenações, como já apontado no capítulo anterior e na literatura.(102) Sendo ainda, as maiores variações, dentre as correções, observadas para PBE+D2. Vimos que a correção PBE+D2 falha ao descrever a estrutura *bulk* para o Au, o que pode ser fator fundamental nos desvios observados em relação às propriedades geométricas de superfícies contendo Au como hospedeiro. Finalmente, temos uma maior preferência por sítios *on-top* para a correção PBE+TS (ainda mais que PBE), enquanto que a menor preferência é observada para

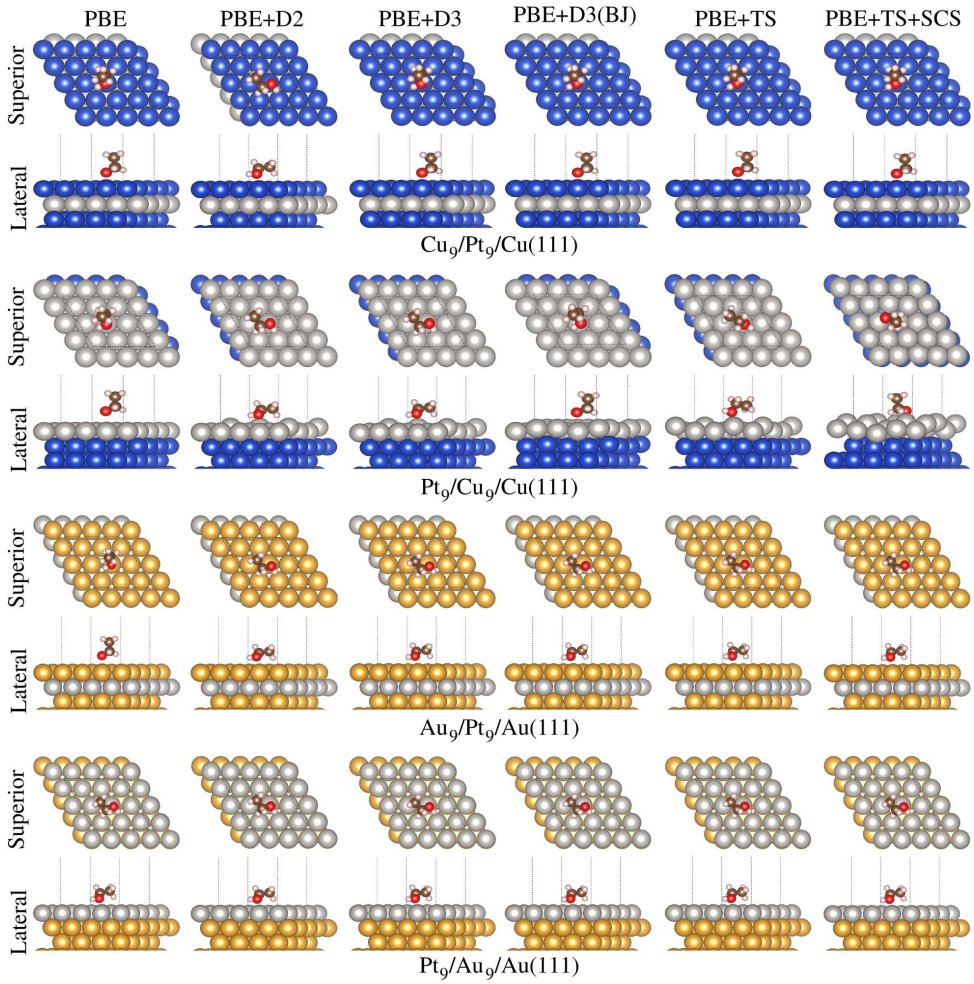

Figura 5.3 – Vistas lateral e superior (topo) das configurações de mais baixa energia para a adsorção de etanol sobre monocamadas de Pt usando PBE e as diferentes correções de vdW, indicadas na figura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

PBE+D2, seguida pelas correções PBE+D3 e PBE+D3(BJ).

No caso do etanol, temos uma maior dispersão dos deslocamentos em relação ao sítio *on-top*, variando de aproximadamente 0,05 Å até 0,6 Å, sendo a única exceção dada para $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$ usando a correção PBE+TS+SCS, $\Delta_O = 1{,}04$ Å. Assim, como no caso da água todas as correções, bem como o PBE, tendem a favorecer sítios de maiores coordenações. A correção PBE+TS quando comparada às correções PBE+D3 e PBE+D3(BJ), e mesmo à PBE+TS+SCS, parece indicar uma maior preferência pelo sítio *on-top* para todos os substratos avaliados. Já para o PBE+TS+SCS, os valores se tornam mais comparáveis à essas mesmas correções (D3 e D3(BJ)).

Em relação ao ângulo entre a molécula e a superfície, temos que no caso da água os maiores ângulos são observados para as correções PBE+TS e PBE+TS+SCS, exceto para os substratos Au(111) e $Au_9/Pt_9/Au(111)$. Em geral, a molécula de água adsorve de tal forma que os átomos de H se afastam da superfície, como podemos ver nos valores de ângulos positivos. Nos casos em que esses valores são negativos temos que os átomos de H se aproximam da superfície, o que é observado principalmente para o substrato

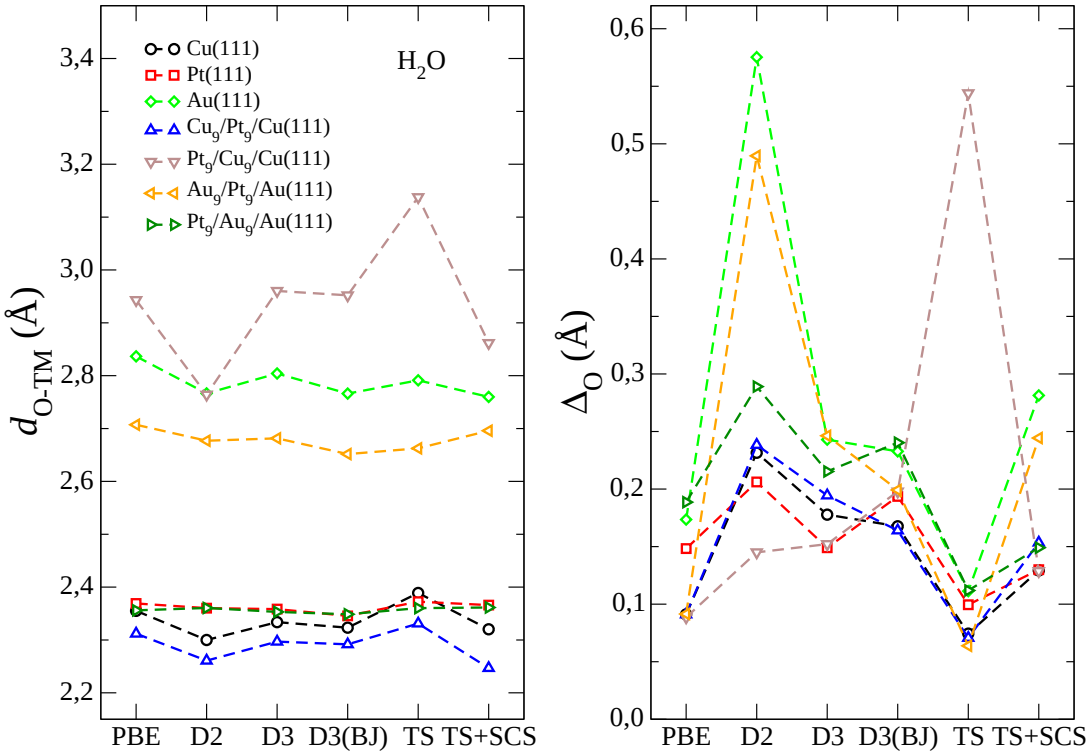

Figura 5.4 – Parâmetros geométricos para a adsorção de água. $d_{\mathrm{O-TM}}$, em Å, indica a distância entre o O da molécula e o metal de transição do substrato mais próximo. Δ_{O}, em Å, indica o deslocamento lateral do O do sítio *on-top*.

Fonte: Elaborada pelo autor.

$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$ e, em alguns casos, para Au(111) e $Au_9/Pt_9/Au(111)$. Nos casos intermediários, PBE+D2, PBE+D3 e PBE+D3(BJ), observamos que uma disposição um pouco mais paralela é favorecida com ângulos variando de $-5°$ até $5°$ aproximadamente. Excetuando-se o substrato $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$, em que o ângulo β é da ordem de $-13°$, os ângulos para todos os substratos e correções utilizadas varia na faixa de $-10°$ até $10°$. Ainda assim, nesse intervalo a molécula de água se mantém em uma configuração bastante paralela à superfície do substrato, como podemos observar na Figura F.3.

No caso da molécula de etanol, as correções de van der Waals também favorecem uma disposição um pouco mais paralela da ligação C−C em relação à superfície, com o C mais distante do O ficando mais afastado da superfície. A única exceção é observada para o substrato $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$ quando usando a correção PBE+TS, em que o ângulo negativo indica que o C mais afastado do O está agora mais próximo da superfície. O fato é que as correções de van der Waals favorecem ainda mais a interação da molécula com a superfície, contribuindo para na maioria dos casos observarmos uma disposição paralela da ligação C−C. E, no caso em questão, temos ainda uma grande deformidade da primeira camada da superfície, contribuindo ainda mais para a aproximação do átomo de C.

Como já citado, as correções de van der Waals, com algumas exceções, favorecem uma maior interação, não apenas do átomo de O, mas também dos átomos restantes na

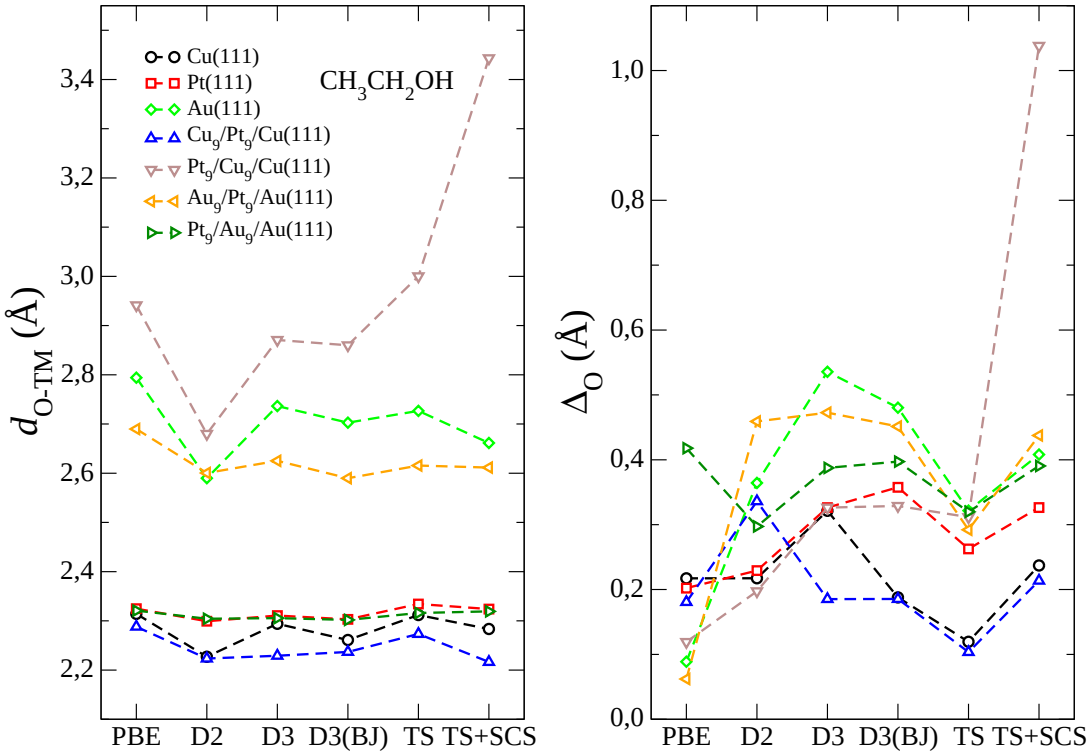

Figura 5.5 – Parâmetros geométricos para a adsorção de etanol. $d_{\mathrm{O-TM}}$, em Å, indica a distância entre o O da molécula e o metal de transição do substrato mais próximo. Δ_{O}, em Å, indica o deslocamento lateral do O do sítio *on-top*.

Fonte: Elaborada pelo autor.

molécula de etanol. Dessa forma, observamos a ligação C−C mais paralela à superfície, enquanto que para o PBE essa mesma ligação assume uma orientação perpendicular. Exceções são observadas principalmente para os substratos contendo átomos de Cu na primeira camada (ou expostos ao vácuo), em virtude da diferença de eletronegatividade O−Cu, aumentando a interação O-substrato.

As distâncias das molécula de água em função das diferentes correções de van der Waals não são muito alteradas, tendo alguns desvios mais acentuados no caso do PBE+D2. Também essa correção fornece, em geral, maiores desvios da molécula em relação ao sítio *on-top*, indicando uma tendência a sítios de maior coordenação.

Em relação às energias de adsorção, observamos um aumento substancial nas mesmas quando utilizamos as correções de van der Waals, como podemos observar na Tabela 5.3 e na Figura 5.6. Em partes, isso contradiz o desvio para baixo no centro da banda d dos substratos, que deveria indicar uma menor interação molécula-substrato. No entanto, apontamos também que tal deslocamento é bastante pequeno e a largura da banda d não é muito alterado, de tal forma que as correções de van der Waals desempenham um papel dominante, ou mesmo, crucial. Dessa forma, as correções de van der Waals fornecem energias de adsorção muito maiores, ou seja, de 4 até 5× maiores que no caso PBE, promovendo uma diminuição na energia total dos sistemas e contribuindo para um aumento na interação molécula-substrato. No caso PBE+TS+SCS, em geral, as

Tabela 5.3 – Energias de adsorção (E_{ad}), em meV.

Água/Substrato	E_{ad}^{PBE}	$E_{ad}^{\text{PBE+D2}}$	$E_{ad}^{\text{PBE+D3}}$	$E_{ad}^{\text{PBE+D3(BJ)}}$	$E_{ad}^{\text{PBE+TS}}$	$E_{ad}^{\text{PBE+TSCS}}$
Cu(111)	−186	−421	−430	−390	−412	−326
Pt(111)	−268	−678	−499	−497	−469	−392
Au(111)	−105	−485	−304	−282	−256	−215
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	−181	−444	−426	−387	−397	−336
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	−91	−541	−351	−319	−310	−355
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	−138	−501	−348	−327	−301	−242
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	−321	−688	−525	−522	−496	−427

Etanol/Substrato	E_{ad}^{PBE}	$E_{ad}^{\text{PBE+D2}}$	$E_{ad}^{\text{PBE+D3}}$	$E_{ad}^{\text{PBE+D3(BJ)}}$	$E_{ad}^{\text{PBE+TS}}$	$E_{ad}^{\text{PBE+TSCS}}$
Cu(111)	−186	−633	−642	−662	−648	−604
Pt(111)	−302	−1335	−863	−831	−810	−698
Au(111)	−109	−852	−559	−545	−506	−443
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	−180	−774	−647	−596	−635	−643
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	−91	−1167	−702	−555	−526	−405
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	−148	−1064	−631	−603	−560	−489
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	−367	−1338	−898	−865	−824	−747

Fonte: Elaborada pelo autor.

energias de adsorção só são maiores que o caso PBE, e como vimos no caso dos *bulks* possuem as menores contribuições para a energia de dispersão. Assim, a inserção de correções para flutuações dipolares de longo alcance nesse caso, podem contribuir para um aumento nas energias totais, comparado às outras correções e, consequentemente, uma redução nas energias de adsorção dos sistemas envolvidos. Diferente, por exemplo, do caso PBE+D3 em que temos a uma melhor descrição do ambiente atômico, incluindo as polarizabilidades e números de coordenação, mas não se leva em conta as mesmas correções do PBE+TS+SCS.

Como vemos na Figura 5.6, as tendências nas energias de adsorção seguem a ordem PBE+D2 > PBE+D3 > PBE+D3(BJ) > PBE+TS > PBE+TS+SCS > PBE tanto para a adsorção de água quanto etanol, sendo bastante similares, apresentando uma boa concordância com o modelo da banda d. No caso, a correção PBE+D2 apresenta grande desvios dos valores, mostrando-se não muito confiável no estudo de superfícies, ou pelo menos dos sistemas analisados. O que pode estar relacionado à falta de parâmetros que levem em conta variáveis de ambiente, como o número de coordenação adicionado às correções subsquentes, PBE+D3 e PBE+D3(BJ). Ou mesmo, à forma pré-fixada dos parâmetros C_6 e das polarizabilidades.

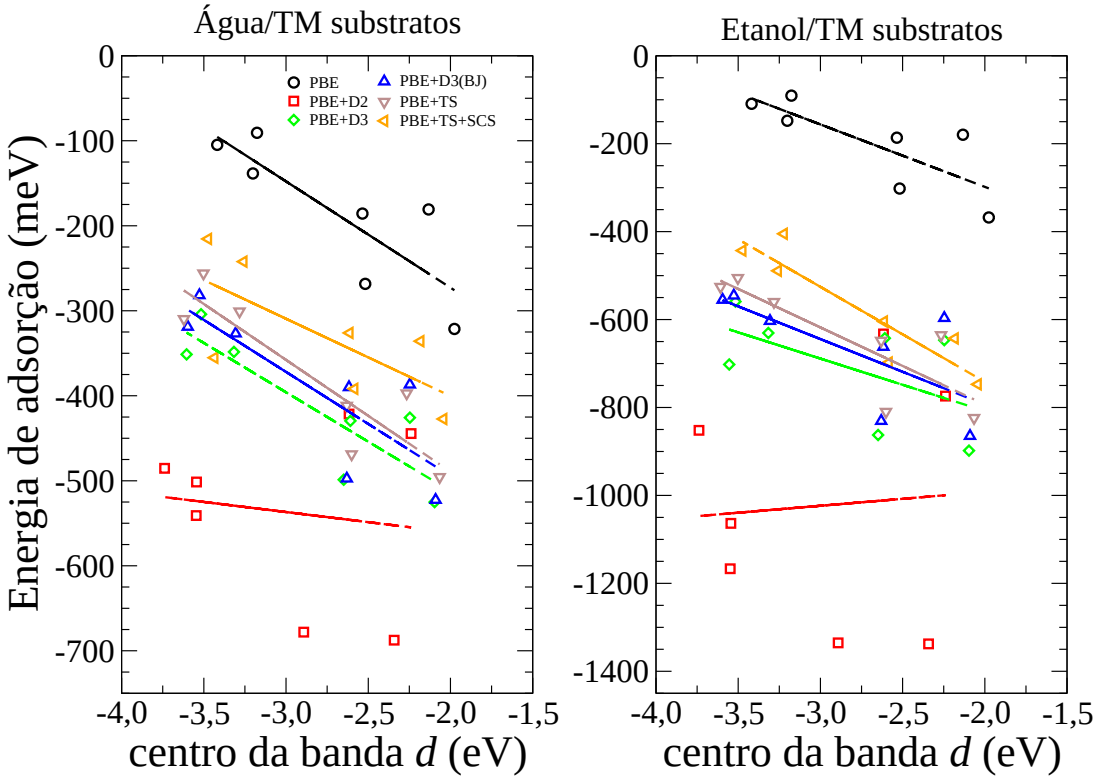

Figura 5.6 – Energias de adsorção para as moléculas de água (H_2O) e etanol (C_2H_5OH) em função do centro da banda d das superfícies antes da adsorção. Os resultados são similares para ambas as moléculas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2.3 Variação da função trabalho e transferência de carga

Em geral, observamos uma redução na função trabalho quando adsorvemos moléculas de água ou etanol, sendo os maiores valores dados pela adsorção de etanol. Dentre as diferentes correções de van der Waals, PBE+D3 e PBE+D3(BJ) fornecem valores similares entre si, mas que costumam ser menores do que as demais correções e mesmo para PBE.

Apesar de a redução na função trabalho indicar mecanismos de transferência de carga presentes no sistema e termos algumas variações desses valores entre as correções, as análises de transferência de carga mostram valores bastante próximos entre si. Em geral, a soma das cargas da molécula atinge valores $\simeq 0{,}1\,e$ para Pt(111) e $Pt_9/Au_9/Au(111)$, enquanto assume valores menores que $0{,}05\,e$ para os outros substratos, tanto para a adsorção de água quanto etanol. As análises de carga Bader são apresentadas no Apêndice F.

As cargas do metal mais próximo ao O também não se alteram muito, sendo bastante discrepante apenas para etanol/Pt_9/Cu_9/Cu(111) usando PBE+TS+SCS. Nesse último caso, podemos perceber uma grande corrugação da superfície do substrato, o que interfere substancialmente na distribuição de cargas, bem como afetando a interação da molécula com a superfície.

Tabela 5.4 – Variação da função trabalho, $\Delta\Phi$ em eV, para as diversas correções de van der Waals empregadas. Os valores de $\Delta\Phi$ são calculados em relação aos substratos antes da adsorção.

Água/Substrato	PBE	PBE+D2	PBE+D3	PBE+D3(BJ)	PBE+TS	PBE+TS+SCS
Cu(111)	−0,68	−0,55	−0,54	−0,59	−0,58	−0,68
Pt(111)	−0,80	−0,72	−0,78	−0,73	−0,74	−0,87
Au(111)	−0,28	0,00	−0,19	−0,21	−0,35	−0,29
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	−0,79	−0,68	−0,65	−0,70	−0,80	−0,81
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	−0,19	−0,08	−0,12	−0,04	−0,09	0,18
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	−0,43	−0,16	−0,34	−0,36	−0,42	−0,35
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	−0,72	−0,62	−0,67	−0,64	−0,78	−0,75
Etanol/Substrato	**PBE**	**PBE+D2**	**PBE+D3**	**PBE+D3(BJ)**	**PBE+TS**	**PBE+TS+SCS**
Cu(111)	−1,24	−1,86	−1,22	−1,16	−1,19	−1,18
Pt(111)	−1,43	−1,37	−1,32	−1,31	−1,22	−1,39
Au(111)	−0,81	−0,83	−0,67	−0,64	−0,73	−0,77
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	−1,30	−1,28	−1,34	−1,36	−1,40	−1,36
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	−0,82	−0,84	−0,68	−0,72	−1,06	−0,29
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	−0,91	−0,81	−0,78	−0,80	−0,83	−0,84
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	−1,17	−1,22	−1,16	−1,16	−1,28	−1,23

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3 Resumo

Analisamos nesse capítulo o comportamento de diversas correções de van der Waals disponíveis no VASP, nomeadamente, PBE+D2, PBE+D3, PBE+D3(BJ), PBE+TS e PBE+TS+SCS, comparando ainda com cálculos sem a adição de tais correções, somente PBE. Para tanto, utilizamos diferentes tipos de substratos compactos, Cu(111), Pt(111), Au(111) e com monocamadas de Pt, ou seja, $Cu_9/Pt_9/Cu(111)$, $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$, $Au_9/Pt_9/Au(111)$ e $Pt_9/Au_9/Au(111)$, fornecendo diferentes ambientes de adsorção para as moléculas de água e etanol.

No caso das superfícies, avaliando os valores de deformação, ε, encontramos um aumento na deformação compressiva quando o metal hospedeiro é o Cu e uma ligeira expansão no caso dos substratos contendo Au. Exceto quando usamos a correção PBE+D2, em que se observa um cárater mais compressivo para Au do que para Cu quando comparados ao PBE e mesmo às outras correções utilizadas. Já, analisando o d_{av} vemos que as tendências observadas são similares às apresentadas nos capítulos anteriores, mas temos uma contração adicional devido às correções de van der Waals, em partes contradizendo os valores de deformação previstos.

Em nossos cálculos, utilizamos os parâmetros de rede dos sistemas *bulk* e quando construímos as superfícies temos uma relaxação das primeiras camadas, o que pode e, certamente, irá alterar os valores de deformação observados. A redução no d_{av} implica ainda em um deslocamento do centro da banda d podendo reduzir a interação dos

substratos com possíveis adsorbatos se comparadas ao PBE, de acordo com modelo da banda d. No entanto, esse efeito é contrabalançado ou superado quando uma molécula é adsorvida em virtude do aumento na interação molécula-superfície, dado pelas correções de van der Waals.

As energias de adsorção das moléculas tem um ganho expressivo quando da adição das correções de van der Waals. Em geral, observamos um aumento de 3 até 4× na energia de adsorção para as correções de van der Waals se comparado ao PBE. Em alguns casos, as energias chegam à magnitude de 1 eV, o que é bastante expressivo dada fraca interação para água e etanol. Os menores valores de energia de adsorção já corrigidos são observados para a PBE+TS+SCS.

A forte compressão sobre o sistema $Pt_9/Cu_9/Cu(111)$ faz com que sua geometria fique bastante diferente em relação ao PBE quando usamos as correções de van der Waals. Esse pode ser um efeito que indica certas limitações das correções utilizadas. Com o enrugamento, observamos um deslocamento para baixo no centro da banda d e, consequentemente, temos uma redução nas energias de adsorção, principalmente das moléculas de água. Os valores só não são ainda menores, pois com o enrugamento temos os aumento no número de sítios de baixa coordenação, que passam a contribuir significativamente para a energia de adsorção.

Capítulo 6

Considerações finais

Neste trabalho, buscamos ampliar nosso conhecimento no que diz respeito aos processos de adsorção de água e de etanol sobre superfícies de metais de transição através de uma abordagem mecânico-quântica de primeiros princípios. Assim, usando a abordagem da teoria do funcional da densidade (DFT-PBE) realizamos cálculos das propriedades geométricas e energéticas de sistemas envolvendo adsorções de metais de transição sobre superfícies de metais de transição e também adsorções de moléculas, no caso água e etanol, sobre superfícies de metais de transição.

Realizamos o estudo da adsorção de metais de transição (Rh, Pd, Ir e Pt) sobre superfícies compactas Au(111) e Cu(111), a fim de entender e aprender sobre os efeitos sofridos nas propriedades dessas superfícies. Em geral, os resultados de muitas das propriedades avaliadas não diferem muito entre si e em relação ao funcional PBE. Dessa forma, contribuímos com o entendimento dos mecanismos e os efeitos da adsorção desses metais, demonstrando que a deposição de adátomos contribuem para o "ajuste" das propriedades das superfícies, principalmente, deslocando o centro da banda d através de deformações compressiva e expansivas. A fim de avaliar esses efeitos de deformação sobre propriedades de adsorção de moléculas, utilizamos as moléculas de água e de etanol, demonstrando que as energias de adsorção dessas moléculas seguem razoavelmente o modelo da banda d, ou seja, há um comportamento linear da energia de adsorção em função do centro da banda d. Logo, mesmo em sistemas fracamente ligados, como água e etanol sobre superfícies de metais de transição, esse modelo é aplicável, contribuindo para uma análise qualitativa do problema. Em princípio, variando os adátomos ou o recobrimento dessas superfícies podemos alterar as energias de adsorção dessas moléculas, o que é bastante interessante quando se têm a necessidade de melhorar a eficiência de reações, aumentando ou diminuindo a seletividade para determinadas moléculas. Dessa forma, não podemos definir a melhor superfície dentre todas, mas sim qual a mais adequada para as condições que se pretende estudar (substrato, adátomo e molécula escolhidos).

Analisamos também o comportamento das correções de vdW para os sistemas *bulks*, superfícies e superfícies adsorvidas com água ou etanol. Além de observarmos um

aumento, já esperado, nas energias de adsorção, vimos também essas correções fornecem um decréscimo no parâmetro de rede dos bulks e, consequentemente, um decréscimo na distância entre vizinhos mais próximos nas superfícies. Um importante resultado observado, foi que o PBE+D2 fornece uma estrutura *bulk* de mais baixa energia para o Au que não condiz com os resultados observados tanto experimental quanto teoricamente, e que, até onde sabemos, ainda não fora relatado na literatura. No caso das superfícies contendo Cu e Pt, a contração leva a uma forte corrugação, afetando as energias de adsorção das moléculas sobre esses sistemas. Além disso, a inserção das correções de vdW contribui em alguns casos para a mudança na geometria de ligação das moléculas, como, por exemplo, alterando a disposição vertical ou horizontal da molécula de etanol em relação à superfície, bem como o isômero. De fato, a utilização dessas correções em superfícies metálicas ainda não atingiu um patamar de confiabilidade na literatura, de tal forma que a descrição de, principalmente, sistemas *bulk* e superfícies utilizando apenas o PBE padrão pode ser mais recomendado. No entanto, a presença de moléculas que se ligam fracamente exige que as forças de dispersão de London sejam incluídas. Assim, o que podemos fazer até certo ponto é contribuir no entendimento do comportamento dessas correções para esses sistemas, contribuindo com mais informações para a literatura recente.

Finalmente, pudemos alcançar os objetivos e metas traçados ao longo do trabalho, tendo adicionalmente colaborado em outros trabalhos do grupo. Os resultados obtidos neste trabalho e também em colaborações resultaram em publicações em revistas internacionais de reconhecida qualidade e encontram-se listados a seguir. Com a publicação final de nossos resultados, acreditamos que nossas contribuições representem valiosa referência teórica no estudo de superfícies, particularmente, da adsorção de água e etanol sobre superfícies de metais de transição.

Artigos publicados:

- Freire, Rafael L. H.; Kiejna, Adam; Da Silva, Juarez L. F. Adsorption of Water and Ethanol on Noble and Transition-Metal Substrates: A Density Functional Investigation within van der Waals Correction. Physical Chemistry Chemical Physics., v.18, p.29526-29536, 2016. DOI: 10.1039/C6CP05620B

- Freire, Rafael L. H.; Kiejna, Adam; Da Silva, Juarez L. F. Adsorption of Rh, Pd, Ir, and Pt on the Au(111) and Cu(111) Surfaces: A Density Functional Theory Investigation. Journal of Physical Chemistry C., v.118, p.19051-19061, 2014. DOI: 10.1021/jp5033228

  Correction to "Adsorption of Rh, Pd, Ir, and Pt on the Au(111) and Cu(111) surfaces: a density functional theory investigation", Journal of Physical Chemistry C, v.119, p.21744–21744, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08430

- Tereshchuk, Polina; Freire, Rafael L. H.; Da Silva, Juarez L. F. The role of the CO adsorption on Pt monolayers supported on flat and stepped Au surfaces: a density functional investigation. RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences, v.4, p.9247 -9254, 2014. DOI: 10.1039/c3ra44205e

- Tereshchuk, Polina; Freire, Rafael L. H.; Ungureanu, Crina G.; Seminovski, Yohanna; Kiejna, Adam; Da Silva, Juarez L. F. The role of charge transfer in the oxidation state change of Ce atoms in the $TM_{13}-CeO_2(111)$ systems ($TM = Pd, Ag, Pt, Au$): a DFT+U investigation. Physical Chemistry Chemical Physics, v.17, p.13520-13530, 2015. DOI: 10.1039/c4cp06016d

Artigos em progresso:

- Freire, Rafael L. H.; Kiejna, Adam; Da Silva, Juarez L. F. Van der Waals corrections applied to transition metal surfaces. Em progresso.

- Guedes-Sobrinho, Diego; Chaves, Anderson; Freire, Rafael L. H.; Da Silva, Juarez L. F. Theoretical investigation of the role of CO adsorption on the properties of 55-atom PtCo nanoalloys: a DFT study. Em progresso.

Sugestões para trabalhos futuros: Formas de dar continuidade ao trabalho aqui desenvolvido podem ser pautadas em:

- Estudo de outras moléculas, como por exemplo, CO e H_2, ou ainda avaliar não apenas monômeros, mas também combinações de etanol, água, CO, H_2, os quais são importantes para muitos processos, em particular para a reforma á vapor de etanol;

- O tema ainda abre possibilidades em combinar cálculos de dinâmica molecular, a fim de estudar reações químicas envolvendo essas ou outras moléculas;

- Os estudos de van der Waals podem ser ainda estudados sistematicamente em função dos diversos parâmetros de cálculo envolvidos. Assim, é possível um aprofundamento no caso de superfícies metálicas, a fim de obter, se possível, parâmetros otimizados e então avaliar seu desempenho para determinados sistemas.

Referências

1 MICHAELSON, H. B. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, v. 48, p. 4729–4733, 1977. doi:10.1063/1.323539.

2 GONZALEZ, E. R. Electrocatálise e poluição ambiental. *Quimica Nova*, v. 23, p. 262–266, 2000. doi:10.1590/S0100-40422000000200019.

3 DRESSELHAUS, M. S.; THOMAS, I. L. Alternative energy technologies. *Nature*, v. 414, p. 332–337, 2001. doi:10.1038/35104599.

4 KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catalysis Today*, v. 77, p. 419–449, 2003. doi:10.1016/S0920-5861(02)00384-X.

5 AGENCE INTERNATIONALE DE L'ÉNERGIE. *Energy technology perspectives 2012*: pathways to a clean energy system. Paris: OECD/IEA, 2012. Disponível em: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/ETP2012_free.pdf>. Acesso em: 12 nov. 2014.

6 DICKS, A. L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. *Journal of Power Sources*, v. 61, p. 113–124, 1996. doi:10.1016/S0378-7753(96)02347-6.

7 PRATER, K. B. Solid polymer fuels cells for transport and stationary applications. *Journal of Power Sources*, v. 61, p. 105–109, 1996. doi:10.1016/S0378-7753(96)02345-2.

8 PARK, S.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Nature*, v. 404, p. 265–267, 2000. doi:10.1038/35005040.

9 AHMED, S.; KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 291–301, 2001. doi:10.1016/S0360-3199(00)00097-5.

10 CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; FRENI, S. Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 102, p. 198–204, 2001. doi:10.1016/S0378-7753(01)00800-X.

11 MATTOS, L.; NORONHA, F. Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO_2 catalysts: the effect of the reaction conditions

and reaction mechanism. *Journal of Catalysis*, v. 233, n. 2, p. 453–463, 2005. doi:10.1016/j.jcat.2005.04.022.

12 IOANNIDES, T.; NEOPHYTIDES, S. Efficiency of a solid polymer fuel cell operating on ethanol. *Journal of Power Sources*, v. 91, p. 150–156, 2000. doi:10.1016/S0378-7753(00)00473-0.

13 HECK, R. M.; FARRAUTO, R. J.; GULATI, S. T. *Catalytic air pollution control*: commercial technology. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.

14 ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H_2. *Applied Catalysis A*, v. 176, n. 2, p. 159–176, 1999. doi:10.1016/s0926-860x(98)00244-0.

15 CHAUBEY, R. et al. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 23, p. 443–462, 2013. doi:10.1016/j.rser.2013.02.019.

16 DELUGA, G. A. et al. Renewable hydrogen from ethanol by authothermal reforming. *Science*, v. 303, p. 993–997, 2004. doi:10.1126/science.1093045.

17 VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, v. 117, p. 39–49, 2006. doi:10.1016/j.cej.2005.12.008.

18 BATISTA, M. S. et al. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. *Journal of Power Sources*, v. 124, p. 99–103, 2003. doi:10.1016/S0378-7753(03)00599-8.

19 ZHANG, B. et al. Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir, and Ni catalysts. *Catalysis Communications*, v. 7, p. 367–372, 2006. doi:10.1016/j.catcom.2005.12.014.

20 BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and material science of tin-oxide. *Progress in Surface Science*, v. 79, p. 47–154, 2005. doi:10.1016/j.progsurf.2005.09.002.

21 CAI, W. et al. Hydrogen production by oxidative steam reforming of ethanol over an Ir/CeO_2 catalyst. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 1588–1594, 2007. doi:10.1016/j.catcom.2007.01.017.

22 COMAS, J. et al. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al_2O_3 catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 98, p. 61–68, 2004. doi:10.1016/S1385-8947(03)00186-4.

23 FIERRO, V. et al. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalyts. *Journal of Power Sources*, v. 145, p. 659–666, 2005. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.02.041.

24 LIBERATORI, J. W. C. et al. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A*, v. 327, p. 197–204, 2007. doi:10.1016/j.apcata.2007.05.010.

25 FRUSTERI, F. et al. Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO_2 Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, n. 15, p. 2193–2199, 2006. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.02.024.

26 SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.; NAVARRO, R.; FIERRO, J. Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y–Al_2O_3 (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: influence of support on the hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 10-11, p. 1462–1471, 2007. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.10.025.

27 WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH_4 with CO_2 or H_2O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 224, n. 2, p. 370–383, 2004. doi:10.1016/j.jcat.2004.02.032.

28 CAVALLARO, S. et al. Performance of Rh/Al_2O_3 catalyst in the steam reforming of ethanol: H_2 production for MCFC. *Applied Catalysis A*, v. 249, p. 119–128, 2003. doi:10.1016/S0926-860X(03)00189-3.

29 IDRISS, H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts. *Platinum Metals Review*, v. 48, p. 105–115, 2004. doi:10.1595/147106704x1603.

30 SALGE, J.; DELUGA, G.; SCHMIDT, L. Catalytic partial oxidation of ethanol over noble metal catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 235, n. 1, p. 69–78, 2005. doi:10.1016/j.jcat.2005.07.021.

31 YEE, A.; MORRISON, S.; IDRISS, H. A Study of the reactions of ethanol on CeO_2 and Pd/CeO_2 by steady state reactions, temperature programmed desorption, and in situ FT-IR. *Journal of Catalysis*, v. 186, n. 2, p. 279–295, 1999. doi:10.1006/jcat.1999.2563.

32 MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts. *Journal of Power Sources*, v. 145, p. 10–15, 2005. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.12.034.

33 SHENG, P. Y.; IDRISS, H. Ethanol reactions over $Au-Rh/CeO_2$ catalysts: total decomposition and H_2 formation. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 22, p. 1652–1658, 2004. doi:10.1116/1.1705591.

34 KUGAI, J. et al. Effects of nanocrystalline CeO_2 supports on the properties and performance of $Ni-Rh$ bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol. *Journal of Catalysis*, v. 238, n. 2, p. 430–440, 2006. doi:10.1016/j.jcat.2006.01.001.

35 SHENG, P.-Y. et al. H_2 production from ethanol over $Rh-Pt/CeO_2$ catalysts: the role of Rh for the efficient dissociation of the carbon-carbon bond. *Journal of Catalysis*, v. 208, n. 2, p. 393–403, 2002. doi:10.1006/cat.2002.3576.

36 GREELEY, J.; MAVRIKAKIS, M. A First-principles study of methanol decomposition on Pt(111). *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 24, p. 7193–7201, 2002. doi:10.1021/ja017818k.

37 NØRSKOV, J. K. et al. Towards the computational design of solid catalysts. *Nature Chemistry*, v. 1, p. 37–46, 2009. doi:10.1038/nchem.121.

38 FREUND, H.-J. et al. CO oxidation as a prototypical reaction for heterogeneous processes. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, p. 10064–10094, 2011. doi:10.1002/anie.201101378.

39 TAYLOR, K. C. Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems. *Catalysis Reviews*, v. 35, n. 4, p. 457–481, 1993. doi:10.1080/01614949308013915.

40 GANDHI, H. Automotive exhaust catalysis. *Journal of Catalysis*, v. 216, n. 1-2, p. 433–442, 2003. doi:10.1016/s0021-9517(02)00067-2.

41 CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003.

42 BELL, A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science*, v. 299, p. 1688–1691, 2003. doi:10.1126/science.1083671.

43 WANDELT, K. Properties and influence of surface defects. *Surface Science*, v. 251, p. 387–395, 1991. doi:10.1016/0039-6028(91)91021-o.

44 LARSEN, J. H.; CHORKENDORFF, I. Increased dissociation probability of CH_4 on Co/Cu(111). *Surface Science*, v. 405, n. 1, p. 62–73, 1998. doi:10.1016/s0039-6028(98)00045-4.

45 KITCHIN, J. R. et al. Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces. *Physical Review Letters*, v. 93, p. 156801, 2004. doi:10.1103/PhysRevLett.93.156801.

46 CALLEJA, F. et al. Relationship between strain and the surface electronic structure of Cu(111) films on Ru(0001): theory and experiment. *Physical Review B*, v. 71, p. 125412, 2005. doi:10.1103/PhysRevB.71.125412.

47 GREELEY, J. et al. Hydrogen evolution over bimetallic systems: understanding the trends. *Chemphyschem*, v. 7, p. 1032–1035, 2006. doi:10.1002/cphc.200500663.

48 GROß, A. Reactivity of bimetallic systems studied from first principles. *Topics in Catalysis*, v. 37, p. 29–39, 2006. doi:10.1007/s11244-006-0005-x.

49 PANDELOV, S.; STIMMING, U. Reactivity of monolayers and nano-islands of palladium on Au(111) with respect to proton reduction. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 5548–5555, 2007. doi:10.1016/j.electacta.2007.02.043.

50 KIBLER, L. A. Dependence of electrocatalytic activity on film thickness for the hydrogen evolution reaction of Pd overlayers on Au(111). *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 6824–6828, 2008. doi:10.1016/j.electacta.2008.01.097.

51 LAURENT, G. et al. H_2 reactivity on strained pseudomorphic monolayers of Cu and Pd on Ru(0001). *Physical Review B*, v. 77, p. 193408, 2008. doi:10.1103/PhysRevB.77.193408.

52 BAE, S.-E. et al. Size effects in monolayer catalysis-model study: Pt submonolayers on Au(111). *Electrocatalysis*, v. 3, n. 3-4, p. 203–210, 2012. doi:10.1007/s12678-012-0082-5.

53 PRIETO, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G. Surface restructuring of Pt films on Au stepped surfaces: effects on catalytic behaviour. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, p. 13184–13189, 2013. doi:10.1039/c3cp51513c.

54 FREIRE, R. L. H.; KIEJNA, A.; DA SILVA, J. L. F. Adsorption of Rh, Pd, Ir, and Pt on the Au(111) and Cu(111) surfaces: a density functional theory investigation. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, p. 19051–19061, 2014. doi:10.1021/jp5033228.

55 FREIRE, R. L. H.; KIEJNA, A.; DA SILVA, J. L. F. Correction to "Adsorption of Rh, Pd, Ir, and Pt on the Au(111) and Cu(111) surfaces: a density functional theory investigation". *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 37, p. 21744–21744, 2015. doi:10.1021/acs.jpcc.5b08430.

56 ALAYOGLU, S. et al. Ru−Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nature Materials*, v. 7, p. 333–338, 2008. doi:10.1038/nmat2156.

57 FALICOV, L. M.; SOMORJAI, G. A. Correlation between catalytic activity and bonding and coordination number of atoms and molecules on transition metal surfaces: theory and experimental evidence. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 82, p. 2207–2211, 1985. doi:10.1073/pnas.82.8.2207.

58 DA SILVA, J. L. F.; SCHROEDER, K.; BLÜGEL, S. First-principles investigations of the multilayer relaxation of stepped Cu surfaces. *Physical Review B*, v. 69, p. 245411, 2004. doi:10.1103/PhysRevB.69.245411.

59 DA SILVA, J. L. F. et al. All-electron first-principles investigations of the energetics of vicinal Cu surfaces. *Physical Review B*, v. 73, n. 12, p. 125402, 2006. doi:10.1103/physrevb.73.125402.

60 HVOLBÆK, B. et al. Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nano Today*, v. 2, p. 14–18, 2007. doi:10.1016/S1748-0132(07)70113-5.

61 CUENYA, B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films*, v. 518, p. 3127–3150, 2010. doi:10.1016/j.tsf.2010.01.018.

62 VAJDA, S. et al. Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. *Nature Materials*, v. 8, p. 213–216, 2009. doi:10.1038/nmat2384.

63 AAEN, A. B. et al. Submonolayer growth of Pd on Cu(111) studied by scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, v. 408, n. 1-3, p. 43–56, 1998. doi:10.1016/s0039-6028(98)00124-1.

64 DE SIERVO, A. et al. Pd on Cu(111) studied by photoelectron diffraction. *Surface Science*, v. 504, p. 215–222, 2002. doi:10.1016/s0039-6028(02)01097-x.

65 SOLDANO, G. et al. Hydrogen electrocatalysis on overlayers of rhodium over gold and palladium substrates-more active than platinum? *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 16437–16443, 2011. doi:10.1039/c1cp21565e.

66 BEHM, R. J. Interaction of hydrogen with bimetallic surfaces. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, v. 223, n. 1-2, p. 9–36, 2009. doi:10.1524/zpch.2009.6022.

67 SANTOS, E.; QUAINO, P.; SCHMICKLER, W. On the electrocatalysis of nanostructures: monolayers of a foreign atom (Pd) on different substrates M(111). *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 4346–4352, 2010. doi:10.1016/j.electacta.2009.11.089.

68 ANDERSIN, J.; HONKALA, K. First principles investigations of Pd-on-Au nanostructures for trichloroethene catalytic removal from groundwater. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 1386–1394, 2011. doi:10.1039/c0cp00524j.

69 BJÖRKETUN, M. E. et al. Hydrogen evolution on Au(111) covered with submonolayers of Pd. *Physical Review B*, v. 84, p. 045407, 2011. doi:10.1103/PhysRevB.84.045407.

70 JINNOUCHI, R. et al. First principles calculations on site-dependent dissolution potentials of supported and unsupported Pt particles. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, p. 17557–17568, 2010. doi:10.1021/jp106593d.

71 SANTANA, J. A.; RÖSCH, N. Metal-supported metal clusters: a density functional study of Pt_3 and Pd_3. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 18, p. 10057–10063, 2012. doi:10.1021/jp301227e.

72 SANTANA, J. A.; RÖSCH, N. Hydrogen adsorption on and spillover from Au- and Cu-supported Pt_3 and Pd_3 clusters: a density functional study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, p. 16062–16069, 2012. doi:10.1039/C2CP43080K.

73 TERESHCHUK, P.; FREIRE, R. L. H.; DA SILVA, J. L. F. The role of the CO adsorption on Pt monolayers supported on flat and stepped Au surfaces: a density functional investigation. *RSC Advances*, v. 4, n. 18, p. 9247–9254, 2014. doi:10.1039/c3ra44205e.

74 ROUDGAR, A.; GROß, A. Hydrogen adsorption energies on bimetallic overlayer systems at the solid-vacuum and the solid-liquid interface. *Surface Science*, v. 597, n. 1-3, p. 42–50, 2005. doi:10.1016/j.susc.2004.02.040.

75 TAYLOR, K. C. *Automobile catalytic converters*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1984.

76 SHELEF, M.; GRAHAM, G. W. Why rhodium in automotive three-way catalysts? *Catalysis Reviews*, v. 36, n. 3, p. 433–457, 1994. doi:10.1080/01614949408009468.

77 BOND, G. C.; THOMPSON, D. T. Catalysis by gold. *Catalysis Reviews*, v. 41, n. 3-4, p. 319–388, 1999. doi:10.1081/cr-100101171.

78 SADYKOV, V. et al. Oxide catalysts for ammonia oxidation in nitric acid production: properties and perspectives. *Applied Catalysis A*, v. 204, n. 1, p. 59–87, 2000. doi:10.1016/s0926-860x(00)00506-8.

79 LIGURAS, D. K.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B*, v. 43, n. 4, p. 345–354, 2003. doi:10.1016/s0926-3373(02)00327-2.

80 HARYANTO, A. et al. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy and Fuels*, v. 19, p. 2098–2106, 2005. doi:10.1021/ef0500538.

81 NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 3238–3247, 2007. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.04.038.

82 PEÑA, M.; GÓMEZ, J.; FIERRO, J. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A*, v. 144, n. 1-2, p. 7–57, 1996. doi:10.1016/0926-860x(96)00108-1.

83 CIPRIANI, G. et al. Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 16, p. 8482–8494, 2014. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.174.

84 TRINCADO, M.; BANERJEE, D.; GRÜTZMACHER, H. Molecular catalysts for hydrogen production from alcohols. *Energy & Environmental Science*, v. 7, n. 8, p. 2464, 2014. doi:10.1039/c4ee00389f.

85 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. Alkaline direct alcohol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 195, n. 11, p. 3431–3450, 2010. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.145.

86 LIANG, Z. et al. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 8, p. 2203–2208, 2009. doi:10.1016/j.electacta.2008.10.034.

87 ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 170, n. 1, p. 1–12, 2007. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.04.009.

88 SUMMERS, J.; BARON, K. The effects of SO_2 on the performance of noble metal catalysts in automobile exhaust. *Journal of Catalysis*, v. 57, n. 3, p. 380–389, 1979. doi:10.1016/0021-9517(79)90004-6.

89 GANDHI, H.; SHELEF, M. Effects of sulphur on noble metal automotive catalysts. *Applied Catalysis*, v. 77, n. 2, p. 175–186, 1991. doi:10.1016/0166-9834(91)80063-3.

90 BREEN, J. P.; BURCH, R.; COLEMAN, H. M. Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications. *Applied Catalysis B*, v. 39, p. 65–74, 2002. doi:10.1016/S0926-3373(02)00075-9.

91 MATTOS, L. V. et al. Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 7, p. 4094–4123, 2012. doi:10.1021/cr2000114.

92 HOU, T. et al. Hydrogen production from ethanol reforming: catalysts and reaction mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 44, p. 132–148, 2015. doi:10.1016/j.rser.2014.12.023.

93 GHENCIU, A. F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 6, n. 5, p. 389–399, 2002. doi:10.1016/s1359-0286(02)00108-0.

94 WANG, G. et al. Pt skin on AuCu intermetallic substrate: a strategy to maximize Pt utilization for fuel cells. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 27, p. 9643–9649, 2014. doi:10.1021/ja503315s.

95 ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, n. 3, p. 283–288, 2001. doi:10.1039/b004660o.

96 AUPRETRE, F. et al. Ethanol steam reforming over $Mg_xNi_{1-x}Al_2O_3$ spinel oxide-supported Rh catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 233, n. 2, p. 464–477, 2005. doi:10.1016/j.jcat.2005.05.007.

97 CONTRERAS, J. et al. Catalysts for H_2 production using the ethanol steam reforming (a review). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 33, p. 18835–18853, 2014. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.072.

98 LI, J.; ZHU, S.; WANG, F. Metals supported water monomers: the bonding nature revisited. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 26, n. 2, p. 97–105, 2010. doi:10.1016/s1005-0302(10)60016-3.

99 MICHAELIDES, A. Density functional theory simulations of water/metal interfaces: waltzing waters, a novel 2D ice phase, and more. *Applied Physics A*, v. 85, p. 415–425, 2006. doi:10.1007/s00339-006-3695-9.

100 CARRASCO, J.; MICHAELIDES, A.; SCHEFFLER, M. Insight from first principles into the nature of the bonding between water molecules and 4*d* metal surfaces. *Journal of Chemical Physics*, v. 130, p. 184707, 2009. doi:10.1063/1.3125002.

101 KLIMEŠ, J.; BOWLER, D. R.; MICHAELIDES, A. Van der Waals density functionals applied to solids. *Physical Review B*, v. 83, n. 19, p. 195131, 2011. doi:10.1103/PhysRevB.83.195131.

102 TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. Ethanol and water adsorption on close-packed 3*d*, 4*d*, and 5*d* transition-metal surfaces: a density functional theory investigation with van der Waals correction. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, p. 24695–24705, 2012. doi:10.1021/jp308870d.

103 TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. Density functional investigation of the adsorption of ethanol-water mixture on the Pt(111) surface. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, p. 16942–16952, 2013. doi:10.1021/jp403352u.

104 ALCALÁ, R.; MAVRIKAKIS, M.; DUMESIC, J. A. DFT studies for cleavage of C−C and C−O bonds in surface species derived from ethanol on Pt(111). *Journal of Catalysis*, v. 218, p. 178–190, 2003. doi:10.1016/S0021-9517(03)00090-3.

105 ALCALÁ, R. et al. Experimental and DFT studies of the conversion of ethanol and acetic acid on PtSn-based catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, p. 2074–2085, 2005. doi:10.1021/jp049354t.

106 YANG, M.-M.; BAO, X.-H.; LI, W.-X. First principle study of ethanol adsorption and formation of hydrogen bond on Rh(111) surface. *Journal of Chemical Physics*, v. 111, p. 7403–7410, 2007. doi:10.1021/jp0686184.

107 THIEL, P. A.; MADEY, T. E. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects. *Surface Science Reports*, v. 7, n. 6-8, p. 211–385, 1987. doi:10.1016/0167-5729(87)90001-x.

108 HENDERSON, M. A. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. *Surface Science Reports*, v. 46, p. 1–308, 2002. doi:10.1016/S0167-5729(01)00020-6.

109 ITO, M. Structures of water at electrified interfaces: microscopic understanding of electrode potential in electric double layers on electrode surfaces. *Surface Science Reports*, v. 63, p. 329–389, 2008. doi:10.1016/j.surfrep.2008.04.002.

110 HODGSON, A.; HAQ, S. Water adsorption and the wetting of metal surfaces. *Surface Science Reports*, v. 64, p. 381–451, 2009. doi:10.1016/j.surfrep.2009.07.001.

111 LI, J.; ZHU, S.; WANG, F. Mysterious waters at metal surfaces. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 26, n. 9, p. 769–775, 2010. doi:10.1016/s1005-0302(10)60122-3.

112 GILLAN, M. J.; ALFÈ, D.; MICHAELIDES, A. Perspective: how good is DFT for water? *Journal of Chemical Physics*, v. 144, n. 13, p. 130901, 2016. doi:10.1063/1.4944633.

113 CARRASCO, J.; HODGSON, A.; MICHAELIDES, A. A molecular perspective of water at metal interfaces. *Nature Materials*, v. 11, p. 667–674, 2012. doi:10.1038/NMAT3354.

114 SKOPLYAK, O. et al. Reforming of oxygenates for H_2 production on $3d$/Pt(111) bimetallic surfaces. *Topics in Catalysis*, v. 51, p. 49–59, 2008. doi:10.1007/s11244-008-9119-7.

115 BEDOLLA, P. O. et al. Effects of van der Waals interactions in the adsorption of isooctane and ethanol on Fe(100) surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 31, p. 17608–17615, 2014. doi:10.1021/jp503829c.

116 PEREIRA, A. O.; MIRANDA, C. R. Atomic scale insights into ethanol oxidation on Pt, Pd and Au metallic nanofilms: a DFT with van der Waals interactions. *Applied Surface Science*, v. 288, p. 564–571, 2014. doi:10.1016/j.apsusc.2013.10.074.

117 KRISTYÁN, S.; PULAY, P. Can (semi) local density functional theory account for the London dispersion forces? *Chemical Physics Letters*, v. 229, n. 3, p. 175–180, 1994. doi:10.1016/0009-2614(94)01027-7.

118 BECKE, A. D. Perspective: fifty years of density-functional theory in chemical physics. *Journal of Chemical Physics*, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014. doi:10.1063/1.4869598.

119 DION, M. et al. Van der Waals density functional for general geometries. *Physical Review Letters*, v. 92, n. 24, p. 246401, 2004. doi:10.1103/physrevlett.92.246401.

120 LEE, K. et al. Higher-accuracy van der Waals density functional. *Physical Review B*, v. 82, n. 8, p. 081101, 2010. doi:10.1103/PhysRevB.82.081101.

121 NADLER, R.; SANZ, J. F. Effect of dispersion correction on the Au(111)-H_2O interface: a first-principles study. *Journal of Chemical Physics*, v. 137, n. 11, p. 114709, 2012. doi:10.1063/1.4752235.

122 BERLAND, K. et al. Van der Waals density functionals built upon the electron-gas tradition: facing the challenge of competing interactions. *Journal of Chemical Physics*, v. 140, n. 18, p. 18A539, 2014. doi:10.1063/1.4871731.

123 BUČKO, T. et al. Improved description of the structure of molecular and layered crystals: *ab initio* DFT calculations with van der Waals corrections. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, p. 11814–11824, 2010.

124 BUČKO, T. et al. Tkatchenko-Scheffler van der Waals corrections method with and without self-consistent screening applied to solids. *Physical Review B*, v. 87, p. 064110, 2013. doi:10.1103/PhysRevB.87.064110.

125 RÊGO, C. R. C. et al. Comparative study of van der Waals corrections to the bulk properties of graphite. *Journal of Physics*, v. 27, n. 41, p. 415502, 2015. doi:10.1088/0953-8984/27/41/415502.

126 BECKE, A. D. Real-space post-Hartree–Fock correlation models. *Journal of Chemical Physics*, v. 122, n. 6, p. 064101, 2005. doi:10.1063/1.1844493.

127 JOHNSON, E. R.; BECKE, A. D. A post-Hartree–Fock model of intermolecular interactions. *Journal of Chemical Physics*, v. 123, n. 2, p. 024101, 2005. doi:10.1063/1.1949201.

128 GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, p. 1787–1799, 2006. doi:10.1002/jcc.20495.

129 GRIMME, S. et al. A Consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H−Pu. *Journal of Chemical Physics*, v. 132, p. 154104, 2010. doi:10.1063/1.3382344.

130 TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electronic density and free-atom reference data. *Physical Review Letters*, v. 102, p. 073005, 2009. doi:10.1103/PhysRevLett.102.073005.

131 TKATCHENKO, A. et al. Accurate and efficient method for many-body van der Walls interactions. *Physical Review Letters*, v. 108, p. 236402, 2012. doi:10.1103/PhysRevLett.108.236402.

132 KLIMEŠ, J.; MICHAELIDES, A. Perspective: advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory. *Journal of Chemical Physics*, v. 137, n. 12, p. 120901, 2012. doi:10.1063/1.4754130.

133 BERLAND, K. et al. Van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. *Reports on Progress in Physics*, v. 78, n. 6, p. 066501, 2015. doi:10.1088/0034-4885/78/6/066501.

134 PARK, J.; YU, B. D.; HONG, S. Van der Waals density functional theory study for bulk solids with bcc, fcc, and diamond structures. *Current Applied Physics*, v. 15, n. 8, p. 885–891, 2015. doi:10.1016/j.cap.2015.03.028.

135 GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, v. 32, p. 1456–1465, 2011. doi:10.1002/jcc.21759.

136 LANGRETH, D. C. et al. A density functional for sparse matter. *Journal of Physics*, v. 21, n. 8, p. 084203, 2009. doi:10.1088/0953-8984/21/8/084203.

137 TKATCHENKO, A. et al. Van der Waals interactions between organic adsorbates and at organic-inorganic interfaces. *MRS Bulletin*, v. 35, p. 435–442, 2010. doi:10.1557/mrs2010.581.

138 SILVESTRELLI, P. L. et al. Adsorption of rare-gas atoms on Cu(111) and Pb(111) surfaces by van der Waals corrected density functional theory. *Physical Review B*, v. 85, n. 16, p. 165405, 2012. doi:10.1103/physrevb.85.165405.

139 CHEN, D.-L.; AL-SAIDI, W.; JOHNSON, J. K. The role of van der Waals interactions in the adsorption of noble gases on metal surfaces. *Journal of Physics*, v. 24, n. 42, p. 424211, 2012. doi:10.1088/0953-8984/24/42/424211.

140 LEE, K. et al. Benchmarking van der Waals density functionals with experimental data: potential-energy curves for H_2 molecules on Cu(111), (100) and (110) surfaces. *Journal of Physics*, v. 24, n. 42, p. 424213, 2012. doi:10.1088/0953-8984/24/42/424213.

141 CARRASCO, J.; KLIMEŠ, J.; MICHAELIDES, A. The role of van der Waals forces in water adsorption on metals. *Journal of Chemical Physics*, v. 138, n. 2, p. 024708, 2013. doi:10.1063/1.4773901.

142 TERESHCHUK, P.; CHAVES, A. S.; DA SILVA, J. L. F. Glycerol adsorption on platinum surfaces: a density functional theory investigation with van der Waals corrections. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 28, p. 15251–15259, 2014. doi:10.1021/jp502969s.

143 PARR, R. G.; YANG, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*. New York: Oxford University Press, 1989. v. 16.

144 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. doi:10.1002/andp.19273892002.

145 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. *On the quantum theory of molecules*. Translated by S. M. Blinder with emendations by Brian Sutcliffe and Wolf Geppert. Disponível em: <http://www.ulb.ac.be/cpm/people/scientists/bsutclif/bornopn_corr.pdf>. Acesso em: 08 set. 2016. Original title: Zur quantentheorie der molekeln.

146 VIANNA, J. D. M. *Teoria quântica de moléculas e sólidos*: simulação computacional. São Paulo: Livraria da Física, 2004.

147 PIOTROWSKI, M. J. *Propriedades estruturais e eletrônicas de partículas de 13 e 55 átomos de metais de transição*. 2012. 227 p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

148 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964. doi:10.1103/physrev.136.b864.

149 KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A chemist's guide to density functional theory*. Weinhein: Wiley-VCH Verlag GmBH, 2001.

150 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965. doi:10.1103/physrev.140.a1133.

151 GONIS, A. *Theoretical materials science*: tracing the electronic origins of materials behavior. Warrendale: Materials Research Society, 2000.

152 LÖWDIN, P.-O. Quantum theory of many-particle systems. III. extension of the Hartree-Fock scheme to include degenerate systems and correlation effects. *Physical Review*, v. 97, n. 6, p. 1509–1520, 1955. doi:10.1103/physrev.97.1509.

153 SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*, v. 81, n. 3, p. 385–390, 1951. doi:10.1103/physrev.81.385.

154 GELL-MANN, M.; BRUECKNER, K. A. Correlation energy of an electron gas at high density. *Physical Review*, v. 106, n. 2, p. 364–368, 1957. doi:10.1103/physrev.106.364.

155 CARR, W. J. Energy, specific heat, and magnetic properties of the low-density electron gas. *Physical Review*, v. 122, n. 5, p. 1437–1446, 1961. doi:10.1103/physrev.122.1437.

156 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980. doi:10.1103/physrevlett.45.566.

157 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, v. 58, p. 1200, 1980. doi:10.1139/p80-159.

158 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, v. 23, p. 5048–5079, 1981. doi:10.1103/PhysRevB.23.5048.

159 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, v. 45, p. 13244–13249, 1992. doi:10.1103/PhysRevB.45.13244.

160 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865–3868, 1996. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.

161 AUTUMN, K. et al. Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 99, n. 19, p. 12252–12256, 2002. doi:10.1073/pnas.192252799.

162 GRIMME, S. Density functional theory with London dispersion corrections. *Wiley Interdisciplinary Reviews*, v. 1, n. 2, p. 211–228, 2011. doi:10.1002/wcms.30.

163 STONE, A. *The theory of intermolecular forces*. Oxford: Oxford University Press, 2013.

164 VYDROV, O. A.; VAN VOORHIS, T. Dispersion interactions from a local polarizability model. *Physical Review A*, v. 81, n. 6, p. 062708, 2010. doi:10.1103/physreva.81.062708.

165 VYDROV, O. A.; VAN VOORHIS, T. Nonlocal van der Waals density functional: the simpler the better. *Journal of Chemical Physics*, v. 133, n. 24, p. 244103, 2010. doi:10.1063/1.3521275.

166 MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. *IUPAC compendium of chemical terminology*: the gold book. 2nd ed. Oxford: WileyBlackwell, 1997.

167 LONDON, F. The general theory of molecular forces. *Transactions of the Faraday Society*, v. 33, p. 8–26, 1937. doi:10.1039/tf937330008b.

168 ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and surface forces*. 3rd ed. San Diego: Academic Press, 2011.

169 FRENCH, R. H. Origins and applications of London dispersion forces and Hamaker constants in ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 9, p. 2117–2146, 2004. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01527.x.

170 GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004. doi:10.1002/jcc.20078.

171 JUREČKA, P. et al. Density functional theory augmented with an empirical dispersion term. Interaction energies and geometries of 80 noncovalent complexes

compared with ab initio quantum mechanics calculations. *Journal of Computational Chemistry*, v. 28, n. 2, p. 555–569, 2007. doi:10.1002/jcc.20570.

172 RECKIEN, W. et al. Implementation of empirical dispersion corrections to density functional theory for periodic systems. *Journal of Computational Chemistry*, v. 33, n. 25, p. 2023–2031, 2012. doi:10.1002/jcc.23037.

173 BECKE, A. D.; JOHNSON, E. R. A density-functional model of the dispersion interaction. *Journal of Chemical Physics*, v. 123, n. 15, p. 154101, 2005. doi:10.1063/1.2065267.

174 JOHNSON, E. R.; BECKE, A. D. A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions: inclusion of higher-order corrections. *Journal of Chemical Physics*, v. 124, n. 17, p. 174104, 2006. doi:10.1063/1.2190220.

175 HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta*, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977. doi:10.1007/bf00549096.

176 FONSECA GUERRA, C. et al. Voronoi deformation density (VDD) charges: assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 2, p. 189–210, 2004. doi:10.1002/jcc.10351.

177 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. M. *Solid state physics*. New York: Holt-Saunders International Editions, 1976.

178 KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 8th ed. Ann Arbor: John Wiley & Sons, 2004.

179 LEWIS, G. N. The atom and the molecule. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 4, p. 762–785, 1916. doi:10.1021/ja02261a002.

180 DA SILVA, J. L. F. *The nature and behavior of rare-gas atoms on metal surfaces*. 2002. 225 p. Ph.D. Thesis (Physics) - Technical University of Berlin and Fritz-Haber Institute of the Max-Planck Society, Berlin, Germany, 2002.

181 BALDERESCHI, A. Mean-value point in the Brillouin zone. *Physical Review B*, v. 7, n. 12, p. 5212–5215, 1973. doi:10.1103/physrevb.7.5212.

182 CHADI, D. J.; COHEN, M. L. Special points in the Brillouin zone. *Physical Review B*, v. 8, n. 12, p. 5747–5753, 1973. doi:10.1103/physrevb.8.5747.

183 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, v. 13, p. 5188, 1976. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.

184 EVARESTOV, R. A.; SMIRNOV, V. P. Special points of the Brillouin zone and their use in the solid state theory. *Physica Status Solidi B*, v. 119, n. 1, p. 9–40, 1983. doi:10.1002/pssb.2221190102.

185 SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, v. 51, n. 10, p. 846–851, 1937. doi:10.1103/physrev.51.846.

186 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 50, p. 17953–17979, 1994. doi:10.1103/PhysRevB.50.17953.

187 DESJONQUÈRES, M.-C.; SPANJAARD, D. *Concepts in surface physics*. Heidelberg: Springer, 1996.

188 KIEJNA, A.; WOJCIECHOWSKI, K. F. *Metal surface electron physics*. Great Britain: Elsevier, 1996.

189 GROß, A. *Theoretical surface science*. Heidelberg: Springer Nature, 2009.

190 HERMANN, K. *Crystallography and surface structure*: an introduction for surface scientists and nanoscientists. Weinheim: Wiley, 2011.

191 SCHIMKA, L. et al. Lattice constants and cohesive energies of alkali, alkaline-earth, and transition metals: random phase approximation and density functional theory results. *Physical Review B*, v. 87, n. 21, p. 214102, 2013. doi:10.1103/physrevb.87.214102.

192 CHITER, F. et al. Effect of van der Waals corrections on DFT-computed metallic surface properties. *Materials Research Express*, v. 3, n. 4, p. 046501, 2016. doi:10.1088/2053-1591/3/4/046501.

193 DA SILVA, J. L.; STAMPFL, C.; SCHEFFLER, M. Converged properties of clean metal surfaces by all-electron first-principles calculations. *Surface Science*, v. 600, n. 3, p. 703–715, 2006. doi:10.1016/j.susc.2005.12.008.

194 HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Physical Review B*, v. 79, p. 085104, 2009. doi:10.1103/PhysRevB.79.085104.

195 SOMORJAI, G. A.; LI, Y. *Introduction to surface chemistry and catalysis*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.

196 TYSON, W.; MILLER, W. Surface free energies of solid metals: estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science*, v. 62, n. 1, p. 267–276, 1977. doi:10.1016/0039-6028(77)90442-3.

197 SINGH-MILLER, N. E.; MARZARI, N. Surface energies, work functions, and surface relaxations of low-index metallic surfaces from first principles. *Physical Review B*, v. 80, n. 23, p. 235407, 2009. doi:10.1103/physrevb.80.235407.

198 FIORENTINI, V.; METHFESSEL, M. Extracting convergent surface energies from slab calculations. *Journal of Physics*, v. 8, n. 36, p. 6525–6529, 1996. doi:10.1088/0953-8984/8/36/005.

199 FALL, C. J.; BINGGELI, N.; BALDERESCHI, A. Theoretical maps of work-function anisotropies. *Physical Review B*, v. 65, p. 045401, 2001. doi:10.1103/PhysRevB.65.045401.

200 MISZCZUK, A. et al. Surface relaxation of Pt(111) and Cu/Pt(111) revealed by DEPES. *Applied Surface Science*, v. 373, p. 32–37, 2016. doi:10.1016/j.apsusc.2015.12.056.

201 BOETTGER, J. C. Nonconvergence of surface energies obtained from thin-film calculations. *Physical Review B*, v. 49, n. 23, p. 16798–16800, 1994. doi:10.1103/physrevb.49.16798.

202 SUN, W.; CEDER, G. Efficient creation and convergence of surface slabs. *Surface Science*, v. 617, p. 53–59, 2013. doi:10.1016/j.susc.2013.05.016.

203 GALANAKIS, I.; PAPANIKOLAOU, N.; DEDERICHS, P. Applicability of the broken-bond rule to the surface energy of the fcc metals. *Surface Science*, v. 511, n. 1-3, p. 1–12, 2002. doi:10.1016/s0039-6028(02)01547-9.

204 ADAMS, D. L. et al. Oscillatory relaxation of the Cu(110) surface. *Physical Review Letters*, v. 49, n. 9, p. 669–672, 1982. doi:10.1103/physrevlett.49.669.

205 DAVIES, J. et al. Surface relaxation of the platinum (100)-(1×1) surface at 175 K. *Surface Science*, v. 109, p. 20–28, 1981. doi:10.1016/0039-6028(81)90508-2.

206 MORITZ, W.; WOLF, D. Multilayer distortion in the reconstructed (110) surface of Au. *Surface Science*, v. 163, n. 1, p. L655–L665, 1985. doi:10.1016/0039-6028(85)90840-4.

207 SALMERÓN, M. et al. Photoelectron-spectroscopy study of the electronic structure of Au and Ag overlayers on Pt(100), Pt(111) and Pt(997) surfaces. *Physical Review B*, v. 28, p. 6758–6765, 1983. doi:10.1103/PhysRevB.28.6758.

208 SOWA, E. C.; VAN HOVE, M.; ADAMS, D. The missing-row model for the reconstructed Pt(110)−(1 × 2) surface: a LEED intensity analysis showing multilayer distortions. *Surface Science*, v. 199, n. 1-2, p. 174–182, 1988. doi:10.1016/0039-6028(88)90406-2.

209 NICHOLS, R. et al. Surface relaxation and surface stress of Au(111). *Surface Science*, v. 513, n. 2, p. 263–271, 2002. doi:10.1016/s0039-6028(02)01510-8.

210 SKRIVER, H. L.; ROSENGAARD, N. M. Surface energy and work function of elemental metals. *Physical Review B*, v. 46, n. 11, p. 7157–7168, 1992. doi:10.1103/physrevb.46.7157.

211 LINDGREN, S. Å. et al. Low-energy electron diffraction from Cu(111): subthreshold effect and energy-dependent inner potential; surface relaxation and metric distances between spectra. *Physical Review B*, v. 29, n. 2, p. 576–588, 1984. doi:10.1103/physrevb.29.576.

212 WAN, J. et al. Surface relaxation and stress of fcc metals: Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al and Pb. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, v. 7, n. 2, p. 189–206, 1999. doi:10.1088/0965-0393/7/2/005.

213 DAVIS, H.; NOONAN, J. Multilayer relaxation in metallic surfaces as demonstrated by LEED analysis. *Surface Science*, v. 126, n. 1-3, p. 245–252, 1983. doi:10.1016/0039-6028(83)90717-3.

214 BARTOŠ, I. et al. Cu(111) surface relaxation by VLEED. *Surface Review and Letters*, v. 02, n. 04, p. 477–482, 1995. doi:10.1142/s0218625x95000431.

215 ADAMS, D. L.; NIELSEN, H. B.; VAN HOVE, M. A. Quantitative analysis of low-energy-electron diffraction: application to Pt(111). *Physical Review B*, v. 20, n. 12, p. 4789–4806, 1979. doi:10.1103/physrevb.20.4789.

216 MAYER, R. et al. Low-energy electron and positron diffraction measurements and analysis on Cu(100). *Physical Review B*, v. 35, n. 7, p. 3102–3110, 1987. doi:10.1103/physrevb.35.3102.

217 TEAR, S. P.; ROLL, K.; PRUTTON, M. A comparison of reliability (R) factors in a LEED structural analysis of the copper (111) surface. *Journal of Physics C*, v. 14, n. 22, p. 3297–3311, 1981. doi:10.1088/0022-3719/14/22/023.

218 OCKO, B. M. et al. Structure and phases of the Au(001) surface: absolute X-Ray reflectivity. *Physical Review B*, v. 44, n. 12, p. 6429–6443, 1991. doi:10.1103/physrevb.44.6429.

219 FEDAK, D.; GJOSTEIN, N. A low energy electron diffraction study of the (100), (110) and (111) surfaces of gold. *Acta Metallurgica*, v. 15, n. 5, p. 827–840, 1967. doi:10.1016/0001-6160(67)90364-1.

220 OVERBURY, S. et al. Investigation of the structure of Au(110) using angle resolved low energy K^+ ion backscattering. *Surface Science*, v. 109, n. 1, p. 239–262, 1981. doi:10.1016/0039-6028(81)90522-7.

221 BONZEL, H.; FERRER, S. A new model for the reconstructed (110)-1×2 surfaces of Ir, Pt and Au. *Surface Science Letters*, v. 118, n. 1-2, p. L263–L268, 1982. doi:10.1016/0167-2584(82)90317-6.

222 COPEL, M.; GUSTAFSSON, T. Structure of Au(110) determined with medium-energy-ion scattering. *Physical Review Letters*, v. 57, n. 6, p. 723–726, 1986. doi:10.1103/physrevlett.57.723.

223 NGUYEN, H. Q.; KUK, Y.; SILVERMAN, P. J. Order-disorder phase transition of Au(110)-(1×2) reconstruction. *Journal de Physique Colloques*, v. 49, n. C6, p. 269–273, 1988. doi:10.1051/jphyscol:1988647.

224 HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Why gold is the noblest of all the metals. *Nature*, v. 376, p. 238–240, 1995. doi:10.1038/376238a0.

225 HAMMER, B.; NØRSKOV, J. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, v. 343, n. 3, p. 211–220, 1995. doi:10.1016/0039-6028(96)80007-0.

226 BARNETT, R. N.; LANDMAN, U.; CLEVELAND, C. L. Surface segregation in simple metal alloys: an electronic theory. *Physical Review B*, v. 28, p. 6647–6658, 1983. doi:10.1103/PhysRevB.28.6647.

227 CHELIKOWSKY, J. R. Predictions for surface segregation in intermetallic alloys. *Surface Science*, v. 139, n. 2-3, p. L197–L203, 1984. doi:10.1016/0039-6028(84)90047-5.

228 DOWBEN, P. A.; MILLER, A. H.; VOOK, R. W. Surface segregation from gold alloys. *Gold Bulletin*, v. 20, p. 54–65, 1987. doi:10.1007/BF03214658.

229 CHRISTENSEN, A. et al. Phase diagrams for surface alloys. *Physical Review B*, v. 56, p. 5822–5834, 1997. doi:10.1103/PhysRevB.56.5822.

230 RUBAN, A.; SKRIVER, H. L.; NØRSKOV, J. K. Surface segregation energies in transition-metal alloys. *Physical Review B*, v. 59, p. 15990–16000, 1999. doi:10.1103/PhysRevB.59.15990.

231 RUBAN, A. et al. Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals. *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 115, n. 3, p. 421–429, 1997. doi:10.1016/s1381-1169(96)00348-2.

232 LUCCI, F. R. et al. Atomic scale surface structure of Pt/Cu(111) surface alloys. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 6, p. 3015–3022, 2014. doi:10.1021/jp405254z.

233 LUCCI, F. R. et al. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene on platinum-copper alloys at the single-atom limit. *Nature Communications*, v. 6, p. 8550, 2015. doi:10.1038/ncomms9550.

234 STAMENKOVIC, V. et al. Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 45, p. 2897–2901, 2006. doi:10.1002/anie.200504386.

235 HOPPE, R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). *Zeitschrift fur Kristallographie*, v. 150, p. 23–52, 1979. doi:10.1524/zkri.1979.150.1-4.23.

236 DA SILVA, J. L. F. Effective coordination concept applied for phase change $(GeTe)_m(Sb_2Te_3)_n$ compounds. *Journal of Applied Physics*, v. 109, p. 023502, 2011. doi:10.1063/1.3533422.

237 LANG, N. D.; KOHN, W. Theory of metal surfaces: work function. *Physical Review B*, v. 3, p. 1215–1223, 1971. doi:10.1103/PhysRevB.3.1215.

238 SCHEFFLER, M.; STAMPFL, C. Theory of adsorption on metal substrates. In: HORN, K.; SCHEFFLER, M. (Ed.) *Electronic structure*. North-Holland: Elsevier Science, 2000. p. 285–356. (Handbook of Surface Science, v. 2).

239 TRASATTI, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: II. potentials of zero charge and "electrochemical" work functions. *Journal of*

Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v. 33, p. 351–378, 1971. doi:10.1016/S0022-0728(71)80123-7.

240 HUANG, S. F. et al. Cohesive and magnetic properties of Ni, Co, and Fe on W(100), (110), and (111) surfaces: a first-principles study. *Physical Review B*, v. 72, p. 075433, 2005. doi:10.1103/PhysRevB.72.075433.

241 FALL, C. J.; BINGGELI, N.; BALDERESCHI, A. Work-function anisotropy in noble metals: contributions from d states and effects of the surface atomic structure. *Physical Review B*, v. 61, p. 8489–8495, 2000. doi:10.1103/PhysRevB.61.8489.

242 OTÁLVARO, D.; VEENING, T.; BROCKS, G. Self-assembled monolayer induced Au(111) and Ag(111) reconstructions: work functions and interface dipole formation. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, p. 7826–7837, 2012. doi:10.1021/jp300512k.

243 SMOLUCHOWSKI, R. Anisotropy of the electronic work function of metals. *Physical Review*, v. 60, n. 9, p. 661–674, 1941. doi:10.1103/physrev.60.661.

244 DA SILVA, J. L. F.; STAMPFL, C.; SCHEFFLER, M. Xe adsorption on metal surfaces: first-principles investigations. *Physical Review B*, v. 72, p. 075424, 2005. doi:10.1103/PhysRevB.72.075424.

245 DA SILVA, J. L. F.; STAMPFL, C. Trends in adsorption of noble gases He, Ne, Ar, Kr, and Xe on Pd(111)$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30°$: all-electron density-functional calculations. *Physical Review B*, v. 77, p. 045401, 2008. doi:10.1103/PhysRevB.77.045401.

246 PAULING, L. *The nature of the chemical bond*. Ithaca: Cornell University Press, 1960.

247 HAYNES, W. M. *CRC handbook of chemistry and physics*. 94th ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2013.

248 BADER, R. F. W. *Atoms in molecules*: a quantum theory. Oxford: Oxford University Press, 1990.

249 HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, v. 36, n. 3, p. 354–360, 2006. doi:10.1016/j.commatsci.2005.04.010.

250 DEL COLLE, V.; TREMILIOSI-FILHO, G. Electrochemical and spectroscopic studies of ethanol and acetaldehyde oxidation onto Pt(110) modified by osmium. *Electrocatalysis*, v. 2, p. 285–296, 2011. doi:10.1007/s12678-011-0065-y.

251 EHRLICH, S. et al. System-dependent dispersion coefficients for the DFT-D3 treatment of adsorption processes on ionic surfaces. *ChemPhysChem*, v. 12, n. 17, p. 3414–3420, 2011. doi:10.1002/cphc.201100521.

252 GRANATIER, J. et al. The nature of the binding of Au, Ag, and Pd to benzene, coronene, and graphene: from benchmark CCSD(T) calculations to plane-wave DFT

calculations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 7, n. 11, p. 3743–3755, 2011. doi:10.1021/ct200625h.

253 ANTONY, A.; ASTHAGIRI, A.; WEAVER, J. F. Pathways for C−H bond cleavage of propane σ-complexes on PdO(101). *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 35, p. 12202, 2012. doi:10.1039/c2cp41900a.

254 QIU, N.-X. et al. Adsorption of methane on carbon models of coal surface studied by the density functional theory including dispersion correction (DFT-D3). *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 992, p. 37–47, 2012. doi:10.1016/j.comptc.2012.04.024.

255 HE, Y. B.; JIA, J. F.; WU, H. S. The interaction of hydrazine with an Rh(111) surface as a model for adsorption to rhodium nanoparticles: a dispersion-corrected DFT study. *Applied Surface Science*, v. 327, p. 462–469, 2015. doi:10.1016/j.apsusc.2014.12.007.

256 FREIRE, R. L. H.; KIEJNA, A.; DA SILVA, J. L. F. Adsorption of water and ethanol on noble and transition-metal substrates: a density functional investigation within van der Waals corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, n. 42, p. 29526–29536, 2016. doi:10.1039/c6cp05620b.

257 HARMONY, M. D. et al. Molecular structures of gas-phase polyatomic molecules determined by spectroscopic methods. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 8, p. 619–721, 1979. doi:10.1063/1.555605.

258 PEARSON, J. et al. The millimeter- and submillimeter-wave spectrum of gauche-ethyl alcohol. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 175, n. 2, p. 246–261, 1996. doi:10.1006/jmsp.1996.0030.

259 SENENT, M. L. et al. Ab initio determination of the far infrared spectra of some isotopic varieties of ethanol. *Journal of Chemical Physics*, v. 112, n. 13, p. 5809–5819, 2000. doi:10.1063/1.481155.

260 NING, C. G. et al. Investigation of the molecular conformations of ethanol using electron momentum spectroscopy. *Journal of Physics B*, v. 41, n. 17, p. 175103, 2008. doi:10.1088/0953-4075/41/17/175103.

261 MORINI, F. et al. Benchmark Dyson orbital study of the ionization spectrum and electron momentum distributions of ethanol in conformational equilibrium. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 38, p. 9083–9096, 2008. doi:10.1021/jp804284p.

262 KITCHIN, J. R. et al. Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3*d* transition metals. *Journal of Chemical Physics*, v. 120, p. 10240–10246, 2004. doi:10.1063/1.1737365.

263 HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Theoretical surface science and catalysis-calculations and concepts. In: GATES, B. C. (Ed.) *Impact of surface science on catalysis*. San Diego: Academic Press Inc, 2000. p. 71–129. (Advances in Catalysis, v. 45). doi:10.1016/S0360-0564(02)45013-4.

264 MENG, S. et al. Vibrational recognition of hydrogen-bonded water networks on a metal surface. *Physical Review Letters*, v. 89, p. 176104, 2002. doi:10.1103/PhysRevLett.89.176104.

265 MICHAELIDES, A. et al. General model for water monomer adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces. *Physical Review Letters*, v. 90, p. 216102, 2003. doi:10.1103/PhysRevLett.90.216102.

266 LEVY, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 76, n. 12, p. 6062–6065, 1979. doi:10.1073/pnas.76.12.6062.

267 MARTIN, R. M. *Electronic structure*: basic theory and practical methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.

268 TOFFOLI, H. Principles of density functional theory. Disponível em: <http://www.physics.metu.edu.tr/~hande/teaching/741.html>. Acesso em: 13 set. 2016.

269 FIOLHAIS, C.; NOGUEIRA, F.; MARQUES, M. A. L. A primer in density functional theory. Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2003. (Lectures notes in physics, v. 620).

270 MARX, D.; HUTTER, J. *Ab initio molecular dynamics*: basic theory and advanced methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.

271 KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector agumented-wave method. *Physical Review B*, v. 59, p. 1758–1775, 1999. doi:10.1103/PhysRevB.59.1758.

272 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, v. 49, n. 20, p. 14251–14269, 1994. doi:10.1103/physrevb.49.14251.

273 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B*, v. 48, p. 13115–13126, 1993. doi:10.1103/PhysRevB.48.13115.

274 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, v. 54, p. 11169–11186, 1996. doi:10.1103/PhysRevB.54.11169.

275 DACOSTA, P. G.; NIELSEN, O. H.; KUNC, K. Stress theorem in the determination of static equilibrium by the density functional method. *Journal of Physics C*, v. 19, n. 17, p. 3163–3172, 1986. doi:10.1088/0022-3719/19/17/012.

276 FRANCIS, G. P.; PAYNE, M. C. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations. *Journal of Physics*, v. 2, n. 19, p. 4395–4404, 1990. doi:10.1088/0953-8984/2/19/007.

277 PULAY, P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. *Molecular Physics*, v. 17, n. 2, p. 197–204, 1969. doi:10.1080/00268976900100941.

278 KRESSE, G.; MARSMAN, M.; FURTHMÜLLER, J. *VASP the guide*. 2014. Disponível em: <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>. Acesso em: 07 ago. 2014.

Apêndice A

Formalismo de Kohn-Sham

A.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Iremos agora demonstrar os teoremas de Hohenberg-Kohn abordados no Capítulo 2. No primeiro teorema, suponha dois potenciais $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ distintos entre si a menos de uma constante, mas que geram a mesma densidade $n(\mathbf{r})$. Sejam as respectivas funções de onda associadas ao estado fundamental Ψ e Ψ' e os Hamiltonianos e energias dados por $\hat{H}$, $\hat{H}'$ e E_0 e E_0', respectivamente. Tomando Ψ' como uma função tentativa para o sistema dado por $\hat{H}$, teremos

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E_0' + \int n(\mathbf{r})[v_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \tag{A.1}$$

Por outro lado, tomando Ψ como uma função tentativa para o sistema descrito por $\hat{H}'$, vem que

$$\begin{aligned} E_0' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int n(\mathbf{r})[v_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \tag{A.2}$$

Adicionando-se essas duas últimas equações, teremos $E_0 + E_0' < E_0' + E_0$. Chegamos então a uma inconsistência ou contradição, assim esse primeiro teorema fica provado por *reductio ad absurdum*. Alguns anos depois Lieb e Levy, de forma independente, demonstraram de outra forma os teoremas de Hohenberg-Kohn, estendendo-o para sistemas degenerados, o que por vezes não fica claro na formulação de Hohenberg-kohn.

Dentro da formulação de Hohenberg-Kohn, as densidades são associadas a uma função de onda do estado fundamental antissimétrica cujo Hamiltoniano tem um potencial externo, $V_{ext}(\mathbf{r})$. Tais densidade são ditas "v-representáveis".(143, 266–267) No entanto, Parr e Yang(143) apontam que existe um número infinito de funções de onda que fornecem a mesma densidade, e assim como distinguir a verdadeira função de onda do estado fundamental? Para responder à isso, temos pelo princípio da mínima energia para o

estado fundamental

$$\langle \Psi_{n_0} | \hat{H} | \Psi_{n_0} \rangle \geqslant \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \tag{A.3}$$

em que índices n_0 e 0 indicam uma função de onda que integra para n_0 e a verdadeira função de onda do estado fundamental, respectivamente. Sendo ainda $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V_{ee}} + \sum_i^N v(\mathbf{r}_i)$, em que o último termo indica o potencial externo do sistema. Assim,

$$\langle \Psi_{n_0} | \hat{T} + \hat{V_{ee}} + \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) | \Psi_{n_0} \rangle \geqslant \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V_{ee}} + \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) | \Psi_0 \rangle \tag{A.4}$$

mas como o potencial externo é um simples funcional da densidade, ele independe da função de onda que gera tal densidade.(149) Então,

$$\langle \Psi_{n_0} | \hat{T} + \hat{V_{ee}} | \Psi_{n_0} \rangle + \int v(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geqslant \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V_{ee}} | \Psi_0 \rangle + \int v(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{A.5}$$

Assim,

$$\langle \Psi_{n_0} | \hat{T} + \hat{V_{ee}} | \Psi_{n_0} \rangle \geqslant \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V_{ee}} | \Psi_0 \rangle \tag{A.6}$$

Então, temos que dentre todas as possíveis funções de onda que fornecem n_0, a função de onda do estado fundamental Ψ_0 minimiza o valor esperado $\langle \hat{T} + \hat{V_{ee}} \rangle$.(143) Vemos ainda que o termo à direita da inequação trata-se do funcional de Hohenberg-Kohn, ou seja,

$$\begin{aligned} F_{HK}[n_0] &= \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V_{ee}} | \Psi_0 \rangle \\ &= \min_{\Psi \to n_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V_{ee}} | \Psi \rangle \end{aligned} \tag{A.7}$$

Sendo essa a forma do funcional F_{HK} dentro da formulação de "busca limitada" estabelecida por Lieb-Levy,(266) bem como uma nova forma de demonstrar o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn.(143) Essa última relação não precisa levar em conta o fato de que n_0 é v-representável, uma vez que ela vêm de uma função de onda antissimétrica. Dessa forma, o domínio do funcional F_{HK} se estende das densidades v-representáveis para as N-representáveis. Sendo densidades N-representáveis aquelas que podem ser obtidas de funções de onda antissimétricas.(143, 266) assim, de forma geral,

$$F[n] = \min_{\Psi \to n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V_{ee}} | \Psi \rangle \tag{A.8}$$

que fornece $F_{HK}[n_0] = F[n_0]$, para qualquer n_0 que seja v-representável.(143, 266)

Em seu trabalho Levy(266) cita que o funcional $F[n]$ será válido caso satisfaça dois teoremas para densidades N-representáveis. Ou seja,

Teorema 1:

$$\int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + F[n(\mathbf{r})] \geqslant E_0$$

Teorema 2:

$$\int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) + F[n_0(\mathbf{r})] = E_0$$

sendo n_0 e E_0 a densidade do estado fundamental e a energia do estado fundamental de $\hat{H}$.(266)

O primeiro teorema foi demonstrado naturalmente ao longo da discussão aqui apresentada, sendo que maiores detalhes podem ser obtidos nas referências.(143, 266) Assim, faremos a demonstração do segundo teorema. Para tanto, precisamos definir Ψ^{n}_{min} uma função de onda que satisfaz o lado direito da Equação (A.8). Seja assim $\Psi^{n_0}_{min}$ uma função de onda que minimiza $F[n_0(\mathbf{r})]$, mas que não necessariamente é a verdadeira função de onda do estado fundamental, Ψ_{n_0}. Então, pelo princípio variacional temos

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi_{n_0} \rangle &\leqslant \langle \Psi^{n_0}_{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi^{n_0}_{min} \rangle \\ \int d\mathbf{r} |\Psi_{n_0}|^2 v(\mathbf{r}) + \langle \Psi_{n_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{n_0} \rangle &\leqslant \int d\mathbf{r} n_0 v(\mathbf{r}) + \langle \Psi^{n_0}_{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^{n_0}_{min} \rangle \end{aligned} \quad \text{(A.9)}$$

como os termos em $v(\mathbf{r})$ dão o mesmo resultado, vem que

$$\langle \Psi_{n_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{n_0} \rangle \leqslant \langle \Psi^{n_0}_{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^{n_0}_{min} \rangle \quad \text{(A.10)}$$

Além disso, como ambas as funções de onda fornecem a mesma densidade, no caso a do estado fundamental, pelo princípio variacional temos

$$\langle \Psi_{n_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{n_0} \rangle \geqslant \langle \Psi^{n_0}_{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^{n_0}_{min} \rangle \quad \text{(A.11)}$$

A única forma de satisfazer essas duas últimas equações é dada por

$$\langle \Psi_{n_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{n_0} \rangle = \langle \Psi^{n_0}_{min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^{n_0}_{min} \rangle \quad \text{(A.12)}$$

ou seja,

$$\langle \Psi_{n_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{n_0} \rangle = F[n_0] \quad \text{(A.13)}$$

Assim, temos que

$$E_0 = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) + \langle \Psi_{n_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{n_0} \rangle \quad \text{(A.14)}$$

E, finalmente,

$$\int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) + F[n_0] = E_0 \quad \text{(A.15)}$$

ficando provado o segundo teorema.(143, 266) Levy aponta ainda que como $\Psi_{n_0} = \Psi^{n_0}_{min}$, implica que Ψ_{n_0} pode ser obtida diretamente de n_0 mesmo que o potencial externo não seja conhecido. E, caso Ψ_{n_0} seja degenerada, então todos as funções de onda do estado fundamental podem ser obtidas.(266)

A.2 Equações de Kohn-Sham

Vimos no Capítulo 2, que Kohn e Sham introduziram um sistema de referência em que a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema real é dada exatamente por

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \tag{A.16}$$

ou seja, a densidade eletrônica de um gás de elétrons não interagentes. O Hamiltoniano desse gás de elétrons não interagentes é dado por

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^{N} \Big(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \Big) + \sum_{i=1}^{N} v_s(\mathbf{r}) \tag{A.17}$$

claramente não incluindo o termo de repulsão eletrônica e cuja densidade eletrônica do estado fundamental é dada exatamente por $n(\mathbf{r})$ como na Equação (A.16). Então, os orbitais $\phi_j(\mathbf{r})$ constituem os N autoestados do Hamiltoniano de um elétron

$$\hat{h}_s\phi_j = \Big[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \Big]\phi_j = \varepsilon_j\phi_j \tag{A.18}$$

Dessa forma, a componente da energia cinética na energia total é dada exatamente por $T_s[n(\mathbf{r})]$, com $n(\mathbf{r})$ dada pela Equação (A.16). Uma vez que $T_s[n(\mathbf{r})]$ não se trata do funcional exato da energia cinética $T_e[n(\mathbf{r})]$, as diferenças de energia cinética entre ambos os sistemas, não interagente e real, são tratadas como pequenas contribuições para a energia.

Partindo do segundo Teorema de Hohenberg-Kohn, podemos agora minimizar o funcional da energia total do sistema em relação à densidade eletrônica a fim de obter a densidade do estado fundamental. Tal minimização está sujeita à condição dada no segundo teorema de Hohenberg-Kohn. Temos então o vínculo

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N = 0 \tag{A.19}$$

que deve ser zero quando a densidade for exata. Usando assim o formalismo de Lagrange podemos multiplicar esse vínculo por um multiplicador de Lagrange, μ. Assim, temos

$$\delta\{E[n(\mathbf{r})] - \mu\Big[\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N\Big]\} = \int \Big(\frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu\Big)\delta n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \tag{A.20}$$

Logo,

$$\frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu = 0 \Longrightarrow \mu = \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{A.21}$$

sendo $E[n(\mathbf{r})$ a energia total já apresentada na Equação(2.16).

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})}\Big(\int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2}\int\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]\Big) \\ &= v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \int d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}\end{aligned} \tag{A.22}$$

Ou ainda,

$$\mu = v_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{A.23}$$

em que $v_{ef}(\mathbf{r})$ é um potencial efetivo, dado por

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad ; \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{A.24}$$

em que $v_{xc}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca-correlação e $v_{ext}(\mathbf{r})$ é o potencial externo aplicado devido à presença dos núcleos. A Equação (A.23) juntamente com o vínculo Equação (2.14) denota um sistema de partículas não interagentes sob a influência de um potencial efetivo, $v_{ef}(\mathbf{r})$. Assim, podemos introduzir um Hamiltoniano efetivo de uma partícula, como na Equação (A.18), com $v_s = v_{ef}$

$$\hat{h}_{ef} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \tag{A.25}$$

cujas autofunções são os orbitais de *spin*, ϕ_j já apresentados, ou seja,

$$\begin{aligned}[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r})]\phi_j(\mathbf{r}) = [-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\ + v_{xc}(\mathbf{r})]\phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j\phi_j(\mathbf{r})\end{aligned} \tag{A.26}$$

Assim como discutido no Capítulo 2, as Equações (A.16), (A.24) e (A.26) são as Equações de Kohn-Sham (também apresentadas nesse mesmo capítulo), que devem ser resolvidas de forma auto consistente.

A fim de explicitar a energia total temos que tomando a Equação (A.26) e multiplicando por $\phi_i^*(\mathbf{r})$ na notação de Dirac, integrando e somando sobre todos os estados

ocupados teremos

$$\sum_{i=1}^{N}\langle\phi_i(\mathbf{r})|\Big(-\frac{1}{2}\nabla^2+v_{ef}(\mathbf{r})\Big)|\phi_i(\mathbf{r})\rangle=\sum_{i=1}^{N}\langle\phi_i(\mathbf{r})|\Big(-\frac{1}{2}\nabla^2\Big)|\phi_i(\mathbf{r})\rangle$$
$$+\int\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})v_{ef}(\mathbf{r})d\mathbf{r}=\sum_{i=1}^{N}\langle\phi_i(\mathbf{r})|\epsilon_i|\phi_i(\mathbf{r})\rangle \tag{A.27}$$

Das Equações (2.19), (A.16) e lembrando que os orbitais de *spin* são ortogonais, vem que

$$\sum_{i=1}^{N}\epsilon_i=T_s[n(\mathbf{r})]+\int v_{ef}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{A.28}$$

Mas, da Equação (A.24) temos

$$T_s[n(\mathbf{r})]=\sum_{i=1}^{N}\epsilon_i-\int[v_{ext}(\mathbf{r})+\int d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}+v_{xc}(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$
$$=\sum_{i=1}^{N}\epsilon_i-\int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}-\int\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}-\int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{A.29}$$

Substituindo essa última relação na equação da energia total temos,

$$E[n(\mathbf{r})]=V_{ext}[n(\mathbf{r})]+T_s[n(\mathbf{r})]+V_H[n(\mathbf{r})]+E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$
$$=\int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}+\Big[\sum_{i=1}^{N}\epsilon_i-\int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}-\int\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$
$$-\int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}\Big]+\frac{1}{2}\int\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}+E_{xc}[n(\mathbf{r})] \tag{A.30}$$

Reorganizando os termos chegamos em

$$E[n(\mathbf{r})]=\sum_{i=1}^{N}\epsilon_i-\frac{1}{2}\int\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}-\int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}+E_{xc}[n(\mathbf{r})] \tag{A.31}$$

sendo que que a soma dos autovalores ϵ_i é dada sobre todos os estados ocupados. Finalmente, para se obter a densidade do estado estado fundamental devemos acrescentar a constante de interação coulombiana entre os núcleos, dada no início desse capítulo. As equações apresentadadas aqui não levam em conta as contribuições de efeitos de *spin*, as quais foram introduzidas anos mais tarde na DFT.

Apêndice B

Expansão em ondas planas

Esse Apêndice foi elaborado com base nas Refs. (151, 177–178, 267–270), as quais compreendem notas de aula retiradas da internet, bem como livros de estrutura eletrônica e física do estado sólido.

Discutimos no Capítulo 2 a utilização de ondas planas a fim de expandir os orbitais de Kohn-Sham. Assim, apresentaremos aqui a expansão de todos os termos da equação de Kohn-Sham. Ainda no Capítulo 2, vimos que os orbitais de Kohn-Sham, de acordo com o teorema de Bloch, são dados por:

$$\phi_i(\mathbf{r},\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G},\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \tag{B.1}$$

Definindo $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ e $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}'$, temos a forma mais compacta

$$\phi_i(\mathbf{r},\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{q}} c_i(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_i(\mathbf{q}) |\mathbf{q}\rangle \tag{B.2}$$

em que $c_i(\mathbf{q})$ são os coeficientes de expansão e devem satisfazer a δ-Kronecker,

$$\langle \mathbf{q}'|\mathbf{q}\rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} e{-}i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \tag{B.3}$$

Dessa forma a equação de Kohn-Sham, $\left[\hat{T}_s + V_{ef}\right]\phi_i = \varepsilon_i \phi_i$ fica,

$$\sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}'|\hat{H}|\mathbf{q}\rangle c_i(\mathbf{q}) = \varepsilon_i \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}'|\mathbf{q}\rangle c_i(\mathbf{q}) = \varepsilon_i c_i(\mathbf{q}') \tag{B.4}$$

sendo essa a representação matricial para o Hamiltoniano do sistema, dentro do método de Kohn-Sham, em que $\hat{H} = \hat{T}_s + V_{ef}$.

B.1 Energia Cinética

O primeiro termo no Hamiltoniano, no caso a energia cinética, expandido em ondas planas toma a forma,

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{2}\nabla^2|\mathbf{q}\rangle &= \frac{1}{2}\nabla^2\Big[\frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\Big] = \frac{1}{2\sqrt{\Omega}}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\Big\{\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}[e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}]\Big\} = \\
&= \frac{1}{2\sqrt{\Omega}}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\Big\{ie^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\Big[\big(\frac{\partial\mathbf{q}}{\partial\mathbf{r}}\big)\cdot\mathbf{r}+\mathbf{q}\cdot\big(\frac{\partial\mathbf{r}}{\partial\mathbf{r}}\big)\Big]\Big\} = \\
&= \frac{i}{2\sqrt{\Omega}}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\Big[\mathbf{q}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\Big] = \frac{i}{2\sqrt{\Omega}}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\Big\{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\big(\frac{\partial\mathbf{q}}{\partial\mathbf{r}}\big)+\mathbf{q}\cdot\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\Big[e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\Big]\Big\} = \\
&= \frac{i}{2\sqrt{\Omega}}\mathbf{q}\cdot\Big[ie^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{q}\Big] = \frac{i^2}{2\sqrt{\Omega}}|\mathbf{q}|^2e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \\
&= -\frac{1}{2}|\mathbf{q}|^2\cdot\frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = -\frac{1}{2}|\mathbf{q}|^2|\mathbf{q}\rangle
\end{aligned}
$$

Ou seja,

$$\frac{1}{2}\nabla^2|\mathbf{q}\rangle = -\frac{1}{2}|\mathbf{q}|^2|\mathbf{q}\rangle \tag{B.5}$$

Multiplicando o lado esquerdo por $\langle\mathbf{q}'|$, teremos

$$
\begin{aligned}
\langle\mathbf{q}'|-\frac{1}{2}\nabla^2|\mathbf{q}\rangle &= \langle\mathbf{q}'|\frac{1}{2}|\mathbf{q}|^2|\mathbf{q}\rangle = \frac{1}{2}|\mathbf{q}|^2\langle\mathbf{q}'|\mathbf{q}\rangle \\
&= \frac{1}{2}|\mathbf{q}|^2\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}
\end{aligned} \tag{B.6}
$$

A qual é a representação da energia cinética em ondas planas, que toma a forma simples de uma matriz diagonal. Resta assim expandirmos o potencial efetivo usando ondas planas.

B.2 Potencial efetivo

Como discutido no Capítulo 2, o uso de ondas planas nos fornece a possibilidade de utilizar transformadas de Fourier para tratar determinados problemas. Como o potencial efetivo, V_{ef}, tem a periodicidade da rede cristalina, podemos escrevê-lo na forma

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = \sum_m V_{ef}(\mathbf{G}_m)e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}} \tag{B.7}$$

sendo

$$V_{ef}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}}\int_{cell} V_{ef}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{r} \tag{B.8}$$

em que $\mathbf{G}_m$ são vetores de onda no espaço recíproco do cristal.

Sabemos que o potencial efetivo é dividido nos termos de Hartree, termo de troca-correlação e o potencial externo. Assim, nas próximas seções iremos tratar desses termos segundo o formalismo de ondas planas.

B.3 Termo de Hartree

O termo ou energia de Hartree, E_H, é dada por,

$$E_H = \frac{1}{2}\int\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{B.9}$$

Tomando a expansão das duas densidades dadas por

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{e} \quad n(\mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{G}'} n(\mathbf{G}')e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}'} \tag{B.10}$$

e substituindo na Equação B.9, teremos

$$\begin{aligned} E_H &= \frac{1}{2}\int\int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\sum_{\mathbf{G}}\sum_{\mathbf{G}'} n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}'} = \\ &= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}\int\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}'} \end{aligned} \tag{B.11}$$

Seja, $\mathbf{u}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{u} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, temos $d\mathbf{u} = \mathbf{r}$ e $\mathbf{r} = \mathbf{u} + \mathbf{r}'$, daí

$$\begin{aligned} E_H &= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}\int\int d\mathbf{u}d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')}{|\mathbf{u}|}e^{-i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{u}+\mathbf{r}')}e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}'} = \\ &= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}\int\int d\mathbf{u}d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')}{|\mathbf{u}|}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}'}e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}'} = \\ &= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}\int\int d\mathbf{u}d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')}{|\mathbf{u}|}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}}e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} = \\ &= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')\int d\mathbf{r}'e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'}\int d\mathbf{u}\frac{e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}}}{|\mathbf{u}|} \end{aligned} \tag{B.12}$$

Resolvendo o último termo integral por coordenadas esféricas temos

$$\int d\mathbf{u}\frac{e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}}}{|\mathbf{u}|} = \int\int\int u^2 sen\theta du d\theta d\varphi\frac{e^{-iGucos\theta}}{u} = \int_0^{2\pi} d\varphi\int_0^{\infty}\int_0^{\pi} u^2 sen\theta du d\theta\frac{e^{-iGucos\theta}}{u} \tag{B.13}$$

Mas, $\frac{d}{d\theta}(cos\theta) = -sen\theta \Rightarrow sen\theta d\theta = -d(cos\theta)$ e para $\theta = 0, cos\theta = 1; \theta = \pi, cos\pi = -1$, daí que

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{u}\frac{e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}}}{|\mathbf{u}|} &= -2\pi\int_0^{\infty}\int_1^{-1} u^2 du d(cos\theta)\frac{e^{-iGucos\theta}}{u} = \\ &= -2\pi\int_0^{\infty}\frac{u^2du}{u}\frac{e^{-iGucos\theta}}{-iGu}\Big|_{cos\theta=1}^{cos\theta=1} = 2\pi\int_0^{\infty}\frac{u^2du}{iGu^2}\left(e^{iGu} - e^{-iGu}\right) = \end{aligned}$$

$$= \frac{2\pi}{G}\int_0^\infty \frac{e^{iGu}-e^{-iGu}}{i}du = \frac{4\pi}{G}\int_0^\infty \frac{e^{iGu}-e^{-iGu}}{2i}du \tag{B.14}$$

Lembrando que $sen\theta = \frac{e^{i\theta}-e^{-i\theta}}{2i}$, teremos

$$\int d\mathbf{u}\frac{e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}}}{|\mathbf{u}|} = \frac{4\pi}{G}\int_0^\infty sen(Gu)du \tag{B.15}$$

Precisamos agora avaliar a convergência da dessa última integral em $sen(Gu)$. Para tanto, utilizaremos o seguinte artifício matemático,

$$\int_0^\infty sen(Gu)du = \lim_{\eta\to 0}\int_0^\infty e^{-\eta u}sen(Gu)du \tag{B.16}$$

Genericamente temos a integral indefinida $\int e^{-\eta x}sen(Gx)dx$ e integrando por partes vem que

$$\begin{cases} sen(Gx) = u \Rightarrow Gcos(Gx)dx = du \\ e^{-\eta x}dx = dv \ \Rightarrow v = -\frac{1}{x}e^{-\eta x} \end{cases}$$

Assim,

$$\begin{aligned}
\int e^{-\eta x}sen(Gx)dx &= sen(Gx)\Big(-\frac{1}{\eta}e^{-\eta x}\Big) - \int\Big(-\frac{1}{\eta}e^{-\eta x}\Big)Gcos(Gx)dx = \\
&= -\frac{1}{\eta}e^{-\eta x}sen(Gx) + \frac{G}{\eta}\int e^{-\eta x}cos(Gx)dx = \\
&= -\frac{1}{\eta}e^{-\eta x}sen(Gx) + \frac{G}{\eta}\Big[cos(Gx)\Big(-\frac{1}{\eta}e^{-\eta x}\Big) + \\
&\quad -\int\Big(-\frac{1}{\eta}e^{-\eta x}\Big)[-Gsen(Gx)dx]\Big] = \\
&= -\frac{1}{\eta}e^{-\eta x}sen(Gx) - \frac{Ge^{-\eta x}}{\eta^2}cos(Gx) - \frac{G^2}{\eta^2}\int e^{-\eta x}sen(Gx)dx
\end{aligned}$$

Reorganizando alguns termos,

$$\begin{aligned}
\int e^{-\eta x}sen(Gx)dx + \frac{G^2}{\eta^2}\int e^{-\eta x}sen(Gx)dx &= -\frac{1}{\eta^2}e^{-\eta x}\Big[\eta sen(Gx) + Gcos(Gx)\Big] \Rightarrow \\
\Rightarrow \Big(1+\frac{G^2}{\eta^2}\Big)\int e^{-\eta x}sen(Gx)dx &= -\frac{1}{\eta^2}e^{-\eta x}\Big[\eta sen(Gx) + Gcos(Gx)\Big] \Rightarrow \\
\Rightarrow \Big(\frac{\eta^2+G^2}{\eta^2}\Big)\int e^{-\eta x}sen(Gx)dx &= -\frac{1}{\eta^2}e^{-\eta x}\Big[\eta sen(Gx) + Gcos(Gx)\Big]
\end{aligned}$$

$$\therefore \int e^{-\eta x}sen(Gx)dx = -\frac{1}{\eta^2+G^2}e^{-\eta x}\Big[\eta sen(Gx) + Gcos(Gx)\Big] \tag{B.17}$$

Voltando à integral em $sen(Gu)$, segue que

$$\begin{aligned}\int_0^\infty sen(Gu)du &= \lim_{\eta\to 0}\int_0^\infty e^{-\eta u}sen(Gu)du \\ &= \lim_{\eta\to 0}\Big\{-\frac{1}{\eta^2+G^2}e^{-\eta x}\Big[\eta sen(Gx)+Gcos(Gx)\Big]\Big\}\Big|_0^\infty\end{aligned}$$

Para $u\to\infty$, temos que $e^{-\eta x}\to 0$ e como as funções $sen(Gu)$ e $cos(Gu)$ são limitadas, o termo exponencial domina o resultado. Já, para $u=0$, temos $e^{-\eta x}=e^0=1$, $sen(Gu)=sen(0)=0$ e $cos(Gu)=cos(0)=1$, assim teremos

$$\int d\mathbf{u}\frac{e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}}}{|\mathbf{u}|}=\frac{4\pi}{G}\int_0^\infty sen(Gu)du=\frac{4\pi}{G}\lim_{\eta\to 0}\frac{G}{\eta^2+G^2}=\frac{4\pi}{G^2} \tag{B.18}$$

Voltando finalmente ao termo de Hartree, segue que

$$\begin{aligned}E_H &= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')\int d\mathbf{r}'e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'}\int d\mathbf{u}\frac{e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}}}{|\mathbf{u}|}= \\ &= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')\int d\mathbf{r}'e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'}\cdot\frac{4\pi}{G^2}= \\ &= 2\pi\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}\frac{n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')}{G^2}\int d\mathbf{r}'e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'}\end{aligned} \tag{B.19}$$

Mas, $\mathbf{q}-\mathbf{q}'=\mathbf{G}-\mathbf{G}'$, de tal forma que

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{q}'|\mathbf{q}\rangle &= \frac{1}{\Omega_{cell}}\int_{\Omega_{cell}}d\mathbf{r}'e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}'}= \\ &= \frac{1}{\Omega_{cell}}\int_{\Omega_{cell}}d\mathbf{r}'e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'}=\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}=\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}\end{aligned} \tag{B.20}$$

Assim,

$$\int d\mathbf{r}'e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'}=\Omega_{cell}\delta_{\mathbf{G},-\mathbf{G}'} \tag{B.21}$$

Substituindo essa última relação no termo de Hartree teremos,

$$\begin{aligned}E_H &= 2\pi\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}\frac{n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')}{G^2}\int d\mathbf{r}'e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'}= \\ &= 2\pi\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}\frac{n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')}{G^2}\Omega_{cell}\delta_{\mathbf{G},-\mathbf{G}'}= \\ &= 2\pi\Omega_{cell}\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}\frac{n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')}{G^2}\delta_{\mathbf{G},-\mathbf{G}'}\end{aligned} \tag{B.22}$$

Como $\delta_{\mathbf{G},-\mathbf{G}'}$ está definido apenas para $\mathbf{G} = -\mathbf{G}'$ ou $\mathbf{G}' = -\mathbf{G}$, podemos efetuar o somatório em $\mathbf{G}'$, assim

$$E_H = 2\pi\Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \frac{n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')}{G^2} \delta_{\mathbf{G},-\mathbf{G}'} = 2\pi\Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}} \frac{n(\mathbf{G})n(-\mathbf{G})}{G^2} \tag{B.23}$$

Usando o fato de que $n(\mathbf{r}) = n(-\mathbf{r})$ as componentes da densidade, mostradas anteriormente ficam

$$n(\mathbf{r}) = \textstyle\sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

e

$$n(-\mathbf{r}) = \textstyle\sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} n(-\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

Comparando as duas equações vemos que $n(\mathbf{G}) = n(-\mathbf{G})$. E temos agora,

$$\begin{aligned} E_H = \tfrac{1}{2} \textstyle\int\int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} &= 2\pi\Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}} \frac{n(\mathbf{G})n(-\mathbf{G})}{G^2} = \\ &= 2\pi\Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}} \frac{[n(\mathbf{G})]^2}{G^2} \end{aligned} \tag{B.24}$$

De forma análoga, podemos obter o potencial de Hartree. Para tanto, temos

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{B.25}$$

Da análise Fourier, temos que

$$V_H(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} V_H(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tag{B.26}$$

Substituindo $V_H(\mathbf{r})$ e $n(\mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{G}'} n(\mathbf{G}') e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}'}$, teremos

$$\begin{aligned} V_H(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} \Big(\int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Big) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \\ &= \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \Big(\int d\mathbf{r}' \frac{\sum_{\mathbf{G}'} n(\mathbf{G}') e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Big) = \\ &= \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{u} e^{-i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{u}+\mathbf{r}')} \int d\mathbf{r}' \frac{\sum_{\mathbf{G}'} n(\mathbf{G}') e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}'}}{|\mathbf{u}|} = \\ &= \frac{1}{\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{G}'} n(\mathbf{G}') \int d\mathbf{r}' e^{i(\mathbf{G}'-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}')} \int d\mathbf{u} \frac{e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}}}{|\mathbf{u}|} = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{G}'} n(\mathbf{G}')\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}\Omega_{cell} \cdot \frac{4\pi}{G^2} = \frac{4\pi}{G^2} \sum_{\mathbf{G}'} n(\mathbf{G}')\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} =$$
$$= 4\pi \frac{n(\mathbf{G})}{G^2}$$

em que $\mathbf{u} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Portanto,

$$V_H(\mathbf{G}) = 4\pi \frac{n(\mathbf{G})}{G^2} \tag{B.27}$$

B.4 Termo de troca-correlação

A partir do formalismo LDA, temos que a energia troca-correlação é dada pelo produto de duas funções, assim

$$\begin{aligned} E_{xc} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] &= \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \int d\mathbf{r} \Big[n(\mathbf{G})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}\Big]\Big[\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}')e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}}\Big] = \\ &= \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} n(\mathbf{G})\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}') \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} = \\ &= \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} n(\mathbf{G})\varepsilon_{xc}\Omega_{cell}\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} = \Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}} n(-\mathbf{G})\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) \\ &= \Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G})\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) \end{aligned}$$

em que usamos o fato de que $n(\mathbf{G}) = n(-\mathbf{G})$. Portanto

$$E_{xc} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] = \Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G})\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) \tag{B.28}$$

No caso do potencial de troca-correlação temos

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \frac{d}{dn(\mathbf{r})}\Big(\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]\Big) + \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] \tag{B.29}$$

Então, tomando

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}''} n(\mathbf{G}'')e^{i\mathbf{G}''\cdot\mathbf{r}} \\ \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] &= \sum_{\mathbf{G}'} \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}')e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} \end{aligned}$$

Assim, a transformada Fourier para o potencial de troca-correlação será

$$V_{xc}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int d\mathbf{r} V_{xc}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} =$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{\Omega_{cell}} \int d\mathbf{r} \Big\{ n(\mathbf{r}) \frac{d}{dn(\mathbf{r})} \Big(\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] \Big) + \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] \Big\} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \\
&= \frac{1}{\Omega_{cell}} \int d\mathbf{r} \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{d}{dn(\mathbf{r})} \Big(\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \Big) = \\
&= \frac{1}{\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{G}'} \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}') \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} + \\
&\quad + \frac{1}{\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{G}',\mathbf{G}''} n(\mathbf{G}'') \frac{d}{dn(\mathbf{r})} \Big(\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}') \Big) \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{G}''\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \\
&= \frac{1}{\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{G}'} \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}') \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{G}'-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} + \\
&\quad + \frac{1}{\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{G}',\mathbf{G}''} n(\mathbf{G}'') \frac{d}{dn(\mathbf{r})} \Big(\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}') \Big) \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{G}''+\mathbf{G}'-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = \\
&= \frac{1}{\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{G}'} \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}') \Omega_{cell} \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \\
&\quad + \frac{1}{\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{G}',\mathbf{G}''} n(\mathbf{G}'') \frac{d}{dn(\mathbf{r})} \Big(\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}') \Big) \int d\mathbf{r} e^{i[\mathbf{G}''-(\mathbf{G}-\mathbf{G}')]\cdot\mathbf{r}} = \\
&= \sum_{\mathbf{G}'} \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}') \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \frac{1}{\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{G}',\mathbf{G}''} n(\mathbf{G}'') \frac{d}{dn(\mathbf{r})} \Big(\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}') \Big) \Omega_{cell} \delta_{\mathbf{G}'',\mathbf{G}-\mathbf{G}'}
\end{aligned}
$$

Efetuando o somatório em $\mathbf{G}''$, temos $\mathbf{G}'' = \mathbf{G} - \mathbf{G}'$ e assim

$$
\begin{aligned}
V_{xc}(\mathbf{G}) &= \sum_{\mathbf{G}'} \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}') \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \sum_{\mathbf{G}'} n(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \frac{d}{dn(\mathbf{r})} \Big[\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}') \Big] \\
&= \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} n(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \frac{d}{dn(\mathbf{r})} \Big[\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}') \Big]
\end{aligned} \tag{B.30}
$$

B.5 Potencial externo

Em um cristal composto por diferentes espécies atômicas é possível que encontremos átomos idênticos em diferentes posições atômicas dentro da célula unitária. Dessa forma, o potencial iônico (ou potencial externo) pode ser escrito como a superposição de potenciais atômicos isolados. Assim, sendo $\kappa = 1, \cdots, n_{sp}$ um índice para cada espécie atômica distinta, pode haver n^{κ} átomos idênticos nas posições $\tau_{\kappa,j}$ na célula unitária. Então,

$$
V_{ne}(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_{\kappa}} \sum_{\mathbf{T}} V^{\kappa}(\mathbf{r} - \tau_{\kappa,j} - \mathbf{T}) \tag{B.31}
$$

sendo $\mathbf{T}$ o conjunto dos vetores de translação. A componente Fourier será

$$V_{ne}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} d\mathbf{r} V_{ne}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} d\mathbf{r}\Big[\sum_{\kappa=1}^{n_{sp}}\sum_{j=1}^{n_\kappa}\sum_{\mathbf{T}} V^\kappa(\mathbf{r}-\tau_{\kappa,j}-\mathbf{T})\Big] e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tag{B.32}$$

sendo Ω o volume total do cristal. Seja, $\mathbf{u} = \mathbf{r} - \tau_{\kappa,j} - \mathbf{T}$, vem que

$$\begin{aligned} V_{ne}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega}\sum_{\kappa=1}^{n_{sp}}\sum_{j=1}^{n_\kappa}\int_{\Omega} d\mathbf{u}\sum_{\mathbf{T}} V^\kappa(\mathbf{u}) e^{-i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{u}+\tau_{\kappa,j}+\mathbf{T})} = \\ &= \frac{1}{\Omega}\sum_{\kappa=1}^{n_{sp}}\sum_{j=1}^{n_\kappa}\int_{\Omega} d\mathbf{u} V^\kappa(\mathbf{u}) e^{-i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{u}+\tau_{\kappa,j})\sum_{\mathbf{T}}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{T}} \end{aligned} \tag{B.33}$$

Pelo teorema de Bloch (periodicidade do cristal), temos que $n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}+\mathbf{T})$, de tal forma que

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tag{B.34}$$

e

$$n(\mathbf{r}+\mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{T})} = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{T}} \tag{B.35}$$

Por essa última relação, vemos que $e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{T}} = 1$. De outra forma, temos que dado $\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$, um vetor de translação do cristal e $\mathbf{G} = v_1\mathbf{b}_1 + v_2\mathbf{b}_2 + v_3\mathbf{b}_3$, um vetor da rede recíproca, temos

$$e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{T}} = e^{-i(v_1\mathbf{b}_1+v_2\mathbf{b}_2+v_3\mathbf{b}_3)\cdot(u_1\mathbf{a}_1+u_2\mathbf{a}_2+u_3\mathbf{a}_3)} = e^{-i2\pi(v_1u_1+v_2u_2+v_3u_3)}$$

lembrando que $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Assim, o argumento na exponencial tem a forma $2\pi i$ (ou $-2\pi i$) multiplicado por um inteiro, pois $(v_1u_1 + v_2u_2 + v_3u_3)$ é um inteiro, uma vez que trata-se de uma soma de produtos de números inteiros. Então,

$$e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{T}} = e^{-2\pi\alpha i} = 1 \quad \text{, com } \alpha \text{ inteiro}$$

Contudo, no potencial externo temos uma somatória em $\mathbf{T}$ que se estende para todas as células unitárias do cristal. Assim, a soma sobre $\mathbf{T}$ nos dá o número de células unitárias no cristal, N_{cell}. Então, voltando à relação do potencial externo, vem que

$$\begin{aligned} V_{ne}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega}\sum_{\kappa=1}^{n_{sp}}\sum_{j=1}^{n_\kappa}\int_{\Omega} d\mathbf{u} V^\kappa(\mathbf{u}) e^{-i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{u}+\tau_{\kappa,j})}\sum_{\mathbf{T}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{T}} = \\ &= \frac{1}{\Omega}\sum_{\kappa=1}^{n_{sp}}\int_{\Omega} d\mathbf{u} V^\kappa(\mathbf{u}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}}\sum_{j=1}^{n_\kappa} e^{-i\mathbf{G}\cdot\tau_{\kappa,j}} \cdot N_{cell} = \end{aligned}$$

$$= \frac{N_{cell}}{\Omega} \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \int_{\Omega} d\mathbf{u} V^{\kappa}(\mathbf{u}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}} \sum_{j=1}^{n_{\kappa}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\tau_{\kappa,j}} \tag{B.36}$$

O termo integral é na verdade uma inversão de transformada de Fourier, o qual podemos simplificar fazendo $V^{\kappa}(\mathbf{G}) = \int d\mathbf{u} V^{\kappa}(\mathbf{u}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}}$, ou de forma geral

$$V^{\kappa}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega^{\kappa}} \int_{\Omega} d\mathbf{r} V^{\kappa}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tag{B.37}$$

que é conhecido como fator de forma, o qual é uma relação entre a amplitude de radiação espalhada pelo distribuição eletrônica real.(178) Já o termo N_{cell}/Ω, pode ser escrito na forma $N_{cell}/\Omega = \frac{1}{N_{cell}/\Omega}$. Dessa forma, temos o volume total dividido pelo número de células unitárias, ou seja, temos o volume por célula unitária ou o volume uma célula unitária, Ω_{cell}. Finalmente o termo exponencial

$$S^{\kappa}(\mathbf{G}) = \sum_{j=1}^{n_{\kappa}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\tau_{\kappa,j}} \tag{B.38}$$

é conhecido como fator de estrutura, o qual está relacionado à intensidade de espalhamento de radiação por íons idênticos associados à vetores da rede recíproca.(177–178) Por meio desse fator é possível definir os planos de espalhamento de uma determinada estrutura.(177–178)

Então, teremos

$$V_{ne}(\mathbf{G}) = \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \frac{\Omega^{\kappa}}{\Omega_{cell}} S^{\kappa}(\mathbf{G}) V^{\kappa}(\mathbf{G}) \tag{B.39}$$

Ou seja, o potencial externo é dado por uma transformada Fourier de um potencial atômico isolado, fator de forma, e a periodicidade fica imposta pelo soma de onda planas, ou o fator de estrutura.

B.6 Hamiltoniano

Voltemos agora ao Hamiltoniano para escrevê-lo de uma forma mais geral. A rede recíproca é o espaço gerado por um conjunto discreto $\{\mathbf{q}\}$ tal que satisfaçam a seguinte relação

$$e^{\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_i} = 1 \Longrightarrow \mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_i = 2\pi m \tag{B.40}$$

sendo m um inteiro, $\mathbf{a}_i$ um vetor da rede no espaço real e $\mathbf{q}$ um vetor de onda permitido no espaço recíproco. Qualquer ponto na rede recíproca pode ser expresso em termos de um conjunto mínino de $\mathbf{q}$'s definidos na Equação B.40. Por exemplo, dado um ponto

arbitrário no espaço recíproco

$$\mathbf{G}(m_1, m_2, m_3, \cdots) = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3 + \cdots = \sum_j m_j\mathbf{b}_j \tag{B.41}$$

Temos,

$$\mathbf{G}\cdot\mathbf{a}_i = (\sum_j m_j\mathbf{b}_j)\cdot\mathbf{a}_i = \sum_j m_j(\mathbf{b}_j\cdot\mathbf{a}_j) = \sum_j m_j 2\pi\delta_{ij} \tag{B.42}$$

Ou seja, o único termo não-nulo no somatório se dá para $i = j$, daí

$$\mathbf{G}\cdot\mathbf{a}_i = 2\pi m_i \tag{B.43}$$

lembrando que $\mathbf{G}$ é um vetor pertencente à rede recíproca. Dessa forma, para o potencial efetivo vem que

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{q}'|V_{ef}(\mathbf{r})|\mathbf{q}\rangle &= \langle\mathbf{q}'|\Big[\sum_m V_{ef}(\mathbf{G}_m)e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}}\Big]|\mathbf{q}\rangle = \\ &= \sum_m\langle\mathbf{q}'|V_{ef}(\mathbf{G}_m)e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}}|\mathbf{q}\rangle = \sum_m\langle\mathbf{q}'|V_{ef}(\mathbf{G}_m)|\mathbf{q}\rangle e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}}\end{aligned} \tag{B.44}$$

mas,

$$|\mathbf{q}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \tag{B.45}$$

Logo,

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{q}'|V_{ef}(\mathbf{r})|\mathbf{q}\rangle &= \sum_m\langle\mathbf{q}'|V_{ef}(\mathbf{G}_m)|\mathbf{q}\rangle e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}} = \\ &= \sum_m\langle\mathbf{q}'|V_{ef}(\mathbf{G}_m)\Big[\frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\Big]e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}} = \\ &= \sum_m\langle\mathbf{q}'|V_{ef}(\mathbf{G}_m)\frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} = \\ &= \sum_m\langle\mathbf{q}'|V_{ef}(\mathbf{G}_m)|\mathbf{q}+\mathbf{G}_m\rangle = \sum_m V_{ef}(\mathbf{G}_m)\langle\mathbf{q}'|\mathbf{q}+\mathbf{G}_m\rangle = \\ &= \sum_m V_{ef}(\mathbf{G}_m)\delta_{\mathbf{q}',\mathbf{q}+\mathbf{G_m}}\end{aligned} \tag{B.46}$$

A fim de manter a representação em termos de $\mathbf{G}_m$, tomamos $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ e $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}$, de tal forma que $\mathbf{q}$ e $\mathbf{q}'$ diferem por um vetor da rede recíproca. Assim, a soma sobre $\mathbf{q}$ torna-se uma soma sobre m no Hamiltoniano. Então, para um dado $\mathbf{k}$ temos

$$\sum_{\mathbf{q}}\langle\mathbf{q}'|\hat{H}|\mathbf{q}\rangle c_i(\mathbf{q}) = \sum_m\langle\mathbf{k}+\mathbf{G}_{m'}|\hat{H}|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m\rangle c_{i,m} = \varepsilon_i c_i(\mathbf{q}') = \varepsilon_i c_{i,m'} \tag{B.47}$$

Por outro lado, de acordo com o teorema de Bloch, temos

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{B.48}$$

para todo $\mathbf{R}$ na rede Bravais. Tomando o Hamiltoniano, $\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = (\hat{T} + V_{ef})\Psi(\mathbf{r})$, e substituindo $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, temos

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{r}) &= (\hat{T} + V_{ef})\Psi(\mathbf{r}) \\ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \Big(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef} \Big) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{B.49}$$

em que $\hat{H} \equiv H_{\mathbf{k}}$. Para a energia cinética temos,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\nabla^2\Big[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\Big] &= \frac{1}{2}\nabla\Big\{\nabla\Big[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\Big]\Big\} = \frac{1}{2}\nabla\Big[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} i\mathbf{k} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\Big] = \\ &= \frac{1}{2}\nabla\{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}[i\mathbf{k} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})]\} = \\ &= \frac{1}{2}\{i\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}[i\mathbf{k} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})] + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}[\nabla i\mathbf{k} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \nabla^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})]\} = \\ &= \frac{1}{2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}[(i\mathbf{k})^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + i\mathbf{k}\nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + i\mathbf{k}\nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \nabla^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})] = \\ &= \frac{1}{2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}[\nabla^2 + 2i\mathbf{k}\nabla + (i\mathbf{k})^2] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}(\nabla + i\mathbf{k})^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{1}{2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} i^2 \Big(\frac{1}{i}\nabla + \mathbf{k}\Big)^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Big(\frac{1}{i}\nabla + \mathbf{k}\Big)^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \therefore \frac{1}{2}\nabla^2\Big[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\Big] &= -\frac{1}{2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Big(\frac{1}{i}\nabla + \mathbf{k}\Big)^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{B.50}$$

Daí,

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \Big(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef} \Big) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{1}{2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Big(\frac{1}{i}\nabla + \mathbf{k}\Big)^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} V_{ef} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Big[\Big(\frac{1}{2}\frac{1}{i}\nabla + \mathbf{k}\Big)^2 + V_{ef}\Big] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \therefore H_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \Big[\Big(\frac{1}{2}\frac{1}{i}\nabla + \mathbf{k}\Big)^2 + V_{ef}\Big] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{B.51}$$

Com a condição de contorno $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. Segundo Aschcroft,(177) temos um problema de autovalor hermitiano restrito a uma única célula primitiva do cristal. Assim, nesse caso, temos uma família infinita de soluções com autovalores discretamente espaçados, os quais são chamados índices de banda n. No problema de autovalor especificado pela citada condição de contorno e pela Equação B.50, temos que $\mathbf{k}$ é

apenas um parâmetro em $H_{\mathbf{k}}$. Logo, os níveis de energia, para um dado $\mathbf{k}$, variam continuanemente com a variação de $\mathbf{k}$, de tal forma que temos a descrição dos níveis de um elétron em um potencial periódico para uma família de funcões contínuas $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ ou $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$. Finalmente, descrevendo a estrutura de bandas do sólido.

Voltando ao Hamiltoniano do sistema, temos que de acordo com o teorema de Bloch, a dependência em $\mathbf{k}$ pode ser incorporada ao Hamiltoniano, tal que

$$\begin{aligned}\sum_m \langle \mathbf{k}+\mathbf{G}_{m'}|\hat{H}|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m\rangle c_{i,m} &= \sum_m \hat{H}_{m,m'}(\mathbf{k})c_{i,m}(\mathbf{k}) = \\ &= \varepsilon_i(\mathbf{k})c_{i,m'}(\mathbf{k}) = \varepsilon_i c_{i,m'} \\ \therefore \sum_m \hat{H}_{m,m'}(\mathbf{k})c_{i,m}(\mathbf{k}) &= \varepsilon_i(\mathbf{k})c_{i,m'}(\mathbf{k}) \end{aligned} \tag{B.52}$$

Reescrevendo os termos da energia cinética e do potencial efetivo, temos

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{q}'| -\frac{1}{2}\nabla^2|\mathbf{q}\rangle &= \frac{1}{2}|\mathbf{q}|^2\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} = \\ &= \frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|^2\delta_{m,m'}\end{aligned} \tag{B.53}$$

e

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{q}'|V_{ef}(\mathbf{r})|\mathbf{q}\rangle &= \sum_m V_{ef}(\mathbf{G}_m)\delta_{\mathbf{q}+\mathbf{G}_m,\mathbf{q}'} = \sum_m V_{ef}(\mathbf{G}_m)\langle \mathbf{q}'|\mathbf{q}+\mathbf{G}_m\rangle = \\ &= \sum_m V_{ef}(\mathbf{G}_m)\langle \mathbf{q}'-\mathbf{q}|\mathbf{q}+\mathbf{G}_m-\mathbf{q}\rangle = \sum_m V_{ef}(\mathbf{G}_m)\langle \mathbf{q}'-\mathbf{q}|\mathbf{G}_m\rangle = \\ &= \sum_m V_{ef}(\mathbf{G}_m)\delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q},\mathbf{G}_m} = \sum_m V_{ef}(\mathbf{G}_m)\delta_{\mathbf{G}_m-\mathbf{G}_{m'},\mathbf{G}_m} = \\ &= V_{ef}(\mathbf{G}_m-\mathbf{G}_{m'})\end{aligned} \tag{B.54}$$

uma vez que a somatória não se anula apenas para $\mathbf{G}_m-\mathbf{G}_{m'}$. Podemos assim representar o Hamiltoniano na forma geral,

$$H_{m,m'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|^2\delta_{m,m'} + V_{ef}(\mathbf{G}_m-\mathbf{G}_{m'}) \tag{B.55}$$

em que o potencial efetivo depende da diferença entre dois vetores da rede recíproca, que advém da delta de Krönecher em sua definição.

Podemos assim falar de um parâmetro importante que é a energia de corte, a qual define o número de ondas planas presentes. Sabemos que uma expansão completa em termos de um número infinito de ondas planas não é possível. A truncagem da base de ondas planas firma-se no fato de que o potencial efetivo converge rapidamente com o aumento do módulo de $\mathbf{G}$. Por essa razão, em cada ponto $\mathbf{k}$, apenas vetores $\mathbf{G}$ com uma energia cinética mais baixa do que um dado valor máximo de corte, E_c, são incluídas na

base.(270)

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 \leqslant E_c \tag{B.56}$$

Dessa forma, a precisão do cálculo dentro da DFT pode ser controlado, em um primeiro momento, por um único parâmetro, a energia de corte.(270)

De fato, se olharmos para o potencial $V_{ef}(\mathbf{G})$, descrito anteriormente, temos uma dependência com $e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$, de tal forma que o aumento do módulo de $\mathbf{G}$ faz o termo exponencial tender rapidamente à zero. Assim, simplificando o Hamiltoniano dado pela Equação B.55, temos

$$E_c = \frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 + V_{ef}(\mathbf{G}) \quad \xrightarrow{\text{aumento de } \mathbf{G}} \quad E_c \geq \frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 \tag{B.57}$$

como vimos no Capítulo 2.

B.7 Densidade eletrônica

Por fim, mas não menos importante, precisamos calcular a densidade eletrônica. Vale lembrar que para cada ponto $\mathbf{k}$ temos um sistemas de equações de Kohn-Sham diferente e ao final, para o cálculo da energia e da densidade, devemos somar sobre todos esses pontos dentro da primeira zona de Brillouin. Dessa forma, temos

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}}\sum_{\mathbf{k},i} n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \text{sendo} \quad n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = |\phi_{i,\mathbf{k}}|^2 \tag{B.58}$$

em que o índice i indica todos os estados ocupados. Temos,

$$\begin{aligned} n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= |\phi_{i,\mathbf{k}}|^2 = \langle\phi_{i,\mathbf{k}}|\phi_{i,\mathbf{k}}\rangle = \\ &= \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} c^*_{i,\mathbf{q}}\frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}c_{i,\mathbf{q}'}\frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}} = \\ &= \frac{1}{\Omega}\sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} c^*_{i,\mathbf{q}}c_{i,\mathbf{q}'}e^{i(\mathbf{q}'-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \tag{B.59}$$

mas $\mathbf{q}'-\mathbf{q} = \mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m$ e pelo teorema de Bloch incorporamos $\mathbf{k}$ aos coeficientes $c_{i,\mathbf{q}}$, assim

$$n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega}\sum_{m,m'} c^*_{i,m}(\mathbf{k})c_{i,m'}(\mathbf{k})e^{i(\mathbf{G}_{m'}-\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} \tag{B.60}$$

Logo,

$$\begin{aligned} n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega_{cell}}\int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r}\, n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \\ &= \frac{1}{\Omega_{cell}}\int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r}\Big\{\frac{1}{\Omega}\sum_{m,m'} c^*_{i,m}(\mathbf{k})c_{i,m'}(\mathbf{k})e^{i(\mathbf{G}_{m'}-\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}}\Big\}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\Omega\Omega_{cell}} \sum_{m,m'} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m - \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} =$$

$$= \frac{1}{\Omega\Omega_{cell}} \sum_{m,m'} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} e^{i[\mathbf{G}_{m'} - (\mathbf{G}_m - \mathbf{G})]\cdot\mathbf{r}}$$

Seja $\mathbf{G}_{m''} = \mathbf{G}_m + \mathbf{G}$, temos

$$\begin{aligned}
n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega\Omega_{cell}} \sum_{m,m'} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_{m''})\cdot\mathbf{r}} = \\
&= \frac{1}{\Omega\Omega_{cell}} \sum_{m,m'} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \delta_{m',m''} \Omega_{cell} = \\
&= \frac{1}{\Omega} \sum_{m} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m''}(\mathbf{k}) \\
\therefore n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{m} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m''}(\mathbf{k})
\end{aligned} \tag{B.61}$$

Para escrever $n(\mathbf{G})$ temos

$$\begin{aligned}
n(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \\
&= \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} \Big[\frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k},i} n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\Big] e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \\
&= \frac{1}{N_{\mathbf{k}}\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{k},i} \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \\
&= \frac{1}{N_{\mathbf{k}}\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{k},i} \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} \Big\{\frac{1}{\Omega} \sum_{m,m'} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}}\Big\} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \\
&= \frac{1}{N_{\mathbf{k}}\Omega\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{k},i} \sum_{m,m'} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m - \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = \\
&= \frac{1}{N_{\mathbf{k}}\Omega\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{k},i} \sum_{m,m'} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} e^{i[\mathbf{G}_{m'} - (\mathbf{G}_m - \mathbf{G})]\cdot\mathbf{r}} = \\
&= \frac{1}{N_{\mathbf{k}}\Omega\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{k},i} \sum_{m,m'} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_{m''})\cdot\mathbf{r}} = \\
&= \frac{1}{N_{\mathbf{k}}\Omega\Omega_{cell}} \sum_{\mathbf{k},i} \sum_{m,m'} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \delta_{m',m''} \Omega_{cell} = \\
&= \frac{1}{N_{\mathbf{k}}\Omega} \sum_{\mathbf{k},i} \sum_{m} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m''}(\mathbf{k}) = \\
\therefore n(\mathbf{G}) &= \frac{1}{N_{\mathbf{k}}\Omega} \sum_{\mathbf{k},i} \sum_{m} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m''}(\mathbf{k})
\end{aligned} \tag{B.62}$$

ou ainda,

$$n(\mathbf{G}) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k},i} \left[\frac{1}{\Omega} \sum_{m} c^{*}_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m''}(\mathbf{k}) \right] = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k},i} n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \tag{B.63}$$

ou seja,

$$n(\mathbf{G}) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k},i} n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \tag{B.64}$$

Apêndice C

Parâmetros computacionais - VASP

Neste trabalho utilizamos o método dos projetores de onda aumentada (PAW)(186, 271) para a resolução da equações de Kohn-Sham segundo a implementação disponível no pacote de simulação Vienna *Ab Initio Simulation Package* (VASP).(272) Existem diversas outras implementações, contudo o VASP têm se destacado ao longo dos anos devido aos bons resultados alcançados, bem como sua alta eficiência quando paralelizada.(147) O cálculo de várias propriedades se faz possível com o VASP, dentre as quais estamos interessados principalmente na otimização estrutural e densidade de estados. Para tanto algumas especificações são necessárias a fim de se obter uma grande eficiência do código. Então, apresentamos agora alguns detalhes computacionais mais gerais concernentes aos cálculos realizados. Maiores especificações dos cálculos são apresentadas ao longo dos capítulos da tese.

Nossos cálculos são baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) segundo a formulação semilocal da energia de troca-correlação (*exchange-correlation energy*, xc) proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE).(160) As interações elétron-núcleo são descritas pelos potenciais PAW como implementado no VASP(273–274) em que os elétrons de valência são tratados dentro da aproximação escalar relativística. Os seguintes estados, $3p^6 4s^1 3d^{10}$, $5s^1 4d^8$, $5s^1 4d^9$, $6s^1 5d^8$, $6s^1 5d^9$ e $6s^1 5d^{10}$, foram consideradas na valência para os elementos Cu, Rh, Pd, Ir, Pt e Au, respectivamente. Para o cálculo da energia total das superfícies com metais adsorvidos, utilizamos um conjunto base de ondas planas com energia de corte de 230 eV para [Rh, Ir, Pt]/Au(111), 251 eV para Pd/Au(111), e 369 eV para [Rh, Pd, Ir, Pt]/Cu(111), enquanto que, para obter os volumes de equilíbrio dos sistemas *bulk* dos respectivos metais de transição utilizando cálculos de tensores de tensão, empregamos energias de corte mais elevadas (por exemplo, 460 eV, 502 eV e 738 eV, respectivamente). Como o VASP é um pacote em constante atualização, recentemente novos potenciais de troca-correlação foram disponibilizados e estes foram utilizados nos testes de convergência para Cu, Pt e Au e suas energias de corte de 417 eV, 248,7 eV e 248 eV, respectivamente. Contudo, as diferenças na energia total dos sistemas é da ordem 1×10^{-2} eV, o que não interfere em nosso estudo ou comparações.(191)

Apêndice D

Testes de convergência

D.1 Propriedades de *bulk*

Apresetamos aqui os estudos de convergência para os sistemas *bulk* e para as superfícies limpas, os quais foram discutidos no Capítulo 3, bem como para os sistemas *bulk* não apresentados neste mesmo capítulo, ou seja, Rh, Pd e Ir. Todos em sua fase cristalina mais estável (*fcc.*(177–178)

O cálculo do parâmetro de rede, assim como outras propriedades, é baseado na minimização da energia total do sistema.(275–276) Dessa forma, ao atingir a geometria de equilíbrio as forças sobre cada átomo deve ser nula.(275–277) No VASP essa minimização é feita por cálculos de tensores de tensão (*stress*), (cujo formalismo não está apresentado aqui - por exemplo Gonis (151)), alterando-se o volume da célula unitária e calculando-se as forças sobre os átomos até se atingir o volume de equilíbrio. No entanto, alguns problemas podem surgir quando se usa o formalismo de tensores de *stress* tendo ondas planas como funções base.(275–276) Ocorre que cálculos de energia total podem ser realizados com um número constante de ondas planas ou uma energia de corte constante. Optar pela primeira situação pode levar a desvios maiores que na segunda, como já apontado na literatura.(275) Mas, ainda assim a maioria dos algoritmos implementados no VASP usam um número fixo de ondas planas(278) fornecendo valores incorretos para as componentes dos tensores de *stress*. Este erro é conhecido como *stress* Pulay (276). O fato é que inicialmente os vetores **G** dados pela Equação (2.59) são adicionados à base, mas apesar de o número desses vetores ser mantido fixo, seu comprimento pode mudar devido à mudança na geometria da célula unitária. Indiretamente, acaba-se por alterar a energia de corte.(278) Finalmente, a região da esfera de corte fica distorcida similar à um elipsóide. Reiniciar o cálculo retoma a forma esférica da região de corte e causa discontinuidades na energia.(275, 278) Uma forma de corrigir esse erro é utilizar grandes energias de corte,(275–276) tal que sejam suficientes para descrever corretamente as componentes de *stress*. O aumento na energia de corte aumenta o número de ondas planas disponível para cada ponto **k**. A energia total se comporta de forma similar em relação à um conjunto finito de pontos **k**, sendo que, normalmente, o refinamento da rede

de pontos **k** causa um decréscimo na energia total, o que pode dificultar a determinação da convergência.(275)

Assim, no escopo de nossa metodologia, dois parâmetros importantes são a energia de corte das ondas planas e o número de pontos **k** na Zona de Brillouin. A orientação geral é, então, avaliar previamente quais são os melhores parâmetros para a serem utilizados, no que diz respeito à energia de corte e ao número de pontos **k**, a fim de se obter propriedades com alta precisão e com um custo computacional reduzido.

Analisamos então o parâmetro de rede dos sistemas supracitados, sendo que para Cu, Pt e Au fizemos o estudo da convergência dessa propriedade em função da energia de corte e da densidade de pontos **k**, que é um parâmetro mais comum para propriedades de *bulk*. Na Figura D.1 apresentamos os resultados obtidos para as diferentes energias de corte e densidade de pontos **k**. Na primeira coluna da Figura D.1 vemos que a variação do parâmetro de rede atinge uma saturação acima de uma densidade de pontos **k** de aproximadamente 35 para todos os sistemas. Temos no entanto alguns desvios não apenas em relação aos resultados experimentais (Cu, 3,61 Å; Pt, 3,92 Å ; Au, 4,08 Å) (178), mas também à energia de corte, em que as curvas parecem não variar mais acima de energias com quase o dobro do menor valor de energia listado na primeira coluna, fornecendo erros percentuais de aproximadamente 0,55 %, 1,28 % e 1,96 % para Cu, Pt e Au, respectivamente. Esse valor mínimo de energia é na verdade a energia de corte máxima atribuída aos potenciais de troca-correlação para o átomo livre cada elemento no momento de sua construção e que leva em consideração os estados de valênca incluídos dentro de um raio de corte, tal que não haja superposição desses estados. Já, olhando para a segunda coluna da Figura D.1, temos o estudo da convergência do parâmetro de rede em função da energia de corte. Vemos agora claramente uma convergência do parâmetro de rede acima de energias de aproximadamente 800 eV, 450 eV e 450 eV para Cu, Pt e Au, respectivamente. Analogamente ao caso anterior, conforme a variação na densidade de pontos **k** vemos uma flutuação das curvas, mas que estabilizam acima de uma densidade de pontos **k** de 35–40.

De fato, para uma boa convergência do parâmetro de rede precisamos utilizar grandes densidades de ponto **k**, 40 ou mais, com energias de corte maiores por duas vezes ou mais ao máximo exigido por cada elemento, no caso desses metais de transição. Vemos que o aumento gradativo tanto da energia de corte quanto da densidade de pontos **k** fornece valores de parâmetro de rede mais confiáveis e melhor convergidos, o que está ligado à uma melhor descrição (ou descrição correta) das componentes dos tensores de *stress* citados anteriormente. Tomando-se então uma densidade de pontos **k** igual a 40 e uma energia de corte de aproximadamente 834,1 eV, 497,4 eV e 496,7 eV para Cu, Pt e Au, respectivamente obtemos os parâmetros de rede com um cálculo bastante preciso. Analogamente, estes resultados de convergência foram aplicados nos cálculos de parâmetro de rede para os metais Rh, Pd e Ir. Os resultados são apresentados e comparados na Tabela 3.1.

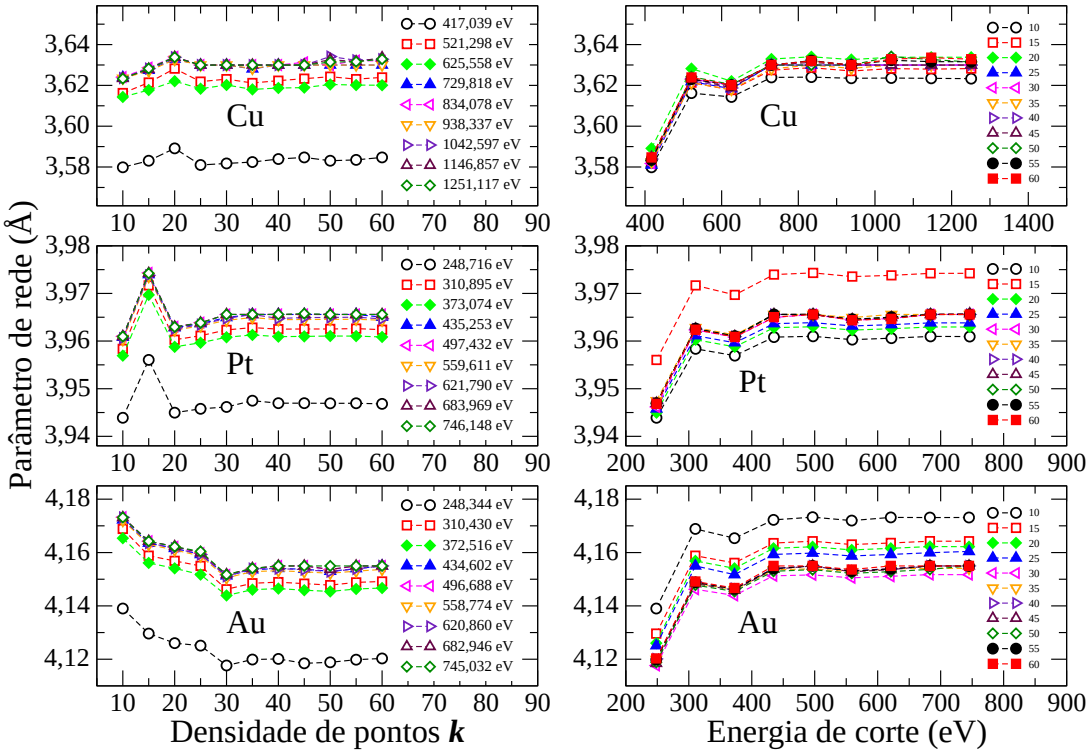

Figura D.1 – Estudo do parâmetro de rede em função da energia de corte e da densidade de pontos **k** para os sistemas Cu, Pt e Au na fase cristalina cúbica de faces centradas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

D.2 Superfícies limpas

A fim de observar a convergência das propriedades das superfícies em função do número de camadas no *slab*, N, avaliamos a energia de superfície, função trabalho e a relaxação intercamadas das superfícies com baixos índices de Miller, ou seja, TM(100), TM(110) e TM(111) sendo TM os elementos de transição Cu, Pt e Au. Foram utilizadas células unitárias de superfície 1×1 com número de camadas variando de 2 até 20, e uma separaração de vácuo de 16 Å, sendo permitida a relaxação de todas as camadas. Os parâmetros de rede utilizadas são àqueles obtidos anteriormente usando o funcional PBE,(193) ou seja, $a_0 = 3{,}63$ Å, $3{,}92$ Å e $4{,}16$ Å para os *bulks* de Cu, Pt e Au na estrutura cúbica de faces centradas (do inglês, *fcc*), respectivamente, e que apresentam boa concordância com resultados experimentais, a saber, $3{,}61$ Å, $3{,}96$ Å e $4{,}08$ Å, respectivamente (178).

Nesse caso, os cálculos de energia total de superfície foram realizados empregando-se redes de pontos **k** de $20 \times 20 \times 1$ para as superfícies (100) e (111) e $14 \times 20 \times 1$ para a (110), que implica em 66, 44 e 88 pontos **k**, respectivamente, na parte irredutível da BZ. Essa diferença nas dimensões das redes se deve às diferentes geometrias das células unitárias. Para os cálculos da densidade de estados e da função trabalho, redes mais densas de pontos **k** foram utilizadas, $40 \times 40 \times 1$ para as superfícies (100) e (111) e $28 \times 40 \times 1$

para as superfícies (110). Utilizamos como critério de convergência da energia total o valor de 1×10^{-6} eV, enquanto que a otimização geométrica foi interrompida uma vez que todas as forças atômicas sobre todos os átomos fossem menores que 0,01 eV/Å.

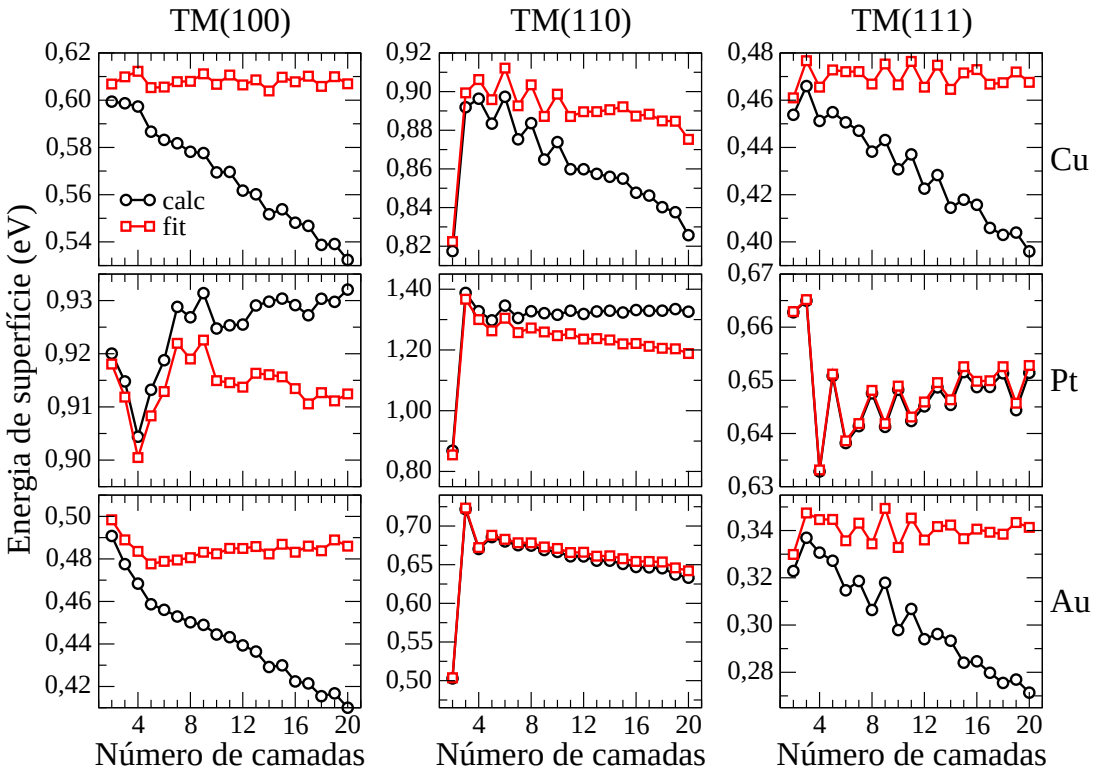

Figura D.2 – Estudo da energia de superfície, em eV, em função do número de camadas do *slab*. O termo "calc"representa uma energia de *bulk* obtida de um cálculo independente, enquanto o termo "fit"indica uma energia de *bulk* obtida pelo ajuste linear a partir da Equação 3.2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com algumas exceções podemos observar um decréscimo da energia de superfície com o aumento do número de camadas no caso em que a energia de *bulk* foi obtida através de cálculo separado. Já no caso do ajuste linear os resultados parecem convergir razoavelmente com o aumento no número de camadas, indicando uma maior precisão nesse caso. Observa-se uma pequena oscilação em direção à convergência da energia de superfície atribuída aos efeitos de tamanho finito.(197)

Em geral a função trabalho apresenta uma rápida convergência com o aumento do número de camadas, tendo algumas oscilações como no caso da energia de superfície. No entanto, vemos na Figura D.3a que a convergência para as faces (100) e (111) é muito mais rápida do que para a (110). Como já citamos, a função trabalho depende da face cristalográfica em questão, e agora podemos notar uma tendência mais geral que é a dependência do empacotamento da superfície. Ou seja, a função trabalho costuma decrescer conforme a superfície se torna menos empacotada,(193, 197, 199) como é o caso da face (110). Assim, pela sequência de empacotamento temos TM(111) > TM(100) > TM(110), de tal forma que nossos resultados concordam razoavelmente com resultados anteriores da literatura.(199)

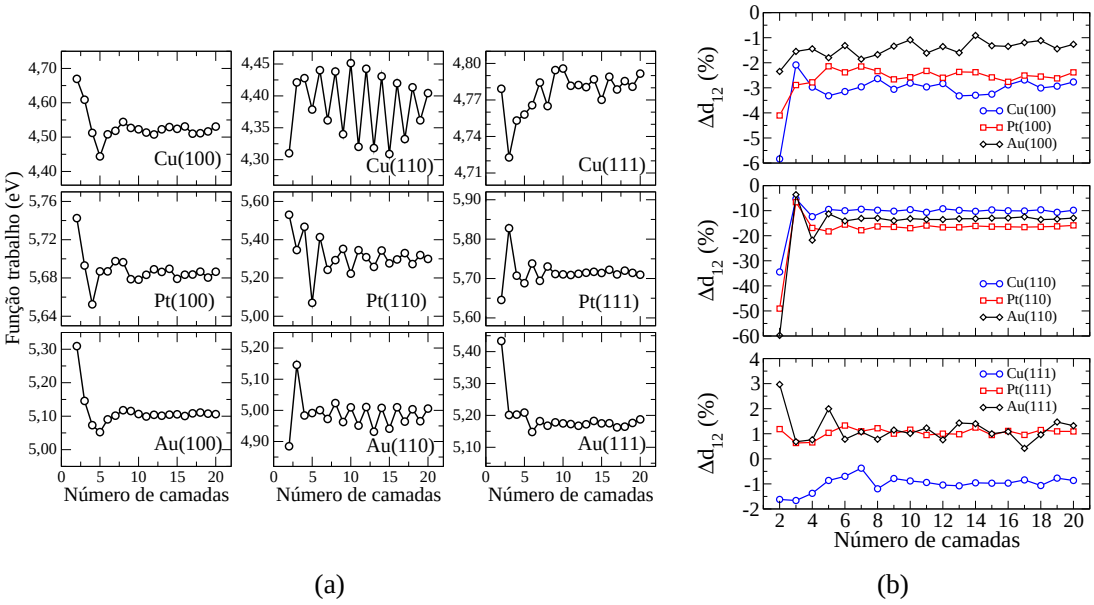

Figura D.3 – Estudos de convergência da (a) função trabalho e (b) relaxação inter-camada das superfícies TM(100), TM(110) e TM(111), sendo TM = Cu, Pt e Au. Em (b), sinais negativos indicam uma compressão em relação ao espaçamento de equilíbrio, enquanto sinais positivos indicam uma expansão.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice E

Energias de adsorção e análises Bader: Capítulo 4

Nesse apêndice apresentamos as energias de adsorção das moléculas de água e etanol sobre os substratos de TM, bem como as análises Bader para os sistemas de mais baixa energia considerados no Capítulo 4.

E.1 Energias de adsorção

Tabela E.1 – Energia de adsorção, E_{ad} em meV, para as configurações de mais baixa energia contendo água ou etanol sobre os substratos com defeitos, monocamadas e compactos, utilizando PBE and PBE+D3

Substrato	Água/Substrato		Etanol/Substrato	
L_1/L_2/fcc(111)	E_{ad}^{PBE}	$E_{ad}^{\mathrm{PBE+D3}}$	E_{ad}^{PBE}	$E_{ad}^{\mathrm{PBE+D3}}$
Cu(111)	−185	−433	−185	−723
Pt(111)	−271	−500	−305	−875
Au(111)	−106	−303	−114	−559
Cu_5/Pt_5Cu_4/Cu(111)	−450	−992	−468	−1277
Pt_5/Cu_9/Cu(111)	−458	−587	−866	−799
Au_5/Pt_5Au_4/Au(111)	−253	−538	−222	−862
Pt_5/Au_9/Au(111)	−572	−832	−619	−1264
Cu_9/Pt_9/Cu(111)	−181	−429	−179	−725
Pt_9/Cu_9/Cu(111)	−91	−348	−97	−677
Au_9/Pt_9/Au(111)	−134	−346	−153	−627
Pt_9/Au_9/Au(111)	−319	−526	−360	−892

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

E.2 Análises Bader

Tabela E.2 – Análise das cargas efetivas (cargas Bader) para os sistemas envolvendo a adsorção de água. As cargas são dadas em unidades de carga elementar e.

	O		H^1		H^2	
Água/Substrato	PBE	PBE+D3	PBE	PBE+D3	PBE	PBE+D3
Água	−1,19	−1,19	0,59	0,59	0,60	0,60
Cu(111)	−1,23	−1,21	0,62	0,61	0,62	0,61
Pt(111)	−1,15	−1,15	0,62	0,62	0,63	0,62
Au(111)	−1,18	−1,17	0,60	0,60	0,60	0,59
$Cu_5/Pt_5Cu_4/Cu(111)$	−1,21	−1,21	0,62	0,59	0,60	0,60
$Pt_5/Cu_9/Cu(111)$	−1,17	−1,21	0,60	0,61	0,62	0,60
$Au_5/Pt_5Au_4/Au(111)$	−1,17	−1,17	0,61	0,60	0,61	0,61
$Pt_5/Au_9/Au(111)$	−1,16	−1,15	0,63	0,63	0,61	0,60
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	−1,22	−1,20	0,61	0,61	0,62	0,60
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	−1,18	−1,23	0,60	0,60	0,60	0,65
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	−1,17	−1,18	0,61	0,61	0,60	0,60
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	−1,14	−1,16	0,62	0,62	0,62	0,64

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

Tabela E.3 – Análise das cargas efetivas (cargas Bader) para os sistemas envolvendo a adsorção de etanol. As cargas são dadas em unidades de carga elementar e.

	O		C^1		C^2		H^1	
Etanol/Substrato	PBE	PBE+D3	PBE	PBE+D3	PBE	PBE+D3	PBE	PBE+D3
Etanol-anti	−1,09	−1,09	0,53	0,53	0,02	0,02	0,58	0,58
Etanol-gauche	−1,10	−1,10	0,49	0,49	0,03	0,03	0,58	0,58
Cu(111)	−1,10	−1,12	0,43	0,45	0,00	0,00	0,59	0,60
Pt(111)	−1,05	−1,05	0,40	0,40	0,01	0,00	0,62	0,61
Au(111)	−1,07	−1,08	0,43	0,45	0,02	0,00	0,58	0,59
$Cu_5/Pt_5Cu_4/Cu(111)$	−1,10	−1,10	0,39	0,43	0,02	0,00	0,58	0,56
$Pt_5/Cu_9/Cu(111)$	−1,07	−1,11	0,44	0,44	0,00	−0,01	0,60	0,59
$Au_5/Pt_5Au_4/Au(111)$	−1,07	−1,10	0,45	0,44	0,00	0,02	0,59	0,58
$Pt_5/Au_9/Au(111)$	−1,07	−1,04	0,43	0,41	0,01	0,00	0,60	0,59
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	−1,12	−1,10	0,45	0,41	0,02	0,00	0,61	0,60
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	−1,09	−1,09	0,47	0,46	0,02	0,02	0,59	0,59
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	−1,07	−1,08	0,46	0,45	0,02	0,00	0,59	0,60
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	−1,05	−1,04	0,39	0,40	0,02	0,01	0,61	0,60

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

Tabela E.4 – Análise das cargas efetivas (cargas Bader) do os átomo (TM) do substrato, apresentado entre parênteses, mais próximo do átomo de O da molécula, água ou etanol. As cargas são dadas em unidades de carga elementar *e*.

	TM-Água		TM-Etanol	
Substrato	PBE	PBE+D3	PBE	PBE+D3
Cu(111)	0,11 (Cu)	0,11 (Cu)	0,12 (Cu)	0,12 (Cu)
Pt(111)	0,08 (Pt)	0,08 (Pt)	0,09 (Pt)	0,09 (Pt)
Au(111)	0,03 (Au)	0,03 (Au)	0,04 (Au)	0,03 (Au)
$Cu_5/Pt_5Cu_4/Cu(111)$	0,29 (Cu)	0,29 (Cu)	0,31 (Cu)	0,27 (Cu)
$Pt_5/Cu_9/Cu(111)$	−0,06 (Pt)	0,37 (Cu)	−0,20 (Pt)	0,37 (Cu)
$Au_5/Pt_5Au_4/Au(111)$	0,08 (Au)	0,08 (Au)	0,09 (Au)	0,07 (Au)
$Pt_5/Au_9/Au(111)$	0,08 (Pt)	0,08 (Pt)	0,07 (Pt)	0,09 (Pt)
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	0,26 (Cu)	0,10 (Cu)	0,26 (Cu)	0,26 (Cu)
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	−0,13 (Pt)	−0,18 (Pt)	−0,13 (Pt)	−0,15 (Pt)
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	0,07 (Au)	0,07 (Au)	0,08 (Au)	0,09 (Au)
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	0,04 (Pt)	0,04 (Pt)	0,06 (Pt)	0,06 (Pt)

Fonte: Adaptada de FREIRE; KIEJNA; DA SILVA.(256)

Apêndice F

Resultados adicionais Capítulo 5

Nesse apêndice apresentamos alguns resultados adicionais para os sistemas de mais baixa energia considerados no Capítulo 5.

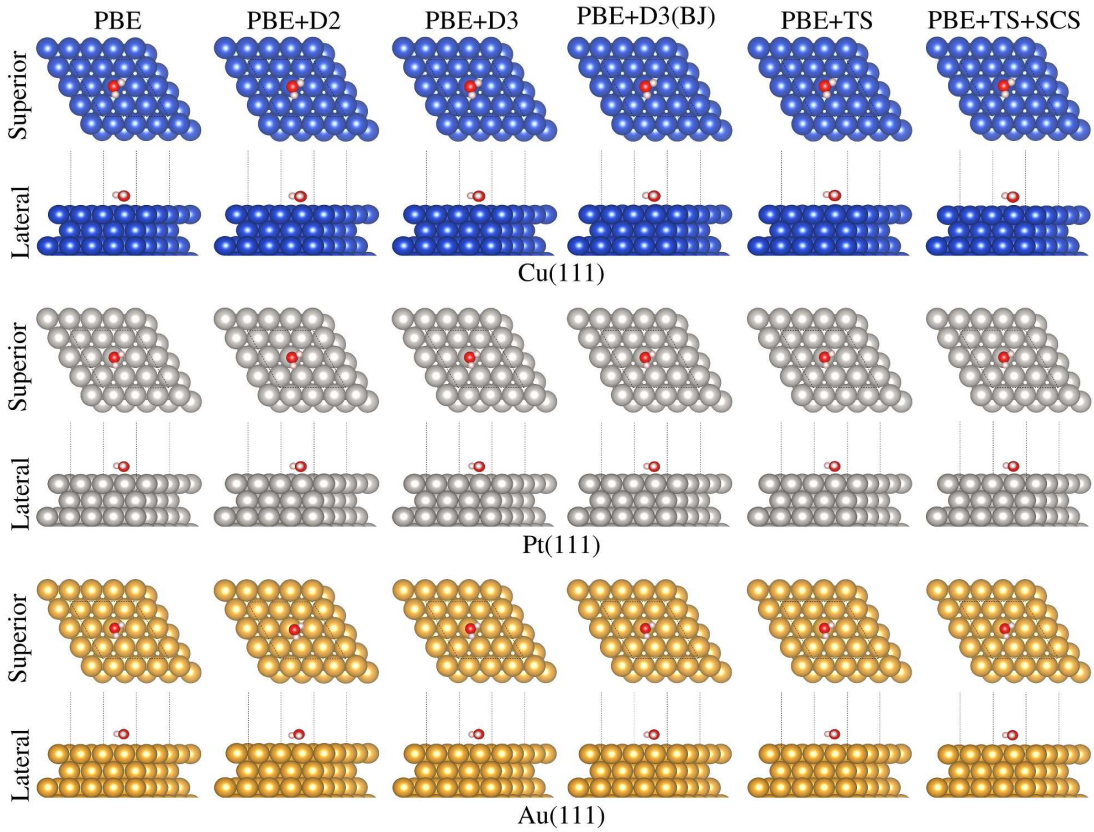

Figura F.1 – Vistas lateral e superior (topo) das configurações de mais baixa energia para a adsorção de água os substratos compactos (111) usando PBE e as diferentes correções de vdW, indicadas na figura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

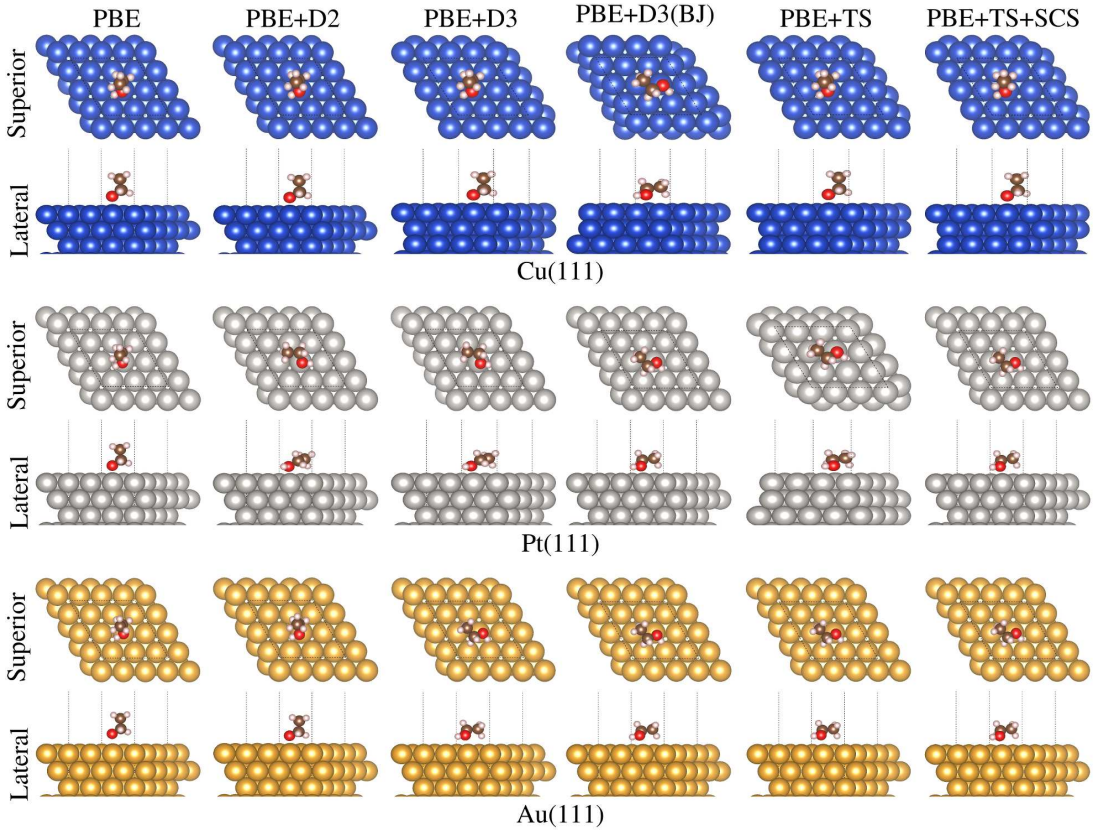

Figura F.2 – Vistas lateral e superior (topo) das configurações de mais baixa energia para a adsorção de etanol sobre os substratos compactos (111) usando PBE e as diferentes correções de vdW, indicadas na figura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

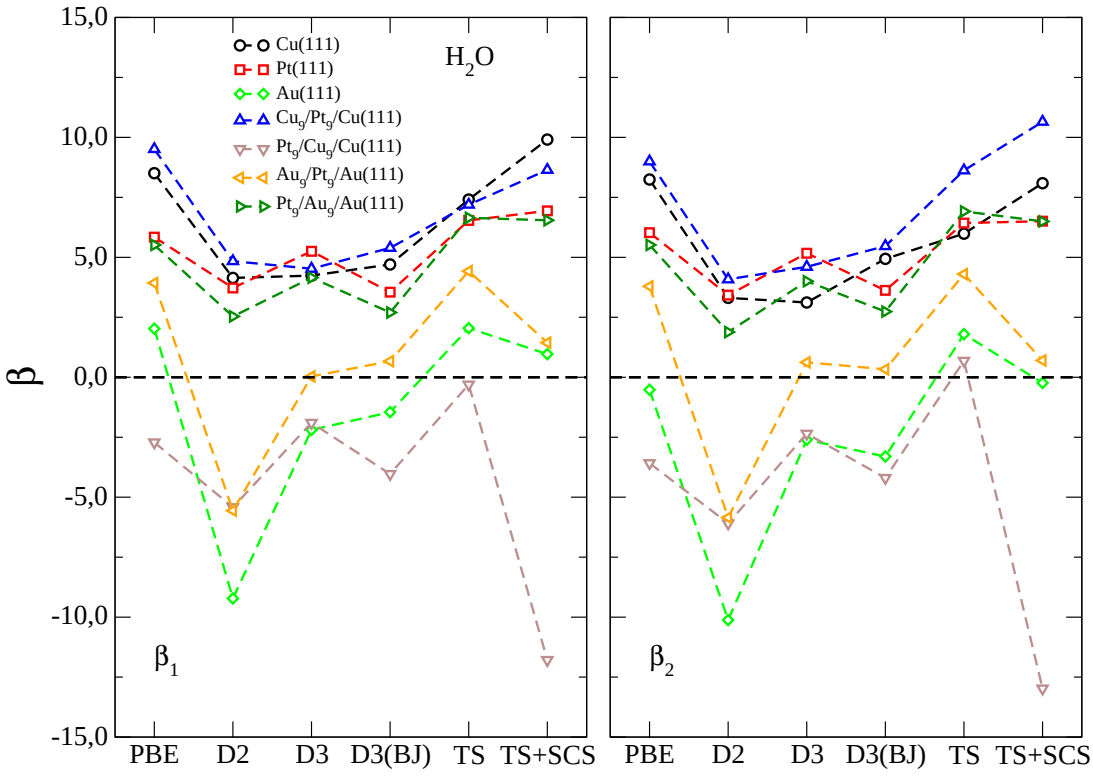

Figura F.3 – Distribuição dos ângulos β para os diferentes funcionais utilizados. β_1 e β_2 representam os ângulos em relação ao plano da superfície para ambos os hidrogênios na molécula. Valores negativos de ângulo indicam que o(s) hidrogênio(s) estão orientados em direção ao substrato e, valores positivos indicam orientação para a região de vácuo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

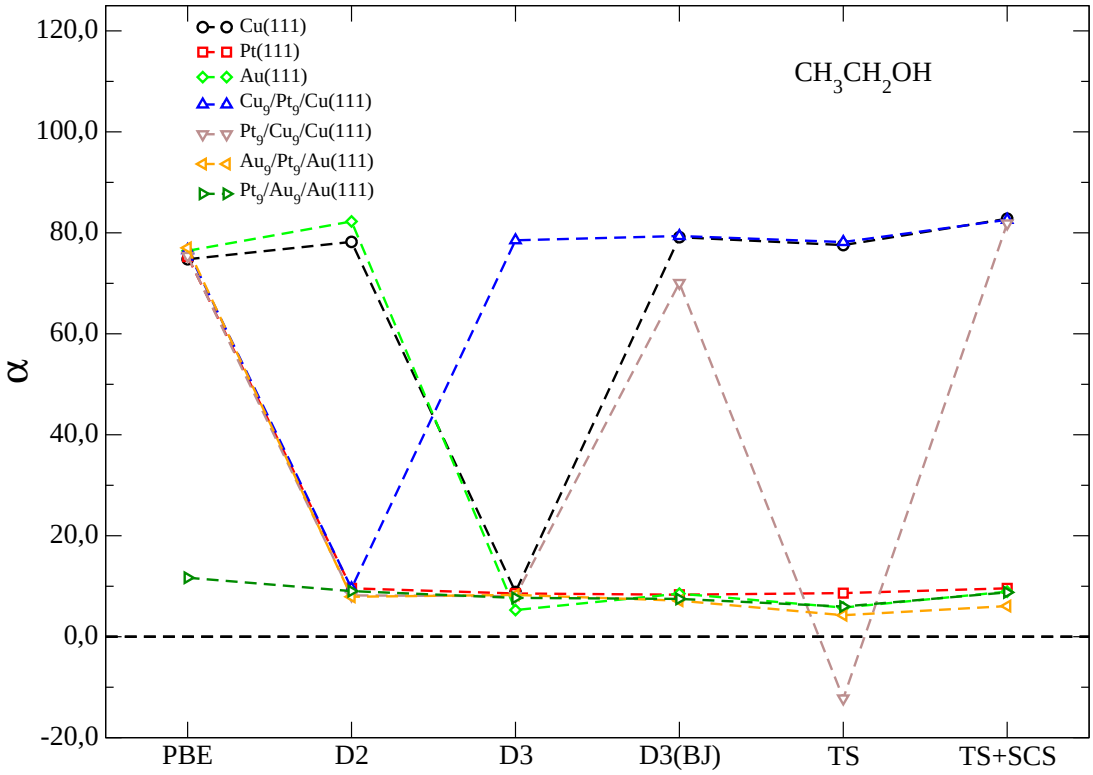

Figura F.4 – Distribuição dos ângulos α para os diferentes funcionais utilizados. Ângulos negativos indicam que a ligação C−C está orientada para o substrato, sendo a coordenada vertical do C ligado ao O é maior que para o C não ligado ao O. Nesse sentido, a Figura 4.2b pode tornar a ideia mais clara.

Fonte: Elaborada pelo autor.

F.1 Análises Bader

Tabela F.1 – Análise das cargas efetivas (cargas Bader) para os sistemas envolvendo a adsorção de água. Os principais átomos envolvidos na adsorção são apresentados. As cargas são dadas em unidades de carga elementar e. A coluna indicada por TM representa a carga do metal da superfície, apresentado entre parênteses, mais próximo do átomo de O da molécula

	PBE				PBE+D2			
Água/Substrato	O	H^1	H^2	TM	O	H^1	H^2	TM
Cu(111)	−1,20	0,61	0,61	0,11 (Cu)	−1,20	0,61	0,60	0,11 (Cu)
Pt(111)	−1,13	0,61	0,61	0,08 (Pt)	−1,14	0,61	0,62	0,08 (Pt)
Au(111)	−1,17	0,60	0,60	0,03 (Au)	−1,17	0,60	0,60	0,03 (Au)
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	−1,20	0,61	0,61	0,25 (Cu)	−1,20	0,60	0,61	0,26 (Cu)
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	−1,17	0,60	0,60	−0,13 (Pt)	−1,16	0,60	0,59	−0,16 (Pt)
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	−1,18	0,61	0,61	0,07 (Au)	−1,18	0,61	0,60	0,08 (Au)
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	−1,14	0,62	0,62	0,04 (Pt)	−1,14	0,61	0,62	0,05 (Pt)
	PBE+D3				PBE+D3(BJ)			
Água/Substrato	O	H^1	H^2	TM	O	H^1	H^2	TM
Cu(111)	−1,20	0,60	0,60	0,11 (Cu)	−1,19	0,60	0,60	0,11 (Cu)
Pt(111)	−1,14	0,62	0,62	0,08 (Pt)	−1,14	0,62	0,62	0,08 (Pt)
Au(111)	−1,17	0,60	0,60	0,03 (Au)	−1,17	0,61	0,59	0,03 (Au)
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	−1,20	0,60	0,61	0,25 (Cu)	−1,19	0,60	0,60	0,25 (Cu)
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	−1,17	0,59	0,60	−0,16 (Pt)	−1,19	0,60	0,60	−0,14 (Pt)
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	−1,17	0,61	0,60	0,07 (Au)	−1,16	0,60	0,60	0,08 (Au)
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	−1,14	0,62	0,62	0,05 (Pt)	−1,15	0,62	0,63	0,05 (Pt)
	PBE+TS				PBE+TS+SCS			
Água/Substrato	O	H^1	H^2	TM	O	H^1	H^2	TM
Cu(111)	−1,19	0,60	0,60	0,10 (Cu)	−1,19	0,60	0,60	0,11 (Cu)
Pt(111)	−1,15	0,62	0,62	0,08 (Pt)	−1,15	0,62	0,63	0,07 (Pt)
Au(111)	−1,17	0,60	0,60	0,03 (Au)	−1,16	0,60	0,60	0,04 (Au)
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	−1,21	0,61	0,61	0,24 (Cu)	−1,20	0,61	0,60	0,27 (Cu)
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	−1,18	0,60	0,59	−0,15 (Pt)	−1,17	0,59	0,60	−0,15 (Pt)
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	−1,18	0,60	0,62	0,08 (Au)	−1,17	0,60	0,60	0,07 (Au)
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	−1,14	0,62	0,62	0,04 (Pt)	−1,15	0,62	0,62	0,04 (Pt)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela F.2 – Análise das cargas efetivas (cargas Bader) para os sistemas envolvendo a adsorção de etanol. Os principais átomos envolvidos na adsorção são apresentados. As cargas são dadas em unidades de carga elementar e. A coluna indicada por TM representa a carga do metal da superfície, apresentado entre parênteses, mais próximo do átomo de O da molécula

	PBE					PBE+D2				
Etanol/Substrato	O	C^1	C^2	H^1	TM	O	C^1	C^2	H^1	TM
Cu(111)	−1,11	0,45	0,03	0,59	0,12 (Cu)	−1,11	0,43	0,03	0,60	0,13 (Cu)
Pt(111)	−1,04	0,40	0,02	0,60	0,09 (Pt)	−1,04	0,41	0,00	0,61	0,10 (Pt)
Au(111)	−1,08	0,46	0,03	0,58	0,04 (Au)	−1,08	0,45	0,02	0,59	0,06 (Au)
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	−1,10	0,43	0,03	0,59	0,26 (Cu)	−1,10	0,43	0,01	0,59	0,27 (Cu)
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	−1,08	0,48	0,02	0,59	−0,12 (Pt)	−1,08	0,44	0,01	0,59	−0,14 (Pt)
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	−1,08	0,46	0,02	0,59	0,08 (Au)	−1,07	0,44	0,01	0,59	0,09 (Au)
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	−1,04	0,41	0,02	0,60	0,06 (Pt)	−1,04	0,41	0,01	0,61	0,07 (Pt)
	PBE+D3					PBE+D3(BJ)				
Etanol/Substrato	O	C^1	C^2	H^1	TM	O	C^1	C^2	H^1	TM
Cu(111)	−1,10	0,43	0,02	0,59	0,12 (Cu)	−1,10	0,44	0,01	0,59	0,12 (Cu)
Pt(111)	−1,04	0,42	0,01	0,61	0,09 (Pt)	−1,04	0,42	0,01	0,60	0,10 (Pt)
Au(111)	−1,08	0,46	0,03	0,59	0,04 (Au)	−1,08	0,46	0,03	0,59	0,04 (Au)
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	−1,10	0,43	0,02	0,59	0,26 (Cu)	−1,10	0,41	0,03	0,59	0,26 (Cu)
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	−1,08	0,46	0,03	0,59	−0,15 (Pt)	−1,08	0,47	0,02	0,58	−0,13 (Pt)
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	−1,08	0,45	0,02	0,59	0,09 (Au)	−1,08	0,44	0,04	0,59	0,09 (Au)
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	−1,04	0,41	0,02	0,60	0,06 (Pt)	−1,05	0,42	0,01	0,60	0,06 (Pt)
	PBE+D3					PBE+D3(BJ)				
Etanol/Substrato	O	C^1	C^2	H^1	TM	O	C^1	C^2	H^1	TM
Cu(111)	−1,11	0,43	0,01	0,59	0,12 (Cu)	−1,10	0,43	0,01	0,58	0,12 (Cu)
Pt(111)	−1,06	0,40	0,02	0,61	0,09 (Pt)	−1,05	0,42	0,02	0,61	0,09 (Pt)
Au(111)	−1,08	0,46	0,03	0,59	0,04 (Au)	−1,08	0,46	0,02	0,59	0,05 (Au)
$Cu_9/Pt_9/Cu(111)$	−1,10	0,44	0,05	0,59	0,25 (Cu)	−1,11	0,43	0,03	0,60	0,27 (Cu)
$Pt_9/Cu_9/Cu(111)$	−1,11	0,49	0,01	0,59	−0,16 (Pt)	−1,10	0,51	0,03	0,56	−0,27 (Pt)
$Au_9/Pt_9/Au(111)$	−1,08	0,46	0,01	0,59	0,09 (Au)	−1,08	0,44	0,03	0,59	0,08 (Au)
$Pt_9/Au_9/Au(111)$	−1,05	0,42	0,00	0,61	0,06 (Pt)	−1,05	0,41	0,01	0,60	0,06 (Pt)

Fonte: Elaborada pelo autor.