

**Felipe David Crasto de Lima**

*Simulação Computacional de Materiais  
Bidimensionais: funcionalização de defeitos  
extensos no grafeno e retenção de contaminantes por  
argilominerais*

Uberlândia

2016

**Felipe David Crasto de Lima**

***Simulação Computacional de Materiais  
Bidimensionais: funcionalização de defeitos  
extensos no grafeno e retenção de contaminantes por  
argilominerais***

**Dissertação apresentada ao programa de  
Pós-graduação em Física da Universidade  
Federal de Uberlândia, como requisito par-  
cial para a obtenção do título de Mestre em  
Física.**

Orientador:

**Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa**

**INSTITUTO DE FÍSICA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

Uberlândia

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

- L732s  
2016
- Lima, Felipe David Crasto de, 1991  
Simulação computacional de materiais bidimensionais: funcionalização de defeitos extensos no grafeno e retenção de contaminantes por argilominerais / Felipe David Crasto de Lima. - 2016.  
111 f. : il.
- Orientador: Roberto Hiroki Miwa.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.  
Inclui bibliografia.
1. Física - Teses. 2. Grafeno - Teses. 3. Metais de transição - Teses. 4. Adsorção - Teses. I. Miwa, Roberto Hiroki. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



FELIPE DAVID CRASTO DE LIMA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 15 de Julho de 2016.

*BANCA EXAMINADORA*

Prof. Dr. Augusto Miguel Alcalde Milla  
Instituto de Física- UFU

Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Hélio Chacham  
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG



# *Resumo*

Neste trabalho foram estudados dois sistemas bidimensionais, com diferentes características e aplicabilidade.

Estudou-se a adsorção dos metais de transição (MT) Fe, Co, Mn, e Ru sobre defeitos extensos, formados por fronteiras de grãos no grafeno. Primeiramente para o grafeno pristino, a adsorção dos MT é mais estável no sítio central ao hexágono formado pelos carbonos. Na estrutura eletrônica o cone de Dirac do grafeno é preservado na presença dos MT. Para as fronteiras de grão consideradas os MT possuem uma maior estabilidade, perante a adsorção, sobre os sítios da fronteira em relação ao do grafeno pristino. Através das barreiras de energia, observou-se canais de difusão para os MT sobre o defeito extenso. Estes canais de difusão indicam uma possível formação de nanolinhas de MT sobre o grafeno. Estudando um primeiro estágio das nanolinhas, observa-se a maior estabilidade do sistema com uma maior concentração dos MT sobre o defeito extenso, devido à interação MT-MT. Devido à magnetização dos MT de transição considerados, as nanolinhas possuem uma magnetização não nula. Para as configuração mais estáveis os sistemas são metálicos, em particular para o Fe as estrutura de bandas indicam a existência de uma corrente anisotrópica por polarização de spin.

No segundo estudo, foi considerada a capacidade de retenção de contaminantes metálicos Cd e Hg, nos argilominerais kaolinita (KAO) e montmorilonita (MMT). Através das energias de adsorção dos contaminantes nos argilominerais, foi observada o aumento da estabilidade do sistema com a concentração, devido à maior interação Cd-Cd e Hg-Hg. Foi observado ainda, que a KAO possui ligação mais forte entre monocamadas comparado com a MMT. Desta forma no processo de adsorção dos contaminantes nas formas naturais da KAO e MMT, esta última possui uma melhor capacidade de retenção de contaminantes, uma vez que o gasto energético necessário na intercalação dos contaminantes é menor. No entanto, quando se considera a modificação dos argilominerais, com moléculas que aumentam o espaçamento de suas monocamadas, existe uma condição ótima em que a KAO se torna mais favorável no processo de intercalação dos contaminantes. Através do modelo de adsorção de Langmuir para os argilominerais no espaçamento ótimo, obteve-se uma capacidade de retenção para a KAO 21% maior que a capacidade da MMT. A determinação do Espectro de Absorção de raios-X (XANES) próximos à borda K para o Cd e Hg, permitiu a verificação de um deslocamento positivo da borda de adsorção com a diminuição do espaçamento entre monocamadas. Este resultado indica a possibilidade da determinação da porcentagem de metais adsorvidos entre as monocamadas em relação aos não adsorvidos, a partir da decomposição do XANES experimental nos espectros encontrados.

**Palavras-chave:** grafeno, fronteiras de grão, metais de transição, retenção, montmorilonita, kaolinite.

# *Abstract*

In this work are considered two bidimensional systems, with distinct characteristics and applicabilities.

Is studied the adsorption of transition metals (MT) Fe, Co, Mn and Ru in extended defects, formed by graphene grain boundaries. First in pristine graphene the hollow site of carbon hexagon, in pristine graphene, are the most stable for MT adsorption. The Dirac cone in electronic structure of graphene was maintained with the presence of MT. For the considered grain boundaries the MT has a greater stability for adsorption in the grain boundaries sites in comparison with pristine graphene. Through the energy barrier values, are observed diffusion channels for MT localized on the grain boundaries. This diffusion channels indicate a possible formation of nanolines of MT in graphene. For the first stage of the nanolines, are observed a better stability for the system with greater MT concentration, due to MT-MT interactions. Also, due to the magnetic moment of the MT, the nanolines show a magnetization. For the most stable configurations the system are metallics, particularly for Fe the band structure indicates an anisotropic spin current.

In a second study, are considered the retention capacity for metallic contaminants Cd and Hg in clayminerals, kaolinite (KAO) and montmorillonite (MMT). Through the adsorption energies of contaminants in the clayminerals, was observed an increase in stability with the increase of contaminants concentration, due to the interaction Cd-Cd and Hg-Hg. Also, was observed that KAO has a strong interaction between monolayers than MMT. In this sense, for the adsorption process of contaminants in the natural form of KAO and MMT, the latter has a better retention capacity, due to the small net work for contaminant intercalation. However, when the modification of clayminerals, with molecules that increase the spacing between monolayers, exist an optimal condition, which the contaminant adsorption are more stable in KAO system than in MMT. In the Langmuir adsorption model for the clayminerals in the optimal monolayer spacing, the retention capacity for Cd and Hg in KAO system are 21% greater than in MMT system. Also, for the X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) for the K edge of Cd and Hg, are found a positive shift of absorption edge with the decreasing of monolayer spacing. This result indicates a possible way to determine the concentration of adsorbed contaminants in relation to unadsorbed ones, from the decomposition of experimental XANES in the obtained spectra.

**Key-words:** graphene, grain boundaries, transition metals, retention, montmorillonite, kaolinite.

# *Lista de Figuras*

- 1.1 Grafeno e outras estruturas como o buckyball, o nanotubo, e o grafite [1]. . . p. 15
- 1.2 Célula unitária do grafeno em pontilhado e vetores de rede (a), vetores recíprocos, Zona de Brillouin e pontos de simetria (b) [2] . . . . . p. 16
- 1.3 Dispersão da energia para o grafeno no modelo da ligação forte. Considerando apenas interação de primeiros vizinhos e fator de hopping  $t = 0,5$ . . . . p. 17
- 1.4 Esquematização da formação de um policristal bidimensional, onde cada quadrado representa uma célula unitária. Em (a) temos pequenos centros de nucleação, (b) crescimento de grãos, (c) formação completa do material com os grãos em seu arranjo aleatório, (d) as linhas mostram as fronteiras entre os grãos [3]. . . . . p. 18
- 1.5 Imagem por técnica ADF-STEM (a) encontro de dois grão em monocamada de grafeno sobre substrato de cobre, em (b) é mostrada a mesma imagem mas com a fronteira de grão em destaque com os pentágonos (azul), heptágonos (vermelho) e hexágonos distorcidos (verde) [4]. . . . . p. 19
- 1.6 Imagem STM do defeito extenso no grafeno em substrato de Ni(111), formado pela disposição sucessiva de dois pentágonos e um octágono [5]. . . . . p. 20
- 1.7 Representação estrutural da fronteira de grão definida pelo ângulo de  $21,8^\circ$ . Em destaque temos os pentágonos (heptágonos) em vermelho (azul). . . . . p. 20
- 1.8 Processo de deposição de Pt sobre grafeno crescido por método CVD em (a), visualização da Pt (pontos brancos) sobre a amostra para uma concentração (b), e para uma maior concentração (c) [6]. . . . . p. 21
- 1.9 Estrutura atômica da kaolinita em cinza (azul) a coordenação octaédrica do Al (S1), em vermelho os átomos de oxigênio e branco hidrogênio. Temos a direção (001) em (a), (00 $\bar{1}$ ) em (b), (100) em (c) e (010) em (d). . . . . p. 23
- 1.10 Imagem de um microscópio eletrônico mostrando a estrutura de camadas da kaolinita. A barra indica  $1\mu m$  [7] . . . . . p. 23

1.11	Estrutura atômica da montmorilonita em cinza (azul) a coordenação octaédrica do Al (S1), em vermelho os átomos de oxigênio e branco hidrogênio. Temos a direção (001) em (a), (00 $\bar{1}$ ) em (b), (100) em (c) e (010) em (d). . . . .	p. 24
2.1	Comportamento da função $\phi$ em termos da separação adimensional $D$ para três valores do parâmetro assintótico $\delta$ [8]. . . . .	p. 39
2.2	Representação esquemática do ciclo auto-consistente para a resolução das equações de Kohn-Sham. . . . .	p. 45
2.3	Arranjo experimental para a técnica de XAS. . . . .	p. 46
2.4	Ilustração da transição eletrônica para a borda de absorção. . . . .	p. 47
2.5	Representação da superfície de energia bidimensional, $E(x, y)$ para um metal de transição adsorvido na fronteira de grão composta de dois pentágonos e um octágono no grafeno. . . . .	p. 53
2.6	Perfil de energia para a transição entre os estados 1 e 2 com coordenadas de reação $x_1$ e $x_2$ . O ponto $x^*$ é dito estado de transição. . . . .	p. 54
2.7	Posição das imagens antes (após), em vermelho (preto), a convergência para o MEP. Em (a) mostra-se uma grafico de curvas de contorno e (b) a superfície de energia. . . . .	p. 56
3.1	Estrutura de bandas para os metais de transição no grafeno, sendo em (a) Mn, (b) Fe, (c) Co e (d) Ru. O nível de Fermi foi tomado como zero. . . . .	p. 59
3.2	Estrutura atômica para as fronteiras de grão, em (a1) FG(5-7), (b1) FG(5-8), e estrutura de bandas (a2) FG(5-7), (b2) FG(5-8). O retângulo à direita da imagem mostra o caminho percorrido na zona de Brillouin. . . . .	p. 61
3.3	Sítios de adsorção na FG(5-7), pentágono (a) e heptágono (b); e na FG(5-8) pentágono (c), e octágono (d). A região pontilhada marca a célula unitária considerada. . . . .	p. 62
3.4	Caminhos de migração na FG(5-8) (a) e FG(5-7) (b); barreiras de energia para a migração sobre caminho T1 na FG(5-8) (c), e sobre caminhos T1 (d), T2 (e) e T3 (f) para a FG(5-7). . . . .	p. 64
3.5	Estrutura de bandas para os MT adsorvidos na FG(5-8), para os sítios mais estáveis. Em (a) Fe[P], (b) Co[P], (c) Ru[P], (d) Mn[P], (e) Fe[O], (f) Co[O], (g) Ru[O] e (h) Mn[O]. . . . .	p. 67

3.6	Estrutura de bandas para os MT adsorvidos na FG(5-7), para os sítios mais estáveis. Em (a) Fe[P], (b) Co[P], (c) Ru[P], (d) Mn[P], (e) Fe[H], (f) Co[H], (g) Ru[H] e (h) Mn[H]. . . . .	p. 68
3.7	Estrutura atômica após a relaxação mostrando as finais para FG(5-8) no sítio PO com arranjo <i>zig-zag</i> (a), sítio PP (b), sítio PO com arranjo linear (c), e para a FG(5-7) sítio PH (d). . . . .	p. 70
3.8	Densidade de magnetização $m(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) - n_{\downarrow}(\vec{r})$ para a FG(5-8) nas configurações ferrimagnética Mn[PO] (a), FM Fe[PO] (b), FM Fe[PP] (c) e FM Co[PO] (d). As superfícies mostradas possuem densidades de $2,2 \times 10^{-3} e/\text{\AA}^3$ , onde azul (vermelho) correspondem uma maior densidade de spin-up (spin-down). . . .	p. 72
3.9	Estrutura de bandas para a FG(5-8) com os MT adsorvidos na configuração Mn[PO] (a), Fe[PO] (b), Fe[PP] (c), Co[PO] (d) e Ru[PO] (e). Em (f) mostra-se os orbitais $3d_{yz}$ do Co no Co[PO]/FG(5-8) em amarelo, e em vermelho a banda obtida pelo método da ligação forte para uma cadeia linear de dímeros. . . .	p. 73
3.10	Densidade de magnetização $m(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) - n_{\downarrow}(\vec{r})$ para a FG(5-7) nas configurações ferrimagnética Mn[PH] (a), FM Fe[PH] (b), FM Co[PH] (c) e FM Ru[PH]. As superfícies mostradas possuem densidades de $3 \times 10^{-3} e/\text{\AA}^3$ , onde azul (vermelho) correspondem uma maior densidade de spin-up (spin-down). . . .	p. 75
3.11	Estrutura de bandas para MT[PH]/FG(5-7), com MT = Mn (a), Fe (b), Co (c) e Ru (d). . . . .	p. 75
4.1	Estrutura atômica para os argilominerais KAO e MMT, em (a1) visão do plano (001) e (a2) visão do plano (100) da KAO; (b1) visão (001) e (b2) visão (100) da MMT. Os átomos de O são representados em vermelho, Al cinza, Si azul e H em branco. . . . .	p. 77
4.2	Média superficial da densidade de carga como função da direção perpendicular às monocamadas de KAO (a) e MMT (b). A região não rachurada é ampliada para a KAO (c) e MMT (d). . . . .	p. 78
4.3	Visualização das concentrações [1/1] (a), [1/2] (b) e [1/4] (c) para a MMT. . . .	p. 80
4.4	Sítios de adsorção dos contaminantes para a KAO (a) e MMT (b). . . . .	p. 80

- 4.5 Dois processos de adsorção considerados, para inicialmente distância entre monocamadas menor (*i*) e maior (*ii*) que a distância de equilíbrio na presença do contaminante. As barras coloridas representam moléculas espaçadoras. . . . . p. 84
- 4.6 Energia de adsorção em função do espaçamento inicial entre os argilominerais para diferentes concentrações de contaminantes. Em (a) KAO[1/1], (b) KAO[1/2] (c) KAO[1/4], (d) MMT[1/1], (e) MMT[1/2] e (f) MMT[1/4]. . . . . p. 85
- 4.7 Concentração máxima da massa dos contaminantes por massa de KAO. (a) Cd na KAO-8,5, (b) Cd na KAO-11, (c) Cd na KAO-20, (d) Hg na KAO-8,5, (e) Hg na KAO-11, (f) Hg na KAO-20.  $\mu_0$  é o valor limite do potencial químico de um gás de contaminantes, e o valor mínimo  $\mu - \mu_0 = -0.3$  eV o caso de alta desidade de Cd e Hg no meio. . . . . p. 87
- 4.8 Concentração máxima da massa dos contaminantes por massa de MMT. (a) Cd na MMT-10, (b) Cd na MMT-13, (c) Cd na MMT-20, (d) Hg na MMT-10, (e) Hg na MMT-13, (f) Hg na MMT-20.  $\mu_0$  é o valor limite do potencial químico de um gás de contaminantes, e o valor mínimo  $\mu - \mu_0 = -0.3$  eV o limite do potencial químico do bulk de Cd e Hg. . . . . p. 88
- 4.9 Espectro de absorção de raios-X para a borda K do Cd e Hg adsorvidos na KAO para diferentes sítios e espaçamentos. Temos Cd no sítio T em (a), B em (b), H em (c) e  $H_{Al}$  em (d); temos Hg no sítio T em (e), B em (f), H em (g) e  $H_{Al}$  em (h).  $E_0$  é a energia de ligação do elétron 1s no Cd e Hg em seu estado natural. . . . . p. 90
- 4.10 Espectro de absorção de raios-X para a borda K do Cd e Hg adsorvidos na MMT para diferentes sítios e espaçamentos. Temos Cd no sítio O em (a), Si em (b) e  $O_i$  em (c); temos Hg no sítio O em (d), Si em (e) e  $O_i$  em (f).  $E_0$  é a energia de ligação do elétron 1s no Cd e Hg em seu estado natural. . . . . p. 91
- D.1 Superfície idealizada, onde bolas cinzas representam sítios desocupados e bolas vermelhas sítios ocupados. . . . . p. 101

## *Lista de Tabelas*

- 2.1 Energia de ligação em eV para os elétrons nos diferentes orbitais, nos elementos de Cl até Ti em sua forma natural. . . . . p. 47
- 3.1 Energia de adsorção ( $E_a$  em eV/átomo), comprimento de ligação MT-C (em Å), momento magnético líquido (m em  $\mu_B$ ) para os MT adsorvidos no sítio H do grafeno pristino, e momento magnético do átomo isolado ( $m_{\text{átomo}}$  em  $\mu_B$ ). p. 59
- 3.2 Energia de adsorção ( $E_a$  em eV/átomo), momento magnético líquido (m em  $\mu_B$ ) dos sistemas MT/FG(5-8) e MT/FG(5-7), para os TM adsorvidos nos sítios pentágono (P), heptágono (H), e octágono (O). . . . . p. 63
- 3.3 Barreiras de energia (eV) para a difusão dos MT sobre os sítios da FG(5-8). É mostrado também a barreira para difusão entre o centro de dois hexágonos do grafeno pristino. Na descrição  $\rightarrow$  indica difusão no sentido informado pelo caminho e  $\leftarrow$  indica difusão no sentido contrário. . . . . p. 65
- 3.4 Energia de adsorção ( $E_a$  em eV/átomo), e momento magnético líquido (m em  $\mu_B$ ) dos sistemas MT/FG(5-8), para dois MT por célula unitária; com um MT adsorvido no sítio pentágono e outro no sítio octágono (PO), e para dois MT adsorvidos nos dois pentágonos adjacentes (PP). . . . . p. 70
- 3.5 Energia de adsorção ( $E_a$  em eV/átomo), momento magnético líquido (m em  $\mu_B$ ) para os sistemas MT/FG(5-7), para dois MT por célula unitária, com um MT adsorvido no pentágono e um no heptágono (PH). . . . . p. 71
- 4.1 Parâmetros de rede para a KAO e MMT, sendo a, b e c o módulo dos vetores de rede e  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  os ângulos entre os vetores de rede.. . . . p. 77
- 4.2 Energia de adsorção  $E_a$  (eV/átomo) e distância vertical à superfície d (Å), na superfície de KAO. . . . . p. 81
- 4.3 Energia de adsorção  $E_a$  (eV/átomo) e distância vertical à superfície d (Å), na superfície de MMT. . . . . p. 82

4.4	Distância mais estável em Å entre as monocamadas de KAO, para os contaminantes Cd e Hg. . . . .	p. 83
4.5	Distância mais estável em Å entre as monocamadas de MMT, para os contaminantes Cd e Hg. . . . .	p. 84



# *Sumário*

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	p. 14
1.1	Grafeno . . . . .	p. 15
1.1.1	Defeitos Extensos no Grafeno . . . . .	p. 18
1.2	Argilominerais . . . . .	p. 21
1.2.1	Kaolinita . . . . .	p. 22
1.2.2	Montmorilonita . . . . .	p. 22
1.2.3	Contaminantes Metálicos em Argilominerais . . . . .	p. 24
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	p. 27
2.1	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	p. 27
2.1.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn . . . . .	p. 28
2.1.2	Orbitais de Kohn-Sham e Sistema de Referência não Interagente . . . . .	p. 30
2.1.3	As Equações de Kohn-Sham . . . . .	p. 31
2.1.4	Energia de Troca e Correlação . . . . .	p. 33
2.1.5	Funcionais da Densidade de van der Waals - vdW-DF . . . . .	p. 38
2.1.6	Inclusão do spin eletrônico . . . . .	p. 39
2.2	Pseudo-Potenciais e Pseudo-Funções de Onda . . . . .	p. 40
2.2.1	PAW . . . . .	p. 42
2.3	Resolvendo as Equações de Kohn-Sham . . . . .	p. 44
2.4	Espectroscopia de Absorção de Raios X . . . . .	p. 46
2.4.1	Seção de Choque da Absorção de Raios-X . . . . .	p. 48

2.4.2	Implementação na DFT . . . . .	p. 50
2.5	Teoria de Transição de Estados . . . . .	p. 52
2.5.1	Nudge Elastic Band . . . . .	p. 55
2.5.2	CI-NEB . . . . .	p. 56
2.6	Detalhes Computacionais . . . . .	p. 56
2.6.1	Metais de Transição em Fronteiras de Grão . . . . .	p. 57
2.6.2	Retenção de Cd e Hg em Argilominerais . . . . .	p. 57
<b>3</b>	<b>Resultados - Fronteiras de Grão</b>	<b>p. 58</b>
3.1	Grafeno . . . . .	p. 58
3.2	Fronteiras de Grão . . . . .	p. 60
3.2.1	1 Átomo por Célula Unitária . . . . .	p. 61
3.2.2	2 Átomos por Célula Unitária . . . . .	p. 69
<b>4</b>	<b>Resultados - Argilominerais</b>	<b>p. 76</b>
4.1	Argilominerais . . . . .	p. 76
4.2	Contaminantes metálicos nos argilominerais . . . . .	p. 79
4.2.1	Adsorção sobre a superfície . . . . .	p. 79
4.2.2	Adsorção para Argilominerais Pilarizados . . . . .	p. 82
4.2.3	Capacidade de retenção . . . . .	p. 86
4.2.4	Análise XANES . . . . .	p. 89
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>p. 92</b>
5.1	Funcionalização de Fronteiras de Grãos no Grafeno . . . . .	p. 92
5.2	Contaminantes Metálicos em Argilominerais . . . . .	p. 93
	<b>APÊNDICE</b>	<b>p. 94</b>
	<b>Apêndice A – Introdução ao Problema Quântico de Muitas Partículas</b>	<b>p. 94</b>

Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	p. 94
<b>Apêndice B – Derivadas de Funcionais</b>	<b>p. 96</b>
<b>Apêndice C – Interação de Van der Waals</b>	<b>p. 98</b>
<b>Apêndice D – Modelo de adsorção de Langmuir</b>	<b>p. 101</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>p. 103</b>

# *1 Introdução*

No século XX a humanidade passou por grandes revoluções tecnológicas, sendo a frequência destas revoluções maior nas últimas décadas e provavelmente crescerá ainda mais com o passar do século XXI. Estamos presenciando atualmente a revolução tecnológica da nanotecnologia. Temos agora a capacidade de manipular os materiais em uma escala nanométrica, dando origem a novas técnicas e aplicações extraordinárias, desde aplicações em medicina à novos dispositivos eletrônicos [9, 10, 11].

Materiais são classificados bidimensionais (2D) quando apresentarem propriedade de confinamento quântico em apenas uma direção [11]. A partir da síntese do grafeno em 2004 [12], os materiais 2D têm atraído grande atenção na física da matéria condensada. As nanoestruturas 2D possuem diversas aplicações: sensores, dispositivos eletrônicos, armazenamento e separação de gases, catálise, membranas de suporte etc [9]. Atualmente a família de materiais 2D incluem não apenas o grafeno, mas também outros materiais monoatômicos do grupo 14 da tabela periódica, como o siliceno, germaneno, e ainda do grupo 15 como o fosforeno [13, 14, 15]. Dos materiais poliatômicos que têm atraído grande atenção temos: metais de transição com calcôgenios (TMD) devido às diversas propriedades e abundância natural [16, 17]; o nitreto de boro hexagonal (h-BN) devido às propriedades semicondutoras e estabilidade química [18]; óxidos metálicos como  $\text{KLnNb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$  devido às altas constantes dielétricas e propriedades semicondutoras [19, 20]; argilominerais, como a kaolinita e montmorilonita, pela abundância natural e absorção de poluentes [21, 22].

Neste trabalho trataremos a funcionalização de fronteiras de grão no grafeno com metais de transição (Mn, Fe, Co e Ru), e a retenção de contaminantes (Cd e Hg) pelos aluminossilicatos kaolinita e montmorilonita. Primeiramente apresenta-se uma introdução ao grafeno e as fronteiras de grãos. Na segunda parte faz-se uma introdução à kaolinita e montmorilonita do ponto de vista de retentores de contaminantes.

## 1.1 Grafeno

O átomo de carbono possui distribuição de elétrons em seus orbitais atômicos  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ , ou seja dois elétrons mais livres em sua camada externa. Isto permite com que o carbono forme suas diversas estruturas, como o diamante, grafite, buckyball, nanotubos e o grafeno. O grafeno é uma folha de um átomo de espessura com arranjo hexagonal. É de fundamental compreensão, já que outras estruturas podem ser obtidas geometricamente da mesma, como mostra a Figura 1.1.

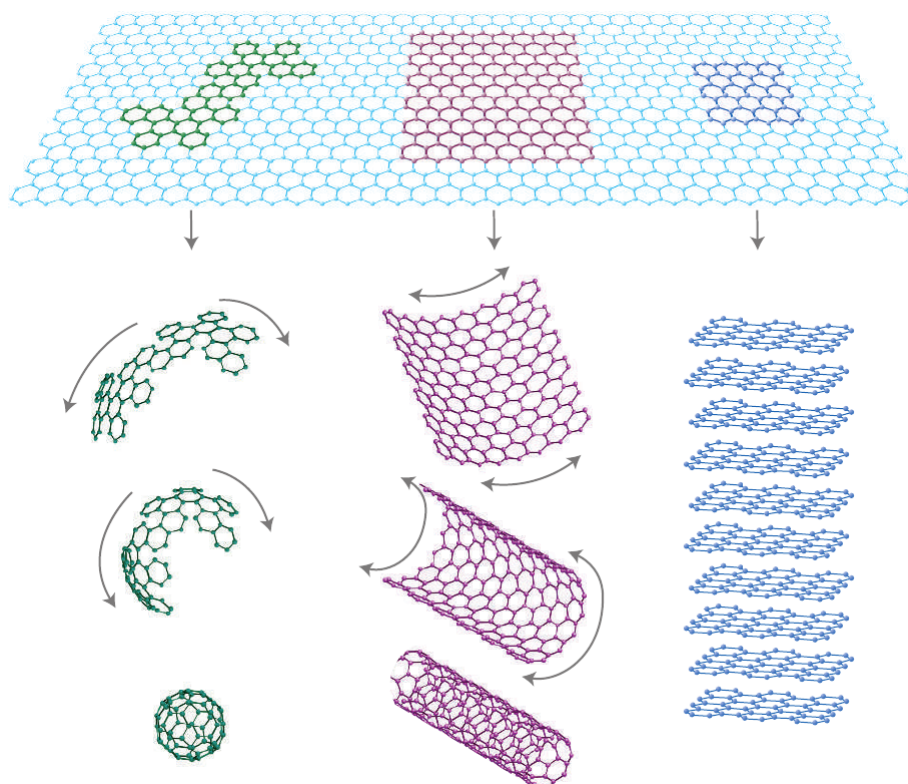


Figura 1.1: Grafeno e outras estruturas como o buckyball, o nanotubo, e o grafite [1].

Materiais bidimensionais eram previstos como não estáveis à temperaturas finitas. Isto pois as flutuações térmicas das posições atômicas serem comparáveis às distâncias interatômicas [23]. Esta previsão foi superada pela observação experimental do grafeno em 2004, sendo Andre Geim e Konstantin Novoselov agraciados com o prêmio Nobel em Física de 2010 por este trabalho [24]. De fato, o grafeno suspenso, não é perfeitamente plano apresentando ondulações. Neste trabalho experimental os autores conseguiram sintetizar filmes de grafeno de poucas camadas atômicas, incluindo a monocamada, a partir da técnica de exfoliação mecânica de grafite. Os folhas de grafeno se mostraram estáveis e de boa qualidade, sendo capazes de sustentar altas correntes ( $> 10^8 A/cm^2$ ) [12].

No grafeno os átomos de carbono possuem uma hibridização do tipo  $sp^2$  formando um ângulo de  $120^\circ$  entre as três ligações no plano da folha, o que gera a sua estrutura hexagonal. Podemos representar o grafeno com uma célula unitária de dois átomos (A e B) e dois vetores de rede ( $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ ) escolhidos de forma que a translação espacial da célula unitária forme a estrutura do grafeno, como mostra a Figura 1.2(a). Os vetores de rede podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad (1.1)$$

com  $a = \sqrt{3} a_0$  sendo o módulo do vetor de rede, e  $a_0 \approx 1,42 \text{ \AA}$  a distância entre carbonos vizinhos.

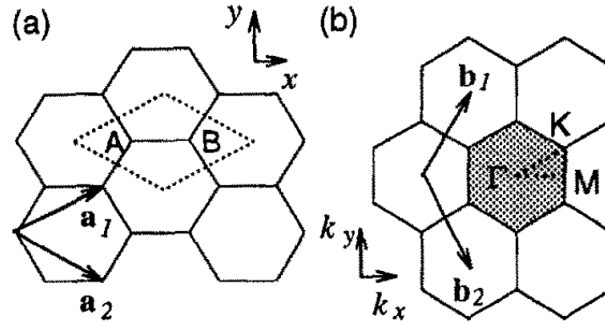


Figura 1.2: Célula unitária do grafeno em pontilhado e vetores de rede (a), vetores recíprocos, Zona de Brillouin e pontos de simetria (b) [2]

Podemos descrever algumas propriedades eletrônicas do grafeno pelo modelo da ligação forte [25]. Devido à hibridização  $sp^2$  o orbital  $p_z$  é pouco perturbado pelos átomos vizinhos. Desse modo podemos escrever a função de onda como Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO<sup>1</sup>). Utilizando estes orbitais como base para descrever a função de onda, o Hamiltoniano é dado por:

$$H = \sum_i \varepsilon_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| - \sum_{i,j; i \neq j} t_{ij} (|\phi_i\rangle \langle \phi_j| + |\phi_j\rangle \langle \phi_i|), \quad (1.2)$$

com  $\varepsilon_i$  a energia do elétron no sítio  $i$  de função de onda  $\phi_i$ , e  $t_{ij}$  é o parâmetro de *hopping*, que representa a sobreposição das funções de onda  $\phi_i$  e  $\phi_j$ , e esta associado à probabilidade de transição do elétron entre os sítios  $i$  e  $j$ .

O sistema pode ser assumido como infinito, de maneira a todas as energias  $\varepsilon_i$  serem iguais,

<sup>1</sup>do inglês, *Linear Combination of Atomic Orbitals*

e permitir que o teorema de Bloch seja aplicado [26]. Podemos escrever a função de onda como:

$$|\psi(\vec{k})\rangle = \sum_{m,n} \left[ |\phi_{m,n}^A\rangle + |\phi_{m,n}^B\rangle \right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{m,n}}, \quad (1.3)$$

com A e B indicando os dois átomos da célula unitária, e  $\vec{R}_{m,n} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$  a posição da célula unitária. Considerando o parâmetro de *hopping* apenas para primeiros vizinhos  $t_{ij} = t$  e tomando  $\varepsilon = 0$ , podemos obter da equação de autovalor  $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ , a relação de dispersão da energia  $E(\vec{k})$ :

$$E(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + 2\cos(k_y a) + 4\cos\left(k_x \frac{\sqrt{3}a}{2}\right) \cos\left(k_y \frac{a}{2}\right)}. \quad (1.4)$$

A Figura 1.3 mostra a relação de dispersão para os pontos de simetria da Zona de Brillouin (Figura 1.2(b)) considerando  $t = 0,5$ . Podemos observar que nas proximidades do ponto K existe uma dispersão linear da energia. Tais pontos são chamados de pontos de Dirac, e sua região vizinha de cone de Dirac. Tal nome é devido a que soluções com tal dispersão se originam da equação de Dirac para fermions com massa efetiva nula. Se escrevermos a energia da forma  $E = \hbar k c_e$ , obtem-se uma alta velocidade efetiva para os elétrons  $c_e \approx 10^6 m/s$ , nas proximidades do ponto de Dirac [27].

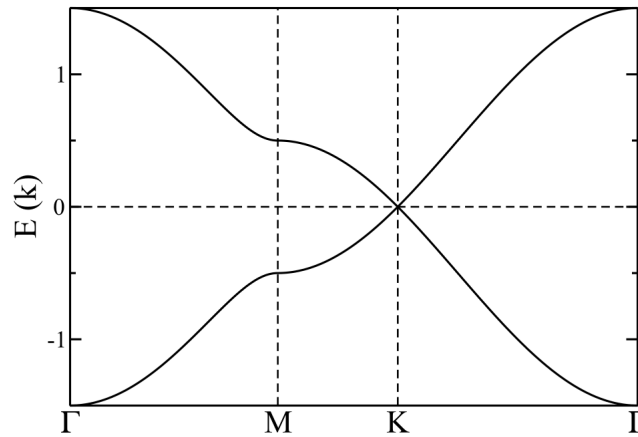


Figura 1.3: Dispersão da energia para o grafeno no modelo da ligação forte. Considerando apenas interação de primeiros vizinhos e fator de hopping  $t = 0,5$ .

Além das propriedades eletrônicas o grafeno também se destaca por suas propriedades mecânicas e térmicas. Devido às ligações do tipo  $sp^2$  as monocamadas de grafeno mostraram ser um dos materiais com maior resistência à aplicação de força mecânica. Seu módulo de Young é de  $1,0TPa$  e capacidade de ruptura de  $42Nm^{-1}$  [28]. Isto permite que o grafeno seja esticado de forma reversível a 20% de seu tamanho, mais que qualquer outro cristal [29]. Foi encontrado ainda para o grafeno monocamada uma condutividade térmica à temperatura

ambiente de  $5,3kW/mK$  superior à dos metais de  $\approx 0,1kW/mK$  [30].

### 1.1.1 Defeitos Extensos no Grafeno

O Grafeno produzido pela técnica de Deposição Química de Vapores (CVD<sup>2</sup>), é o que possui maior possibilidade para uma fabricação em escala industrial. Esta técnica permite obter grandes áreas de grafeno monocamada, mesmo para substratos policristalinos [31]. No entanto CVD inevitavelmente apresenta a formação de defeitos sobre o grafeno que podem alterar suas propriedades. A partir da deposição química dos átomos de carbono, começa a formação de domínios de crescimento, Figura 1.4(a), sendo estes com orientação relativa aleatória. Com a continuação da deposição os centros de nucleação crescem, Figura 1.4(b), até atingir o limite de encontro com outros domínios, chamados grãos, Figura 1.4(c). Com a orientação inicial aleatória, o encontro dos grãos não ocorre de forma a preservar a simetria de translação do monocristal em si. Desta forma a região de fronteira entre os grãos, Figura 1.4(d), serão compostas por um arranjo atômico diferente dependendo da orientação relativa dos grãos que a formam [32].

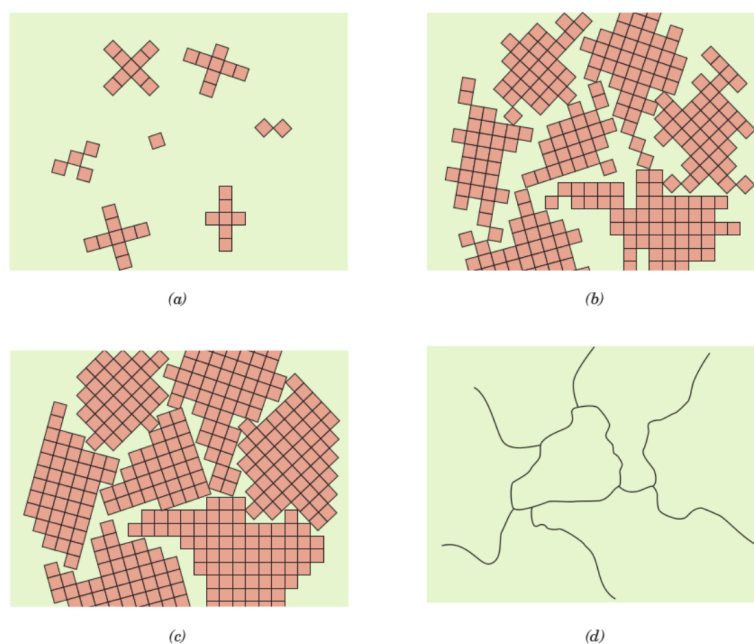


Figura 1.4: Esquemática da formação de um policristal bidimensional, onde cada quadrado representa uma célula unitária. Em (a) temos pequenos centros de nucleação, (b) crescimento de grãos, (c) formação completa do material com os grãos em seu arranjo aleatório, (d) as linhas mostram as fronteiras entre os grãos [3].

Com o arranjo atômico particular das fronteiras de grãos, é esperado que as mesmas pos-

<sup>2</sup>do inglês, *Chemical Vapour Deposition*



suas propriedades distintas às do material que as compõem. Para o grafeno é possível obter defeitos extensos com uma formação espontânea a partir do crescimento por CVD, caracterizados pela orientação relativa de grãos adjacentes. A Figura 1.5 mostra a observação experimental de tais defeitos, para o grafeno crescido por CVD em substrato de cobre.

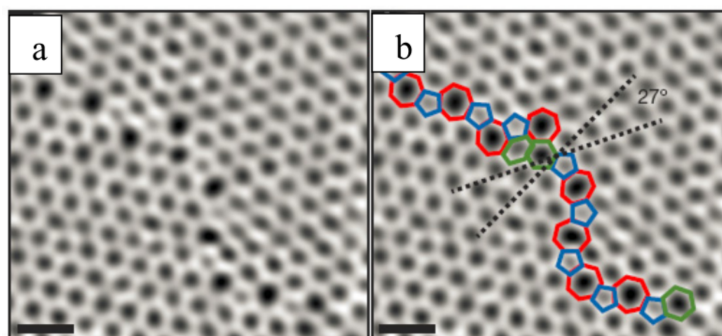


Figura 1.5: Imagem por técnica ADF-STEM (a) encontro de dois grãos em monocamada de grafeno sobre substrato de cobre, em (b) é mostrada a mesma imagem mas com a fronteira de grão em destaque com os pentágonos (azul), heptágonos (vermelho) e hexágonos distorcidos (verde) [4].

Além das fronteiras de grãos formadas de forma não controlada pela técnica CVD, outro tipo de defeito extenso sobre o grafeno também mostrou um arranjo unidimensional. Este defeito extenso é formado a partir do crescimento Epitaxial por Feixe Molecular (MBE<sup>3</sup>) do grafeno em um substrato de Ni(111). Neste sistema existe a formação de dois grãos com mesma orientação relativa, mas com os carbonos de cada grão sobre diferentes sítios do substrato. Desta forma na região da fronteira ocorre um descasamento entre as ligações do carbono, dando origem ao defeito extenso [5]. A Figura 1.6 mostra uma imagem de STM do defeito extenso composto pelo arranjo sucessivo de dois pentágonos e um octágono.

De fato a necessidade para a produção de grafeno em larga escala requer estudos dos defeitos extensos formados. Além dos já citados existem trabalhos experimentais em que se evidenciam diversas fronteiras de grãos, caracterizadas pelas diferentes orientações dos grãos adjacentes. Como mostrado na Figura 1.5(b) um ângulo de  $27^\circ$  entre as direções *zig-zag* de cada grão permite a formação de tal defeito extenso. Para o defeito extenso formado de forma controlada, Figura 1.6, o ângulo entre as direções *zig-zag* é nulo. Foi evidenciado ainda a existência de defeitos extensos formados pela orientação relativa de  $12^\circ$ ,  $18^\circ$  e  $29,5^\circ$  [33].

Dos defeitos extensos formados pelos métodos CVD, os observados possuem ângulos não nulos entre as direções *zig-zag* de grãos adjacentes. Estudos teóricos mostram que fronteiras de grão caracterizadas pelo ângulo de  $21,8^\circ$  possuem menor energia de formação, e portanto são

<sup>3</sup>do inglês, Molecular Beam Epitaxy

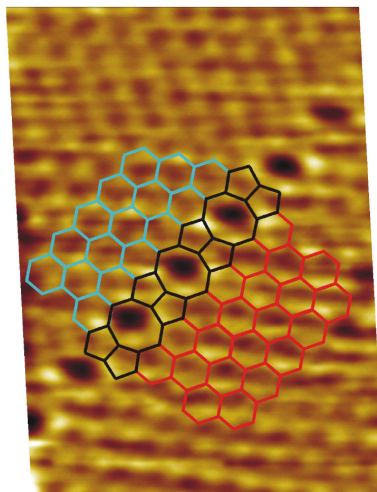


Figura 1.6: Imagem STM do defeito extenso no grafeno em substrado de Ni(111), formado pela disposição sucessiva de dois pentágonos e um octágono [5].

prováveis de serem formadas [34]. Esta fronteira de grão apresenta em sua estrutura um arranjo periódico de pentágonos (vermelho) e heptágonos (azul) imersos entre os grãos do grafeno, como mostra a Figura 1.7.

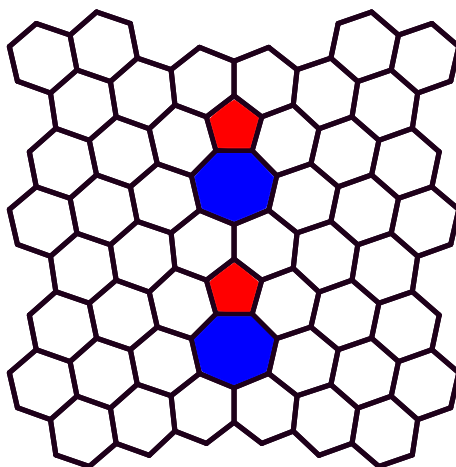


Figura 1.7: Representação estrutural da fronteira de grão definida pelo ângulo de  $21,8^\circ$ . Em destaque temos os pentágonos (heptágonos) em vermelho (azul).

Experimentalmente é bem estabelecida a causa e formação das fronteiras de grãos. Existem estudos experimentais que mostram a grande presença de estados eletrônicos próximo ao nível de Fermi devido aos defeitos extensos, indicando uma alta reatividade desta região [33]. Outros estudos ainda mostram a tendência à acumulação de metais sobre as fronteiras de grão [35, 6]. A Figura 1.8 mostra a formação de trilhas metálicas de Pt determinadas pelas fronteiras de grãos.

Tendo em vista estes resultados recentes, torna-se essencial o estudo da variação das propriedades das fronteiras na presença de outros átomos. Em particular estudaremos duas fronteiras

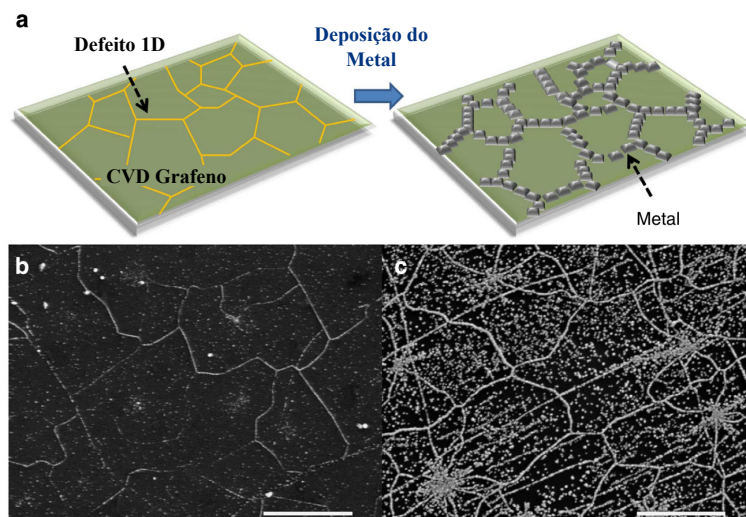


Figura 1.8: Processo de deposição de Pt sobre grafeno crescido por método CVD em (a), visualização da Pt (pontos brancos) sobre a amostra para uma concentração (b), e para uma maior concentração (c) [6].

de grãos, sendo (i) a formada por pares de pentágonos e octágonos, Figura 1.6, e (ii) a formada por pentágonos e heptágonos, Figura 1.7. Foi escolhida a (i) devido o controle experimental na sua formação, e a (ii) devido à sua maior estabilidade para formação, comparada com as demais fronteiras. Motivados ainda pela evolução da chamada spintrônica, é de interesse que os novos materiais possuam, além de propriedades eletrônicas bem definidas, propriedades magnéticas que permitam sua aplicação. Neste sentido foi proposto a funcionalização das fronteiras de grão por metais de transição com grande momento magnético, sendo Mn, Fe, Co e Ru. Desta forma apresentaremos nos próximos capítulos os resultados obtidos para a formação de trilhas magnéticas, definidas pelas estruturas das fronteiras de grão.

## 1.2 Argilominerais

Argilominerais são silicatos hidratados que compõem solos, sedimentos, rochas e água. Possuem tamanho de partículas  $< 2\mu m$ , e naturalmente podem ser compostos de misturas com outros minerais como quartzo, carbonatos e óxidos metálicos [22]. Sua estrutura é formada pelo empilhamento de monocamadas, as quais são formadas por folhas em arranjo tetraédrico ligadas à folhas em arranjo octaédrico. As folhas tetraédricas são compostas em sua maioria por *Si* como átomo central, enquanto que para as folhas octaédricas em geral *Al*, *Fe* ou *Mg* [36]. Se cada monocamada é formada por uma folha tetraédrica ligada a uma folha octaédrica a estrutura é dita 1:1, mas se uma folha octaédrica é ligada entre a duas folhas tetraédricas a estrutura é dita 2:1. Existem diversos silicatos da família 1:1 como por exemplo kaolinita, dicktita,

halloisita etc. Para a família 2:1 temos as mais conhecidas montmorilonita, hectorita e saponita etc. Neste trabalho optamos por estudar a kaolinita da família 1:1 por esta ser muito abundante, de fato a mais abundante em solos tropicais úmidos [37, 38]; e a montmorilonita da família 2:1 por ser muito estudada e possuir uma grande capacidade de adsorção de contaminantes [22, 39].

### 1.2.1 Kaolinita

A kaolinita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ), de estrutura 1:1, é o composto de silicato mais abundante em solos tropicais úmidos [37, 38]. É formado por uma folha de óxido de silício com coordenação tetraédrica, ligada a uma folha de óxido de alumínio com coordenação octaédrica. As folhas de alumínio e silício possuem uma periodicidade hexagonal como mostram as Figuras 1.9(a) e (b). Cada monocamada de kaolinita (visão lateral na Figura 1.9(c) e (d)) é formada pela ligação entre as folhas de Si e Al que compartilham um oxigênio ligado covalentemente entre si. Os átomos de *Al* estão arranjados de forma hexagonal, e são ligados entre si por (i) um grupo hidroxila, ou (ii) por um oxigênio compartilhado com os átomos de Si, Figura 1.9. Da mesma forma os átomos de Si são arranjados de forma hexagonal, ligados entre si por um oxigênio. A coesão destas monocamadas de aluminossilicato é dada por ligações de hidrogênio entre o grupo hidroxila da folha de alumina e os oxigênio mais externos da folha de silica [40, 41].

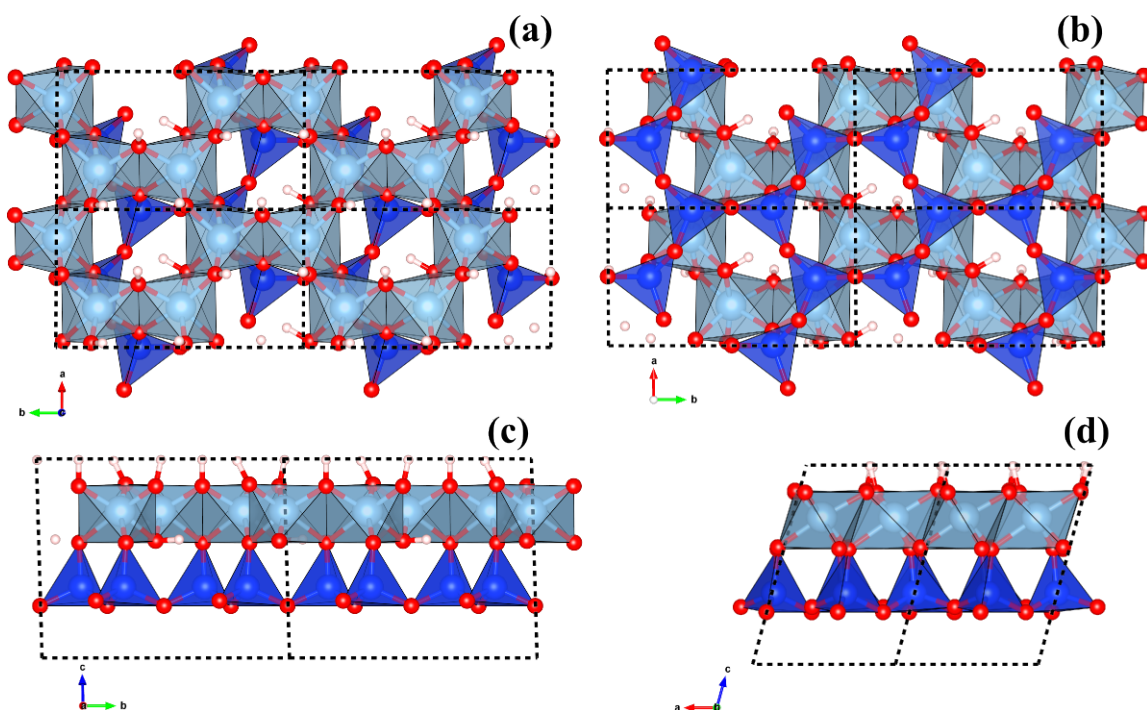


Figura 1.9: Estrutura atômica da kaolinita em cinza (azul) a coordenação octaédrica do *Al* (*S1*), em vermelho os átomos de oxigênio e branco hidrogênio. Temos a direção (001) em (a), (00 $\bar{1}$ ) em (b), (100) em (c) e (010) em (d).

Pode-se observar pela Figura 1.9, que cada monocamada de kaolinita possui duas superfícies distintas. Uma das superfícies é caracterizada pela presença do grupo hidroxila, enquanto a outra por átomos de oxigênio ligados ao Si.

A kaolinita é encontrada no mineral kaolín, que possui usualmente uma cor branca. Os depósitos mais conhecidos e de maior extração estão localizados nos Estados Unidos, Brasil, Ucrânia e Índia [42]. Possui grande aplicação na indústria de papel, cerâmica, cimento e farmacêutica [7]. É possível visualizar sua estrutura em camadas pela imagem de microscopia eletrônica Figura 1.10.

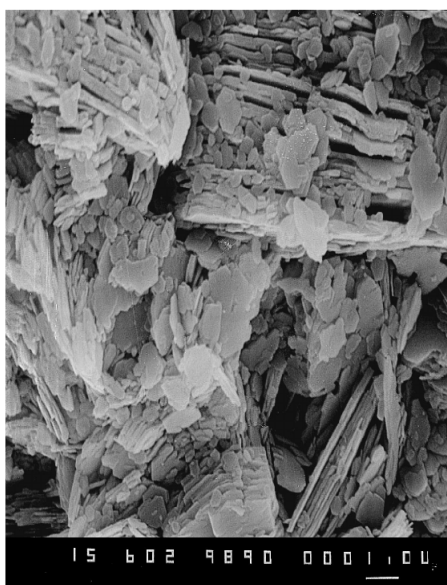


Figura 1.10: Imagem de um microscópio eletrônico mostrando a estrutura de camadas da kaolinita. A barra indica  $1\mu m$  [7]

### 1.2.2 Montmorilonita

A montmorilonita ( $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ ), de estrutura 1:2, possui monocamada formada pela ligação covalente de uma folha de óxido de alumínio entre duas folhas de óxido de silício. Sendo, da mesma forma que a kaolinita, as folhas de Al e Si formadas pelos átomos em coordenação octaédrica e tetraédrica, respectivamente. A Figura 1.11 mostra a estrutura atômica de uma monocamada de montmorilonita. A ligação entre monocamadas é mediada por interação de van der Waals. De fato estudos teóricos no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade, mostram que para uma correta descrição estrutural da montmorilonita é essencial a consideração das correlações não locais de van der Waals [43]

Para uma monocamada de montmorilonita, existem duas superfícies idênticas formadas por



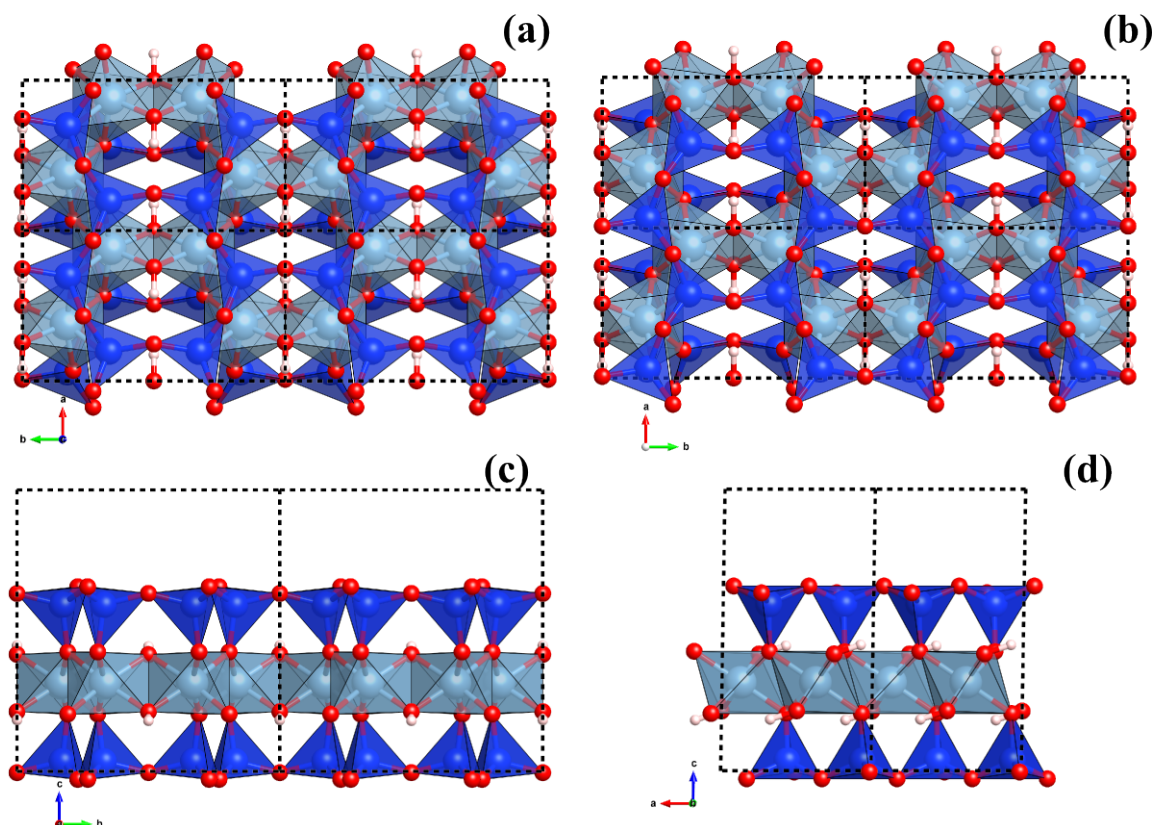


Figura 1.11: Estrutura atômica da montmorilonita em cinza (azul) a coordenação octaédrica do Al (S1), em vermelho os átomos de oxigênio e branco hidrogênio. Temos a direção (001) em (a), (00 $\bar{1}$ ) em (b), (100) em (c) e (010) em (d).

átomos de oxigênio ligados ao silício, Figura 1.11(c) e (d). A atração entre as monocamadas de montmorilonita são mais fracas comparadas com a kaolinita, o que a confere uma grande dilatação da distância entre os planos em meio aquoso.

Os depósitos mundiais de montmorilonita estão localizados principalmente, nos Estados Unidos e Turquia. Sua aplicação industrial é vasta, como por exemplo em cosméticos e catalisadores. Desta forma é um argilomineral de fácil acesso, e de baixo valor de mercado [44].

### 1.2.3 Contaminantes Metálicos em Argilominerais

Metais e seus compostos são indispensáveis tanto para o desenvolvimento tecnológico quanto para a agricultura de qualquer nação. Como resultado, o uso de metais continua crescendo com o decorrer do tempo. O descarte destes metais e muitos outros contaminantes se tornaram um sério problema ambiental. Isto pois possuem alta toxicidade e bioacumulação, sendo persistentes nos meios naturais. Mesmo metais que em pequena quantidade são necessários para o desenvolvimento de ciclos biológicos, em altas concentrações tornam-se tóxicos. Em

particular para os metais de transição, existem diversos estudos mostrando a sua concentração, seja no solo ou em aquíferos, acima dos níveis aceitáveis pelos órgãos de saúde. Por exemplo são encontradas diversas espécies de metais de transição em grandes concentrações em solo agrícola na Inglaterra [45]; em pequenos crustáceos na costa Brasileira [46]; em solo urbano e agrícola na China [47]; solos urbanos na Itália [48] inclusive no extremo norte na região Ártica Canadense [49]. É importante ressaltar o recente desastre natural na cidade de Mariana em Minas-Gerais, onde foram despejados no rio Doce uma grande quantidade de lama tóxica com presença do metais pesados, como Cd, Ni, Cr, Hg, Pb etc [50]. Desta forma torna-se necessária a retirada destes contaminantes do meio ambiente.

Os argilominerais possuem uma importante função natural, sendo responsáveis pela retirada de poluentes do meio. Recentemente tem sido muito estudada a retenção de contaminantes pelos argilominerais, tanto por já possuir esta função naturalmente, quanto por existir em grande abundância. Resultados experimentais mostram que os argilominerais kaolinita e montmorilonita apresentam capacidade de retenção igual ou superior a outros materiais já utilizados [22, 51].

Em particular é de interesse o estudo da retirada dos metais cádmio (Cd) e mercúrio (Hg) do meio ambiente. Tanto o Cd quanto o Hg são metais de transição com camadas eletrônicas completamente preenchidas, sendo as últimas 5s e 6s, respectivamente. Desta forma são metais com pouca reatividade, criando uma maior dificuldade em sua retirada do ambiente. As fontes de exposição ao Cd são principalmente pela comida, uma vez que é muito utilizado em fertilizantes, e por cigarros, sendo o Cd em grande quantidade no tabaco. A grande exposição ao Cd está diretamente relacionada a danos principalmente nos rins e ossos [52]. Para o Hg, as principais fonte de liberação ao meio advem da extração de metais preciosos, utilização pela indústria como catalisador, tintas e em dispositivos eletrônicos. A principal exposição humana ao Hg é devido ao consumo de água e peixes, principalmente peixes marinhos. No organismo o mercúrio atua como uma neurotoxina, causando diversas reações adversas [53].

Estes resultados mostrados anteriormente mostram a importância da retirada de metais de transição do meio ambiente. Em particular, neste trabalho estudaremos a retenção de Cd e Hg pelos argilominerais kaolinita e montmorilonita. Foram adotados estes sistemas uma vez que (i) Cd e Hg são metais pouco reativos, (ii) a kaolinita e montmorilonita possuem propriedades de retenção naturalmente e (iii) existe grande produção mundial destes argilominerais, sendo o Brasil entre os 7 maiores produtores.

Nos próximos capítulos apresentaremos a metodologia utilizada para o estudo destes sistemas, e em seguida os resultados e conclusões obtidos.

## 2 *Metodologia*

O estado condensado da matéria constitui uma grande parte dos estudos da física moderna e contemporânea. É de grande importância para a sociedade o desenvolvimento desta área tanto do ponto de vista econômico e tecnológico quanto para a ciência fundamental. Dentro da área do estado condensado da matéria, a ciência dos materiais tem sido uma das mais crescentes, tanto devido ao aprimoramento das técnicas experimentais quanto teóricas do último século. Em particular para a abordagem teórica, vemos uma grande contribuição devido à Teoria do Funcional da Densidade, que simplificou o tratamento de um problema de mais de  $10^{23}$  variáveis dependentes, a um problema de três variáveis espaciais.

Nas próximas seções descreveremos os fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade, bem como sua aplicação em algumas análises. Dentro destas análises discutiremos a Espectroscopia de Absorção de Raios-X, e a descrição estrutural e energética dos processos de migração de átomos em meios sólidos.

### 2.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade, ou simplesmente DFT<sup>1</sup> é uma teoria bem estabelecida para a determinação das propriedades eletrônicas e energéticas de sistemas físicos [54, 55, 56, 57]. O desenvolvimento desta teoria e seus métodos computacionais garantiram a Walter Kohn e John A. Pople o prêmio Nobel em química (1998).

Sua idéia principal é substituir a função de onda de  $N$  elétrons  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  e a equação de Schrödinger associada, pela densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  de 3 variáveis espaciais e seus funcionais associados.

A formação da teoria começou com o modelo do Funcional da Densidade propostos por Thomas (1927) [58] e Fermi (1927, 1928) [59] e suas extensões sugeridas por Dirac (1930) [60]

---

<sup>1</sup>do inglês, *Density Functional Theory*



e von Weizsäcker (1935) [61]. Estes modelos iniciais assumiam que a energia total do estado fundamental, de um sistema de elétrons interagentes, podia ser escrito como funcional apenas da densidade eletrônica. A prova desta hipótese, e o estabelecimento das bases da teoria, se deu com dois teoremas fundamentais provados por Hohenberg e Kohn (1964) [62]. Os teoremas por sua vez não ofereciam um guia prático para a construção dos funcionais. Apenas com a abordagem introduzida por Kohn e Sham (1965) [63], permitiu-se a resolução do problema de muitos corpos, de interação Coulombiana, de uma maneira auto-consistente.

Nesta seção apresentaremos a prova dos teoremas de Hohenberg e Kohn para sistemas estacionários e não relativísticos, e em seguida discutiremos o *ansatz*<sup>2</sup> de Kohn e Sham para a determinação da densidade do estado fundamental.

### 2.1.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

**Teorema 1:** *Para um sistema de  $N$  elétrons não relativísticos e interagentes em um potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ , este potencial é univocamente determinado, exceto por uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ .*

Como o Hamiltoniano do sistema fica definido conhecendo o potencial externo devido aos núcleos  $v_{ext}(\vec{r})$ , torna-se possível determinar a função de onda, que contém todas as informações do sistema. Portanto, as propriedades do sistema são determinadas apenas pela densidade eletrônica do estado fundamental.

**Prova:**

O Hamiltoniano do sistema é composto pela energia cinética dos elétrons ( $\hat{T}$ ), energia potencial entre os elétrons ( $\hat{U}$ ), e a energia potencial externa devido aos núcleos ( $\hat{V}$ )

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (2.1)$$

Seja um sistema de estado fundamental não degenerado. Vamos supor a existência de dois potenciais externos  $\hat{V}$  e  $\hat{V}'$ , que darão origem a duas funções de onda para o estado fundamental  $\Psi$  e  $\Psi'$ , respectivamente. Vamos supor que ambas as funções de onda estão relacionadas com a mesma densidade eletrônica  $n_0(\vec{r})$ . Temos então os autovalores das energias e as seguintes relações:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle, \quad (2.2)$$

---

<sup>2</sup>Palavra de origem Germânica, que é utilizada na Física e na Matemática quando se faz um palpite sobre solução de um problema que se verifica posteriormente com os resultados.

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle, \quad (2.3)$$

onde qualquer outra função de onda que não esteja associada ao estado fundamental, possui um autovalor de energia maior que a do estado fundamental. Reescrevendo as equações:

$$E = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi' \rangle, \quad (2.4)$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \Psi \rangle, \quad (2.5)$$

pode-se escrever ainda que:

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle, \quad (2.6)$$

onde  $\hat{H} = \hat{H}' - \hat{V}' + \hat{V}$ , da mesma forma pode-se escrever:

$$\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}' - \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (2.7)$$

substituindo então nas equações (1.4) e (1.5) temos:

$$E < E' + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle, \quad (2.8)$$

$$E' < E + \langle \Psi | \hat{V}' - \hat{V} | \Psi \rangle. \quad (2.9)$$

Sendo o valor da energia potencial devida aos núcleos para o estado fundamental dada por:

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int n_0(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (2.10)$$

Então para as Eq. 2.8 e 2.9, já que a densidade eletrônica do estado fundamental é a mesma temos:

$$E < E' + \int n_0(\vec{r}) [v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r})] d^3\vec{r}, \quad (2.11)$$

$$E' < E + \int n_0(\vec{r}) [v'_{ext}(\vec{r}) - v_{ext}(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (2.12)$$

Por fim, somando estas duas últimas equações obtém-se:

$$E + E' < E + E'. \quad (2.13)$$

Portanto, obtivemos uma desigualdade falsa, ou seja, para sistemas com estado fundamental não degenerado, se a densidade eletrônica  $n_0(\vec{r})$  é única, implica que  $\Psi = \Psi'$ . Portanto conhecer a densidade eletrônica do estado fundamental implica o conhecimento das informações retidas na sua função de onda associada.

**Teorema 2:** *A densidade eletrônica  $n_0$  exata do estado fundamental é um mínimo global para o funcional da energia.*

**Prova:**

Seja  $n_0(\vec{r})$  a densidade eletrônica do estado fundamental, e  $\Psi^0$  a sua função de onda associada; seja também uma outra densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  diferente de  $n_0(\vec{r})$ , e a sua função de onda  $\Psi$  associada. Como a energia do estado fundamental, por definição, possui o menor valor dentre as energias do sistema, temos para um sistema de estado fundamental não degenerado:

$$E[n_0] = \langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^0 \rangle < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (2.14)$$

então,

$$E[n_0] < E[n]. \quad (2.15)$$

Portanto quando se consegue minimizar a energia em relação a densidade eletrônica, esta energia convergida será a energia do estado fundamental [62]. Este primeiro trabalho a respeito da DFT ainda não apresenta como escrever os operadores como função da densidade eletrônica. Tema este que foi abordado por Kohn e Sham [63].

### 2.1.2 Orbitais de Kohn-Sham e Sistema de Referência não Interagente

Utilizando os teoremas de Hohenberg-Kohn provados na secção anterior é possível escrever a energia total do estado fundamental do sistema sendo:

$$E_0 = \min_n (T[n] + U[n] + V[n]) = \min_n \left( F[n] + \int n(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \right), \quad (2.16)$$

onde  $F[n]$  é o chamado funcional universal, pois para todo o sistema de  $N$  elétrons é o mesmo, sendo escrito como a soma do termo cinético, a interação Coulombiana clássica elétron-elétron e um termo não clássico:

$$F[n] = T[n] + U[n] = T[n] + J[n] + E_{ncl}[n], \quad (2.17)$$

destes três termos apenas o funcional da interação coulombiana clássica ( $J[n]$ ) é explicitamente conhecida, portanto é crucial o conhecimento dos outros dois termos; o primeiro termo relacionado à energia cinética é tratado nesta secção com o *ansatz* de Kohn-Sham [64].

O *ansatz* de Kohn-Sham consiste em supor um sistema de elétrons não interagentes sob

ação de um potencial efetivo ( $V_{KS}$ ), de tal forma a possuir a mesma densidade eletrônica do sistema interagente [63]. Temos então o Hamiltoniano de um sistema não interagente sendo:

$$\hat{H}^{KS} = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{KS}(\vec{r}_i). \quad (2.18)$$

Ou seja, ao fazer esta suposição podemos representar a função de onda do estado fundamental do sistema não interagente pelo determinante de Slater, sendo  $\varphi_i$  os orbitais de Kohn-Sham de um elétron:

$$\Phi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_N) & \varphi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.19)$$

e utilizando o método de separação de variáveis os orbitais ficam determinados pela equação de autovalor:

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (2.20)$$

sendo  $\hat{f}^{KS}$  o operador de Kohn-Sham de um elétron

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}). \quad (2.21)$$

A conexão deste sistema não interagente com o sistema interagente é feita escolhendo um potencial efetivo ( $V_{KS}$ ) tal que a densidade eletrônica do sistema não interagente se iguale ao do sistema interagente:

$$n_{KS}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 = n_0(\vec{r}). \quad (2.22)$$

### 2.1.3 As Equações de Kohn-Sham

Com a utilização do sistema de referência não interagente obtém-se uma parte da energia cinética do sistema interagente de forma exata, sendo:

$$T_R = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle, \quad (2.23)$$

mas esta parte da energia cinética não é a energia cinética total do sistema interagente, já que os movimentos dos elétrons estão correlacionados, ou seja, o movimento de um elétron influencia o movimento dos outros. Kohn e Sham abordaram este problema separando o funcional universal

da seguinte forma:

$$F[n] = T_R[n] + J[n] + E_{XC}[n], \quad (2.24)$$

onde  $E_{XC}$  é chamado de energia de troca e correlação (do inglês, *exchange and correlation*), comumente definido como:

$$E_{XC} = (T[n] - T_R[n]) + (U[n] - J[n]) = T_C[n] + E_{ncl}[n], \quad (2.25)$$

sendo a adição do termo não clássico da interação elétron-elétron, com o termo residual da energia cinética  $T_C$  devido ao movimento correlacionado dos elétrons no referencial interagente. Em outras palavras, o funcional da energia de troca e correlação contém todos os termos que são desconhecidos para a resolução exata do problema.

Agora, precisamos definir a forma dos orbitais do sistema de referência não interagente, ou seja, precisamos encontrar o potencial efetivo ( $V_{KS}$ ) tal que a densidade eletrônica do sistema não interagente seja exatamente a mesma do sistema interagente.

Rescrevendo o funcional da energia temos:

$$\begin{aligned} E[n(\vec{r})] &= T_R[n] + J[n] + E_{XC}[n] + V[n] \\ &= -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + J[n] + E_{XC}[n] + V[n]. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Então, devemos encontrar os orbitais de um elétron normalizados ( $\varphi_i$ ) que minimizem este funcional, dado o vínculo da ortogonalidade:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.27)$$

Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange temos:

$$\mathcal{L} = E[n(\vec{r})] - \sum_i \varepsilon_i \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle. \quad (2.28)$$

Para a minimização temos então a condição:

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \varphi_i^*} = 0, \quad (2.29)$$

sendo a densidade eletrônica do sistema de referência dada pela Eq. 2.22, portanto:

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) + \left[ \frac{\delta J}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V}{\delta n(\vec{r})} \right] \varphi_i(\vec{r}) - \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) = 0, \quad (2.30)$$

ou reescrevendo de outra forma:

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{KS} \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}). \quad (2.31)$$

Onde, obtemos que o potencial efetivo de Kohn-Sham para que o sistema de referência não interagente tenha a mesma densidade eletrônica que o sistema interagente é dado por:

$$V_{KS} = \frac{\delta J}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V}{\delta n(\vec{r})}, \quad (2.32)$$

com

$$n(\vec{r}) \equiv n_{KS}(\vec{r}) = \sum_i^{ocup} |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.33)$$

As Eq. 2.31 e 2.33 são as chamadas equações de Kohn-Sham [65]. Portanto, torna-se possível determinar a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema interagente, sob um potencial  $V$ , resolvendo o problema de um sistema não interagente, sob um potencial efetivo  $V_{KS}$ , de forma auto-consistente. Obtendo a densidade eletrônica do estado fundamental ( $n_0(\vec{r})$ ), então, obtem-se a energia total do sistema:

$$T_R[n_0] + J[n_0] = \sum_i^{ocup} \varepsilon_i, \quad (2.34)$$

$$E_{Ne}[n_0] = \int \sum_I^P \frac{eZ_I}{|\vec{r} - \vec{r}_I|} n_0(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (2.35)$$

$$\therefore E[n_0] = \sum_i^{ocup} \varepsilon_i + \int \sum_I^P \frac{eZ_I}{|\vec{r} - \vec{r}_I|} n_0(\vec{r}) d^3\vec{r} + E_{XC}[n_0]. \quad (2.36)$$

O único termo ainda descohecido de forma explícita é o de troca e correlação ( $E_{XC}$ ), que engloba os efeitos de muitos corpos. Para a sua determinação são necessárias algumas aproximações, dentre as mais utilizadas destacam-se: a Aproximação da densidade local (LDA), e a Aproximação generalizada do gradiente (GGA), que serão discutidas na próxima secção.

## 2.1.4 Energia de Troca e Correlação

Até o momento formulamos a Teoria do Funcional da Densidade de forma exata, ou seja, sem a necessidade de nenhuma aproximação para o problema eletrônico. Como consequência da exatidão, introduzimos a energia de troca e correlação ( $E_{XC}$ ), que contém toda a informação que é desconhecida da interação elétron-elétron. É necessário então a discussão da importância dos efeitos de troca e correlação e as possíveis aproximações para este termo.

### Conexão Adiabática

A definição formal para a energia de troca e correlação expressa na Eq. 2.25 não fornece um esclarecimento físico, ou qualquer guia para aproximações deste funcional. Um maior entendimento pode ser obtido através de uma abordagem que relaciona o sistema interagente com o sistema não interagente através de uma *conexão adiabática* entre os autoestados [66, 67, 68]. Esta conexão pode ser obtida explicitamente definindo um hamiltoniano, cuja contribuição da interação elétron-elétron seja controlada por um parâmetro  $\lambda$ :

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^\lambda, \quad (2.37)$$

com  $\lambda$  uma constante entre 0 e 1, sendo  $\lambda = 0$  o sistema de referência não interagente e  $\lambda = 1$  o sistema com interação elétron-elétron completa.  $\hat{V}_{ext}^\lambda$  é um potencial externo definido de maneira à densidade eletrônica do estado fundamental do hamiltoniano  $\hat{H}_\lambda$  seja à mesma que a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema completamente interagente  $\hat{H}_1$ . Veja também que  $\hat{V}_{ext}^0 = V_{KS}$  dado pela Eq. 2.31, e que a densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  independe do valor de  $\lambda$ .

Podemos agora conectar o sistema não interagente ao completamente interagente variando de forma contínua a constante  $\lambda$  na Eq. 2.37. Utilizando o teorema de Hellmann-Feynman [69, 70]:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle = \langle \psi_\lambda | \left( \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right) | \psi_\lambda \rangle, \quad (2.38)$$

integrando em  $\lambda$  a Eq. 2.38 para o hamiltoniano Eq. 2.37 obtemos,

$$\begin{aligned} \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle d\lambda &= \int_0^1 \left[ \langle \psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \psi_\lambda \rangle + \langle \psi_\lambda | \left( \frac{\partial \hat{V}_{ext}^\lambda}{\partial \lambda} \right) | \psi_\lambda \rangle \right] d\lambda \\ \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_0 | (\hat{H}_0 - \hat{V}_{ext}^0) | \psi_0 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{V}_{ext}^1 | \psi_1 \rangle + \int_0^1 \langle \psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \psi_\lambda \rangle d\lambda \end{aligned} \quad (2.39)$$

Portanto através desta *conexão adiabática* a energia total do sistema interagente  $E_{\lambda=1}$  pode ser expressa como

$$E_{\lambda=1} = T_R[n] + V_{ext}^1[n] + \int_0^1 d\lambda \langle \psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \psi_\lambda \rangle, \quad (2.40)$$

que se for comparada com as Eq. 2.24 e 2.25 obtemos o termo de troca e correlação

$$E_{XC}[n] = \int_0^1 d\lambda \langle \psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \psi_\lambda \rangle - J[n], \quad (2.41)$$

utilizando a forma funcional do termo de interação coulombiano clássico ( $J[n]$ ), e escrevendo  $\langle \psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \psi_\lambda \rangle$  como uma integral da densidade eletrônica em diferentes pontos e uma função de

acoplamento  $g_\lambda(\vec{r}, \vec{r}')$  obtemos por fim:

$$E_{XC}[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} [\bar{g}(\vec{r}, \vec{r}') - 1] d\vec{r}d\vec{r}'; \quad (2.42)$$

$$\bar{g}(\vec{r}, \vec{r}') = \int_0^1 g_\lambda(\vec{r}, \vec{r}') d\lambda. \quad (2.43)$$

### Buraco de troca e correlação

Podemos interpretar a energia de troca e correlação ( $E_{XC}[n]$ ) como uma interação coulombiana entre a densidade eletrônica do sistema e outra densidade de cargas deslocadas [56, 55]. Podemos definir o buraco de troca e correlação da forma:

$$n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') = n(\vec{r}') [\bar{g}(\vec{r}, \vec{r}') - 1], \quad (2.44)$$

de tal maneira que a energia de troca e correlação (Equação 2.42) pode ser reescrita como

$$E_{XC}[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} n(\vec{r}) \int d\vec{r}' \frac{n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.45)$$

O buraco de troca e correlação  $n_{XC}$  representa uma depleção da densidade de cargas devido à efeitos de troca e correlação, já que a presença de um elétron em  $\vec{r}$  reduz a probabilidade de encontrar um segundo elétron em  $\vec{r}'$  nas proximidades de  $\vec{r}$  [71, 72]. As funções  $\bar{g}(\vec{r}, \vec{r}')$  e  $n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$  satisfazem algumas propriedades de interesse:

- (i)  $\bar{g}(\vec{r}, \vec{r}') = \bar{g}(\vec{r}', \vec{r})$ , ou seja  $\bar{g}$  é simétrica em relação à troca de  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$ ;
- (ii)  $\int \bar{g}(\vec{r}, \vec{r}')n(\vec{r}') d\vec{r}' = \int \bar{g}(\vec{r}, \vec{r}')n(\vec{r}) d\vec{r} = N - 1$ , condição de normalização;
- (iii)  $\int n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = \int n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} = -1$ . Que mostra que o buraco de troca e correlação possui exatamente um elétron que é deslocado. Esta regra é extremamente importante, e deve ser verificada para qualquer aproximação razoável de  $n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$ .

### Aproximação da Densidade Local - LDA

A Aproximação da Densidade Local (LDA<sup>3</sup>) foi introduzida já no trabalho de Kohn e Sham [63], que perceberam que os sólidos podem ser considerados, em um limite, como um gás de elétrons homogêneos. Esta aproximação foi durante muito tempo a mais utilizada para o cálculo da energia de troca e correlação [55]. A idéia principal é considerar um sistema eletrônico geral

<sup>3</sup>do inglês *Local Density Approximation*



não-homogêneo como localmente homogêneo, e então utilizar a energia de troca e correlação correspondente a um gás homogêneo de elétrons.

Expressando o buraco de troca e correlação na LDA da forma:

$$n_{XC}^{LDA}(\vec{r}, \vec{r}') = n(\vec{r}) \{ \bar{g}_h[|\vec{r} - \vec{r}'|, n(\vec{r})] - 1 \}, \quad (2.46)$$

com  $\bar{g}_h[|\vec{r} - \vec{r}'|, n(\vec{r})]$  a função de correlação do gás homogêneo, que depende apenas da distância entre  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$ , e deve ser avaliada na densidade  $n$  que localmente assume o valor  $n(\vec{r})$ . Se substituindo o buraco de troca e correlação na LDA na Eq. 2.45 e trocando as variáveis  $\vec{R} \equiv \vec{r} - \vec{r}'$  obtém-se

$$\begin{aligned} E_{XC}[n] &= \frac{1}{2} \int d\vec{r} n(\vec{r}) \int_0^\infty dR R^2 \frac{1}{R} \int d\Omega n_{XC}^{LDA}(\vec{r}, \vec{R}) \\ &= \frac{1}{2} \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.47)$$

veja então que  $\epsilon_{XC}^{LDA}$  é uma média esférica de  $n_{XC}^{LDA}$ . Isto explica em parte os bons resultados da LDA mesmo para sistemas não homogêneos, já que apenas a média esférica do buraco de troca e correlação contribui para a energia [71, 54].

Em geral na LDA separa-se a energia por partícula  $\epsilon_{XC}^{LDA}$  em duas partes  $\epsilon_X^{LDA} + \epsilon_C^{LDA}$ , sendo a energia de troca por partícula e a energia de correlação por partícula, respectivamente. A parte de troca é obtida de forma analítica para o gás de elétrons homogêneo

$$\epsilon_X^{LDA}(\vec{r}) = -\frac{3}{4} \left[ \frac{6}{\pi} n(\vec{r}) \right]^{1/3}, \quad (2.48)$$

enquanto que a parte da correlação é calculada de forma precisa através de métodos estocásticos como Monte Carlo [73, 74, 75].

### Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA<sup>4</sup>) denota uma variedade de aproximações com intuito de melhorar a precisão da LDA. Em comparação com a LDA as GGAs tendem a melhorar as energias totais e barreiras de energias [76]. Esta aproximação aborda o problema da não-homogeneidade da densidade eletrônica. Levando em consideração para a a energia de troca e correlação uma expansão em termos das derivadas de  $n(\vec{r})$ :

$$E_{XC}[n] = \int d\vec{r} A_{XC}(n(\vec{r})) + \int d\vec{r} B_{XC}(n(\vec{r})) |\nabla n(\vec{r})|^2 + \dots, \quad (2.49)$$

<sup>4</sup>do inglês *Generalized Gradient Approximations*

com o primeiro termo de maior contribuição sendo da LDA [77]. As GGAs geralmente são obtidas a partir de duas abordagens. Uma consiste em derivar uma expressão por métodos teóricos, e requerir que alguns coeficientes da expressão satisfaçam determinadas condições, como por exemplo as condições expressas para  $\bar{g}(\vec{r}, \vec{r}')$  e  $n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$  anteriormente. A outra abordagem requer que os parâmetros do funcional reproduzam um número de resultados experimentais, como parâmetros estruturais, energias de formação etc.

Um dos funcionais de troca e correlação mais utilizados é o proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE), em que todos os parâmetros (a não ser da LDA) são constantes fundamentais [76]. Neste funcional escreve-se o termo de correlação como

$$E_C^{GGA}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \left[ \varepsilon_C^{LDA}(n) + H(n, t) \right], \quad (2.50)$$

sendo  $H(n, t)$  a correção para a correlação dada por:

$$H(n, t) = \frac{e^2}{a_0} \gamma \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (2.51)$$

com  $t = |\nabla n|/2k_s n$  um termo gradiente da densidade adimensional,  $\beta$  e  $\gamma$  constantes. A função  $A$  possui a seguinte forma:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ e^{-\varepsilon_C^{LDA}[n]/(\gamma e^2/a_0)} - 1 \right]^{-1}. \quad (2.52)$$

Veja que esta definição de correção para a correlação satisfaz os limites da densidade uniforme ( $t \rightarrow 0$ )  $H \rightarrow 0$ , e também da densidade não uniforme ( $t \rightarrow \infty$ )  $H \rightarrow -\varepsilon_C^{LDA}$ , como esperado [55].

O termo de troca na GGA é dado pela energia de troca por partícula multiplicada por um fator dependente do gradiente da densidade  $t$

$$E_X^{GGA} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_X^{LDA} F_X(t), \quad (2.53)$$

a função  $F_X(t)$  deve satisfazer algumas condições como tender à unidade no limite de densidades uniformes ( $t \rightarrow 0$ ) [76], sendo dada por

$$F_X(t) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu t^2 / \kappa}. \quad (2.54)$$

Desta forma na GGA estão contidas os comportamentos corretos presentes na LDA, combinados com termos que levam em consideração a não homogeneidade. Em particular o funcional PBE apresenta uma grande melhoria para as energias de ligação de moléculas comparado com

outros funcionais GGA [76].

### 2.1.5 Funcionais da Densidade de van der Waals - vdW-DF

Para sistemas quase homogêneos, a LDA é apropriada para os efeitos de troca e correlação. Em sistemas não homogêneos como por exemplo metais de transição, superfícies e interfaces, aproximações semi locais como as GGAs são mais apropriadas. No entanto para sistemas mais dispersos, como por exemplo cristais moleculares, sólidos poliméricos e materiais dispostos em camadas, as interações não locais e de longo alcance como as forças de van der Waals (Apêndice C) são fundamentais [78].

Na primeira década do século XXI ocorreu o desenvolvimento de dois funcionais de vdW (vdW-DF<sup>5</sup>), primeiramente para geometrias bidimensionais [79] e logo após para geometrias gerais [8]. O objetivo do vdW-DF é prover, dentro da DFT, um método eficiente para o cálculos dos efeitos não locais de vdW para todos os sistemas eletrônicos. As interações de vdW no vdW-DF são aproximadas de forma não empírica, baseados na física de muitos corpos e leis físicas gerais. O vdW-DF consiste de diferentes contribuições para o funcional de troca e correlação, sendo,

$$E_{XC}[n] = E_X^{revPBE}[n] + E_C^{LDA} + E_C^{nl}[n]. \quad (2.55)$$

As primeiras duas partes são simplesmente os funcionais de troca revPBE [80] e correlação LDA, semilocais. A interação de vdW é dada pela correção não local  $E_C^{nl}[n]$  apenas da correlação eletrônica, uma vez que para dois sistemas separados espacialmente é possível distinguir os elétrons como pertencentes a um ou outro sistema. A forma mais simples de se escrever a energia de correlação não local é dada pela conexão adiabática, sendo

$$E_C^{nl}[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' n(\vec{r}) \phi(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}'), \quad (2.56)$$

onde  $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$  é uma função que depende de  $\vec{r} - \vec{r}'$  e da densidade  $n$  nas proximidades de  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$ . Uma das idéias fundamentais para encontrar uma expressão para a função  $\phi$ , é que para grandes separações o potencial assintótico de vdW pode ser derivado da dispersão plasmônica  $w_q$  no limite de pequenos vetores de onda ( $q \rightarrow 0$ ) [81].

A Figura 2.1 mostra a função  $\phi$  que descreve a correlação não local em termos dos parâmetros adimensionais  $D$  e  $\delta$ . O parâmetro  $D$  é a distância de separação entre as duas regiões com densidade de carga  $n(\vec{r})$  e  $n(\vec{r}')$ , enquanto que  $\delta$  descreve as diferentes respostas entre as duas regiões de densidade de carga. Veja que para pequenas distâncias a interação é repulsiva, enquanto que

<sup>5</sup>do inglês, *van der Waals - Density Functional*

para grandes distâncias sempre atrativa. Isto reflete o que é esperado para uma interação do tipo de vdW.

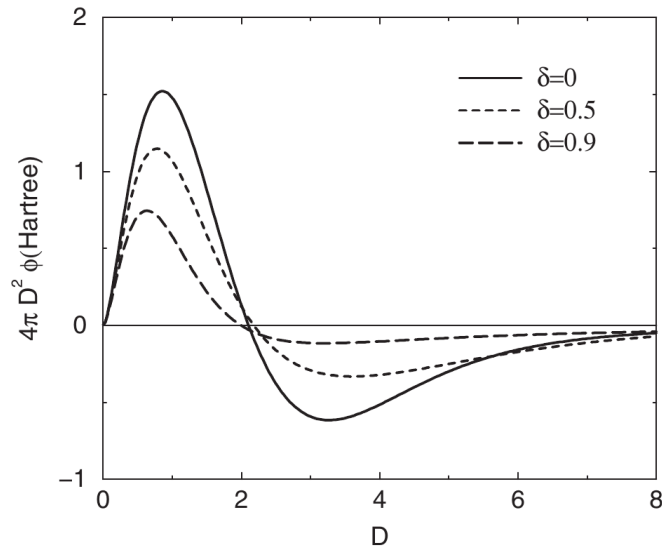


Figura 2.1: Comportamento da função  $\phi$  em termos da separação adimensional  $D$  para três valores do parâmetro assintótico  $\delta$  [8].

### 2.1.6 Inclusão do spin eletrônico

Até este ponto, vimos como a Teoria do Funcional da Densidade pode ser aplicada a sistemas de muitos elétrons na presença de um potencial externo escalar  $V_{Ne}$ . Para tais sistemas, a densidade eletrônica pode ser usada como variável básica para a solução do problema. Mas para sistemas com potenciais mais generalizados, como por exemplo a presença de um campo magnético, é necessário mais informação sobre o sistema para que o mesmo fique caracterizado. Na presença de um campo magnético o Hamiltoniano do sistema é:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{Ne}(\vec{r}_i) + 2\mu_b \sum_i^N \vec{B}(\vec{r}_i) \cdot \vec{s}_i, \quad (2.57)$$

onde  $\mu_b$  é o magneton de Bohr e  $\vec{s}_i$  é o momento angular de spin do  $i$ -ésimo elétron. Note que o termo relativo à interação magnética continua sendo um operador de um elétron, onde agora devemos incluir dois tipos de densidade para a resolução do problema:

$$n(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r}), \quad (2.58)$$

$$m(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) - n_{\downarrow}(\vec{r}), \quad (2.59)$$

sendo  $n(\vec{r})$  a densidade de partículas, e  $m(\vec{r})$  a densidade de spin do sistema, e os subscritos  $\uparrow$  e  $\downarrow$  são referentes às duas possibilidades do spin do elétron. Portanto, o funcional da energia depende tanto da densidade no ponto  $\vec{r}$  quanto do spin. Esta modelagem de spin é essencial para átomos e moléculas que possuem momento de spin líquido, quanto para sólidos magnéticos [56, 57].

## 2.2 Pseudo-Potenciais e Pseudo-Funções de Onda

A equação de Schrödinger de muitos elétrons pode ser simplificada considerando os elétrons divididos em dois grupos: elétrons de valência e elétrons do núcleo. Os elétrons das camadas mais internas são fortemente ligados ao núcleo e não participam de forma significativa nas ligações químicas. A idéia fundamental dos pseudo-potenciais é utilizar este fato e substituir o potencial coulombiano dos elétrons do núcleo por um potencial efetivo que atua nos elétrons de valência [56]. Seja a solução exata da equação de Schrödinger para os elétrons no núcleo e de valência serem denotadas por  $|\psi_c\rangle$  e  $|\psi_v\rangle$ , respectivamente. Então

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \quad (2.60)$$

com  $n = c, v$ . As funções de onda de valência podem ser escritas como a soma de uma função suave (dita pseudo função de onda),  $|\phi_v\rangle$ , com um termo oscilatório que resulta da ortogonalização entre os orbitais de valência e do núcleo

$$|\psi_v\rangle = |\phi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\psi_c\rangle, \quad (2.61)$$

onde

$$\alpha_{cv} = -\langle \psi_c | \phi_v \rangle. \quad (2.62)$$

A equação de Schrödinger para a pseudo função de onda  $|\phi_v\rangle$  leva a

$$\hat{H}|\phi_v\rangle = E_v|\phi_v\rangle + \sum_c (E_c - E_v) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi_v \rangle. \quad (2.63)$$

O que indica que os estados  $|\phi_v\rangle$  satisfazem uma equação de Schrödinger com um pseudo-Hamiltoniano que depende da energia do orbital de valência

$$\hat{H}^P(E) = \hat{H} - \sum_c (E_c - E) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|. \quad (2.64)$$

É possível então indentificar o pseudo-potencial ao qual os elétrons de valência se movem

$$\hat{v}^P(E) = \hat{v} - \sum_c (E_c - E) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|, \quad (2.65)$$

com  $\hat{v}$  o potencial real. No entanto este pseudo-potencial é não local e depende das auto-energias do estado eletrônico de valência [68].

Claramente, existe uma grande liberdade para a maneira como os pseudopotenciais são contruidos. De maneira geral a contrução de um pseudopotencial é um problema inverso. Dada uma pseudo função de onda que: (i) a partir de uma determinada distância do núcleo decai exatamente como a função de onda real, e (ii) é um autoestado do pseudo-hamiltoniano com o mesmo autovalor que a função de onda real. Satisfazendo estas condições o pseudopotencial é obtido pela inversão da equação radial de Schrödinger para a pseudo função de onda. Temos a equação de onda radial de Schrödinger

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + v(r) \right] rR(\varepsilon, r) = \varepsilon rR(\varepsilon, r), \quad (2.66)$$

onde para  $\varepsilon$  fixo a solução é unicamente determinada pelas condições de contorno, sendo os valores da função de onda  $R(\varepsilon, r)$  e sua derivada em um dado ponto  $r_0$ . Igualmente válido é utilizar as condições de contorno dadas pelo valor da derivada radial adimensional em  $r_0$

$$\left[ \frac{d}{dr} \ln R^l(\varepsilon, r) \right]_{r_0} = \frac{1}{R^l(\varepsilon, r_0)} \left[ \frac{dR^l(\varepsilon, r)}{dr} \right]_{r_0}, \quad (2.67)$$

e a condição de normalização. Devemos ter o potencial real e o pseudopotencial iguais a partir de uma distância ao núcleo  $r_c$ , usualmente dita raio de corte. Portanto suas derivadas logarítmicas devem coincidir neste ponto

$$\frac{1}{R_R^l(\varepsilon, r_c)} \left[ \frac{dR_R^l(\varepsilon, r)}{dr} \right]_{r_c} = \frac{1}{R_P^l(\varepsilon, r_c)} \left[ \frac{dR_P^l(\varepsilon, r)}{dr} \right]_{r_c}, \quad (2.68)$$

de forma que a pseudo função de onda  $R_P^l(\varepsilon, r)$  e a função de onda real  $R_R^l(\varepsilon, r)$  serão proporcionais para  $r > r_c$ . A proporcionalidade se torna igualdade apenas quando a pseudo função de onda preserva a norma no interior do radio de corte [55]

$$\int_0^{r_c} r^2 |R_P^l(\varepsilon, r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |R_R^l(\varepsilon, r)|^2 dr. \quad (2.69)$$

### 2.2.1 PAW

O método PAW<sup>6</sup> proposto por Peter E. Blöchl[82] introduz uma transformação linear entre as pseudos funções de onda (PS) e as funções de onda reais, a partir deste ponto indicadas como funções de onda (AE<sup>7</sup>). A função de onda AE, é a função de onda de Kohn-Sham de um elétron completa, ou seja, sem aproximações [83]. A transformação linear que leva o espaço de Hilbert das funções de onda PS ao espaço das funções AE, representada por  $T$ , atua de forma análoga à mudança de representação da visão de Schrödinger para a Heisenberg. Considerando transformações que diferem da identidades apenas nas regiões  $\Omega_R$  no entorno da posição atômica  $R$

$$T = 1 + \sum_R \hat{T}_R. \quad (2.70)$$

Implicando que as funções de onda PS e AE sejam coincidentes no exterior das regiões  $\Omega_R$ . Para cada função de onda AE  $|\phi_i\rangle$  seja sua função de onda PS correspondente dada por  $|\tilde{\phi}_i\rangle$ , que devem ser idênticas fora da região  $\Omega_R$  e cada uma deve formar um conjunto completo de funções no interior de  $\Omega_R$ . Temos então uma função de onda PS arbitrária na base  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  sendo

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum |\tilde{\phi}_i\rangle c_i, \quad (2.71)$$

e a partir de sua transformação, podemos obter a função de onda AE correspondente, já que  $|\phi_i\rangle = T |\tilde{\phi}_i\rangle$

$$|\psi\rangle = T |\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle c_i, \quad (2.72)$$

com os coeficientes  $c_i$  idênticos nas duas expressões. Podemos ainda expressar a função de onda AE como

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) c_i. \quad (2.73)$$

Como requerido a transformação deve ser linear, de forma que os coeficientes devem ser funções lineares da função de onda PS. Temos então que os coeficientes são produtos escalares entre a função de onda PS e alguma função fixa chamada de projetor,

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (2.74)$$

Os projetores devem satisfazer a condição  $\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$  no interior da região  $\Omega_R$ , implicando que  $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_j \rangle = \delta_{ij}$ .

<sup>6</sup>do inglês, *Projector Augmented-Wave*

<sup>7</sup>do inglês, *All Electron*

A transformação entre as funções de onda PS e AE assume a forma

$$T = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|, \quad (2.75)$$

e podemos reescrever a função de onda AE

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle. \quad (2.76)$$

Desta forma temos três quantidades que determinam esta transformação, (i) a função de onda AE  $|\phi_i\rangle$ , obtida pela integração da equação radial de Schrödinger (Eq. 2.66); (ii) a função de onda PS  $|\tilde{\phi}_i\rangle$ ; e (iii) a função projetora  $|\tilde{p}_i\rangle$  [82].

A partir da função de onda podemos encontrar os valores esperados de operadores, como por exemplo a densidade de carga, que no ponto  $r$  é o valor esperado de  $|\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|$ . De forma que a densidade de carga pode ser escrita como

$$n(\vec{r}) = \tilde{n}(\vec{r}) + n^1(\vec{r}) - \tilde{n}^1(\vec{r}), \quad (2.77)$$

sendo

$$\tilde{n}(\vec{r}) = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n|\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|\tilde{\psi}_n\rangle, \quad (2.78)$$

$$n^1(\vec{r}) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\psi}_n|\tilde{p}_i\rangle \langle \phi_i|\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|\phi_j\rangle \langle \tilde{p}_j|\tilde{\psi}_n\rangle, \quad (2.79)$$

e

$$\tilde{n}^1(\vec{r}) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\psi}_n|\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i|\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|\tilde{\phi}_j\rangle \langle \tilde{p}_j|\tilde{\psi}_n\rangle. \quad (2.80)$$

É importante ressaltar que na prática, não se constroi os estados PS do núcleo, e sim uma densidade PS do núcleo.

## GIPAW

Para sistemas na presença de campos magnéticos, o Hamiltoniano utilizando o método PAW não possui invariância translacional. O método GIPAW<sup>8</sup>, desenvolvido por *Chris J. Pickard* e *Francesco Mauri* [84], é uma extensão do método PAW que possui invariância translacional na presença de campo magnético uniforme.

Na presença de um campo magnético uniforme externo  $\vec{B}$  o hamiltoniano AE é

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}) \right)^2 + V(\vec{r}). \quad (2.81)$$

<sup>8</sup>do inglês, *Gauge-Including Projector Augmented-Wave*



A descrição do sistema deve ser invariante perante uma translação rígida de todos os átomos por um vetor  $\vec{t}$ , temos o hamiltoniano do sistema transladado

$$H' = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + e\vec{A}(\vec{r} - \vec{t}) \right)^2 + V(\vec{r} - \vec{t}). \quad (2.82)$$

Devido à invariância de translação da origem de coordenadas, os autovalores de  $H'$  devem ser os mesmos que do hamiltoniano original  $H$ . No entanto os novos autoestados  $|\psi'_n\rangle$  não são simplesmente obtidos pela translação rígida dos autoestados originais  $|\psi_n\rangle$ , devemos levar em consideração o aparecimento de uma fase proporcional ao campo externo [85]

$$\langle \vec{r} | \psi'_n \rangle = e^{(i/2c)\vec{r} \cdot \vec{t} \times \vec{B}} \langle \vec{r} - \vec{t} | \psi_n \rangle. \quad (2.83)$$

No método PAW as funções de onda PS não se transformam de acordo com a Eq. 2.83. Para restaurar a invariância translacional *Chris J. Pickard e Francesco Mauri* sugerem a transformação linear análoga à Eq.2.72, mas agora dependente do campo externo  $\vec{B}$

$$T_{\vec{B}} = 1 + \sum_{\vec{R}, n} e^{(i/2c)\vec{r} \cdot \vec{R} \times \vec{B}} \left[ |\phi_{\vec{R}, n}\rangle - |\tilde{\phi}_{\vec{R}, n}\rangle \right] \langle \tilde{p}_{\vec{R}, n} | e^{-(i/2c)\vec{r} \cdot \vec{R} \times \vec{B}}, \quad (2.84)$$

veja que para  $\vec{B} = 0$  temos a mesma transformação do método PAW. Da mesma forma que para o método PAW, a partir do conhecimento desta transformação é possível obter os valores esperados dos operadores de interesse.

## 2.3 Resolvendo as Equações de Kohn-Sham

Com o avanço computacional das últimas décadas, tornou-se possível a predição de propriedades eletrônicas e magnéticas de diversos sistemas, chegando a conter mais de mil átomos. Para um dado sistema no formalismo da DFT é necessário a resolução das equações de Kohn-Sham Eq. 2.31 e 2.33. Como o potencial de Kohn-Sham  $V_{KS}$  depende da densidade eletrônica Eq. 2.22, o problema é abordado por um método de resolução auto-consistente como mostra a Figura 2.2.

Primeiramente constroi-se uma densidade eletrônica inicial  $n_0(\vec{r})$  por uma soma de densidades atômicas

$$n_0(\vec{r}) = \sum_{\alpha} n_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}), \quad (2.85)$$

com  $\vec{R}_{\alpha}$  e  $n_{\alpha}$  representando a posição de densidade atômica do átomo  $\alpha$ . A partir da densidade inicial calcula-se o potencial de Kohn-Sham. Conhecendo o potencial de Kohn-Sham, é

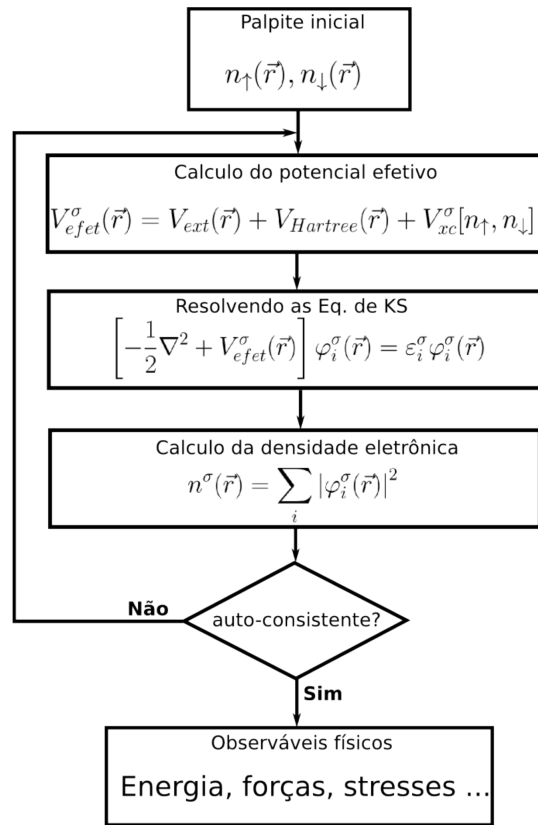


Figura 2.2: Representação esquemática do ciclo auto-consistente para a resolução das equações de Kohn-Sham.

necessário diagonalizar a matriz hamiltoniana  $\hat{H}_{KS}$ , em alguma base conveniente. Em geral a diagonalização do hamiltoniano de Kohn-Sham é a parte que mais requer tempo computacional. Encontrado os orbitais de Kohn-Sham obtém-se a densidade eletrônica do sistema pela Eq. 2.22. O ciclo auto-consistente é encerrado quando algum critério de convergência é satisfeito. Em geral o critério de convergência é baseado na diferença entre as energias totais da iteração  $i$  e  $i-1$ , ou seja atinge convergência para  $|E^{(i)} - E^{(i-1)}| < \eta_E$ . Caso o critério de convergência não seja satisfeito, é reiniciado o ciclo autoconsistente com uma nova densidade eletrônica. Um esquema simples para a construção da nova densidade eletrônica é uma combinação linear entre as densidades de iterações anteriores [68]

$$n^{(i+1)} = \beta n^i + (1 - \beta)n^{(i-1)}. \quad (2.86)$$

Então ciclo reinicia, e continua até alcançar a convergência.

## 2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X

A Espectroscopia de Absorção de raios-X (XAS<sup>9</sup>) é uma técnica muito utilizada no estudo da estrutura atômica e eletrônica em um meio material. Uma das vantagens da XAS é a sua aplicabilidade no estudo de amostras com simetria translacional ou não: cristais, sistemas amorfos, vidros, quase-cristais, membranas, soluções etc.

Nesta seção discutiremos a Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS), em especial a Espectroscopia de Absorção de Raios-X Próximo à Bordas de Absorção (XANES<sup>10</sup>). Como toda técnica de espectroscopia de absorção a grandeza de interesse é o coeficiente de absorção  $\mu(E)$ , que descreve a porcentagem absorvida em função da energia do raio-X. De forma sucinta podemos descrever o arranjo experimental como sendo composto por: uma fonte de raios-X, que devido à precisão, alto fluxo de fótons e grande espectro necessários advem de aceleradores de partículas síncrotrons; um monocromador, para garantir a análise precisa da absorção para cada energia; e detectores para medir a intensidade do feixe antes ( $I_0$ ) e após ( $I$ ) passar pela amostra de interesse, como mostra a Figura 2.3. O coeficiente de absorção é definido em termos da razão entre as intensidades,  $\mu(E) = -\ln(I/I_0)$ .

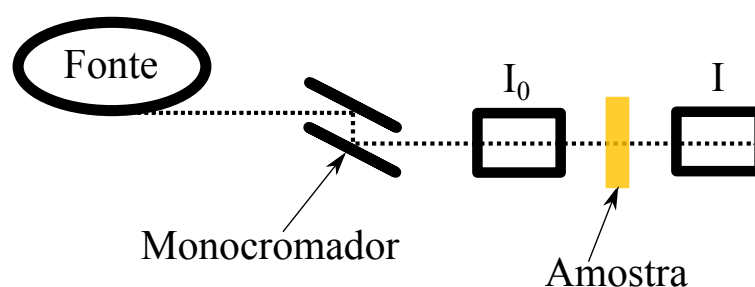


Figura 2.3: Arranjo experimental para a técnica de XAS.

O nome borda de absorção da técnica XANES vem do fato que para energias específicas o coeficiente de absorção para um dado átomo apresenta um subitâneo crescimento, que origina-se da transição eletrônica do elétron de um estado do núcleo atômico para a banda de condução, Figura 2.4. Enquanto a energia do fóton de raios-X incidente ( $h\nu$ ) é menor que a diferença de energia entre o nível do núcleo e o primeiro estado desocupado ( $\Delta E$ ), não ocorre a absorção do feixe. Mas para fótons cuja energia é  $h\nu = \Delta E$  ocorre uma grande mudança no coeficiente de absorção, sendo para esta energia  $\Delta E$  caracterizada a borda de absorção.

É importante notar que a energia de ligação do elétron para os diferentes estados atômicos possui uma energia característica, bem definida e que varia para diferentes espécies atômicas,

<sup>9</sup>do inglês, *X-ray Absorption Spectroscopy*

<sup>10</sup>do inglês, *X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*

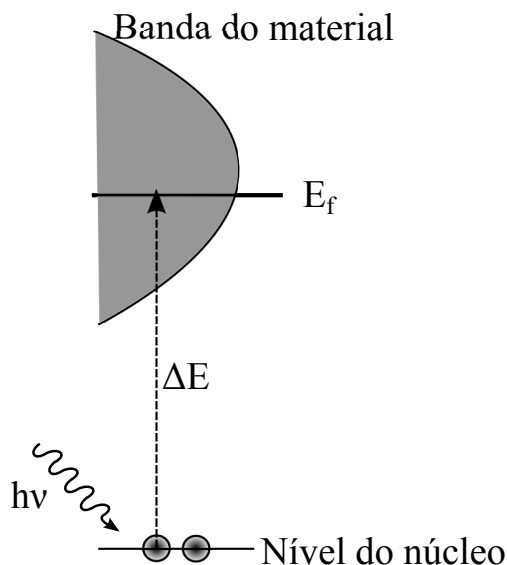


Figura 2.4: Ilustração da transição eletrônica para a borda de absorção.

Tabela 2.1. Desta forma, a técnica XANES oferece uma maneira de analisar o ambiente, do ponto de vista eletrônico, de uma única espécie dentro de várias presentes no material. Esta análise de espécies individuais nos apresenta informações relevantes do ponto de vista estrutural também, uma vez que os primeiros vizinhos à espécie analisada que definem a estrutura eletrônica ao seu redor. Sendo assim, é formada uma assinatura diferente para cada ambiente em que o átomo se encontra.

Tabela 2.1: Energia de ligação em eV para os elétrons nos diferentes orbitais, nos elementos de Cl até Ti em sua forma natural.

Elemento	K (1s)	L <sub>1</sub> (2s)	L <sub>2</sub> (2p <sub>1/2</sub> )	L <sub>3</sub> (2p <sub>3/2</sub> )	M <sub>1</sub> (3s)	M <sub>2</sub> (3p <sub>1/2</sub> )
Cl <sup>a</sup>	2822,4	270	202	200	-	-
Ar <sup>b</sup>	3205,9	326,3	250,6	248,4	29,3	15,9
K <sup>b</sup>	3608,4	378,6	297,3	294,6	34,8	18,3
Ca <sup>c</sup>	4038,5	438,4	349,7	346,2	44,3	25,4
Sc <sup>b</sup>	4492	498,0	403,6	398,7	51,1	23,3
Ti <sup>c</sup>	4966	560,9	460,2	453,8	58,7	32,6

<sup>a</sup>J. A. Bearden e A. F. Burr [86]

<sup>b</sup>M. Cardona e L. Ley [87]

<sup>c</sup>J. C. Fuggle e N. Martensson [88]

Para o entendimento das causas de cada assinatura do espectro, e obter informações sobre o sistema estudado, é necessária a comparação de resultados experimentais com previsões teóricas. Em seguida descreveremos a obtenção teórica dos espectros de raios-X com base na DFT.

### 2.4.1 Seção de Choque da Absorção de Raios-X

Para partículas não relativísticas de carga  $q$ , massa  $m$ , fator giromagnético  $g$  e spin  $s$  na presença de potencial  $V(\vec{r})$  e submetida a um campo eletromagnético externo  $(\Phi(\vec{r}, t), \vec{A}(\vec{r}, t))$ , o sistema é descrito pelo Hamiltoniano

$$H = \frac{1}{2m} \left[ -i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A} \right]^2 + V(\vec{r}) + q\Phi - \left( \frac{gq}{2m} \right) \vec{s} \cdot \vec{B}, \quad (2.87)$$

$$H = H_0 + \left( \frac{i\hbar q}{m} \right) \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \left( \frac{i\hbar q}{2m} \right) (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) + \left( \frac{q^2}{2m} \right) A^2 + q\Phi - \left( \frac{gq}{2m} \right) \vec{s} \cdot \vec{B}, \quad (2.88)$$

onde

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}). \quad (2.89)$$

Se o campo eletromagnético for uma onda plana expressa no calibre de Coulomb,  $\Phi = 0$  e  $(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) = 0$ , e podemos ainda desprezar o termo  $\propto A^2$ , já que o mesmo é pequeno para as fontes atuais de raios-X [89]. O Hamiltoniano resultante é dado por

$$H = H_0 + \left( \frac{i\hbar q}{m} \right) \vec{A} \cdot \vec{\nabla} - \left( \frac{gq}{2m} \right) \vec{s} \cdot \vec{B}. \quad (2.90)$$

Considerando o caso da onda plana incidente ser monocromática

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \hat{\epsilon} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + A_0 \hat{\epsilon}^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (2.91)$$

sendo  $\hat{\epsilon}$  o vetor de polarização e  $\vec{k}$  o vetor de onda do raio-X. Desta forma podemos tratar o segundo e o terceiro termo do Hamiltoniano (Eq.2.90) de forma perturbativa. De acordo com a teoria de perturbação dependente do tempo[90], a probabilidade de transição para perturbação harmônica  $W(t)$  é dada por

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | W | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (2.92)$$

Uma vez que, os termos a serem tratados possuem a mesma forma que a perturbação harmônica podemos escrever a probabilidade de transição como

$$w = \frac{2\pi q^2 |A_0|^2}{\hbar m^2} \sum_f |\langle f | e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \left[ \hbar \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} - \frac{g}{2} \vec{s} \cdot (\vec{k} \times \hat{\epsilon}) \right] | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (2.93)$$

Por fim, a seção de choque  $(\sigma(\omega))$  é definida como a razão entre a taxa à qual a energia é removida do feixe de raios-X  $(w\hbar\omega)$ , e a taxa de energia do feixe por unidade de área

perpendicular à direção de propagação:

$$I(\omega) = 2\varepsilon_0 c |A_0|^2 \omega^2. \quad (2.94)$$

Portanto

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 \hbar \alpha}{m^2 \omega} \sum_f |\langle f | e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \left[ \hbar \hat{\varepsilon} \cdot \vec{\nabla} - \frac{g}{2} \vec{s} \cdot (\vec{k} \times \hat{\varepsilon}) \right] | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar \omega), \quad (2.95)$$

sendo  $\alpha = q^2/2\varepsilon_0 \hbar c$  a constante de estrutura fina. Se tomarmos a origem de coordenadas sobre o átomo ao qual  $|i\rangle$  é o estado do núcleo, podemos expandir em primeira ordem:

$$e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \approx 1 + \vec{k} \cdot \vec{r}. \quad (2.96)$$

Desta forma teremos na somatória os termos

$$\langle f | \hbar \hat{\varepsilon} \cdot \vec{\nabla} | i \rangle + \langle f | \vec{k} \cdot \vec{r} \hbar \hat{\varepsilon} \cdot \vec{\nabla} | i \rangle - \langle f | (1 + \vec{k} \cdot \vec{r}) \frac{g}{2} \vec{s} \cdot (\vec{k} \times \hat{\varepsilon}) | i \rangle. \quad (2.97)$$

Podemos utilizar as relações [89]:

$$\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}, H_0], \quad (2.98)$$

$$\hbar(\vec{k} \cdot \vec{r})(\hat{\varepsilon} \cdot \vec{\nabla}) = \frac{m}{2\hbar} [(\hat{\varepsilon} \cdot \vec{r})(\vec{k} \cdot \vec{r}), H_0] + \frac{i}{2} (\vec{k} \times \hat{\varepsilon}) \cdot \vec{L}, \quad (2.99)$$

sendo  $\vec{L}$  o operador momento angular. Portanto, a expressão final da seção de choque se torna

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f \left| \langle f | \hat{\varepsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle + \frac{i}{2} \langle f | (\hat{\varepsilon} \cdot \vec{r})(\vec{k} \cdot \vec{r}) | i \rangle + M_{f,i} \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar \omega). \quad (2.100)$$

O termo escrito como  $M_{f,i}$  depende dos da probabilidade de transição do dipolo magnético. Veja que as regras de seleção em espectroscopia atômica (em sistemas não relativísticos) para o momento de dipolo magnético são  $\Delta j \leq 1$ ,  $\Delta l = 0$ ,  $\Delta s = 0$  e  $\Delta n = 0$ , mantendo invariável os números quânticos principais. Desta forma as energias que ocorrem as transições de dipolo magnético são pequenas. Sendo assim, tal transição é desprezível para espectroscopia de níveis do núcleo, uma vez que as diferenças entre estado final e inicial são tipicamente  $\sim 1$  KeV [91]. Temos então

$$M_{f,i} \rightarrow 0. \quad (2.101)$$

O primeiro e o segundo termo são respectivamente as probabilidades de transição para o dipolo e quadrupolo elétrico. Sendo os considerados para a implementação na teoria do Funcional da densidade na próxima seção.

## 2.4.2 Implementação na DFT

Para interpretação do espectro experimental da XAS são necessárias investigações teóricas, a fim de se determinar a origem das características espectrais e entender os efeitos dos buracos eletrônicos nos estados do núcleo<sup>11</sup>. Desta forma os estados do núcleo são essenciais para uma correta descrição dos estados da banda de condução, e por sua vez do XAS. Dentro do formalismo da DFT vimos nas seções anteriores que o método PAW nos permite a reconstrução da função de onda real a partir da pseudo função de onda. Desta forma, determinaremos a seção de choque para a absorção de raios-X no formalismo da DFT com o método GIPAW, devido à presença do campo magnético externo da radiação de raio-X.

Reescrevendo a equação para a seção de choque

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f |\langle \psi_f | \hat{O} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.102)$$

temos  $|\psi_i\rangle$  o estado do núcleo com energia  $E_i$  (por exemplo 1s) do átomo que absorve o fóton, localizado no sítio  $\vec{R}_0$ ; e  $|\psi_f\rangle$  o estado final com energia  $E_f$ , obtido do cálculo de primeiros princípios considerando todos os elétrons, e com a presença de um buraco no estado do núcleo. Veja que o operador  $\hat{O}$  é escrito como a soma dos termos de dipolo e quadrupolo elétrico respectivamente:

$$\hat{O} = \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} + \frac{i}{2} (\hat{\epsilon} \cdot \vec{r}) (\vec{k} \cdot \vec{r}). \quad (2.103)$$

Relembrando que dentro do formalismo PAW (Seção 2.2.1), a função de onda final AE  $|\psi_f\rangle$  está relacionada com a pseudo função de onda  $|\tilde{\psi}_f\rangle$  por um operador linear  $T$ :

$$|\psi_f\rangle = T |\tilde{\psi}_f\rangle, \quad (2.104)$$

$$T = 1 + \sum_{\vec{R},n} \left[ |\phi_{\vec{R},n}\rangle - |\tilde{\phi}_{\vec{R},n}\rangle \right] \langle \tilde{p}_{\vec{R},n} |. \quad (2.105)$$

Onde  $|\phi_{\vec{R},n}\rangle$  e  $|\tilde{\phi}_{\vec{R},n}\rangle$  são as funções AE e PS, respectivamente, as quais são coincidentes fora da região  $\Omega_{\vec{R}}$ ;  $\langle \tilde{p}_{\vec{R},n} |$ , são os chamados projetores e são nulos fora da região  $\Omega_{\vec{R}}$  e satisfazem a condição  $\langle \tilde{p}_{\vec{r},n} | \tilde{\phi}_{\vec{R}',n'} \rangle = \delta_{\vec{R}\vec{R}'} \delta_{nn'}$ . Considerando esta última condição, para uma função de onda qualquer  $\langle \vec{r} | \chi_{\vec{R}} \rangle$  localizada no sítio atômico  $\vec{R}$  e igual a zero fora da região  $\Omega_{\vec{R}}$  (Por exemplo um estado do núcleo 1s) temos a projeção

$$\langle \tilde{\psi} | \chi_{\vec{R}} \rangle = \sum_n \langle \tilde{\psi} | \tilde{p}_{\vec{R},n} \rangle \langle \phi_{\vec{R},n} | \chi_{\vec{R}} \rangle. \quad (2.106)$$

<sup>11</sup>Entende-se buraco em um estado do núcleo pela ausência de um elétron nos estados de menor número quântico principal, sendo originado da excitação de tal elétron

Substituído a Eq. 2.104 na Eq. 2.102

$$\langle \psi_f | \hat{O} | \psi_i \rangle = \langle \tilde{\psi}_f | \hat{O} | \psi_i \rangle + \sum_{\vec{R},n} \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{p}_{\vec{R},n} \rangle \langle \phi_{\vec{R},n} | \hat{O} | \psi_i \rangle - \sum_{\vec{R},n} \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{p}_{\vec{R},n} \rangle \langle \tilde{\phi}_{\vec{R},n} | \hat{O} | \psi_i \rangle. \quad (2.107)$$

No entanto a função de onda inicial  $\langle \vec{r} | \psi_i \rangle$  é localizada no sítio do átomo que absorve o fóton, seja  $\vec{R}_0$ . Desta forma a sobreposição do estado  $\hat{O} | \psi_i \rangle$  e  $|\phi_{\vec{R},n}\rangle$  são desprezíveis se  $\vec{R} \neq \vec{R}_0$ , portanto os termos da somatória são nulos para  $\vec{R} \neq \vec{R}_0$  [92]. Ainda mais como  $\langle \vec{r} | \hat{O} | \psi_i \rangle$  é zero fora da região  $\Omega_{\vec{R}_0}$ , podemos utilizar a Eq. 2.106 para o terceiro termo da Eq. 2.107. Desta maneira introduzindo

$$|\tilde{\phi}_{\vec{R}_0}\rangle = \sum_n |\tilde{p}_{\vec{R}_0,n}\rangle \langle \phi_{\vec{R}_0,n} | \hat{O} | \psi_i \rangle, \quad (2.108)$$

obtem-se uma expressão para a seção de choque na absorção de raios-X

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f |\langle \tilde{\psi}_f | \tilde{\phi}_{\vec{R}_0} \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.109)$$

onde a mesma está em termos de estados de partícula única, obtidos por um cálculo com a utilização de pseudo-potenciais. Para a determinação da seção de choque fica necessário conhecer os estados desocupados  $|\tilde{\psi}_f\rangle$ . Assim deve-se tomar uma célula unitária com grande número de átomos afim de desprezar a interação entre os buracos do núcleo. Desta forma mesmo que para sistemas grandes (centenas de átomos) a densidade de carga pode ser calculada de forma eficiente, a diagonalização do hamiltoniano para muitos estados desocupados, em diversos pontos  $\vec{k}$  da Zona de Brillouin, demanda um grande tempo computacional [93]. É importante notar que o estado inicial é localizado no átomo que absorve o fóton de raio-X, e pelas regras de seleção os estados finais devem possuir determinadas simetrias ao redor deste mesmo átomo ( $\Delta l = \pm 1$  e  $\pm 2$  para o termo de dipolo e quadrupolo, respectivamente). A proposta para contornar o problema computacional foi a utilização do método de recursão de uma impureza, derivado dos trabalhos de R Haydock, V Heine e M J Kelly [94, 95, 96]. Este método de recursão nos permite lidar apenas com a estrutura eletrônica nas vizinhanças de um determinado ponto, ao invés da infinita extensão de uma estrutura cristalina.

Para a utilização do método de recursão é necessário introduzir o operador de Green associado ao pseudo-hamiltoniano  $\tilde{H} = T^\dagger H T$  que é hermitiano

$$\tilde{G}(E) = (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1}, \quad (2.110)$$

onde é possível definir a identidade [92]

$$\sum_f |\tilde{\psi}_f\rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \langle \tilde{\psi}_f | = -\frac{1}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \text{Im} [\tilde{G}(E)], \quad (2.111)$$



onde a energia  $E$  é dada por  $E = E_i + \hbar\omega$ . Desta forma utilizando a relação da Eq.2.111 podemos reescrever a seção de choque

$$\sigma(\omega) = -4\pi\alpha\hbar\omega \lim_{\gamma \rightarrow 0} \text{Im} \left[ \langle \tilde{\Phi}_{\tilde{R}_0} | (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1} | \tilde{\Phi}_{\tilde{R}_0} \rangle \right]. \quad (2.112)$$

Seguindo o trabalho de Lanczos [97], o método de recursão configura uma nova base para o pseudo-Hamiltoniano  $\tilde{H}$ . Nesta nova base  $\tilde{H}$  possui uma representação tridiagonal, e da qual os elementos de matriz  $\langle \tilde{\Phi}_{\tilde{R}_0} | (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1} | \tilde{\Phi}_{\tilde{R}_0} \rangle$  são derivados de forma simples. Esta base é construída pela aplicação sucessiva de  $\tilde{H}$  no vetor normalizado  $|u_0\rangle = |\tilde{\Phi}_{\tilde{R}_0}\rangle / \sqrt{\langle \tilde{\Phi}_{\tilde{R}_0} | \tilde{\Phi}_{\tilde{R}_0} \rangle}$ , a partir da relação de recorrência

$$\tilde{H}|u_j\rangle = a_j|u_j\rangle + b_{j+1}|u_{j+1}\rangle + b_j|u_{j-1}\rangle, \quad (2.113)$$

sendo  $\{a_j\}$  e  $\{b_j\}$  dois conjuntos de parâmetros reais dados por  $a_j = \langle u_j | \tilde{H} | u_j \rangle$  e  $b_j = \langle u_j | \tilde{H} | u_{j-1} \rangle$ . Esta representação tridiagonal de  $\tilde{H}$  na base  $\{|u_j\rangle\}$  permite os elementos de matriz da Eq.2.112 serem determinados pela fração continuada

$$\langle \tilde{\Phi}_{\tilde{R}_0} | (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1} | \tilde{\Phi}_{\tilde{R}_0} \rangle = \frac{\langle \tilde{\Phi}_{\tilde{R}_0} | \tilde{\Phi}_{\tilde{R}_0} \rangle}{a_0 - E - i\gamma - \frac{b_1^2}{a_1 - E - i\gamma - \frac{b_2^2}{\ddots}}}. \quad (2.114)$$

Veja que a fração continuada, prossegue indefinidamente. Uma maneira de requerer a convergência é tomar um valor  $N$  ao qual  $(a_j, b_j)$  é igual a  $(a_N, b_N)$  para  $j > N$ , permitindo uma expressão analítica para o último valor [98]. É importante notar que  $N$  é o número de iterações da aplicação  $\tilde{H}|u_j\rangle$ , que define o critério de convergência. Veja também que o parâmetro  $\gamma$  deve ser pequeno, e o seu valor influencia no critério de convergência.

Com este método de recursão é necessária o cálculo do Hamiltoniano atuando em apenas um vetor, e também o armazenamento de apenas três vetores na memória computacional para cada iteração. Desta forma o tempo computacional requerido é reduzido consideravelmente em comparação à diagonalização do hamiltoniano de forma explícita [93].

## 2.5 Teoria de Transição de Estados

Em física e química existe um grande número de situações onde taxas de reações em processos químicos são de interesse tecnológico e científico. Existem diversos exemplos de interesse (i) a utilização de catalisadores para a síntese da amônia  $\text{NH}_3$  a partir de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ , (ii) a formação

do Ozônio no polo Antártico que inclui diversas reações na estratosfera, (iii) a taxa ao qual um defeito (como vacâncias ou impurezas) pode se difundir sobre um material, e diversos outros [99]. De forma geral queremos estudar um processo ao qual o sistema se modifica de um estado inicial a um estado final. A Teoria de Transição de Estados (TST<sup>12</sup>), como o próprio nome indica, estuda a taxa ao qual ocorre a transição entre dois estados.

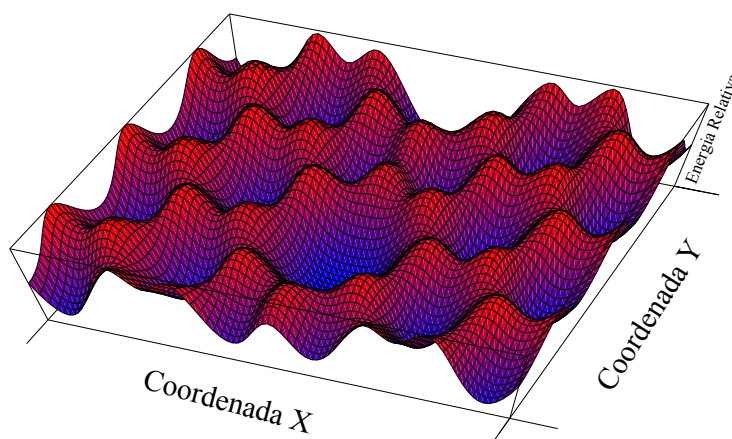


Figura 2.5: Representação da superfície de energia bidimensional,  $E(x, y)$  para um metal de transição adsorvido na fronteira de grão composta de dois pentágonos e um octágono no grafeno.

A TST segue principalmente duas aproximações, (i) a taxa de uma determinada transição é lenta o suficiente para que possa estabelecer uma distribuição de Boltzmann nos estados dos reagentes, e (ii) o sistema atravessa o ponto de transição apenas uma vez [100]. Uma maneira de visualizar os processos é em termos da superfície de energia definida por um conjunto de  $N$  átomos,  $E(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ . Sendo que em geral esta superfície de energia apresenta diversos mínimos locais,  $E_1, E_2, \dots$ . Um processo fundamental que podemos considerar é tal que a configuração dos  $N$  átomos se move de um mínimo,  $E_i$ , a outro mínimo,  $E_f$ , sem que o mesmo passe por nenhum outro mínimo [99]. A Figura 2.5, mostra um exemplo bidimensional para a superfície de energia de um átomo de Fe ( $N = 1$ ) sobre uma fronteira de grão no grafeno, sendo  $E(\vec{R}_1) = E(x, y)$ . Existe um grande número de possibilidades para que o átomo de Fe transite de um mínimo local a outro, mas existe uma trajetória em especial a qual minimiza a variação da energia durante o movimento. Este caminho especial é chamado de Trajetória de Energia Mínima (MEP<sup>13</sup>) para o processo.

Na Figura 2.6, é mostrado de forma esquemática o perfil de energia para uma mudança da

<sup>12</sup>do inglês, *Transition State Theory*

<sup>13</sup>do inglês, *Minimum Energy Path*

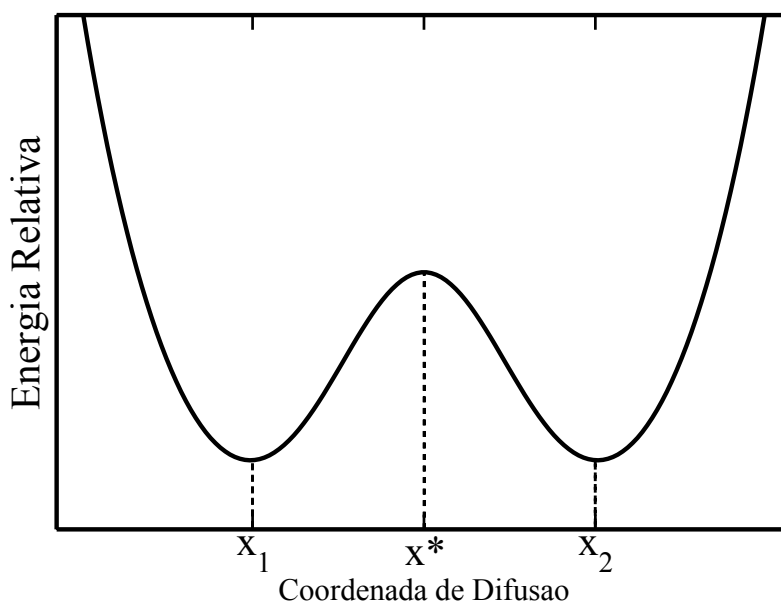


Figura 2.6: Perfil de energia para a transição entre os estados 1 e 2 com coordenadas de reação  $x_1$  e  $x_2$ . O ponto  $x^*$  é dito estado de transição.

coordenada de reação  $x$ , entre dois estados, com coordenadas  $x_1$  e  $x_2$ . O ponto de máximo nesta curva  $x^*$ , que separa os dois pontos de mínimo dos estados 1 e 2, é dito estado de transição. Dentro da TST, fazendo uma aproximação harmônica nas proximidades dos pontos  $x_1$  e  $x_2$  é possível encontrar uma forma simples para a taxa de transição entre os estados 1 e 2

$$k_{1 \rightarrow 2} = \nu \exp\left(\frac{E^* - E_1}{k_B T}\right). \quad (2.115)$$

Devido à aproximação harmônica utilizada para os mínimos em  $x_1$  e  $x_2$ , a Eq. 2.115 é dita Teoria de Transição de Estados harmônica (hTST<sup>14</sup>). Esta equação é a bem conhecida expressão de Arrhenius [101]. Veja que a Eq. 2.115 envolve apenas duas quantidades, que podem ser obtidas conhecendo o perfil da energia de reação:  $\nu$  que é a frequência de vibração do átomo nas proximidades do mínimo, e  $\Delta E = E^* - E_1$ , a diferença entre a energia do estado 1 e do estado de transição.

Para o cálculo das taxas de difusão para um átomo segundo a Eq. 2.115 é necessária a determinação do MEP. Dentro do formalismo da DFT um dos métodos mais utilizados para a determinação do MEP é o método *Nudge Elastic Band* (NEB).

<sup>14</sup>do inglês, *harmonic Transition State Theory*

### 2.5.1 Nudge Elastic Band

O método NEB desenvolvido por Hannes Jónsson e colaboradores [102], tem como objetivo definir o MEP entre os estados iniciais e finais para uma determinada transição. O MEP é determinado a partir da construção de um número de imagens (réplicas) do sistema, tipicamente da ordem de 4 a 20, com configuração entre os estados inicial e final [103]. Existe um vínculo entre as imagens devido à uma interação por uma força elástica, como se existisse uma mola prendendo uma imagens as suas imagens adjacentes. Considerando o vínculo existente entre as imagens, e permitindo as mesmas a se moverem entre uma iteração e outra no intuito de minimizar a força atuante, encontra-se o MEP. O vínculo existênte é necessário para evitar que todas as imagens sejam levadas para o mesmo ponto.

Seja então  $N + 1$  imagens denotadas por  $[\vec{R}_0, \dots, \vec{R}_N]$  com os pontos extremos  $\vec{R}_0$  e  $\vec{R}_N$  fixos e dados pelos pontos de mínimo inicial e final. A força total atuante na  $i$ -ésima imagem é a soma da força elástica  $\vec{F}_i^e$  devido as imagens adjacentes, e a força local devido à interação com o sistema  $-\vec{\nabla}E(\vec{R}_i)$ . Sendo a força elastica paralela à tangente ao caminho das imagens, e a força total considerada que atua na  $i$ -ésima imagem é

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^e|_{\parallel} - \vec{\nabla}E(\vec{R}_i)|_{\perp}, \quad (2.116)$$

sendo a forma real dada por

$$\vec{\nabla}E(\vec{R}_i)|_{\perp} = \vec{\nabla}E(\vec{R}_i) - \vec{\nabla}E(\vec{R}_i) \cdot \hat{\tau}_i. \quad (2.117)$$

Tendo definido,  $E$  como a energia do sistema em função de todas as coordenadas atômicas e  $\hat{\tau}_i$  o vetor tangente local à  $i$ -ésima imagem. A força elastica na  $i$ -ésima imagem devido às imagens adjacentes pe

$$\vec{F}_i^e|_{\parallel} = k \left( \left| \vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i \right| - \left| \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1} \right| \right) \hat{\tau}_i, \quad (2.118)$$

sendo  $k$  a consntate de mola. A partir da determinação das forças, as imagens são movidas na direção da força resultante até atingir um critério de convergência. Em geral o critério de convergência é requerer que a força resultante em cada imagem seja menor que um valor pré-definido. A Figura 2.7 mostra um exemplo para a posição das imagens antes (após) em vermelho (preto) a convergência para o MEP.

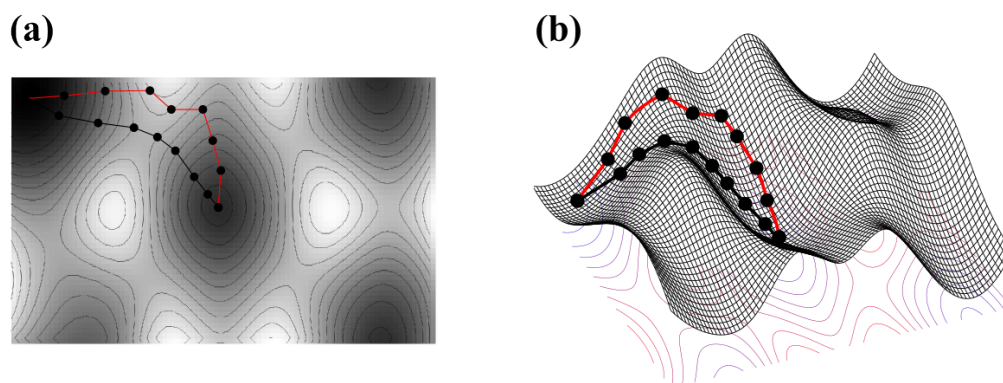


Figura 2.7: Posição das imagens antes (após), em vermelho (preto), a convergência para o MEP. Em (a) mostra-se uma grafico de curvas de contorno e (b) a superfície de energia.

### 2.5.2 CI-NEB

O método CI-NEB, onde CI se refere a *Climbing Image*, é uma modificação no método NEB a fim de obter a energia do estado de transição de forma mais precisa. A otimização do CI-NEB é alterada em relação ao NEB permitindo que a imagem de maior energia  $i_m$ , pertencente ao caminho discretizado, se desloque para a posição de maior energia. Desta forma o ponto de transição é melhor descrito, e portanto a sua energia.

A modificação do método CI-NEB não aumenta de forma significativa o tempo computacional. A modificação consiste em após algumas iterações do método NEB, a imagem de maior energia  $i_m$  é identificada. Após sua identificação determina-se a força que atua nesta imagem não sendo dada pela Eq. 2.116 mas sim por

$$\vec{F}_{i_m} = -\vec{\nabla}E(\vec{R}_{i_m}) + 2\vec{\nabla}E(\vec{R}_{i_m})|_{\parallel}. \quad (2.119)$$

Ou seja, a força real do sistema (sem a componente elástica) mas com a componente na direção do caminho discretizado invertida. Desta forma a imagem  $i_m$  é levada para a região de maior energia do MEP.

## 2.6 Detalhes Computacionais

O cálculo da estrutura atômica e eletrônica através da Teoria do Funcional da Densidade depende de diversos métodos e parâmetros de convergência. Em seguida apresenta-se uma breve descrição dos programas e métodos utilizados para os sistemas estudados.

### 2.6.1 Metais de Transição em Fronteiras de Grão

Para o estudo da funcionalização das fronteiras de grão no grafeno, com os metais de transição Mn, Fe, Co e Ru, foi utilizado o pacote computacional VASP (*Viena Ab initio Simulation Package*). O VASP [104], utiliza o formalismo da DFT em conjunto com método PAW e base de ondas planas. O termo de troca e correlação foi descrito utilizando a GGA na forma proposta por Perdew, Burk e Ernzerhof [76]. Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em ondas planas com uma energia de corte de 400 eV. O mapeamento da Zona de Brillouin seguiu o método de Monkhorst-Pack [105], com malha de 8x8x1 para a FG(5-8) e 6x6x1 para a FG(5-7). Foram realizados testes a respeito da energia de corte (até 450 eV) e mapeamento da Zona de Brillouin (de até 20x20x1), onde os valores descritos anteriormente se mostraram adequados para uma boa descrição da energia de formação das fronteiras de grão. A interação elétron-ion foi levada em consideração através do do método PAW [83]. Todas as geometrias atômicas foram permitidas relaxar até atingir forças menores que 0,025 eV/Å.

### 2.6.2 Retenção de Cd e Hg em Argilominerais

Para o estudo dos metais Cd e Hg nos argilominerais, foi utilizado o pacote computacional Quantum-ESPRESSO [106]. Este pacote computacional utiliza o formalismo da DFT e base em ondas planas. O termo de troca e correlação foi descrito utilizando a GGA na forma RevPBE [80], em conjunto com o vdW-DF [8] para as interações de dispersão. Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em ondas planas com uma energia de corte de 540 eV. O mapeamento da Zona de Brillouin seguiu o método de Monkhorst-Pack [105], com malha de 4x4x1. Foram realizados testes a respeito da energia de corte (até 600 eV) e mapeamento da Zona de Brillouin (de até 8x8x1), onde os valores descritos anteriormente se mostraram adequados para uma boa descrição. A interação elétron-ion foi levada em consideração através do do método PAW [83]. Todas as geometrias atômicas foram permitidas relaxar até atingir forças menores que 0,025 eV/Å. Na geração dos Espectros de Absorção de raios-X para a borda K (orbital 1s) na perturbação dipolar, foi utilizando o pacote XSpectra [107], pertencente ao Quantum-ESPRESSO. O pacote XSpectra é utilizado em um pós processamento após a determinação da densidade de carga de forma auto-consistente pelo Quantum-ESPRESSO, onde é considerado um buraco no estado 1s do átomo absorvedor (Cd ou Hg). No cálculo auto-consistente, para a interação elétron-ion foi utilizado o método GIPAW [84], os demais parâmetros foram tomados iguais aos definidos anteriormente. No pós-processamento a polarização do raio-X foi tomada sempre paralela à direção normal às superfícies dos argilominerais.

## 3 *Resultados - Fronteiras de Grão*

Primeiramente analisaremos a estabilidade energética e a estrutura eletrônica dos metais de transição (MT) Mn, Fe, Co e Ru adsorvidos no grafeno pristino. Em seguida discutiremos as fronteiras de grão, sua geometria e estrutura eletrônica. Por fim o arranjo atômico e estrutura eletrônica, para os metais nas fronteiras de grão em duas concentrações diferentes, serão determinados.

### 3.1 Grafeno

Primeiramente analisamos a adsorção dos MT sobre o grafeno pristino. Escrevendo a energia de adsorção ( $E_a$ ) da forma

$$E_a = E[g] + E[MT] - E[MT/g], \quad (3.1)$$

onde  $E[g]$  e  $E[MT]$  são as energias totais dos sistemas, grafeno e metal de transição, separados, enquanto que  $E[MT/g]$  a energia total do sistema final, sendo o metal adsorvido do grafeno. Para a adsorção dos MT foi considerado 1 átomo do metal por célula (5x5) do grafeno, sendo equivalente a uma concentração superficial de  $7,6 \times 10^{13}$  átomos/cm<sup>2</sup>.

Para todos os MT considerados o sítio de maior estabilidade encontrado é o centro do hexágono formado pelos carbonos do grafeno. A Tabela 3.1 mostra as energias de adsorção, comprimento de ligação entre o MT e o carbono mais próximo, e o momento magnético líquido. A estabilidade energética do sistema foi maior para átomos com maior número atômico, sendo o Mn menos estável para adsorção comparado com o mais estável Ru.

Os valores encontrados para a adsorção estão de acordo com outros estudos teóricos, sendo a energia de adsorção de 0,17eV por átomo de Mn[108]; 1,02, 0,85, 0,65eV por átomo de Fe[108, 109, 110]; 1,27eV por átomo de Co[108]; e 2,64eV por átomo de Ru[111]. Os nossos resultados variam de  $\sim 10\%$  em relação a estes estudos, o que indica uma boa concordância. A distância de ligação aumenta com o número atômico do metal, o que é esperado, uma vez

Tabela 3.1: Energia de adsorção ( $E_a$  em eV/átomo), comprimento de ligação MT-C (em Å), momento magnético líquido ( $m$  em  $\mu_B$ ) para os MT adsorvidos no sítio H do grafeno pristino, e momento magnético do átomo isolado ( $m_{\text{átomo}}$  em  $\mu_B$ ).

MT	$E_a$	MT-C	$m$	$m_{\text{átomo}}$
Mn	0,19	2,08	0,00	5,00
Fe	0,73	2,11	2,01	4,00
Co	1,14	2,11	1,16	3,00
Ru	2,41	2,25	1,46	4,00

que o raio atômico também aumenta com o número atômico. A respeito da magnetização líquida do sistema, temos para todos os metais uma diminuição da magnetização líquida quando comparado com o átomo isolado. A magnetização do sistema é reduzida de 100, 50, 61 e 63% para Mn, Fe, Co e Ru, respectivamente. O Ferro foi o que menos perdeu magnetização, e o que possui a maior magnetização líquida no sistema  $2,01 \mu_b$ .

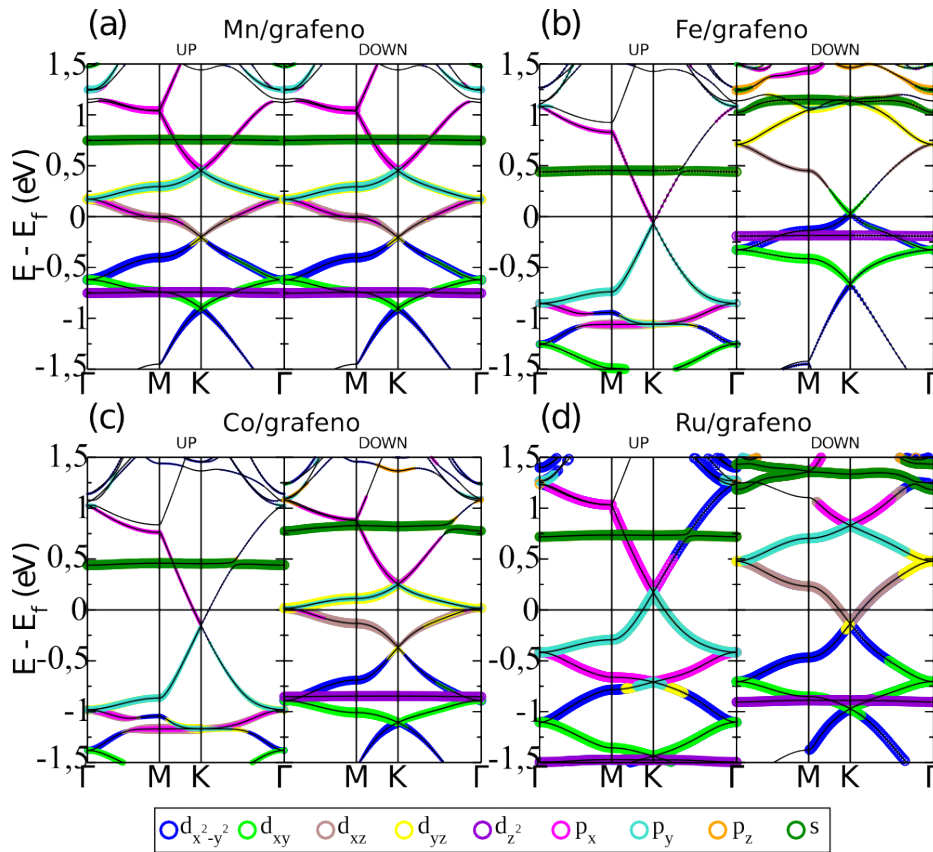


Figura 3.1: Estrutura de bandas para os metais de transição no grafeno, sendo em (a) Mn, (b) Fe, (c) Co e (d) Ru. O nível de Fermi foi tomado como zero.

A Figura 3.1 mostra a estrutura de bandas do sistema após a adsorção, onde o raio dos círculos coloridos é proporcional à contribuição do orbital do metal para a banda. Para todos os sistemas, o cone de Dirac do grafeno (Figura 1.3) é preservado, mas com algum deslocamento



energético. Para o sistema com Mn adsorvido temos (i) todos os estados apresentam degenerescência de spin, uma vez que o momento magnético líquido é nulo, e (ii) o cone de Dirac encontra-se abaixo do nível de Fermi, devido à uma dopagem do grafeno tipo n. Para o Fe, Co e Ru o cone de Dirac sofre deslocamentos energéticos diferentes para spins diferentes, sendo localizados um acima e outro abaixo do nível de Fermi devido à magnetização induzida pelo átomo adsorvido.

## 3.2 Fronteiras de Grão

A Figura 3.2 apresenta o modelo estrutural e estrutura de bandas de duas fronteiras de grão, identificadas como FG(5-8) e FG(5-7). Uma das fronteiras de grão, dita FG(5-7), é composta por um pentágono e um heptágono dispostos de forma regular (Figura 3.2(a1)). Enquanto que a fronteira de grão, dita FG(5-8), é composta por pares de pentágonos e um octágono dispostos de forma sucessiva ao longo da direção zig-zag do grafeno (Figura 3.2(b1)). Para as FG(5-7) e FG(5-8) foram consideradas células unitárias com 60 e 42 átomos de carbono, respectivamente. Sendo que para o sistema FG(5-7) foram consideradas duas fronteiras na célula unitária para garantir a periodicidade na direção x (Figura 3.2(a1)). Desta maneira, a distância entre uma fronteira e sua imagem no nosso estudo é de 12,27 e 22,83 Å para a FG(5-7) e FG(5-8), respectivamente.

A fim de analisar a estabilidade de cada fronteira, foi calculada a energia de formação<sup>1</sup> dos defeitos extensos. Para uma melhor comparação foi considerada uma célula unitária da FG(5-7) com uma maior quantidade de átomos, de tal forma que a distância entre fronteiras é de 24,54 Å, um valor mais próximo ao da FG(5-8) de 22,83 Å. Desta forma temos as energias de formação de 6 e 11 meV/Åátomo para a FG(5-7) e FG(5-8), respectivamente, que estão de acordo com outros trabalhos teóricos [112, 34]. Temos então uma energia de formação para a FG(5-7) de até 46% menor que para a FG(5-8) para um mesmo espaçamento entre as fronteiras. Isto é esperado, uma vez que a FG(5-7) é encontrada em amostras de grafeno sendo formada espontaneamente, enquanto que a FG(5-8) é induzida experimentalmente [5, 4]

A estrutura de bandas das fronteiras são caracterizadas por uma dispersão linear para vetores de onda paralelos à direção do defeito extenso ( $\Gamma - Y$ ). Para outros vetores de onda não paralelos à direção da fronteira de grão, o sistema FG(5-7) (Figura 3.2(a2)) não apresenta estados próximos ao nível de Fermi. Enquanto que para a FG(5-8) (Figura 3.2(b2)) apresenta uma alta concentração de estados próximo ao nível de Fermi, sendo nas proximidades do ponto  $L$

<sup>1</sup>temos a energia de formação definida como  $E_f = (E[FG] - E[\text{grafeno}])/L$  com  $E[FG]$  e  $[\text{grafeno}]$  a energia total para a fronteira de grão e para o grafeno com a mesma quantidade de átomos, e  $L$  o comprimento da fronteira na célula unitária.

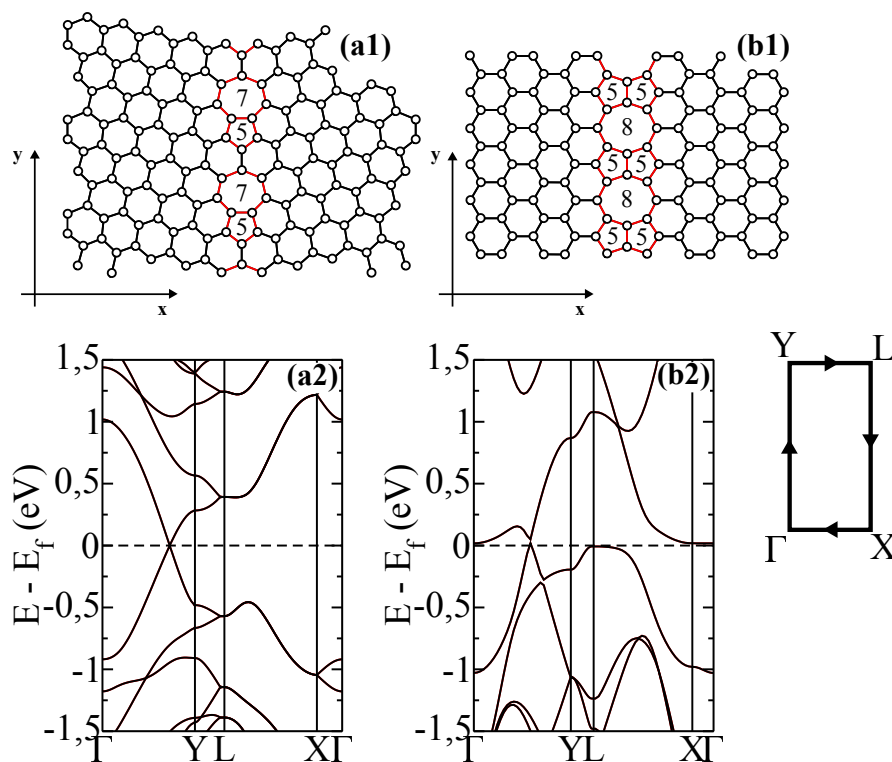


Figura 3.2: Estrutura atômica para as fronteiras de grão, em (a1) FG(5-7), (b1) FG(5-8), e estrutura de bandas (a2) FG(5-7), (b2) FG(5-8). O retângulo à direita da imagem mostra o caminho percorrido na zona de Brillouin.

e na direção  $X - \Gamma$ . Estes estados localizados dão origem ao magnetismo presente na FG(5-8) quando dopada tipo n [113].

Analisaremos em seguida a adsorção dos metais de transição (MT) sobre as fronteiras de grão, primeiramente considerando um átomo de MT por célula unitária, e em seguida dois MT por célula unitária.

### 3.2.1 1 Átomo por Célula Unitária

Primeiramente foi considerado a adsorção de um MT por pentágono e heptágono da FG(5-7), e por par de pentágono e octágono na FG(5-8) (Figura 3.3). Esta condição corresponde a uma densidade linear de MT igual a  $2,8 \times 10^7$  e  $3,8 \times 10^7 \text{cm}^{-1}$  para FG(5-7) e FG(5-8), respectivamente.

#### Propriedades Estruturais

Os sítios de adsorção mais estáveis encontrados para os MT sobre as FG(5-7) e FG(5-8) são mostrados na Figura 3.3. Sendo para a FG(5-7) sobre o centro do pentágono (P) e do heptágono

(H), formado pelos átomos de carbono na região da fronteira. Para a FG(5-8) os sítios são sobre o centro do pentágono (P) e o octágono (O), formado pelos átomos de carbono na região da fronteira. Veja que, (i) na FG(5-8) temos dois pentágonos equivalentes na célula unitária, (ii) para a FG(5-7) são consideradas duas fronteiras por célula unitária a fim de garantir a periodicidade do sistema. As geometrias finais mostradas na Figura 3.3 foram obtidas a partir da relaxação completa dos átomos até atingir valores de força em cada átomo menor que  $0,025 \text{ eV/\text{Å}}$ .

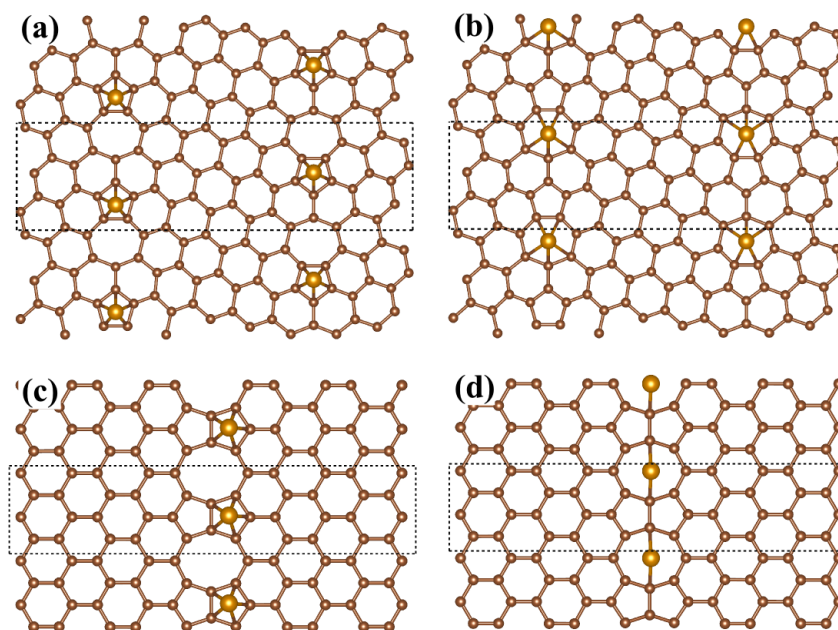


Figura 3.3: Sítios de adsorção na FG(5-7), pentágono (a) e heptágono (b); e na FG(5-8) pentágono (c), e octágono (d). A região pontilhada marca a célula unitária considerada.

Na Tabela 3.2 são mostrados as energias de adsorção (Eq. 3.1), e momento magnético líquido para os MT nos sítios mais estáveis da FG(5-8) e FG(5-7). Para a FG(5-8) todos os MT se mostraram energeticamente mais estáveis para a adsorção sobre o pentágono (P). Em particular para o Fe adsorvido sobre o sítio P na FG(5-8), nomeado Fe[P]/FG(5-8), mostrou-se mais fortemente ligado à esta fronteira por  $0,9 \text{ eV/átomo}$  comparado com o grafeno prístino,  $E_a = 0,73 \rightarrow 1,62 \text{ eV/átomo}$ . A mesma tendência à maior estabilidade do sistema MT[P]/FG(5-8) comparado com a adsorção sobre o grafeno foi observada para os demais metais, sendo a energia de adsorção mais estável por  $\approx 1,0 \text{ eV/átomo}$ . A não ser para o Fe, o sítio octágono mostrou-se como o segundo mais estável para os MT, com menor energia de adsorção por  $0,15 - 0,82 \text{ eV/átomo}$  em relação ao pentágono. Para o Fe a energia de adsorção para Fe[P]/FG(5-8) e Fe[O]/FG(5-8) são praticamente as mesmas.

Para a adsorção dos MT sobre a FG(5-7), observa-se uma preferência pelo sítio pentágono (P) para o Mn e Ru, enquanto que Fe e Co são mais estáveis para o sítio heptágono (H). Para o Co[P]/FG(5-7) e Co[H]/FG(5-7) obteve-se uma energia de adsorção próxima, sendo por-

Tabela 3.2: Energia de adsorção ( $E_a$  em eV/átomo), momento magnético líquido ( $m$  em  $\mu_B$ ) dos sistemas MT/FG(5-8) e MT/FG(5-7), para os TM adsorvidos nos sítios pentágono (P), heptágono (H), e octágono (O).

MT/FG(5-8)	$E_a$		m	
	P	O	P	O
Mn	1,31	1,16	4,30	4,27
Fe	1,62	1,61	2,76	3,12
Co	2,00	1,64	0,93	1,89
Ru	3,63	2,81	0,00	1,70
MT/FG(5-7)	$E_a$		m	
	P	H	P	H
Mn	0,87	0,79	4,48	4,21
Fe	1,06	1,36	2,54	2,13
Co	1,52	1,53	1,03	1,05
Ru	3,05	2,78	0,00	1,71

tanto sua probabilidade de ocupação destes sites praticamente a mesma. Temos para os MT adsorvidos no sítio mais estável da FG(5-7) uma maior estabilidade que para o grafeno por  $\approx 0,5$  eV/átomo.

Desta forma é esperada uma maior probabilidade para que os MT de transição ocupem os sítios das fronteiras de grão em relação aos sítios do grafeno pristino. Ainda mais, podemos concluir uma maior estabilidade energética para os MT perante adsorção sobre a FG(5-8) de  $\sim 0,5$  eV/átomo em comparado com a FG(5-7).

### Barreiras de Difusão

Foram determinadas as barreiras de difusão para os MT sobre as fronteiras de grão utilizando o método CI-NEB descrito na Metodologia. Em particular para o Fe as barreiras são mostradas na Figura 3.4. Para o sistema Fe/FG(5-8), e o ferro migrando apenas nos sítios P e O da fronteira temos uma barreira de energia líquida de 0,37 eV,  $\text{Fe}[\text{O}] \xrightarrow{0,34\text{eV}} \text{Fe}[\text{P}'] \xrightarrow{0,28\text{eV}} \text{Fe}[\text{P}] \xrightarrow{0,37\text{eV}} \text{Fe}[\text{O}]$  (Figura 3.4(c)). Esta energia de difusão é menor que a barreira para o Fe migrar nos hexágonos adjacentes à fronteira,  $\text{Fe}[\text{g}] \xrightarrow{0,46\text{eV}} \text{Fe}[\text{g}']$ , ou mesmo na região pristina do grafeno que possui barreira de 0,45 eV. É importante notar também que a barreira de energia para que o Fe saia da região da fronteira é  $> 0,5$  eV, com  $\text{Fe}[\text{P}] \xrightarrow{0,51\text{eV}} \text{Fe}[\text{g}]$  e  $\text{Fe}[\text{O}] \xrightarrow{0,50\text{eV}} \text{Fe}[\text{g}]$ . Estes resultados indicam que existe uma preferência para a difusão do Fe sobre os sítios da FG(5-8). Desta forma é esperado a formação de trilhas de Fe sobre a fronteira de grão.

Para a difusão do Fe sobre os sítios hexagonais na FG(5-7), sendo o caminho de difusão T1 mostrados na Figura 3.4(b) e 3.4(d), é encontrada uma barreira entre 0,5 – 0,6 eV, um va-

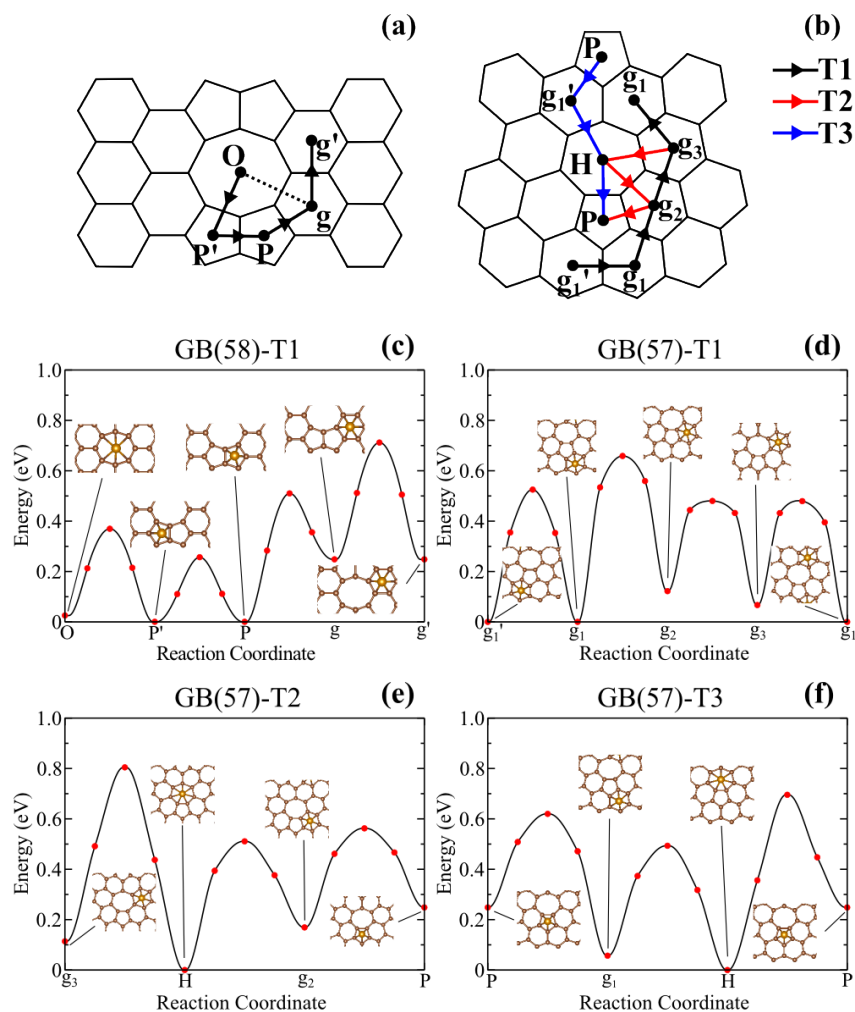


Figura 3.4: Caminhos de migração na FG(5-8) (a) e FG(5-7) (b); barreiras de energia para a migração sobre caminho T1 na FG(5-8) (c), e sobre caminhos T1 (d), T2 (e) e T3 (f) para a FG(5-7).

lor maior que o encontrado para a FG(5-8) nos hexágonos adjacentes. Mas considerando uma combinação dos caminhos T2 e T3 (Figura 3.4(b)) temos para  $\text{Fe}[\text{H}] \xrightarrow{0,46\text{eV}} \text{Fe}[\text{g}2] \xrightarrow{0,39\text{eV}} \text{Fe}[\text{P}] \xrightarrow{0,37\text{eV}} \text{Fe}[\text{g}1] \xrightarrow{0,45\text{eV}} \text{Fe}[\text{H}]$  o caminho de difusão com menor barreira líquida, sendo de 0,46 eV. Este valor de barreira de difusão é praticamente o mesmo para a região pristina do grafeno de 0,45 eV. É importante notar que a barreira de difusão do Fe para fora da região da fronteira é maior que para o mesmo migrar nos sítios fronteira, já que  $\text{Fe}[\text{g}2] \xrightarrow{0,45\text{eV}} \text{Fe}[\text{pristino}]$ , é maior que  $\text{Fe}[\text{g}2] \xrightarrow{0,39\text{eV}} \text{Fe}[\text{P}]$ . Em contraste, para a barreira de energia  $\text{Fe}[\text{g}1] \rightarrow \text{Fe}[\text{pristino}]$  e  $\text{Fe}[\text{g}1] \rightarrow \text{Fe}[\text{H}]$  é praticamente a mesma, sendo 0,45 e 0,44 eV, respectivamente. Por fim para  $\text{Fe}[\text{g}3]$ , as barreiras de energia para os hexágonos vizinhos  $\text{Fe}[\text{g}3] \xrightarrow{0,40\text{eV}} \text{Fe}[\text{g}1]/\text{Fe}[\text{g}2]$  é menor que para  $\text{Fe}[\text{g}3] \rightarrow \text{Fe}[\text{pristino}]$  de 0,45 eV. Sendo assim para todos os sítios no extremo da fronteira de grão com a região pristina,  $\text{Fe}[\text{g}1]$ ,  $\text{Fe}[\text{g}2]$  e  $\text{Fe}[\text{g}3]$  é mais provável que o Fe migre para o interior da FG(5-7) do que em direção à região pristina. Desta forma podemos

inferir que de forma similar à FG(5-8), existe um canal de difusão para o Fe sobre a FG(5-7), sendo determinado pelos sítios da fronteira.

Tabela 3.3: Barreiras de energia (eV) para a difusão dos MT sobre os sítios da FG(5-8). É mostrado também a barreira para difusão entre o centro de dois hexágonos do grafeno pristino. Na descrição  $\rightarrow$  indica difusão no sentido informado pelo caminho e  $\leftarrow$  indica difusão no sentido contrário.

caminho	Mn		Fe		Co		Ru	
	$\rightarrow$	$\leftarrow$	$\rightarrow$	$\leftarrow$	$\rightarrow$	$\leftarrow$	$\rightarrow$	$\leftarrow$
O $\rightarrow$ P	0,46	0,50	0,34	0,37	0,29	0,60	0,26	1,10
P $\rightarrow$ P'	0,11	0,11	0,28	0,28	0,44	0,44	0,68	0,68
P $\rightarrow$ g	0,58	0,20	0,51	0,26	0,65	0,28	1,14	0,42
g $\rightarrow$ g'	0,20	0,20	0,46	0,46	0,46	0,46	0,73	0,73
g $\rightarrow$ O	0,21	0,63	0,27	0,50	0,29	0,35	0,42	0,29
grafeno pristino	0,46		0,45		0,42		0,62	

Para os demais MT foram estudadas as barreiras de difusão apenas para a FG(5-8), uma vez que a mesma é mais estável perante absorção. Considerando o mesmo caminho T1 da Figura 3.4(a), as energias de cada barreira é mostrada na Tabela 3.3. Para o Mn obtém-se uma barreira de difusão líquida no caminho Mn[P]  $\rightarrow$  Mn[O]  $\rightarrow$  Mn[P] de 0,50 eV; similarmente no mesmo caminho para o Co e Ru obteve-se a barreira de 0,60 e 1,10 eV, respectivamente. Comparando estes valores com a barreira de difusão na região pristina do grafeno 0,46, 0,42 e 0,62 eV para Mn, Co, e Ru, respectivamente, observa-se um maior valor para a região da fronteira. Ou seja, a taxa de difusão dos MT Mn, Co e Ru é maior na região pristina do grafeno em comparação com os sítios da FG(5-8). Ainda mais, podemos observar que as barreiras de energia associada à difusão para fora da região da fronteira MT[P] $\rightarrow$ MT[g] é de 0,58, 0,65 e 1,14 para o Mn, Co e Ru, respectivamente. Estes valores são dezenas de meV maiores que as barreiras de difusão ao longo dos sítios da FG(5-8).

Na equação de Arrhenius para a taxa de transição  $R_{A\rightarrow B} = \nu \exp(-E^{barr}/kT)$ , podemos considerar a frequência  $\nu$  aproximadamente a mesma para todos os sítios. Temos para a difusão do Co sobre a FG(5-8), que a taxa de transição no caminho Co[P]  $\rightarrow$  Co[O] é  $\sim 3$  vezes maior que a taxa para se mover saindo da fronteira, Co[P]  $\rightarrow$  Co[g], à uma temperatura de 300 °C. Da mesma forma temos a taxa de transição para MT[P]  $\rightarrow$  MT[O],  $\sim 5$  e  $\sim 2$  vezes maior que para MT[P]  $\rightarrow$  MT[g], para os metais de transição Mn e Ru, respectivamente. O Fe em particular apresenta a melhor condição para difusão sobre a FG(5-8), sendo a transição Fe[P]  $\rightarrow$  Fe[O]  $\sim 16$  vezes maior que Fe[P]  $\rightarrow$  Fe[g]. Estes resultados mostram que existe uma preferência energética, não tão forte como para o Fe, para a difusão dos metais de transição Mn, Co e Ru ao longo dos sítios da FG(5-8).

### Propriedades eletrônicas e magnéticas

Para a estrutura de banda das FG(5-8) e FG(5-7), os estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi em sua maioria são localizados na região de fronteira [5]. A partir da adsorção dos MT ocorre uma hibridização dos seus estados com os das fronteiras de grãos, como é mostrado nas Figuras 3.5 e 3.6, onde a contribuição de cada orbital do MT é proporcional aos círculos coloridos.

Para o sistema Fe[P]/FG(5-8) temos (i) para as bandas de spin-up o orbital 4s do Fe se hibridiza com os orbitais  $\pi$  do grafeno, dando origem a estados metálicos entre  $E_f \pm 0,5$  eV, indicado como c1 na Figura 3.5(a); enquanto que (ii) para as bandas de spin-down, os orbitais  $3d_{x^2-y^2}$  e  $3d_{z^2}$  do Fe dão origem à bandas localizadas (sem dispersão) sobre o nível de Fermi. Como a contribuição para a condutividade está associada à declividade da banda cruzando o nível de Fermi, e a partir de (i) e (ii) podemos inferir a existência de uma corrente com anisotropia de spin. Ou seja, dependendo da orientação magnética do sistema pode-se encontrar uma corrente efetiva de elétrons com spin-up ou spin-down. Este mesmo comportamento não é esperado para Co[P]/FG(5-8) e Ru[P]/FG(5-8), Figura 3.5(b) e (c). Para o Co[P]/FG(5-8), da mesma forma que Fe[P]/FG(5-8) é encontrado um estado de hibridização dos orbitais 4s com o orbitais  $\pi$  do grafeno, indicado como c1, mas o mesmo se encontra  $\sim E_f + 0,5$  eV. Enquanto que para o Ru[P] as bandas para spin-up e spin-down são degeneradas.

Para o sítio octágono temos que Fe[O]/FG(5-8) não apresenta a corrente anisotrópica de spin como Fe[P]/FG(5-8). Neste sistema não temos estados metálicos, para ambas polarização de spin, na direção de propagação  $\Gamma - Y$ , ou seja paralela à fronteira de grão; no entanto, para direções de propagação diagonais à direção da fronteira de grão temos estados metálicos  $\pi$  do grafeno para ambos spin-up e spin-down, sendo para o último com uma contribuição dos orbitais  $3d_{x^2-y^2}$  e  $3d_{xy}$  do Fe. Nos sistemas menos estáveis Co[O] e Ru[O]/FG(5-8) comparados com Co[P] e Ru[P]/FG(5-8) temos (i) para o Co[O]/FG(5-8) o sistema é metálico para ambas configurações de spin, e (ii) para o Ru[O]/FG(5-8) a degenerescência de spin encontrada em Ru[P]/FG(5-8) não é apresentada sendo o sistema com magnetização líquida  $1,70 \mu_b$ .

Discutindo em particular os sistemas Mn[P] e Mn[O]/FG(5-8), Figuras 3.5(d) e (h) respectivamente, a estrutura de bandas na direção  $\Gamma - Y$  apresenta um caráter *half-metal*, que está de acordo com estudos teóricos anteriores [114, 115]. No entanto na direção  $L - X$  observa-se estados metálicos composto pela hibridização dos orbitais 3d do Mn com os orbitais  $\pi$  do grafeno, dando origem a uma estrutura do tipo cone de Dirac em  $\sim E_f + 0,3$  eV. Ainda se compararmos a estrutura de bandas Mn[P] e Mn[O]/FG(5-8), com a Figura 3.2(b2), para a direção  $\Gamma - Y$

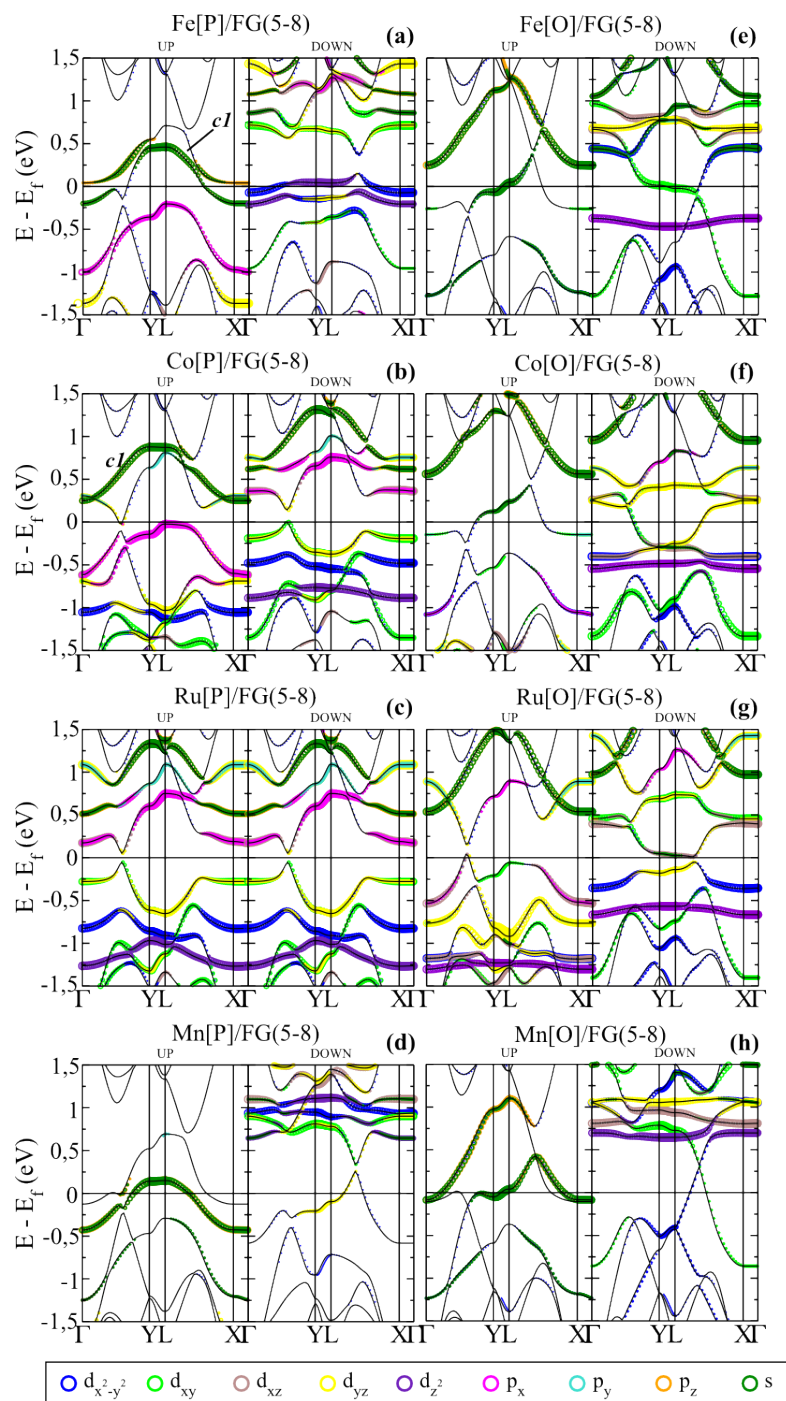


Figura 3.5: Estrutura de bandas para os MT adsorvidos na FG(5-8), para os sítios mais estáveis. Em (a) Fe[P], (b) Co[P], (c) Ru[P], (d) Mn[P], (e) Fe[O], (f) Co[O], (g) Ru[O] e (h) Mn[O].

verifica-se que o ponto de Dirac é preservado para spin-up e se encontra abaixo do nível de Fermi, isto indica uma dopagem do tipo-n na FG(5-8) com a presença do Mn. Podemos concluir que a existências das bandas metálicas em  $L - X$  não permite o comportamento *half-metal* no Mn/FG(5-8).

As estruturas de banda para adsorção dos MT na FG(5-7) são mostradas na Figura 3.6.



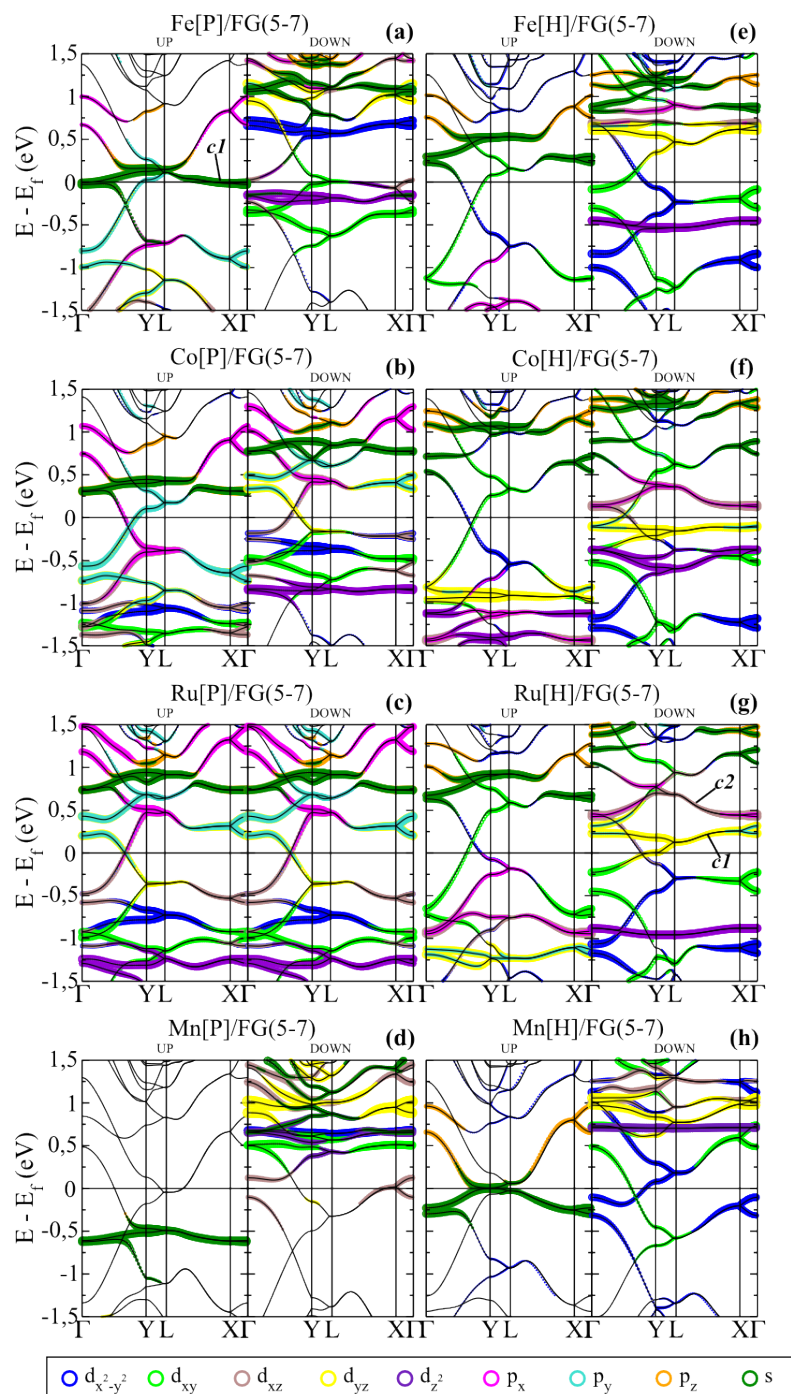


Figura 3.6: Estrutura de bandas para os MT adsorvidos na FG(5-7), para os sítios mais estáveis. Em (a) Fe[P], (b) Co[P], (c) Ru[P], (d) Mn[P], (e) Fe[H], (f) Co[H], (g) Ru[H] e (h) Mn[H].

Para os sistemas MT[P]/FG(5-7) podemos observar a existência de bandas mais localizadas comparado com a MT[P]/FG(5-8). Isto é devido à menor superposição dos orbitais entre MT vizinhos, uma vez que a distância entre os metais MT[P]-MT[P] aumenta de 4,92 para 6,63 Å, nas FG(5-8) e FG(5-7), respectivamente. Para Fe[P], Co[P] e Ru[P]/FG(5-7) o cone de Dirac da fronteira (Figura 3.2(a2)) é preservado sofrendo uma separação energética para o Fe e Co,

mas mantendo a degenerescência de spin para o Ru, já que existe uma magnetização líquida de 2,54, 1,03 e 0,00  $\mu_B$ , respectivamente. Nos sistemas MT[H]/FG(5-7), para MT = Fe, Co e Ru, (i) da mesma forma que para o sítio P o cone de Dirac da fronteira é preservado, (ii) existe uma grande densidade de estados localizado para spin-down nas proximidades do nível de Fermi. Desta forma é esperado uma corrente anisotrópica para spin-up e spin-down. Ou seja para os sistemas Fe[H], Co[H] e Ru[H]/FG(5-7) é esperada uma corrente efetiva de elétrons com spin-up. Enquanto que os estados localizados (spin-down) dos MT atuam como centro espalhadores.

Para o Mn em particular, o sistema Mn[P]/FG(5-7) se mantêm metálico, com os estados metálicos dados principalmente pelos orbitais  $\pi$  do grafeno. No entanto para Mn[H]/FG(5-7) observa-se (i) estados de spin-up com pouca dispersão no nível de Fermi, enquanto que (ii) para o spin-down existe bandas metálicas dadas pela hibridização dos orbitais  $3d_{x^2-y^2}$  e  $3d_{xy}$  do Mn com os orbitais  $\pi$  do grafeno. Desta forma também é esperada a corrente anisotrópica de spin para Mn[H]/FG(5-7).

### 3.2.2 2 Átomos por Célula Unitária

Uma vez que existe a formação de canais de difusão sobre as fronteiras de grão, é esperado o acúmulo de MT sobre as mesmas. Desta forma para o estudo da primeira etapa de formação de trilhas de MT, foi considerado uma maior concentração de MT por célula unitária, correspondendo a uma concentração linear de  $1,4 \times 10^7$  e  $1,9 \times 10^7$  átomos/cm<sup>-1</sup> para a FG(5-8) e FG(5-7) respectivamente.

#### Propriedades energéticas e estruturais

Dos diversos sítios de adsorção considerados, os mais estáveis mostraram ser: para FG(5-8) inicialmente os MT ocupando os dois pentágonos adjacentes (PP), e um MT no pentágono e outro no octágono (PO); e para a FG(5-7) um MT ocupando o pentágono e outro no heptágono (PH). As estruturas após a relaxação atômica são mostradas na Figura 3.7. Onde para Fe[PO] e Mn[PO]/FG(5-8) foi encontrada uma geometria de equilíbrio em um arranjo *zig-zag* (Figura 3.7(a)), enquanto que para Co[PO] e Ru[PO]/FG(5-8) é formado um arranjo linear (Figura 3.7(c)). Para as configurações MT[PP]/FG(5-8) e MT[PH]/FG(5-7) é formada uma estrutura de dímeros como mostra a Figura 3.7(b) e (d), respectivamente.

As energias de adsorção e momento magnético líquido para dois MT por célula unitária adsorvidos na FG(5-8) são mostrados na Tabela 3.4. Todos os sistemas com maior concentração

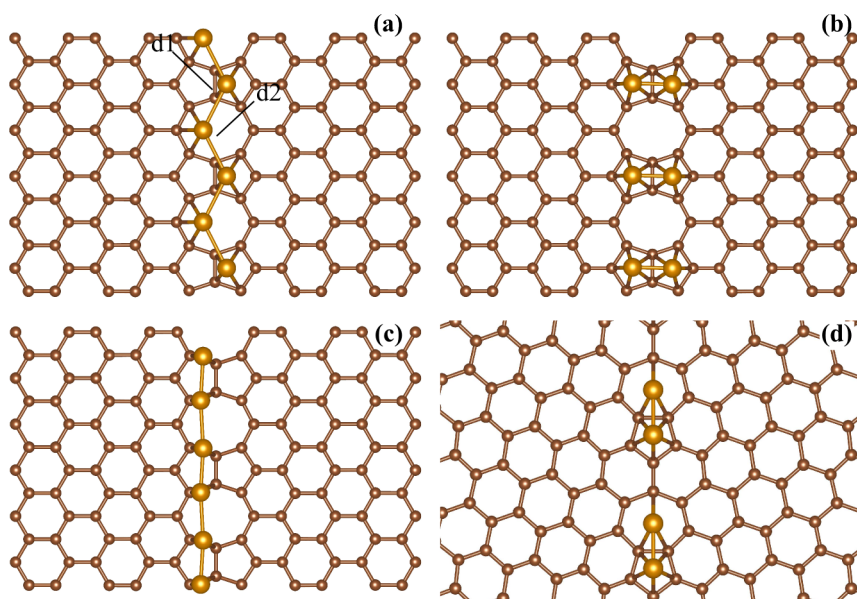


Figura 3.7: Estrutura atômica após a relaxação mostrando as finais para FG(5-8) no sítio PO com arranjo *zig-zag* (a), sítio PP (b), sítio PO com arranjo linear (c), e para a FG(5-7) sítio PH (d).

de MT mostraram ser mais estáveis, perante a adsorção, por  $\sim 1,5$  eV/átomo em comparação com a menor concentração estudada anteriormente. Quando se aumenta a concentração, diminuído então a distância entre os MT, permite a maior interação entre os metais que formam uma ligação covalente, e desta forma incrementando-se a estabilidade energética do sistema. Os sistemas mais estáveis encontrados foram MT[PO]/FG(5-8) com energia de adsorção mais estável por 0,37, 0,50 e 1,30 eV/átomo comparado com MT[PP]/FG(5-8) em relação à adsorção de Mn, Co e Ru, respectivamente. Para o Fe[PO] e Fe[PP]/FG(5-8) obteve-se energia de adsorção próximas com 0,07 eV/átomo de diferença, indicando a coexistência destas duas configurações.

Tabela 3.4: Energia de adsorção ( $E_a$  em eV/átomo), e momento magnético líquido ( $m$  em  $\mu_B$ ) dos sistemas MT/FG(5-8), para dois MT por célula unitária; com um MT adsorvido no sítio pentágono e outro no sítio octágono (PO), e para dois MT adsorvidos nos dois pentágonos adjacentes (PP).

MT/FG(5-8)	$E_a$		m	
	PO	PP	PO	PP
Mn	2,51	2,14	0,10	0,00
Fe	2,93	2,86	3,14	3,17
Co	3,07	2,57	1,46	2,14
Ru	5,32	4,02	0,00	1,29

Na Tabela 3.5 são mostradas as energias de adsorção e momento magnético líquido para MT[PH]/FG(5-7). Para a FG(5-7) os sistemas de maior concentração mostraram-se mais estáveis por  $\sim 0,90$  eV/átomo em comparação com a menor concentração estudada anteriormente. Da

mesma forma que para FG(5-8) esta maior estabilidade é devido à interação TM-TM formando ligação covalente entre si.

Tabela 3.5: Energia de adsorção ( $E_a$  em eV/átomo), momento magnético líquido ( $m$  em  $\mu_B$ ) para os sistemas MT/FG(5-7), para dois MT por célula unitária, com um MT adsorvido no pentágono e um no heptágono (PH).

MT/FG(5-7)	$E^a$	$m$
Mn	1,82	0,17
Fe	2,32	3,04
Co	2,45	1,37
Ru	3,92	1,61

Estes resultados indicam uma preferência pela aglomeração dos metais sobre as fronteiras de grão, dando suporte aos trabalhos experimentais recentes sobre a formação de estruturas lineares de MT definidas pelas fronteiras de grão [116, 6, 117]. Podemos inferir que a formação destas nanolinhas de metais de transição (NL-MT) ocorrerão segundo o processo: (i) inicialmente pela incorporação dos MT na fronteira de grão mediante uma interação MT-FG, uma vez que os sítios da FG são mais reativos; (ii) a partir do aumento de concentração dos MT a formação das NL-MT é mediada pela interação MT-MT como descrito anteriormente.

### Propriedades Eletrônicas e magnéticas

As propriedade eletrônicas e magnéticas das NL-MT são mediadas pela interação entre MT-MT e MT-FG. Primeiramente analisando as propriedades magnéticas, foi determinado a diferença entre as energias totais das configurações antiferromagnéticas (AFM) e ferromagnética (FM),  $\Delta E_m = E_{AFM} - E_{FM}$ <sup>2</sup>. O sistema é dito ter configuração AFM quando os dois MT da célula unitária possuem spin total antiparalelos, enquanto para configuração FM os MT possuem spin total paralelos. Para o sistema Mn[PO]/FG(5-8) a configuração AFM é mais estável com  $\Delta E_m = -0,22$  eV/átomo. No entanto como os sítios P e O apresentam diferentes hibridizações com os orbitais do grafeno, temos diferentes magnetizações para os MT[P] e MT[O]. Desta forma ao invés de Mn[PO]/FG(5-8) apresentar acoplamento AFM, este apresenta uma configuração ferrimagnética, com magnetização líquida de  $m = 0,1 \mu_b$ . Na Figura 3.8(a) é apresentada a densidade de spin para o Mn[PO]/FG(5-8) ferrimagnético, sendo nesta configuração a distância de ligação Mn-Mn de  $2,76 \text{ \AA}$  ( $d_1 = d_2$  na Figura 3.7(a)).

A estrutura de bandas para spin-up e spin-down do sistema ferrimagnético Mn[PO]/FG(5-8) apresentam poucas diferenças devido aos diferentes sítios em que cada átomo se encontra.

<sup>2</sup>Valores negativos (positivos) para  $\Delta E_m$  indicam a maior estabilidade da configuração AFM (FM)

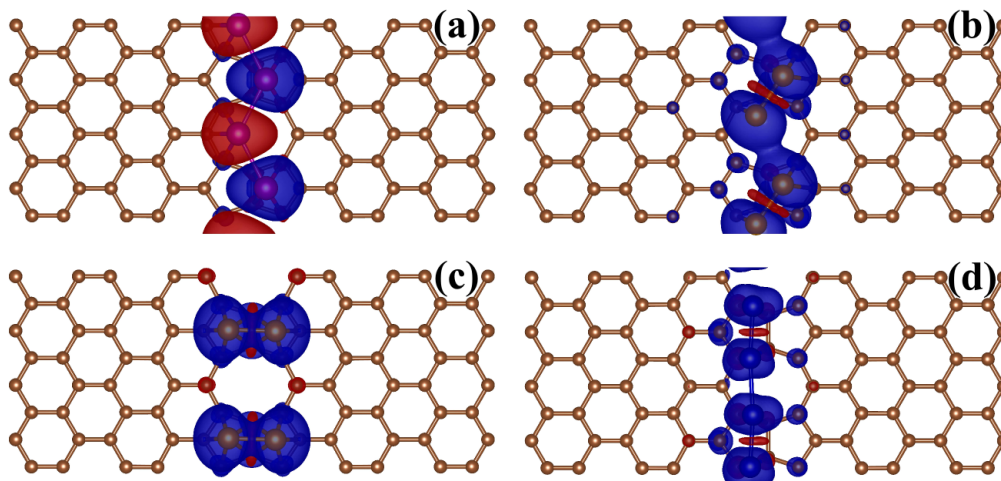


Figura 3.8: Densidade de magnetização  $m(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) - n_{\downarrow}(\vec{r})$  para a FG(5-8) nas configurações ferrimagnética Mn[PO] (a), FM Fe[PO] (b), FM Fe[PP] (c) e FM Co[PO] (d). As superfícies mostradas possuem densidades de  $2,2 \times 10^{-3} e/\text{\AA}^3$ , onde azul (vermelho) correspondem uma maior densidade de spin-up (spin-down).

Para ambos spins na direção  $L - X$  é apresentada uma estrutura cone de Dirac, com maior contribuição dos orbitais  $\pi$  do grafeno, da mesma forma que para o spin-down dos sistemas Mn[P] e Mn[O]/FG(5-8) (Figura 3.5(d) e (h)). O momento magnético de cada átomo de Mn é de  $4,08$  e  $4,18 \mu_b$  para o átomo sobre o sítio P e O, respectivamente. Este momento magnético é em sua maioria por elétrons com spin desemparelhados do orbital 3d do Mn; onde os orbitais 3d ocupados (desocupados) estão em aproximadamente  $E_f - 3 \text{ eV}$  ( $E_f + 1 \text{ eV}$ ).

Em contraste ao ferrimagnetismo, para os sistemas Fe[PO] e Fe[PP]/FG(5-8) a configuração magnética mais estável é FM, com  $\Delta E_m = 0,14$  e  $0,21 \text{ eV/átomos}$ , e magnetização líquida de  $3,14$  e  $3,17 \mu_b$ , respectivamente. A Figura 3.8(b) e (c) apresenta a densidade de magnetização dos sistemas Fe[PO] e Fe[PP]/FG(5-8), onde observa-se que a magnetização do sistema se encontra principalmente sobre os átomos de Fe. Na geometria de equilíbrio para o estado FM do Fe[PO]/GB(5-8), os átomos de Fe formam uma estrutura de dímeros com distância de ligação de  $2,17 \text{ \AA}$  e distância entre dímeros de  $3,36 \text{ \AA}$  ( $d_1$  e  $d_2$  na Figura 3.7(a)). A estrutura de bandas de spin-up dos sistemas Fe[PP] e Fe[PO]/FG(5-8) (Figura 3.4 (b) e (c)) preserva a estrutura de cone da FG(5-8) (Figura 3.2(b2)), mas localizado abaixo do nível de Fermi, indicando uma transferência de carga do Fe para o grafeno. Em contraste, a estrutura de bandas de spin-down é caracterizada por bandas mais localizadas predominantemente dos orbitais 3d do Fe. Desta forma assim como para Fe[P]/FG(5-8) é esperada uma corrente efetiva com polarização de spin.

Para os sistemas Co[PO] e Ru[PO]/FG(5-8), cuja estrutura relaxada apresenta geometria linear (Figura 3.7 (c)), observa-se duas configurações magnéticas distintas. Co[PO]/FG(5-8) apresenta configuração FM, com magnetização localizada principalmente sobre os átomos de

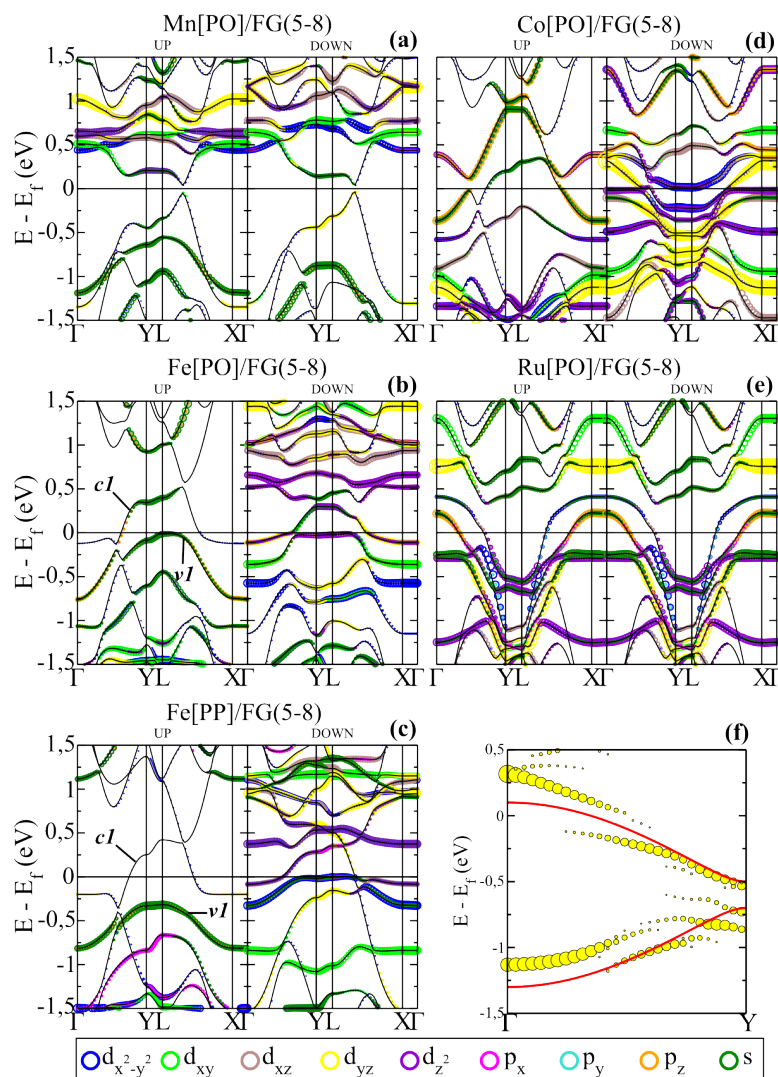


Figura 3.9: Estrutura de bandas para a FG(5-8) com os MT adsorvidos na configuração Mn[PO] (a), Fe[PO] (b), Fe[PP] (c), Co[PO] (d) e Ru[PO] (e). Em (f) mostra-se os orbitais  $3d_{yz}$  do Co no Co[PO]/FG(5-8) em amarelo, e em vermelho a banda obtida pelo método da ligação forte para uma cadeia linear de dímeros.

Co (Figura 3.8 (d)). A estrutura de bandas para este sistema, Figura 3.9 (d), assim como para o Fe[PO]/FG(5-8) indica uma corrente efetiva com polarização de spin, uma vez que as bandas de spin-up apresentam estados metálicos e as de spin-down são caracterizadas por uma alta densidade de estados localizados próximo ao nível de Fermi, gerando os centros espalhadores. Podemos observar que para Co[PO]/FG(5-8) temos bandas de spin-down com uma grande contribuição do orbital  $3d_{yz}$  do Co (círculos amarelos) entre  $E_f + 0,5 eV$  e  $E_f - 1,25 eV$ . De fato podemos observar que este orbital para esta cadeia linear de Co no arranjo Co[PO]/FG(5-8) pode ser bem descrita pelo método de ligação forte [25, 118] de uma cadeia de dímeros, Figura 3.9 (f), onde os círculos amarelos são os orbitais  $3d_{yz}$  obtidos pelo método auto-consistente



e as linhas vermelhas pela método da ligação forte<sup>3</sup>. Desta forma em contraste com o Mn[PO], Fe[PO] e Fe[PP]/FG(5-8) que apresentam bandas com contribuição de ambos sistemas NL e FG próximo ao nível de Fermi, para o Co existem bandas de dispersão localizadas apenas na NL. Por fim, para Ru[PO]/FG(5-8) assim como Ru[P]/FG(5-8) a magnetização do Ru é suprimida e o sistema possui magnetização líquida nula, não caracterizando desta forma um estado magnético. Devido à magnetização nula a estrutura de bandas é degenerada, e ainda observam-se bandas metálicas cruzando o nível de Fermi. Da mesma forma que para o Co[PO] para Ru[PO]/FG(5-8) é possível observar que os orbitais  $3d_{yz}$  formam um canal unidimensional governado pelo arranjo linear dos átomos de Ru sendo o mesmo localizado na banda de valência entre  $E_f - 0,5$  e  $E_f - 4$  eV.

A Figura 3.10 mostra a densidade de magnetização para os sistemas MT[PH]/FG(5-7). Para Mn[PH]/FG(5-8), Figura 3.10 (a), observa-se a configuração ferrimagnética dos dímeros como a mais estável; e devido à diferença entre os sítios de adsorção para os dois átomos existe uma magnetização líquida de  $0,16 \mu_B$ . O momento magnético para cada átomo de Mn é de  $4,30 \mu_B$  e  $4,25 \mu_B$  para Mn[P] e Mn[H], devido principalmente à elétrons dos orbitais 3d desemparelhados. A estrutura de bandas para este sistema, Figura 3.11 (a), é caracterizada por estados metálicos cruzando o nível de Fermi compostos principalmente dos orbitais  $\pi$  do grafeno; sendo que os orbitais 3d do Mn ocupados (desocupados) encontram-se principalmente próximo de  $E_f + 1$  eV ( $E_f - 3$  eV).

Em contraste ao Mn[PH]/FG(5-7), para os outros sistemas MT[PH]/FG(5-7), com MT = Fe, Co e Ru, a configuração magnética mais estável é FM, Figura 3.10(b)-(d). Sendo que para o Fe[PH]/FG(5-7), Figura 3.11(b), a estrutura de bandas para spin-up apresenta um caráter metálico com contribuição desprezível dos orbitais do Fe, enquanto para spin-down os orbitais 3d do Fe possuem grande contribuição próximo ao nível de Fermi, formando um conjunto de bandas sem dispersão. No sistema Co[PH]/FG(5-7), ao contrário que para o Fe[PH], as bandas metálicas para spin-up apresentam grande contribuição dos orbitais 4s e  $3d_{yz}$  do Co com os orbitais  $\pi$  dos carbonos vizinhos; entretanto para spin-down existe uma grande conjunto de bandas localizadas compostas pelos orbitais 3d do Co próximas ao nível de Fermi. No caso do Ru[PH]/FG(5-7), não é observada bandas metálicas para os dois estados de spin; e ainda as bandas próximas ao nível de Fermi apresentam uma dispersão de  $\sim 0,3$  eV e são compostas principalmente pelos orbitais 5s e  $4d_{z^2}$  do Ru.

<sup>3</sup> $E_k = \epsilon_{yz} \pm \sqrt{t^2 + s^2 + 2ts \cos(ka)}$ , sendo a energia do orbital  $\epsilon_{yz} = -0,6$  eV, a energia associada a transição entre átomos do dímero  $t = 0,3$  eV e entre dímeros  $s = 0,4$  eV

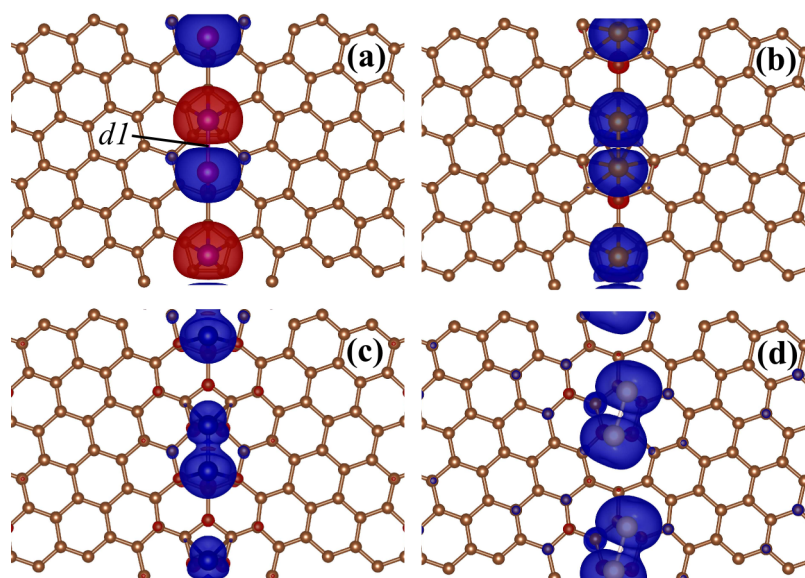


Figura 3.10: Densidade de magnetização  $m(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) - n_{\downarrow}(\vec{r})$  para a FG(5-7) nas configurações ferrimagnética Mn[PH] (a), FM Fe[PH] (b), FM Co[PH] (c) e FM Ru[PH]. As superfícies mostradas possuem densidades de  $3 \times 10^{-3} e/\text{\AA}^3$ , onde azul (vermelho) correspondem uma maior densidade de spin-up (spin-down).

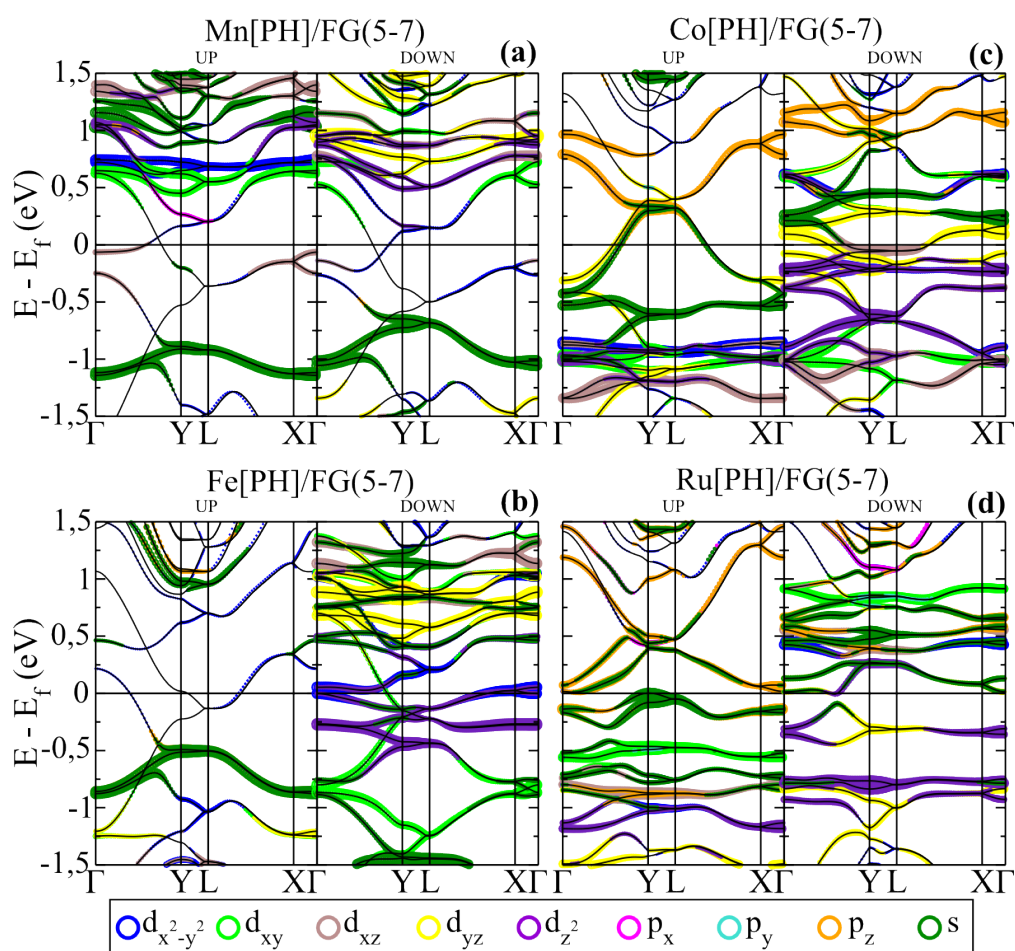


Figura 3.11: Estrutura de bandas para MT[PH]/FG(5-7), com MT = Mn (a), Fe (b), Co (c) e Ru (d).



## 4 *Resultados - Argilominerais*

Primeiramente apresentamos os resultados para os argilominerais puros, kaolinita (KAO) e montmorilonita (MMT), caracterizando seu estado de bulk e superfície. Em seguida analisaremos as propriedades de retenção dos metais de transição Cd e Hg nos argilominerais.

### 4.1 Argilominerais

Kaolinita e Montmorilonita são argilominerais compostos por dois tipos de camadas em diferentes empilhamentos sendo: (A) sílica tetraédrica e (B) alumina octaédrica. Para a kaolinita o empilhamento é AB formado pela ligação covalente entre uma camada de sílica e uma de alumina. Enquanto que para a montmorilonita é do tipo ABA com ligação covalente entre uma camada de alumina intercalada com duas camadas de sílica. A Figura 4.1 mostra a estrutura atômica para os dois sistemas kaolinita e montmorilonita, de agora em diante ditos KAO e MMT, respectivamente. Portanto cada monocamada de KAO e MMT, é formada por pares e trios, respectivamente, de camadas em ligação covalente. A visão lateral de uma camada de kaolinita e montmorilonita é mostrada na Figura 4.1(a2) e (b2), respectivamente. A interação entre cada monocamada de KAO e MMT é dada por forças de van der Waals. Observe que (Figura 4.1(a2)) uma monocamada de KAO é composta de uma superfície com alta concentração de hidrogênio do grupo hidroxila, e outra superfície de oxigênio e silício. Já na MMT (Figura 4.1(b2)) temos duas superfícies idênticas de oxigênio e silício.

Através de cálculos de primeiros princípios no formalismo da DFT, foram consideradas interações de longo alcance de van der Waals pelo funcional vdW-DF[119], e desta forma obteve-se os parâmetros de rede para as argilominerais como é apresentado na Tabela 4.1. Comparando com dados experimentais para a KAO[120, 121, 122] e para a MMT[123] verifica-se que todos os valores dos parâmetros encontrados estão com uma margem de desvio de  $\sim 2\%$ . O fato do parâmetro de rede  $c$  (perpendicular ao plano das monocamadas) estar muito próximo do seu valor experimental, mostra que a interação de van der Waals está bem descrita para os

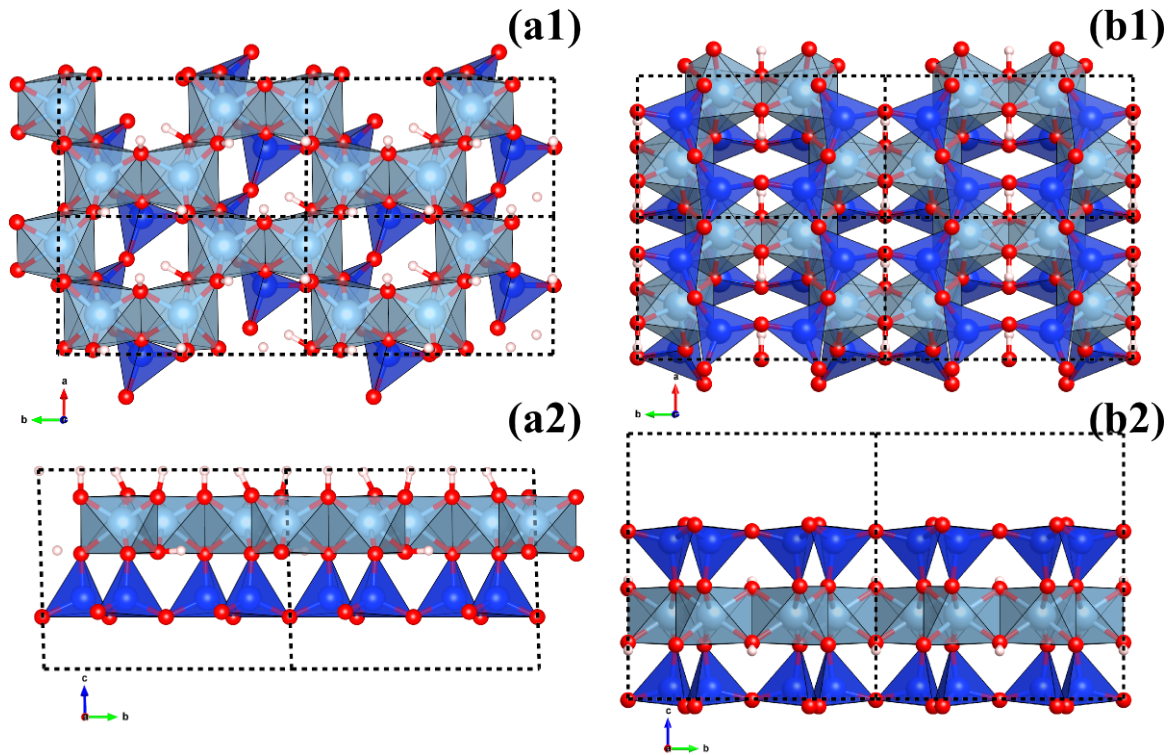


Figura 4.1: Estrutura atômica para os argilominerais KAO e MMT, em (a1) visão do plano (001) e (a2) visão do plano (100) da KAO; (b1) visão (001) e (b2) visão (100) da MMT. Os átomos de  $O$  são representados em vermelho,  $Al$  cinza,  $Si$  azul e  $H$  em branco.

Tabela 4.1: Parâmetros de rede para a KAO e MMT, sendo  $a$ ,  $b$  e  $c$  o módulo dos vetores de rede e  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  os ângulos entre os vetores de rede..

Sistema	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
KAO	5,547	9,101	7,580	91,628	105,107	89,831
MMT	5,239	9,160	9,806	90,000	90,899	90,000

argilominerais KAO e MMT.

É possível determinar a energia necessária para se destacar uma das monocamadas de KAO e MMT do seu estado de bulk. Esta energia é chamada energia de clivagem e é definida como:

$$E_{cliv} = (E_{slab} - N \cdot E_{bulk}) / (2 \cdot A), \quad (4.1)$$

sendo  $E_{slab}$  a energia total de  $N$  camadas do argilomineral,  $E_{bulk}$  a energia total por camada do bulk do argilomineral, o fator 2 é devido a existência de duas superfícies no slab, e  $A$  a área da camada considerada. Para a KAO obteve-se uma energia de clivagem de uma monocamada ( $N=1$ ) de  $14,11 \text{ meV/Å}^2$ , enquanto que para a MMT obteve-se  $6,41 \text{ meV/Å}^2$ . Este resultado mostra que a KAO possui camadas mais fortemente ligadas em comparação à MMT. No intuito de analisar este último resultado, podemos observar a média superficial das densidade de carga

para a KAO e MMT como mostra a Figura 4.2. Observe que para a KAO (Figura 4.2(a)) a densidade média de carga não possui simetria de reflexão, enquanto que MMT (Figura 4.2(b)) possui simetria de reflexão. A simetria fica mais visível, nas ampliações das regiões em branco de cada imagem Figura 4.2(c) para KAO e Figura 4.2(d) para MMT. A parte rachurada do gráfico indica a região ocupada por uma monocamada. Desta forma a interação entre as monocamadas de KAO será relativamente mais atrativa devido a esta densidade de dipolo.

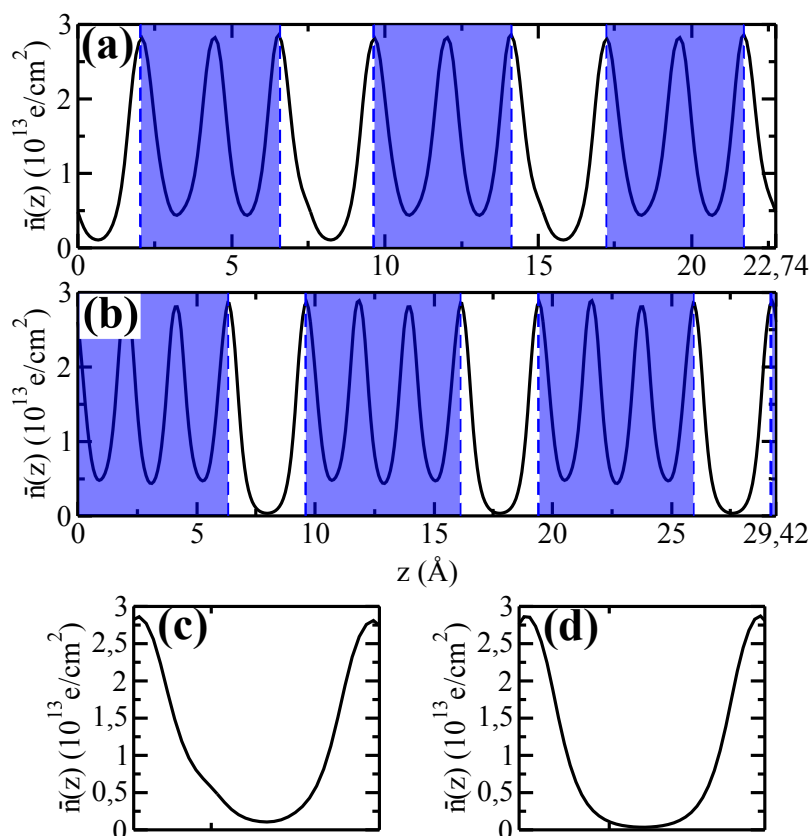


Figura 4.2: Média superficial da densidade de carga como função da direção perpendicular às monocamadas de KAO (a) e MMT (b). A região não rachurada é ampliada para a KAO (c) e MMT (d).

Para estudar a superfície da KAO e MMT, foi considerado uma monocamada de cada argilomineral separados na direção perpendicular por  $20\text{Å}$ . A variação da energia de clivagem entre considerar o sistema isolado (superfície) em separação de  $18\text{Å}$  e  $20\text{Å}$ , é de  $0,1\text{ meV/Å}^2$  para a KAO e  $0,07\text{ meV/Å}^2$  para a MMT. Para espaçamentos superiores a  $20\text{Å}$  a variação é ainda menor, de forma que este espaçamento é ideal para desprezarmos a interação entre as imagens periódicas.

No intuito de mostrar a importância da consideração da interação de vdW, determinou-se a energia de clivagem para a KAO sem levarmos em consideração esta interação. De forma que, se desconsiderarmos o termo devido ao vdW-DF obtemos uma energia de clivagem de

$8,64 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ , que está de acordo com estudos de primeiros princípios de  $8 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  [124]. Este valor é quase duas vezes menor que quando consideramos a interação de van der Waals. Podemos concluir, que a interação de vdW é importante para a descrição energética e estrutural dos argilominerais. Sendo importante principalmente para propriedades que dependem do espaçamento entre suas camadas, como a retenção de contaminantes, que veremos na próxima seção.

## 4.2 Contaminantes metálicos nos argilominerais

Existe um grande interesse da aplicação dos argilominerais como retentores de contaminantes. Tanto devido à sua abundância natural e facilidade de extração, como também às suas características de absorção [22, 37, 125, 126]. Em especial é de interesse o estudo da capacidade de retenção de metais como o Cd e Hg, que são pouco reativos devido às camadas eletrônicas serem completamente preenchidas.

Iremos analisar a estabilidade energética dos contaminantes Cd e Hg, sobre os argilominerais KAO e MMT. Primeiramente estudaremos a superfície de cada sistema, em seguida a intercalação dos contaminantes como função do espaçamento entre monocamadas. Determinaremos a melhor condição de retenção e sua capacidade máxima dentro do modelo de Langmuir (Apêndice D). Por fim analisaremos o Espectro de Absorção de raios-X (XANES), para cada sistema.

Para cada argilomineral foram considerados três concentrações de contaminantes. Na KAO foram 2,0, 1,0 e  $0,5 \times 10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup>, nomeados de [1/1], [1/2] e [1/4] respectivamente; e para a MMT foram 2, 1, 1,0 e  $0,5 \times 10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup>, também nomeados de [1/1], [1/2] e [1/4] respectivamente. A nomenclatura [1/1], [1/2] e [1/4] corresponde à adsorção de um átomo de contaminante por 1, 2 e 4 células unitárias de acordo com a Figura 4.3, onde é mostrada para a MMT, sendo de forma similar para a KAO.

### 4.2.1 Adsorção sobre a superfície

Para a adsorção dos contaminantes Cd e Hg nos argilominerais KAO e MMT foram considerados diversos sítios, os energeticamente mais estáveis são mostrados na Figura 4.4. Sendo para a KAO os sítios *top* (T), *bridge* (B) e *hollow* (H) formados pelos grupos hidroxila, e ainda o *hollow* formado pelo hexágono de Al ( $H_{Al}$ ). Na MMT os mais estáveis são o *top* do átomo de oxigênio (O), silício (Si), e do grupo hidroxila interno ( $O_i$ ).

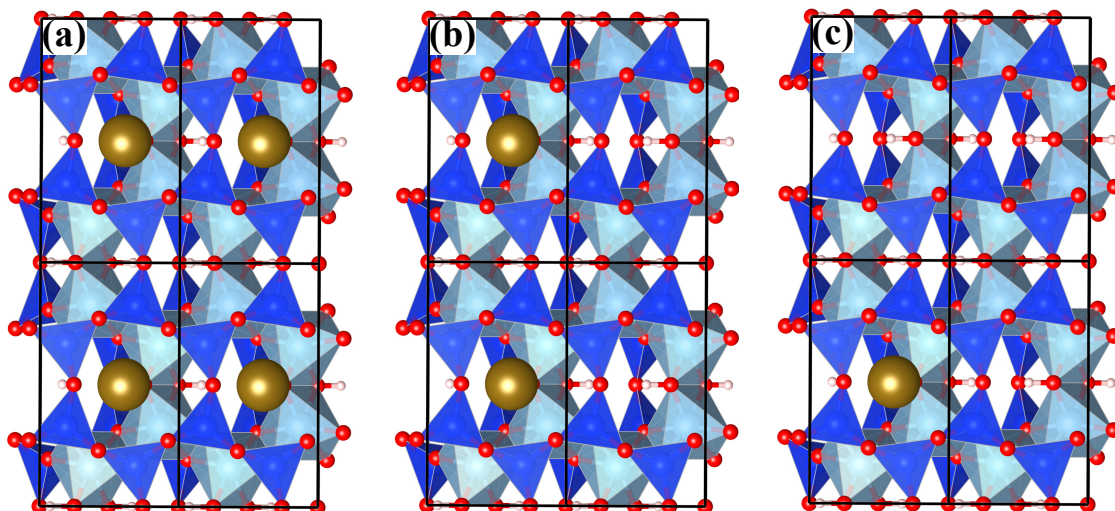


Figura 4.3: Visualização das concentrações [1/1] (a), [1/2] (b) e [1/4] (c) para a MMT.

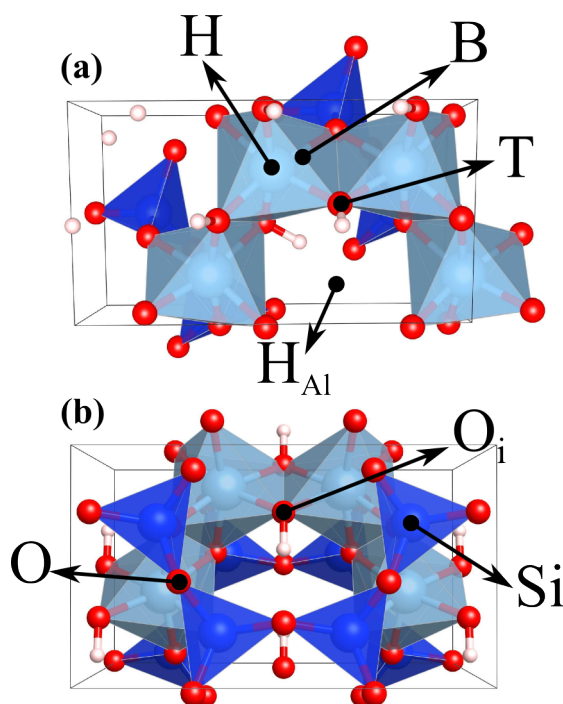


Figura 4.4: Sítios de adsorção dos contaminantes para a KAO (a) e MMT (b).

Definindo a energia de adsorção como

$$E_a = E_{AM,C} - E_{AM} - E_C, \quad (4.2)$$

onde  $E_{AM,C}$  é a energia total do sistema argilomineral com contaminante adsorvido,  $E_{AM}$  e  $E_C$  a energia total dos sistemas separados argilomineral e contaminante, respectivamente.

As Tabelas 4.2 e 4.3, mostram as energias de adsorção dos contaminantes na superfície de KAO e MMT, e também a distância vertical ao átomo da superfície mais próximo. Para ambos

os contaminantes adsorvidos na KAO em concentração [1/1], obteve-se o sítio de adsorção mais estável sendo o sítio (T) por um valor entre 10 e 20 meV mais estável que os demais sítios. Para as demais concentrações a energia de adsorção quase não varia de um sítio a outro, sendo a diferença  $< 10$  meV. É observado também que para maiores concentrações o sistema é mais estável. Sendo que ao passar da concentração [1/2] à [1/1], a energia de adsorção em [1/1] é menor por um valor entre 50meV (sítio T) e 20meV (sítio  $H_{Al}$ ) para o Cd; e para o Hg entre 87meV (sítio T) e 63meV (sítio  $H_{Al}$ ). Para as duas concentrações menores, [1/2] e [1/4], não é observado uma variação expressiva ao passar de uma à outra. Esta maior estabilidade da energia de adsorção para altas concentrações é devido à interação entre os metais, Cd-Cd e Hg-Hg, uma vez que para a concentração [1/1] estes estão a uma distância mínima de  $\sim 5\text{\AA}$ , e para as duas menores concentrações [1/2] e [1/4] de  $\sim 9\text{\AA}$  e  $\sim 10\text{\AA}$ , respectivamente.

Tabela 4.2: Energia de adsorção  $E_a$  (eV/átomo) e distância vertical à superfície  $d$  ( $\text{\AA}$ ), na superfície de KAO.

Coverage	Cd			Hg		
	Site	$E_a$	$d$	Site	$E_a$	$d$
[1/1]	T	-0,25	1,81	T	-0,27	1,96
	B	-0,24	2,34	B	-0,26	2,26
	H	-0,23	2,62	H	-0,26	2,54
	$H_{Al}$	-0,22	2,36	$H_{Al}$	-0,25	2,31
[1/2]	T	-0,20	2,11	T	-0,18	2,11
	B	-0,19	2,14	B	-0,18	2,11
	H	-0,20	2,90	H	-0,19	2,82
	$H_{Al}$	-0,20	2,40	$H_{Al}$	-0,19	2,26
[1/4]	T	-0,20	2,11	T	-0,18	2,11
	B	-0,20	2,62	B	-0,19	2,63
	H	-0,20	2,89	H	-0,19	2,82
	$H_{Al}$	-0,20	2,94	$H_{Al}$	-0,19	2,77

Para a superfície de MMT Tabela 4.3, obteve-se o sítio de adsorção mais estável, para a maior concentração [1/1], sendo o top do grupo hidroxil interno ( $O_i$ ) por uma diferença de  $\approx 35$  meV para o Cd, e 50 meV para o Hg. Quanto a estabilidade em relação à concentração, observa-se um comportamento similar à KAO, com a concentração [1/1] sendo a mais estável. Quando passamos da concentração de [1/2] para [1/1], observa-se uma diferença entre 28 e 19 meV para a adsorção de Cd, e entre 18 e 16 meV para a adsorção de Hg. Nas duas menores concentração para um mesmo sítio quase não se altera a energia de adsorção. Novamente o efeito de interação entre os metais são os reponsáveis pela maior estabilidade a altas concentrações dada que a menor distância entre os metais é de  $\sim 5\text{\AA}$ . Para as duas menores concentrações, [1/2] e [1/4], a distância mínima entre os metais é de  $\sim 9\text{\AA}$  e  $\sim 11\text{\AA}$  respectiva-

mente. Estas maiores distância de espaçamento reduz a energia de interação entre os metais de forma a estabilidade do sistema depender exclusivamente do sítio de adsorção.

Tabela 4.3: Energia de adsorção  $E_a$  (eV/átomo) e distância vertical à superfície  $d$  (Å), na superfície de MMT.

Coverage	Cd			Hg		
	Site	$E_a$	$d$	Site	$E_a$	$d$
[1/1]	O	-0,17	3,68	O	-0,16	3,57
	Si	-0,18	3,62	Si	-0,17	3,48
	$O_i$	-0,21	3,38	$O_i$	-0,21	2,97
[1/2]	O	-0,15	3,63	O	-0,14	3,58
	Si	-0,15	3,55	Si	-0,15	3,46
	$O_i$	-0,19	3,07	$O_i$	-0,20	2,92
[1/4]	O	-0,15	3,58	O	-0,14	3,53
	Si	-0,15	3,53	Si	-0,15	3,44
	$O_i$	-0,19	3,09	$O_i$	-0,20	3,08

Nas Tabelas 4.2 e 4.3 também são mostradas as distâncias verticais ao átomo da superfície mais próximo. Para a KAO observa-se a distância variando entre 2,94 e 1,81 Å para o contaminante Cd e entre 2,82 e 1,96 Å para o Hg. Na MMT as distâncias variam entre 3,68 e 3,07 Å para o Cd e entre 3,57 e 2,92 Å para o Hg. Veja que mesmo comparando entre apenas um sítio, como por exemplo o Cd adsorvido no sítio (B) para diferentes concentrações, a distância para [1/1], [1/2] e [1/4] são 2,34, 2,14 e 2,62 Å respectivamente. Ou seja, não seguem uma regra simples com a concentração. De fato as distâncias verticais são maiores do que se esperaria para ligações covalentes, já que a soma do raio covalente entre o cádmio e o hidrogênio é de 1,85 Å [127], portanto sua distância vertical seria ainda menor. A ligação entre os metais e a superfície é de vdW, e a mesma depende da distribuição de carga da superfície e do metal, que nem sempre são triviais e dependem fortemente do sítio de adsorção e da concentração de contaminantes. Desta forma é esperada esta variação entre as ligações mas mantendo um valor coerente com o tipo de ligação.

#### 4.2.2 Adsorção para Argilominerais Pilarizados

É possível intercalar moléculas nos argilominerais, e mesmo a baixas concentrações o seu espaçamento entre monocamadas é alterado. Neste caso forma-se um arranjo semelhante a pilares de moléculas, e então é dito que o sistema foi pilarizado<sup>1</sup>. Um sistema pilarizado se difere de um sistema intercalado pela menor concentração lateral de moléculas entre as

<sup>1</sup>pilarizado: palavra derivada da palavra pilar. O que foi formado pilares.

monocamadas[128]. A técnica de pilarização de materiais em camada, é muito utilizada para melhorar sua capacidade de retenção de contaminantes [22, 21, 129, 130]. Como nesta condição de pilarização a densidade de moléculas espaçadoras é baixa, podemos desprezar a adsorção de contaminantes sobre a mesma. Ou seja, levando em consideração que o único efeito das moléculas é de alterar o espaçamento entre os argilominerais.

Primeiramente determinamos a distância mais estável entre as monocamadas para a adsorção dos contaminantes na KAO, Tabela 4.4. Para a maior concentração [1/1] as distâncias entre as monocamadas variam em torno de 10,76 e 10,45Å para o Cd e entre 10,38 e 10,61Å para o Hg, nos diferentes sítios. Para a concentração [1/2] variam entre 9,83 e 9,51Å para o Cd e entre 9,64 e 9,55Å para o Hg. E ainda, na menor concentração [1/4] entre 7,98 e 7,75Å com o contaminante Cd e entre 7,92 e 7,81 com o contaminante Hg. Portanto a redução da concentração de contaminantes entre as monocamadas está diretamente ligada à redução do espaçamento mais estável entre as mesmas. Uma vez que a força de repulsão por unidade de área entre as monocamadas e os contaminantes reduz com a concentração, a atração intrínseca existente entre as monocamadas tende a diminuir o espaçamento.

Tabela 4.4: Distância mais estável em Å entre as monocamadas de KAO, para os contaminantes Cd e Hg.

Concentrações	[1/1]		[1/2]		[1/4]		
	Sítio	Cd	Hg	Cd	Hg	Cd	Hg
T		10,60	10,38	9,62	9,63	7,87	7,91
B		10,64	10,55	9,63	9,64	7,95	7,90
H		10,76	10,61	9,83	9,55	7,98	7,81
H <sub>Al</sub>		10,45	10,54	9,51	9,57	7,75	7,92

As distâncias entre monocamadas mais estáveis para a MMT são mostradas na Tabela 4.5. Como esperado os valores são maiores que o encontrado para a KAO, uma vez que no bulk de MMT as monocamadas são ligadas de forma mais fraca. O espaçamento médio entre os sítios para uma mesma concentração é de 12,94, 12,38 e 10,72Å para a adsorção do cádmio, respectivamente nas concentrações de [1/1], [1/2] e [1/4]; para o mercúrio o espaçamento médio é de 12,63, 12,16 e 10,77Å, respectivamente para as concentrações [1/1], [1/2] e [1/4].

A partir dos espaçamentos mais estáveis com os contaminantes intercalados nos argilominerais, estudaremos a energia de adsorção dos mesmos em cada sistema. A fim de obter um processo de adsorção mais próximo ao que seria esperado experimentalmente, foram consideradas duas situações, (i) o argilomineral modificado (pilarizado) inicialmente com um espaçamento menor, e (ii) o argilomineral modificado inicialmente com um espaçamento maior ou igual ao espaçamento mais estável na presença do contaminante, como mostra a Figura 4.5. Para o caso



Tabela 4.5: Distância mais estável em Å entre as monocamadas de MMT, para os contaminantes Cd e Hg.

Concentrações	[1/1]		[1/2]		[1/4]		
	Sítio	Cd	Hg	Cd	Hg	Cd	Hg
O		12,92	12,65	12,43	12,21	10,68	10,78
Si		12,89	12,60	12,33	12,13	10,73	10,77
O <sub>i</sub>		13,02	12,65	12,38	12,15	10,77	10,76

(i), quando o contaminante for adsorvido o mesmo causará uma repulsão entre as monocamadas, de forma que o sistema final se encontrará no espaçamento mais estável na presença do contaminante. No caso (ii) o contaminante é adsorvido e o sistema mantém o espaçamento definido pela molécula espaçadora, uma vez que existe uma grande repulsão entre ela e as monocamadas impedindo a compressão do sistema.

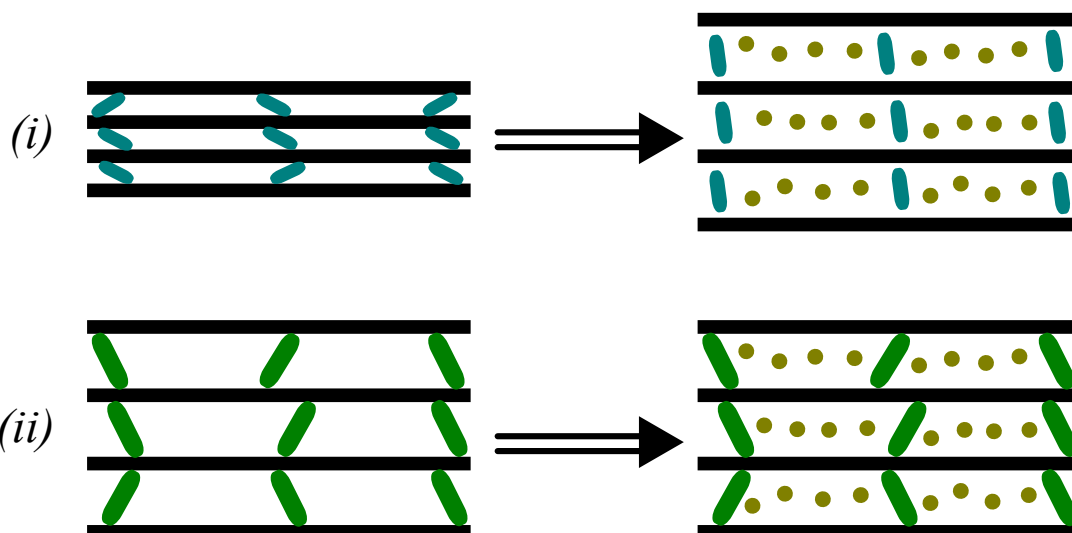


Figura 4.5: Dois processos de adsorção considerados, para inicialmente distância entre monocamadas menor (i) e maior (ii) que a distância de equilíbrio na presença do contaminante. As barras coloridas representam moléculas espaçadoras.

Podemos definir a energia de adsorção para estes processos sendo

$$E_a = E_{AM-C}^{d.f.} - E_{AM}^{d.i.} - E_C, \quad (4.3)$$

com  $E_{AM-C}^{d.f.}$  a energia total do argilomineral com a presença do contaminante na distância final,  $E_{AM}^{d.i.}$  a energia total do argilomineral no espaçamento inicial (definido pela molécula espaçadora) e  $E_C$  a energia total do contaminante isolado. A Figura 4.6 mostra a energia de adsorção em função do espaçamento inicial entre as monocamadas, ou seja, o espaçamento definido para o sistema pilarizado com alguma determinada molécula.

Para a KAO foi encontrado o espaçamento ideal para a adsorção dos contaminantes de 11 Å,

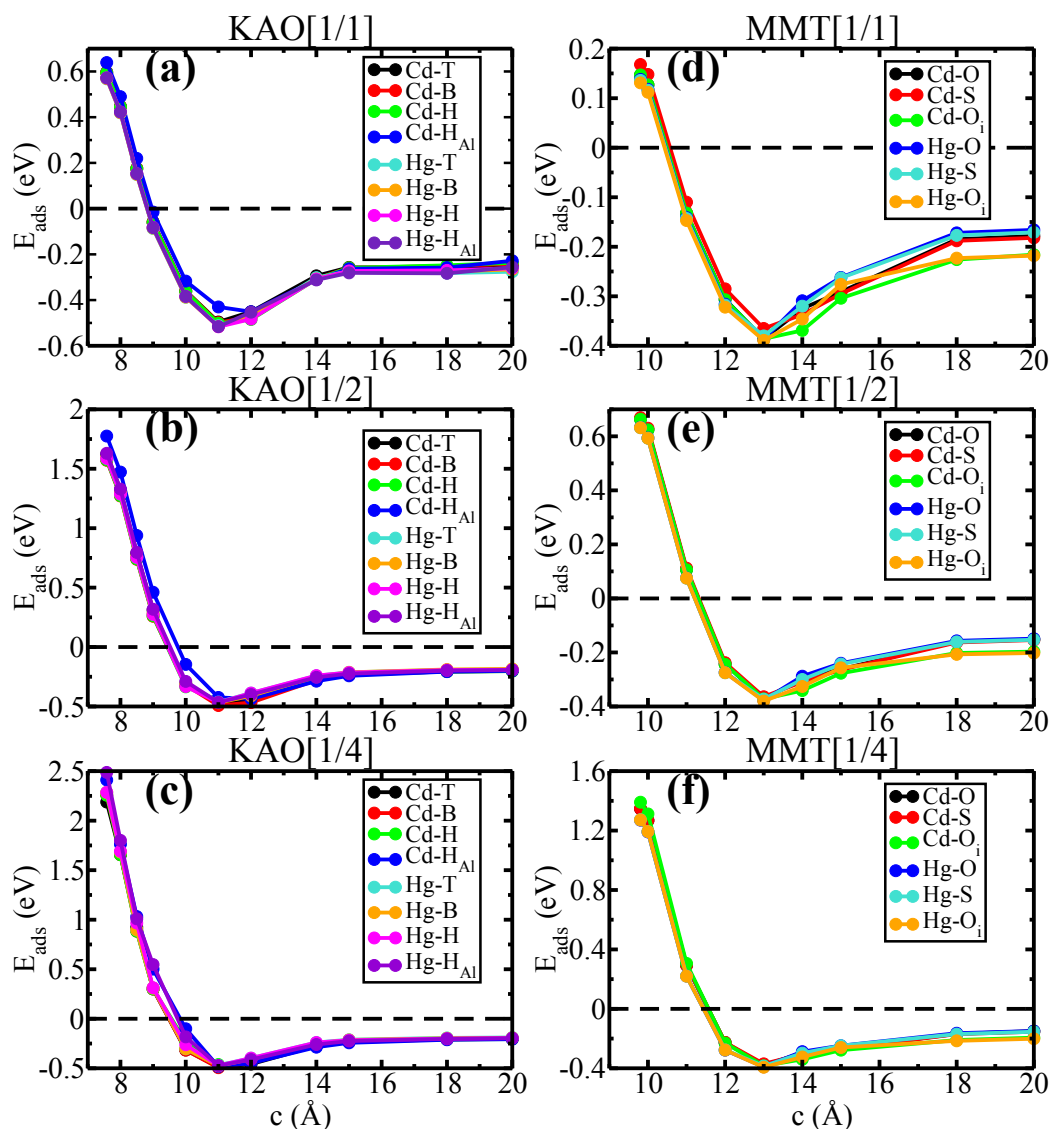


Figura 4.6: Energia de adsorção em função do espaçamento inicial entre os argilominerais para diferentes concentrações de contaminantes. Em (a) KAO[1/1], (b) KAO[1/2] (c) KAO[1/4], (d) MMT[1/1], (e) MMT[1/2] e (f) MMT[1/4].

independente do tipo e concentração superficial do contaminante. A variação da concentração influencia no espaçamento inicial mínimo para que ocorra um processo exotérmico<sup>2</sup>. Para a maior concentração processos exotérmicos ocorrem a partir do espaçamento de  $\sim 9$  Å, enquanto que para as concentrações [1/2] e [1/4] a partir de  $\sim 9,5$  Å. Na MMT o espaçamento ideal também independe da concentração de contaminantes sendo de 13 Å. Onde para a concentração [1/1] a partir do espaçamento de  $\sim 10,5$  Å já é esperado a existência de processo exotérmico, enquanto que para as concentrações [1/2] e [1/4] a partir de  $\sim 11,5$  Å.

A média da energia de adsorção entre os sítios da KAO e MMT para a concentração [1/1]

<sup>2</sup>Na nossa definição um valor negativo da energia de adsorção indica um processo exotérmico.

e espaçamento ótimo, de 11Å e 13Å respectivamente é de  $-0,48$  e  $-0,51$ eV para Cd e Hg, respectivamente, na KAO; e de  $-0,37$  e  $-0,38$ eV para Cd e Hg, respectivamente, na MMT. Este resultado mostra que nesta condição o processo de adsorção é mais favorável na KAO em relação à MMT.

Observa-se também que para espaçamentos  $> 15$  Å na KAO, as energias de adsorção não variam de forma significativa, mostrando que a superfície foi completamente exposta. Enquanto que para a MMT obtem-se o limite de superfície para espaçamentos  $> 18$  Å.

Estes resultados vão ao encontro com a diversidade de espaçamentos entre os argilominerais obtidos experimentalmente com intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas. Para a KAO diversos estudos mostram uma variação do espaçamento entre 8 e 15Å [130, 131, 132, 133], enquanto para a MMT espaçamentos entre 12 e 40Å são encontrados [134, 135, 136, 137, 129]. Isto mostra que para determinadas moléculas intercaladas que apresentem os espaçamentos adequados pode-se otimizar o processo de retenção de contaminantes.

### 4.2.3 Capacidade de retenção

Dentro do modelo de Langmuir[138] (Apêndice D) podemos escrever a concentração de contaminantes no equilíbrio térmico em uma célula unitária por

$$\Theta(\mu, T) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^a \frac{N_i}{1 + e^{(E_i - \Delta\mu)/kT}} \quad (4.4)$$

sendo  $N_i$  o número de sítios com energia de adsorção  $E_i$  dentro da célula unitária,  $\Delta\mu = \mu - \mu_0$  o potencial químico relativo<sup>3</sup> e  $T$  a temperatura do meio e  $M$  o número total de sítios na célula unitária. Temos o número de átomos adsorvidos na célula unitária,  $M \cdot \Theta(\mu, T)$ . Multiplicando este número pela razão entre a massa do contaminante e a massa da célula unitária do argilomineral, podemos obter a quantidade de massa retida. Veja também que a massa retida é função de  $\mu$  e  $T$  no equilíbrio térmico. Como estamos interessados em um limite de alta concentração, foram utilizados os valores de energia de adsorção para a concentração superficial [1/1] de contaminantes.

A Figura 4.7 mostra a quantidade de massa retida do contaminante por massa da KAO para os espaçamentos de 8,5, 11 e 20Å. Como esperado para o espaçamento de 11Å encontra-se a maior capacidade de retenção para todos os valores de potencial químico e temperatura. Para ilustração, no caso de alto potencial químico (limite gasoso do meio) ( $\mu - \mu_0 = -0,01$ eV) e

<sup>3</sup>Foi tomado como referência o potencial químico para átomos infinitamente separados  $\mu_0$ .

temperatura ambiente ( $kT = 26\text{meV}$ ), temos a capacidade de retenção de KAO-11 sendo 2,6 g/g para Cd e 4,6 g/g de Hg. Para a KAO-8,5 a concentração máxima ocorre para altas temperaturas,

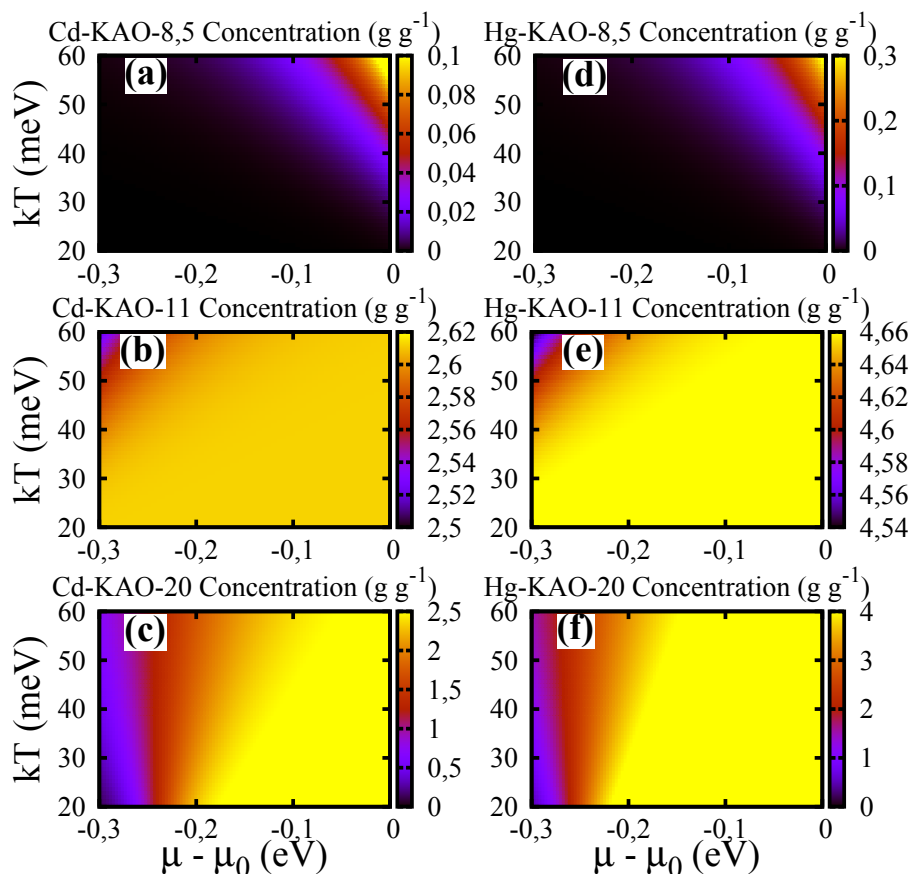


Figura 4.7: Concentração máxima da massa dos contaminantes por massa de KAO. (a) Cd na KAO-8,5, (b) Cd na KAO-11, (c) Cd na KAO-20, (d) Hg na KAO-8,5, (e) Hg na KAO-11, (f) Hg na KAO-20.  $\mu_0$  é o valor limite do potencial químico de um gás de contaminantes, e o valor mínimo  $\mu - \mu_0 = -0.3\text{ eV}$  o caso de alta desidade de Cd e Hg no meio.

devido à energia necessária para a ocupação dos sítios, e alto potencial químico, já que para potencial químico baixo ( $\Delta\mu \rightarrow -0,3^4$ ) a clusterização de Cd e Hg são energeticamente mais estáveis. Para este mesmo espaçamento de 8,5, entre as monocamadas, a retenção do Cd à temperatura ambiente ( $kT = 26\text{meV}$ ), e no limite gasoso do potencial químico ( $\mu - \mu_0 = 0$ ), é de 5,3 mg/g. Este valor é da mesma ordem que o valor experimental de 9,9 mg/g [22], mostrando uma boa descrição das energias de adsorção. Para a superfície KAO-20 a capacidade de retenção também é alta para grande parte dos potenciais químicos, mas vai a zero no limite  $\Delta\mu = -0,3$ , mantendo este comportamento quase independente da temperatura.

Para a concentração de contaminantes na MMT, Figura 4.8, como esperado encontra-se um maior valor para o espaçamento de 13Å. Para este espaçamento, com  $\mu - \mu_0 = -0,01\text{eV}$  e

<sup>4</sup>Este limite indica uma maior densidade de contaminantes Cd e Hg no meio.

$kT = 26\text{meV}$ , temos as concentrações de  $2,0\text{ g/g}$  para o Cd e de  $3,6\text{ g/g}$  para o Hg. Na montmorillonita modificada com espaçamento de  $10\text{\AA}$ , MMT-10, temos um resultado de capacidade de retenção para o Cd, com  $\mu - \mu_0 = 0$  e  $kT = 26\text{meV}$ , de  $13,7\text{ mg/g}$ , que também se encontra na mesma ordem que resultado experimental de  $32,7\text{ mg/g}$  [22]. Este resultado da concentração máxima está relativamente próximo ao experimental, uma vez que o experimental é realizado em meio aquoso, e no nosso modelo o meio aquoso não é considerado. Os resultados para

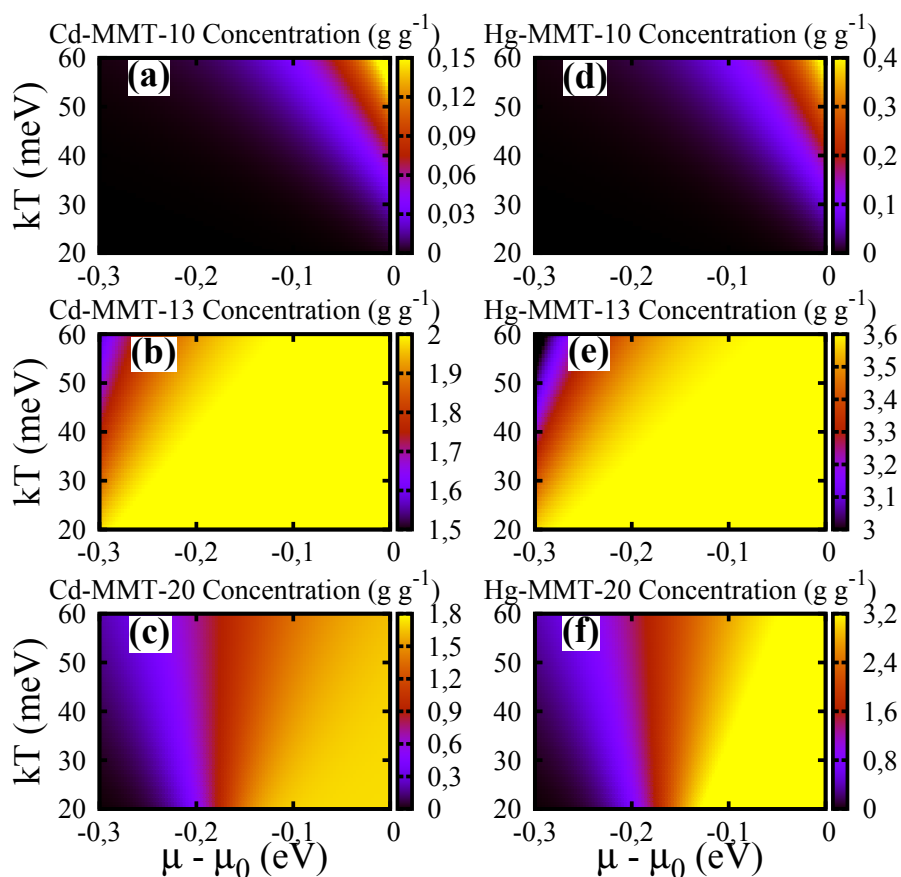


Figura 4.8: Concentração máxima da massa dos contaminantes por massa de MMT. (a) Cd na MMT-10, (b) Cd na MMT-13, (c) Cd na MMT-20, (d) Hg na MMT-10, (e) Hg na MMT-13, (f) Hg na MMT-20.  $\mu_0$  é o valor limite do potencial químico de um gás de contaminantes, e o valor mínimo  $\mu - \mu_0 = -0.3\text{ eV}$  o limite do potencial químico do bulk de Cd e Hg.

a superfície MMT-20 mostram o mesmo comportamento que KAO-20, sendo a capacidade de retenção quase independente da temperatura, e moldada apenas pelo potencial químico do meio. Na superfície é possível obter tanto capacidade de retenção próxima ao o melhor espaçamento (alto potencial químico) quanto capacidade de retenção nula (baixo potencial químico).

Para a grande parte do experimentos, a MMT tanto pilarizada (com espaçamento diferente do valor ótimo encontrado) quanto em sua forma intrínseca, apresenta maior capacidade de retenção de Cd que a KAO [22]. Podemos concluir com os resultados obtidos, que existem condições de pilarização em que a capacidade de retenção de contaminantes da KAO pode supe-

rar a da MMT. Neste estudo obtivemos uma melhor capacidade de retenção da KAO-11, sendo 23% e 21% superiores ao obtido na melhor condição MMT-13, para Cd e Hg, respectivamente.

#### 4.2.4 Análise XANES

Uma maneira experimental de verificar a retenção ou não de contaminantes no bulk dos argilomineirais é a difração de raios-X (XRD<sup>5</sup>). Nesta técnica é possível analisar a variação do espaçamento entre as monocamadas com a presença dos contaminantes, e portanto verificar sua adsorção. Mas para argilominerais pilarizados, e para processos do tipo (ii) (Figura 4.5), que se mostraram mais estáveis, não ocorre a variação do espaçamento entre as monocamadas com a adsorção. Com a técnica da absorção de raios-X é possível obter informação da estrutura eletrônica e estrutural em torno do átomo analisado. Através desta técnica obtivemos a variação do espectro de absorção de raios-X da borda K do Cd e Hg em função da presença e espaçamento dos argilominerais KAO e MMT.

Os Espectros de Absorção de raios-X Próximo à Borda (XANES<sup>6</sup>) K dos metais adsorvidos na KAO, em concentração [1/1], estão apresentados na Figura 4.9. Foi considerada apenas a transição de dipolo, uma vez que a transição de quadrupolo é em geral muito menor que a dipolo [89]. Das regras de seleção, para a absorção na perturbação dipolar, a transição do momento angular do elétron segue  $\Delta l = \pm 1$ . Desta forma para a borda K ( $1s$ ), teremos transição para estados  $p$  em torno do átomo absorvedor. Se olharmos a distribuição de elétrons nos átomos de Cd e Hg isolados, temos os primeiros estados desocupados sendo  $5p$  e  $6p$ , respectivamente. Em todos os gráficos é mostrado o espectro de referência para os metais Cd e Hg isolados (linhas pretas). Portanto o pico mais expressivo (borda de absorção) para os átomos isolados é devido à transição  $1s \rightarrow 5p$  para o Cd, e  $1s \rightarrow 6p$  para o Hg. Na presença da superfície KAO-20 os espectros para todos os sítios e contaminantes (linhas vermelhas) continuam apresentando o pico devido à transição  $1s \rightarrow 5p$  para o Cd, e  $1s \rightarrow 6p$  para o Hg. O que difere em relação ao átomo isolado é um deslocamento positivo da borda de adsorção. Este deslocamento positivo pode ser explicado devido à uma pequena transferência de carga do metal para a superfície<sup>7</sup>. Para espaçamentos ainda menores KAO-10 (linhas verdes) o pico mantém o mesmo perfil, indicando a ausência de hidridização dos estados  $5p$  e  $6p$  do Cd e Hg, respectivamente, com os estados da superfície. Novamente a diminuição do espaçamento de 20 para  $10\text{\AA}$  é acompanhado

<sup>5</sup>do inglês, *X-Ray Diffraction*

<sup>6</sup>do inglês, *X-ray Absorption Near Edge Spectra*

<sup>7</sup>Pode-se imaginar quando o átomo perde uma carga  $q$ , com  $q$  pequena em relação ao número de elétrons de valência, a energia do elétron ocupando o estado antes da transferência sendo  $\epsilon_f$ , após a transferência passa a ser  $\epsilon_f + eV$ , com  $V$  o potencial de uma carga positiva do núcleo.

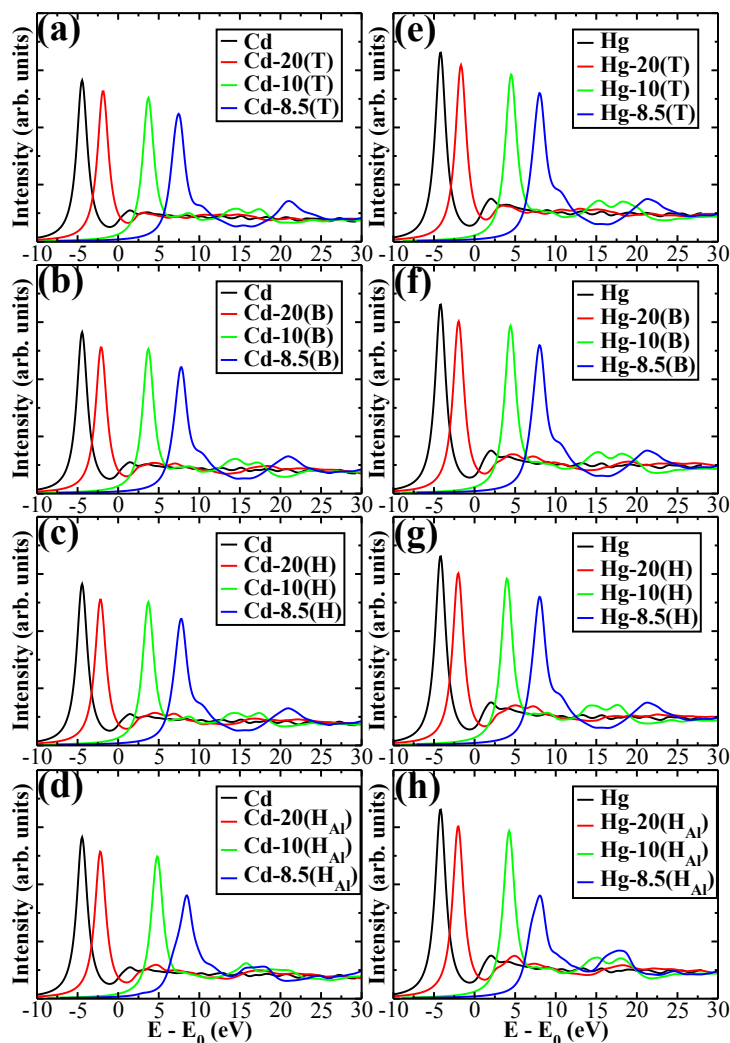


Figura 4.9: Espectro de absorção de raios-X para a borda K do Cd e Hg adsorvidos na KAO para diferentes sítios e espaçamentos. Temos Cd no sítio T em (a), B em (b), H em (c) e  $H_{Al}$  em (d); temos Hg no sítio T em (e), B em (f), H em (g) e  $H_{Al}$  em (h).  $E_0$  é a energia de ligação do elétron  $1s$  no Cd e Hg em seu estado natural.

de um deslocamento positivo da borda de absorção, devido à uma maior transferência de carga, uma vez que o metal está mais próximo à superfície da KAO. Ainda para espaçamentos de  $8,5 \text{ \AA}$  (linhas azuis) observa-se: (i) o deslocamento positivo da borda de adsorção aumenta, (ii) o pico de transição  $1s \rightarrow 5p$  e  $1s \rightarrow 6p$ , perde intensidade, (iii) o pico perde o seu perfil estreito. O efeito causador de (i) novamente é devido à transferência de carga, de (ii) e (iii) é devido à maior proximidade do metal com a superfície, causando então uma hibridização dos orbitais.

A Figura 4.10, mostra o XANES da borda K dos contaminantes Cd e Hg adsorvidos na MMT para diferentes sítios e espaçamentos. De certa forma o comportamento é análogo ao observado para a KAO. Uma vez que para redução dos espaçamentos, de 20 (linha vermelha) para 13 (linha verde) e  $11 \text{ \AA}$  (linha azul), é acompanhado do deslocamento positivo da borda

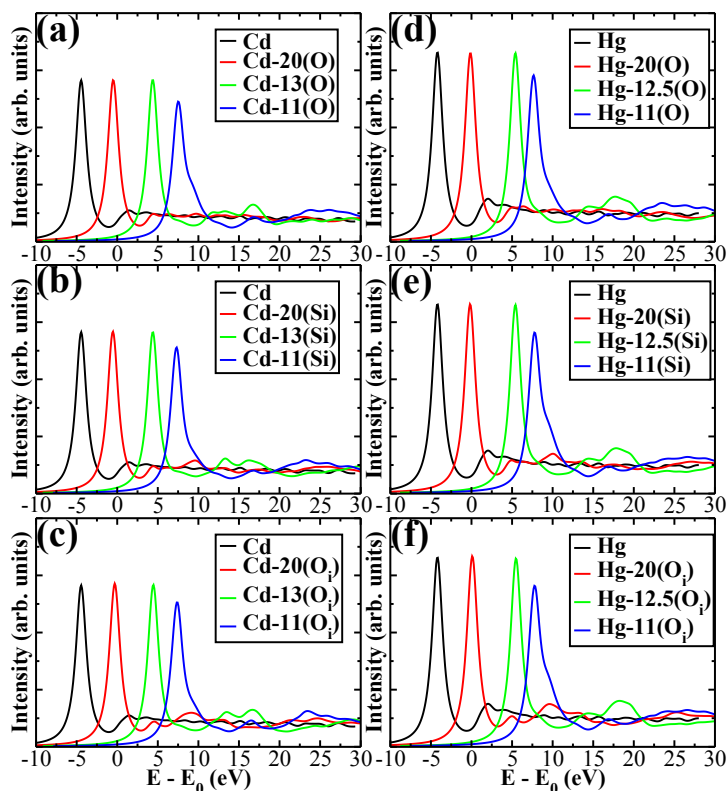


Figura 4.10: Espectro de absorção de raios-X para a borda K do Cd e Hg adsorvidos na MMT para diferentes sítios e espaçamentos. Temos Cd no sítio O em (a), Si em (b) e  $O_i$  em (c); temos Hg no sítio O em (d), Si em (e) e  $O_i$  em (f).  $E_0$  é a energia de ligação do elétron  $1s$  no Cd e Hg em seu estado natural.

de absorção. Em comparação ao átomo isolado (linha preta) os picos principais no espectro do Cd e Hg na MMT-20 e MMT-12, apresentam a mesma intensidade e perfil. Isto ocorre uma vez que os metais continuam de certa forma separados da superfície, ou seja, sem ligação covalente. Para a MMT-11 observa-se o começo da hibridização, já que a borda de absorção perde um pouco de intensidade e se alarga.

Estes resultados para os contaminantes Cd e Hg mostram uma maneira de verificar se a adsorção ocorreu entre as monocamadas ou na superfície dos argilominerais. Isto, pois o espectro apresenta um deslocamento positivo considerável para os metais adsorvidos, em comparação com os isolados. Ainda mais, é possível estimar a quantidade relativa de metais adsorvidos entre as monocamadas e na superfície dos argilominerais, em relação aos não adsorvidos. Uma vez que decompondo o espectro experimental como combinação destes picos, obtém-se a intensidade relativa.



## 5 *Conclusões*

A partir de cálculos de primeiros princípios, baseado no formalismo DFT, estudou-se a estabilidade energética, e propriedades eletrônicas e magnéticas dos TM (TM = Mn, Fe, Co e Ru) adsorvidos em FG presentes no grafeno. E a capacidade de retenção dos metais Cd e Hg sobre as superfícies e estruturas pilarizadas de kaolinita e montmorilonita.

### 5.1 **Funcionalização de Fronteiras de Grãos no Grafeno**

Primeiramente para a adsorção sobre o grafeno pristino, obtve-se o sítio mais estável para todos os MT no centro do hexágono formado pelos átomos de carbono. Para as propriedades eletrônicas, observou-se que o cone de Dirac do grafeno é preservado, mas com uma quebra de degenerescência de spin devido à magnetização do átomo adsorvido. Estes resultados encontrados estão de acordo com estudos anteriores.

Para os defeitos extensos foi evidenciada a preferência energética para a adsorção dos TM sobre os sítios das FG, em relação aos sítios do grafeno pristino. A partir da determinação das barreiras de difusão, verificou-se que as FG promovem a formação de canais de difusão mais favoráveis ao longo do defeito extenso. Foi observado ainda, a partir do aumento da concentração dos MT sobre as FG, que as interações químicas entre os metais de transição (MT-MT) tornam-se relevantes tornando o sistema MT/FG mais estável; desta forma, dando origem a nano-linhas de metais de transição (NL-MT) sobre as FG. Estes resultados encontrados, a respeito da estabilidade do sistema, dão suporte a recentes resultados experimentais sobre a formação de NL-TM mediadas pelas FG.

Nas geometrias mais estáveis dos sistemas MT/FG, foi observado uma configuração ferromagnética para os átomos de Fe e Co e ferrimagnética para o Mn; em contraste, para o Ru a configuração magnética depende da geometria de adsorção dos átomos, apresentando inclusive magnetização nula. As estruturas eletrônicas apresentam em sua maioria um caráter metálico, para as geometrias mais estáveis verifica-se uma corrente anisotrópica por polarização de spin.

## 5.2 Contaminantes Metálicos em Argilominerais

Foi caracterizado o estado de bulk dos argilominerais kaolinita (KAO) e montmorilonita (MMT), onde verificou-se a maior coesão das monocamadas de KAO em relação às de MMT. Foi constatada a importância da inclusão de interações do tipo de van der Waals para uma correta descrição do sistema. Os parâmetros de rede obtidos para os sistemas estão de acordo com resultados experimentais.

Perante a adsorção dos metais, Cd e Hg, entre as monocamadas dos argilominerais, obteve-se uma forte repulsão entre metal e monocamada, causando uma expansão da distância entre as mesmas. Foi verificada uma maior estabilidade para sistemas com maior concentração de contaminantes, devido à existência de interação entre os metais. No estudo dos argilominerais modificados por moléculas espaçadoras, obteve-se uma maior estabilidade perante a adsorção dos metais para a KAO e MMT espaçadas de 11 Å e 13 Å, respectivamente. Estes resultados indicam uma configuração para um melhor os processos de retenção dos metais pela modificação dos argilominerais.

A partir da adsorção dos metais, foi possível determinar as concentrações máximas de metais retidos nos argilominerais dentro do modelo de Langmuir. Obteve-se uma maior retenção dos contaminantes, quando os mesmos estavam em um meio com grande potencial químico (limite gasoso). Para os sistemas com maior condição de absorção, sendo a superfície e as monocamadas em espaçamento ótimo, a quantidade de metais retidos mostrou-se alta mesmo à temperatura ambiente. Perante a retenção a KAO, em sua forma modificada, mostrou-se mais eficiente que a MMT; sendo que a MMT possui uma melhor capacidade de retenção apenas para ambos argilominerais em seu estado natural. Os valores obtidos para a retenção do Cd para a KAO e MMT em seu estado natural estão de acordo com resultados experimentais.

Foram analisados os Espectros de Absorção de raios-X próximo à borda K do Cd e Hg. Estes resultados indicam um deslocamento positivo no pico principal do espectro, para a diminuição do espaçamento entre monocamadas. O deslocamento ocorre devido à uma pequena transferência de carga do metal para a superfície do argilomineral. Estes resultados propiciam uma maneira de estimar, a partir do espectro experimental, a quantidade de metais retidos entre as monocamadas e/ou na superfície de uma amostra, em relação à quantidade de metais não adsorvidos.

## *APÊNDICE A – Introdução ao Problema Quântico de Muitas Partículas*

A equação de Schrödinger independente do tempo para uma molécula poliatômica, não relativística, composta por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos é:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (\text{A.1})$$

com  $\hat{H}$  sendo o operador hamiltoniano total não relativístico,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  a função de onda do sistema,  $\vec{r} \equiv \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$  e  $\vec{R} \equiv \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M\}$  são as coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente. A expressão do hamiltoniano em unidades atômicas é:

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2m_e} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu} \frac{1}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (\text{A.2})$$

$$= \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N, \quad (\text{A.3})$$

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

Para a resolução deste problema um dos primeiros passos geralmente é o desacoplamento do movimento nuclear e eletrônico. Fisicamente esta separação considera a desigualdade entre as massas do elétron e do núcleo, portanto, pode-se imaginar que os núcleos se movem de forma bem mais lenta que os elétrons.

### **Aproximação de Born-Oppenheimer**

A idéia básica da separação de Born-Oppenheimer [139, 140, 141], é que a razão entre a massa do elétron e do núcleo é suficientemente pequena de forma que os núcleos não acompa-

---

nham a rápida mudança dos elétrons, e podem ser considerados fixos. Temos então o hamiltoniano para  $M_A \rightarrow \infty$ :

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_N, \quad (\text{A.4})$$

com

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e, \quad (\text{A.5})$$

sendo denominado hamiltoniano eletrônico. A condição de validade da separação é bem mais complexa que a simples razão entre as massas. De qualquer, os elétrons movendo-se em um campo de núcleos fixos, mostra-se como uma boa aproximação

## APÊNDICE B – Derivadas de Funcionais

Relembrando que uma função é uma relação que leva uma variável  $x$  à um número:  $f(x)$ . Um funcional é uma relação que leva uma função  $f(x)$  à um número:  $F[f]$  [142, 55]. A derivação de um funcional é a generalização do conceito de derivada parcial de uma função de várias variáveis para o caso de variáveis contínuas.

Suponha que  $F[f]$  é um funcional de  $f(x)$ , e modificando a função  $f$  com a adição de uma pequena contribuição  $f(x) \rightarrow f(x) + \varepsilon g(x)$ . A mudança causada no funcional  $F$  é dada por

$$\Delta F = F[f + \varepsilon g] - F[f]. \quad (\text{B.1})$$

Se a variável  $x$  for discreta  $x_i$  com  $i = 1, \dots, n$ , então a função  $f$  será discreta com valores  $f_i = f(x_i)$ . Desta maneira o funcional  $F[f]$  pode ser imaginado como uma função de  $n$  variáveis  $f_i$ . Portanto, uma pequena mudança em  $F$  pode ser escrita como:

$$\Delta F = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial F}{\partial f_i} \right) \Delta f_i = \varepsilon \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial F}{\partial f_i} \right) g_i, \quad (\text{B.2})$$

que para  $\varepsilon \rightarrow 0$  se torna

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\varepsilon} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial F}{\partial f_i} \right) g_i = \vec{\nabla} F \cdot \vec{g}. \quad (\text{B.3})$$

Voltando para o caso contínuo, devemos considerar os pontos  $x_i$  infinitesimalmente próximos, de forma que a derivada seja tomada com o valor da função em cada ponto  $x$ , i.e.  $f(x)$ . Definindo  $\delta F[f]/\delta f(x)$  como a derivada funcional, para se distinguir da derivada parcial. Neste limite a somatória se torna uma integral, e a mudança em  $F$  se torna

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\varepsilon} = \delta F = \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\partial F}{\partial f(x)} \right) g(x) dx. \quad (\text{B.4})$$

Da equação B.4 é possível verificar que as derivadas funcionais possuem propriedades similares às derivadas ordinárias:

$$\frac{\partial}{\partial f(x)} (C_1 F_1 + C_2 F_2) = C_1 \frac{\partial F_1}{\partial f(x)} + C_2 \frac{\partial F_2}{\partial f(x)}, \quad (\text{B.5})$$

e

$$\frac{\partial}{\partial f(x)}(F_1 F_2) = \frac{\partial F_1}{\partial f(x)} F_2 + F_1 \frac{\partial F_2}{\partial f(x)}. \quad (\text{B.6})$$

Como exemplo, considere o funcional:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{B.7})$$

expandindo  $(\rho + \delta\rho)^{5/3}$  em  $T_{TF}$  temos:

$$T_{TF}[\rho + \delta\rho] = T_{TF} + \frac{5}{3} C_F \int \rho^{2/3}(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \dots, \quad (\text{B.8})$$

portanto, identificando com a equação C.4

$$\frac{\partial T_{TF}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(\vec{r}). \quad (\text{B.9})$$

## APÊNDICE C – Interação de Van der Waals

A teoria de atração de van der Waals (vdW) possui várias aplicações em teoria de moléculas e sólidos [119, 78, 79]. Seu início se deu no estudo de gases. Para um gás ideal a equação  $Pv = kT$  funciona muito bem, porém para um gás real a equação apresenta consideráveis desvios com dados experimentais, principalmente para altas concentrações e baixas temperaturas. Foi baseado nestes desvios que Johannes Diderik van der Waals, em 1873, formulou a equação de estado [143],

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT, \quad (\text{C.1})$$

que leva em consideração que as moléculas individuais do gás não possuem acesso a todo o volume  $v$ , já que as moléculas restantes já ocupam um volume  $b$ . O termo de correção,  $a/v^2$  na pressão  $p$ , implica que a energia cinética que as partículas possuem nas extremidades do volume é menor que no seu interior, devido a uma força atrativa entre as moléculas.

Nos dias atuais a existência da força de vdW é bem estabelecida [144]. Está presente em todos sistemas, mas possui variação de um ambiente a outro e manifestações complexas. Portanto, ainda deixa desafios mesmo após quase cem anos de van der Waals ser agraciado com Prêmio Nobel em física.

Na terminologia de física e química o termo vdW inclui as seguintes forças entre moléculas: (i) dois dipolos permanentes, (ii) um dipolo permanente e um dipolo induzido correspondente, (iii) dois dipolos instantaneamente induzidos [145]. Tipicamente, na comunidade da matéria condensada, apenas (iii) que possui origens não clássicas, é referida como força de vdW que advém da correlação dinâmica dos elétrons em um sistema de muitos-elétrons.

Podemos obter os termos físicos da interação de van der Waals considerando dois sistemas, A e B, que possuem uma interação dipolar entre sí. Seja  $\{\psi_n^A\}$  as autofunções de A com os respectivos auto valores  $E_n^A$ , e considerando o estado fundamental  $E_0^A$  e  $\psi_0^A$ . Da mesma forma assumindo para B,  $\{\psi_n^B\}$  e  $E_n^B$ . A interação entre A e B é dada pelo operadores de interação dipolar

$$\hat{V} = -\frac{1}{R^3} \hat{\mu}_A \cdot \hat{\mu}_B \Theta_{AB}, \quad (\text{C.2})$$

sendo  $\hat{\mu}_A$  e  $\hat{\mu}_B$  os operadores dipolo associados a o sistema A e B, respectivamente. O termo  $\Theta_{AB}$  é introduzido para simplificar a dependência da orientação relativa entre os dipolos [141].

Tratando esta interação  $\hat{V}$  como uma perturbação do sistema composto A+B, temos a correção em primeira ordem da energia

$$E^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{V} | \psi_0^{(0)} \rangle, \quad (\text{C.3})$$

com a função de onda do estado não perturbado

$$\psi_0^{(0)} = \psi_0^A \psi_0^B. \quad (\text{C.4})$$

Substituindo temos:

$$E^{(1)} = - \langle \psi_0^A | \hat{\mu}_A | \psi_0^A \rangle \langle \psi_0^B | \hat{\mu}_B | \psi_0^B \rangle \frac{\Theta_{AB}}{R^3} = - \frac{\mu_A \mu_B}{R^3}. \quad (\text{C.5})$$

Desta maneira obtem-se a interação dipolo-dipolo por teoria de perturbação em primeira ordem. No entanto, se o dipolo permanente de um dos sistemas for nulo, ou seja,  $\langle \psi_0^A | \hat{\mu}_A | \psi_0^A \rangle = 0$  ou  $\langle \psi_0^B | \hat{\mu}_B | \psi_0^B \rangle = 0$ , esta contribuição não existe. Apesar do termo de primeira ordem desaparecer, temos ainda em segunda ordem a correção da energia

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (\text{C.6})$$

Temos agora dois casos distintos, sendo (i) excitação em apenas um sistema e o outro no estado fundamental e (ii) excitação nos dois sistemas. Considerando o caso (i) para excitação no sistema B obtemos

$$E_{(i)}^{(2)} = \sum_{n \neq 0} |\langle \psi_0^A | \hat{\mu}_A | \psi_0^A \rangle|^2 \frac{|\langle \psi_0^B | \hat{\mu}_B | \psi_n^B \rangle|^2 \Theta_{AB}}{E_0^B - E_n^B} \frac{\Theta_{AB}}{R^6} \sim - \frac{\mu_A^2 \alpha_B}{R^6}, \quad (\text{C.7})$$

sendo  $\alpha_B$  a polarizabilidade do sistema B. Obten-se uma expressão analoga se considerarmos a excitação apenas no sistema A. Veja que o termo  $E_{(i)}^{(2)}$  ainda pode ser nulo caso o dipolo permanente dos sistemas A ou B forem nulos, mas o termo para o caso (ii) nunca é nulo. Para o caso (ii) temos excitação nos dois sistemas

$$E_{(ii)}^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^A | \hat{\mu}_A | \psi_n^A \rangle|^2 |\langle \psi_0^B | \hat{\mu}_B | \psi_m^B \rangle|^2 \Theta_{AB}}{(E_0^A - E_n^A) + (E_0^B - E_m^B)} \frac{\Theta_{AB}}{R^6} \sim \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6}. \quad (\text{C.8})$$

É importante ressaltar que todos os termos de van der Waals estão contidos na equação de Schrödinger e conseqüentemente em toda solução exata desta equação. É a necessidade de



adotar aproximações no problema de muitos corpos que dificulta a obtenção exata da interação de van der Waals ou qualquer outra interação não relativística. A solução exata da Teoria do Funcional da Densidade certamente contém a interação de van de Waals.

## APÊNDICE D – Modelo de adsorção de Langmuir

Um dos modelos mais importantes de adsorção em superfícies e monocamadas derivam do trabalho de Langmuir[146]. Langmuir considerou a adsorção de um gás ideal de moléculas sob uma superfície idealizada com diversos sítios de adsorção, Figura D.1.

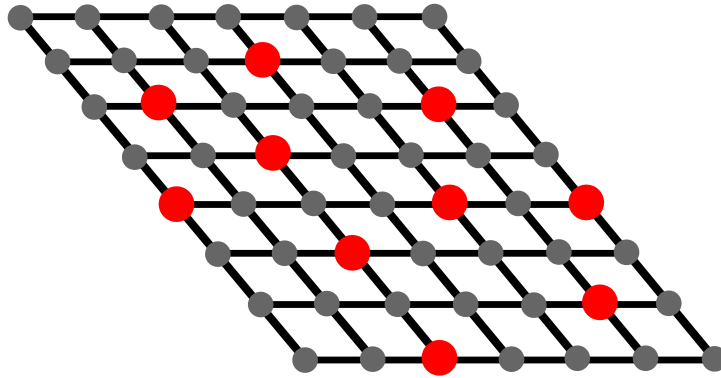


Figura D.1: Superfície idealizada, onde bolas cinzas representam sítios desocupados e bolas vermelhas sítios ocupados.

No equilíbrio termodinâmico, a concentração de átomos adsorvidos na superfície é dada pela razão entre o número médio de átomos adsorvidos  $\langle N \rangle$  e o número total de sítios  $M$ :

$$\Theta = \frac{\langle N \rangle}{M}. \quad (\text{D.1})$$

Se tivermos  $a$  sítios não equivalentes, cada um aparecendo na superfície  $\{N_1, \dots, N_a\}$  vezes, e cada sítio com energia  $\{\epsilon_1, \dots, \epsilon_a\}$ . Como o número total de sítios é  $M$ , temos que  $\sum_i N_i = M$ . Se o número de ocupação de cada sítio não equivalente for escrito como  $n_i$ , com  $0 \leq n_i \leq N_i$ , a energia total é escrita como

$$E_j = E_{\{n_i\}_j} = \sum_{i=1}^a n_i \epsilon_i, \quad (\text{D.2})$$

com o vínculo que  $\sum_i n_i = N$ .

Veja também que para uma dada configuração de ocupação  $\{n_1, \dots, n_a\}$  temos

$$\prod_{i=1}^a \frac{N_i!}{n_i!(N_i - n_i)!}, \quad (\text{D.3})$$

diferentes maneiras de organizar os átomos adsorvidos. Desta forma a função de partição do ensemble grande canônico fica:

$$\Xi = \sum_{N=0}^M \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N)} = \prod_{i=1}^a \left[ \sum_{n_i=1}^{N_i} \frac{N_i!}{n_i!(N_i - n_i)!} e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n_i} \right], \quad (\text{D.4})$$

$$\therefore \Xi = \prod_{i=1}^a \left[ 1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \right]^{N_i}. \quad (\text{D.5})$$

A partir da função de partição podemos encontrar o número médio de partículas adsorvidas

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(\Xi) = \sum_{i=1}^a \frac{N_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}. \quad (\text{D.6})$$

Por fim teremos a concentração de átomos adsorvidos em função da temperatura e do potencial químico do meio

$$\Theta(T, \mu) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^a \frac{N_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}. \quad (\text{D.7})$$

Veja que a energia  $\varepsilon_i - \mu$  é associada à formação do sistema (superfície com átomo adsorvido). O potencial químico  $\mu$  representa a energia (no referencial implícito dado pelo código da DFT) do reservatório que atua como a fonte de átomos. Desta forma o potencial químico que aparece na equação D.7, pode ser escolhido a partir de uma referência no intuito de representar alguma condição de crescimento do sistema[147]. Tomando a referência como o limite ideal de átomos infinitamente separados antes da adsorção temos

$$\varepsilon_i - \mu = E_f = E_{AM,C} - E_M - \mu \quad (\text{D.8})$$

$$\varepsilon_i - \mu = E_{AM,C} - E_M - \mu_0 - (\mu - \mu_0) \quad (\text{D.9})$$

Sendo assim temos  $\varepsilon_i - \mu = E_i - \Delta\mu$ , com  $E_i$  a energia de adsorção do sítio  $i$  dentro da célula unitária.

## *Referências Bibliográficas*

- [1] A. K. GEIM and K. S. NOVOSELOV, *The Rise of Graphene*. Nature Materials, 2007.
- [2] R. SAITO, G. DRESSELHAUS, and M. S. DRESSELHAUS, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [3] W. D. CALLISTER, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2001.
- [4] P. Y. HUANG *et al.*, *Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts*. Nature, 2011.
- [5] J. LAHIRI, Y. LIN, P. BOZKURT, I. I. OLEYNIK, and M. BATZILL, *An extended defect in graphene as a metallic wire*. Nature, 2010.
- [6] K. KIM *et al.*, *Selective metal deposition at graphene line defects by atomic layer deposition*. Nature Communications, 2014.
- [7] H. H. MURRAY, *Traditional and new applications for kaolin, smectite and pygoriskite: a general overview*. Applied Clay Science, 2000.
- [8] B. I. LUNDQVIST *et al.*, *Van der Waals Density Functional for General Geometries*. Physical Review Letters, 2004.
- [9] A. GUPTA, T. SAKTHIVEL, and S. SEAL, *Recent development in 2D materials beyond graphene*. Progress in Materials Science, 2015.
- [10] E. M. DAVIS *et al.*, *Evidence of RNAi in humans from systemically administered siRNA via targeted nanoparticles*. Nature, 2010.
- [11] H. GLEITER, *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*. Acta Materialia, 2000.
- [12] K. S. NOVOSELOV and A. K. GEIM *et al.*, *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004.
- [13] D. AKINWANDE *et al.*, *Silicene field-effect transistors operating at room temperature*. Nature, 2015.
- [14] C. PIRRI *et al.*, *Continuous germanene layer on Al(111)*. Nano Letters, 2015.
- [15] Y. ZHANG *et al.*, *Black phosphorus field-effect transistors*. Nature, 2014.
- [16] K. F. MAK, C. LEE, J. HONE, J. SHAN, and T. F. HEIZ, *Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor*. Physical Review Letters, 2010.

- [17] J. HE, K. HUMMER, and C. FRANCHINI, *Stacking effects on the electronic and optical properties of bilayer transition metal dichalcogenides MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>*. Physical Review B, 2014.
- [18] P. M. AJAYAN et al, *Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers*. Nano Letters, 2010.
- [19] S. IDA et al, *Photoluminescence of perovskite nanosheets prepared by exfoliation of layered oxides, KLnNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> and RbLnTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln: Lanthanide Ion)*. J. Am. Chem. Soc., 2008.
- [20] M. OSADA and T. SASAKI, *Two-dimensional dielectric nanosheets: novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks*. Advanced Materials, 2012.
- [21] S. S. RAY and M. OKAMOTO, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science, 2003.
- [22] K. G. BHATTACHARYYA and S. S. GUPTA, *Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 2008.
- [23] N. D. MERMIN, *Crystalline Order in Two Dimensions*. Phys. Rev., 1968.
- [24] NobelPrize.org, “The nobel prize in physics 2010,” 2016.
- [25] N. W. ASHCROFT and N. D. MERMIN, *Solid states physics*. Harcourt College Publisher, 1976.
- [26] F. BLOCH, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*. Zeitschrift für Physik, 1929.
- [27] K. S. NOVOSELOV and A. K. GEIM et al, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature, 2005.
- [28] C. LEE, X. WEI, J. W. KYSAR, and J. HONE, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 2008.
- [29] V. N. PEREIRA, A. H. C. NETO, and P. N. M. R., *Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene*. Physical Review B, 2009.
- [30] A. A. BALADIN et al, *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. Nano Letters, 2008.
- [31] A. REINA et al., *Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition*. Nano Letters, 2009.
- [32] B. S. MITCHELL, *An Introduction to Materials Engineering and Science*. John Wiley & Sons, 2004.
- [33] J. CERVENKA and C. F. J. FLIPSE, *Structural and electronic properties of grain boundaries in graphite: Planes of periodically distributed point defects*. Physical Review B, 2009.

- [34] J. S. ARAUJO and R. W. NUNES, *Complex evolution of the electronic structure from polycrystalline to monocrystalline graphene: Generation of a new Dirac point*. Physical Review B, 2010.
- [35] S. U. YU, B. PARK, Y. CHO, S. HYUN, J. K. KIM, and K. S. KIM, *Simultaneous visualization of graphene grain boundaries and wrinkles with structural information by gold deposition*. ACS NANO, 2014.
- [36] J. MADEJOVÁ, *FTRI techniques in clay mineral studies*. Vibrational Spectroscopy, 2003.
- [37] P. SRIVASTAVA, B. SINGH, and M. ANGOVE, *Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005.
- [38] J. ZHAO and M. C. HE, *Theoretical study of heavy metal Cd, Cu, Hg, and Ni(II) adsorption on the kaolinite(001) surface*. Applied Surface Science, 2014.
- [39] J. SHI et al, *Effect of interlayer counterions on the structures of dry montmorillonites with  $Si^{4+}/Al^{3+}$  substitution*. Computational Materials Science, 2013.
- [40] R. F. GIESE, *Interlayer bonding in kaolinite dickite and nacrite*. Clays and Clay Minerals, 1972.
- [41] H. SATO, K. ONO, C. T. JOHNSTON, and A. YAMAGISHI, *First-principles studies on the elastic constants of a 1:1 layered kaolinite mineral*. American Mineralogist, 2005.
- [42] site:, <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/balanco-mineral-brasileiro-2001>. acessado em fevereiro, 2016.
- [43] V. K. VOORA, W. A. AL-SAIDI, and K. D. JORDAN, *Density Functional Theory Study of Pyrophyllite and M-Montmorillonites (M=Li, Na, K, Mg and Ca): Role of Dispersion Interactions*. Physical Chemistry A, 2011.
- [44] A. C. V. COELHO, P. S. SANTOS, and H. S. SANTOS, *Argilas Especiais: o que são, caracterização e propriedades*. Química Nova, 2007.
- [45] F. A. NICHELSON et al., *An inventory of heavy metals inputs to agricultural soil in England and Wales*. The Science of the Total Environment, 2003.
- [46] T. KUNITO et al., *Concentration and subcellular distribution of trace elements on liver of small cetaceans incidentally caught along the Brazilian coasts*. Marine Pollution Bulletin, 2004.
- [47] B. WEI and L. YANG, *A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dust and agricultural soils from China*. Microchemical Journal, 2010.
- [48] D. S. MANTA et al., *Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy*. The Science of the Total Environment, 2002.
- [49] R. W. MACDONALD et al., *Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways*. The Science of the Total Environment, 2000.

- [50] [www.ibama.gov.br](http://www.ibama.gov.br), “Laudo tecnico preliminar: Impactos ambientais redorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de fundão, em mariana, minas gerais,” 2015.
- [51] O. YAVUZ *et al.*, *Removal of cooper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite*. Water Research, 2003.
- [52] L. JARUP and A. AKESSON, *Current status of cadmium as an environmental health problem*. Toxicology an Applied Pharmacology, 2009.
- [53] C. T. DRISCOLL *et al.*, *Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways, and Effects*. Environmental Science & Technology, 2013.
- [54] R. M. DREIZLER and E. K. U. GROSS, *Density Functional Theory*. Springer-Verlag, 1990.
- [55] J. KOHANOFF, *Electronic Structure Calculations for Solidis and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [56] R. M. MARTIN, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [57] R. G. PARR and W. YANG, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [58] L. H. THOMAS, *The calculation of atomic fields*. Proc. Cambridge Phil. Soc., 1927.
- [59] E. FERMI, *Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell’Atomo*. Rend. Accad. Naz. Lincei, 1927.
- [60] P. A. M. DIRAC, *Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom*. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 1930.
- [61] C. F. V. WEIZSACKER, *Zur Theorie der Kernmassen*. Zeitschrift für Physik, 1935.
- [62] P. HOHENBERG and W. KOHN, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964.
- [63] W. KOHN and L. J. SHAM, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, 1965.
- [64] W. KOCH and M. C. HOLTHAUSEN, *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory 2ed*. Wiley-VCH, 2001.
- [65] M. C. e. a. PAYNE, *Iterative minimization techniques for ab-initio total-energy calculations molecular dynamics and conjugate gradients*. Reviews of Modern Physics, 1992.
- [66] J. HARRIS, *Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory*. Physical Review A, 1984.
- [67] W. KOCH and M. C. HOLTHAUSEN, *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory, 2ed*. Wiley-VCH, 2001.
- [68] C. FIOUHAINS, F. NOGUEIRA, and M. MARQUES, *A primer in Density Functional Theory*. Springer, 2003.

- [69] R. P. FEYNMAN, *Forces in Molecules*. Physical Review, 1939.
- [70] H. HELLMANN, *Einführung in die Quantenchemie*. Angewandte Chemie, 1941.
- [71] O. GUNNARSSON and B. I. LUNDQVIST, *Exchange and correlations in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism*. Physical Review B, 1976.
- [72] R. O. JONES and O. GUNNARSSON, *The density functional formalism, its applications and prospects*. Reviews of Modern Physics, 1989.
- [73] J. P. PERDEW and Y. WANG, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B, 1992.
- [74] K. BURKE, J. P. PERDEW, and M. ERNZERHOF, *Why semilocal functionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging*. The Journal of Chemical Physics, 1998.
- [75] D. M. CEPERLEY and A. B. J., *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Physical Review Letters, 1980.
- [76] J. P. PERDEW, K. BURKE, and M. ERNZERHOF, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 1996.
- [77] L. D. C.; and J. P. PERDEW, *Theory of nonuniform electronic systems. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works*. Physical Review B, 1980.
- [78] D. C. LANGRETH et al, *A Density Functional for Sparse Matter*. J. Phys.: Condens. Matter, 2009.
- [79] B. I. LUNDQVIST et al, *Van der Waals Density Functional for Layered Structures*. Physical Review Letters, 2003.
- [80] Y. ZHANG and W. YANG, *Comment on Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 1998.
- [81] B. I. LUNDQVIST et al, *van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method*. Rep. Prog. Phys., 2015.
- [82] P. E. BLOCHL, *Projector augmented-wave method*. Physical Review B, 1994.
- [83] G. KRESSE and D. JOUBERT, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Physical Review B, 1999.
- [84] C. J. PICKARD and F. MAURI, *All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts*. Physical Review B, 2001.
- [85] J. J. SAKURAI, *Modern Quantum Mechanics*, p. 136. Addison-Wesley, 1994.
- [86] J. A. BEARDEN and A. F. BURR, *Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels*. Review of Modern Physics, 1967.
- [87] M. CARDONA and L. LEY, *Photoemission in Solids I: General Principles*. Springer-Verlag, 1978.



- [88] J. C. FUGGLE and N. MARTENSSON, *Core-Level Binding Energies in Metals*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1980.
- [89] C. BROUDER, *Angular dependence of X-ray absorption spectra*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1990.
- [90] J. J. SAKURAI, *Modern Quantum Mechanics*, p. 333. Addison-Wesley, 1994.
- [91] R. D. COWAN, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press, 1981.
- [92] O. BUNAU and M. CALANDRA, *Projector augmented wave calculation of x-ray absorption spectra at the  $L_{2,3}$  edges*. Physical Review B, 2013.
- [93] M. TAILLEFUMIER, D. CABARET, A. M. FLANK, and F. MAURI, *X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials: Application to the K edge in diamond and  $\alpha$ -quartz*. Physical Review B, 2002.
- [94] R. HAYDOCK, V. HEINE, and M. J. KELLY, *Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands*. Journal of Physics C, 1972.
- [95] R. HAYDOCK, V. HEINE, and M. J. KELLY, *Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands: II*. Journal of Physics C, 1975.
- [96] R. HAYDOCK, *Recursive Tridiagonalization of infinite dimensional hamiltonians*. Computer Physics Communications, 1989.
- [97] C. LANCZOS, *Solution of systems of linear equations by minimized iterations*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1952.
- [98] L. X. BENEDICT and E. L. SHIRLEY, *Ab initio calculation of  $\epsilon_2(\omega)$  including the electron-hole interaction: Application to GaN and CaF<sub>2</sub>*. Physical Review B, 1999.
- [99] D. S. SHOLL and J. A. STECKEL, *Density Functional Theory. A practical introduction*. Wiley, New Jersey, 2009.
- [100] G. HENKELMAN, B. P. UBERUAGA, and H. JONSSON, *A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths*. Journal of chemical Physics, 2000.
- [101] K. LAIDLER and C. KING, *The Development of Transition-State Theory*. Journal of Physical chemistry, 1983.
- [102] G. MILLS and H. JONSSON, *Quantum and thermal Effects in H<sub>2</sub> Dissociative Adsorption: Evaluation of Free Energy Barriers in Multidimensional Quantum Systems*. Physical Review Letters, 1994.
- [103] G. HENKELMAN and H. JONSSON, *Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points*. Journal of Chemical Physics, 2000.

- [104] G. KRESSE and J. FURTHMULLER, *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Computational Materials Science, 1996.
- [105] H. J. MONKHORST and J. D. PACK, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 1976.
- [106] P. GIANOZZI *et al.*, *Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009.
- [107] C. GOUGOUSSIS, M. CALANDRA, A. P. SEITSONEN, and F. MAURI, *First-principles calculations of x-ray absorption in a scheme based on ultrasoft pseudopotentials: From  $\alpha$ -quartz to high- $T_c$  compounds*. Physical Review B, 2009.
- [108] H. SEVINCLI, M. TOPSAKAL, E. DURGUN, and S. CIRACI, *Electronic and magnetic properties of 3d transition-metal atom adsorbed graphene and graphene nanoribbons*. Physical Review B, 2008.
- [109] K. T. CHAN, N. J. B., and M. L. COHEN, *First-principles study of metal adatom adsorption on graphene*. Physical Review B, 2008.
- [110] Q. E. WANG, F. H. WANG, J. X. SHANG, and Y. S. ZHOU, *An ab initio study of the interaction between an iron atom and graphene containing a single Stone-Wales defect*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009.
- [111] C. M. ACOSTA, M. P. LIMA, R. H. MIWA, A. J. R. da SILVA, and A. FAZZIO, *Topological phases in triangular lattices of Ru adsorbed on graphene: Ab initio calculations*. Physical Review B, 2014.
- [112] J. C. REN, Z. DING, R. Q. ZHANG, and M. A. VAN HOVE, *Self-doping and magnetic ordering induced by extended line defects in graphene*. Physical Review B, 2015.
- [113] S. S. ALEXANDRE, A. D. LUCIO, A. H. CRASTO NETO, and R. W. NUNES, *Correlated Magnetic States in Extended One-Dimensional Defects in Graphene*. Nano Letters, 2012.
- [114] Z. ZHU, W. CHEN, Q. SUN, and Y. JIA, *Half-metal behaviour mediated by self-doping of topological line defect combining with adsorption of 3d transition-metal atomic chains in graphene*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014.
- [115] J. T. OBODO, M. UPADHYAY, and U. SCHWINGENSCHLOGL, *Magnetoressistance of Mn-decorated topological line defects in graphene*. Physical Review B, 2015.
- [116] N. KEBAILI, S. BENREZZAK, P. CAHUZAC, A. MASSON, and C. BRECHIGNAC, *Diffusion of silver nanoparticles on carbonaceous materials. Cluster mobility as a probe for surface characterization*. The European Physical Journal D, 2009.
- [117] S. U. YU *et al.*, *Simultaneous Visualization of Graphene Grain Boundaries and Wrinkles with Structural Information by Gold Deposition*. ACS Nano, 2014.
- [118] S. DATTA, *Quantum Transport: atom to transistor*. Cambridge, 2005.

- [119] G. R. Pérez and J. M. Soler, *Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, 2009.
- [120] D. L. BISH, *Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K*. Clays and Clay Minerals, 1993.
- [121] R. B. NEDER *et al.*, *Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data*. Clays and Clay Minerals, 1999.
- [122] D. L. BISH and R. B. V. DREELE, *Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite*. Clays and Clay Minerals, 1989.
- [123] T. BEERMANN and O. BROCKAMP, *Structure analysis of montmorillonite crystallites by convergent-beam electron diffraction*. Clay Minerals, 2005.
- [124] X. L. HU and A. MICHAELIDES, *The kaolinite (001) polar basal plane*. Surface Science, 2010.
- [125] K. G. AKPOMIE, F. A. DAWODU, and K. O. ADEBOWALE, *Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential*. Alexandria Engineering Journal, 2015.
- [126] E. BALAN, G. CALAS, and D. L. BISH, *Kaolin-Group Minerals: From Hydrogen-Bounded Layers to Environmental Recorders*. Elements, 2014.
- [127] C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 8 ed., 2005.
- [128] R. A. SCHOONHEYDT *et al.*, *Pillared clays and pillared layered solids*. Pure and Applied Chemistry, 2006.
- [129] S. ZHU *et al.*, *Intercalation behavior of poly(ethylene glycol) in organically modified montmorillonite*. Applied Surface Science, 2013.
- [130] D. TAN, P. YUAN, F. A. BERGAYA, D. LIU, and H. HE, *Methoxy-modified kaolinite as a novel carrier for high-capacity loading and controlled-release of the herbicide amitrole*. Scientific Reports, 2015.
- [131] L. REN *et al.*, *Synthesis and investigation of proton conductivity for intercalated kaolinite with 4-amidinopyridinium chloride*. Journal of Solid State Chemistry, 2015.
- [132] P. D. CASTRILLO, D. OLMOS, and J. G. BENITO, *Kinetic study of the intercalation process of dimethylsulfoxide in kaolinite*. International Journal of Mineral Processing, 2015.
- [133] J. E. GARDOLINSKI *et al.*, *Layered polymer-kaolinite nanocomposites*. Journal of Materials Science, 2000.
- [134] S. I. RATHNAYAKE *et al.*, *Structural and thermal properties of inorganic-organic montmorillonite: Implications for their potential environmental applications*. Journal of Colloid and Interface Science, 2015.
- [135] H. JOBSTMANN and B. SINGH, *Cadmium sorption by hydroxy-aluminium interlayered montmorillonite*. Water, Air and Soil Pollution, 2001.

- [136] E. SCHOLTZOVA, J. MEDEJOVA, and D. TUNEGA, *Structural properties of montmorillonite intercalated with tetraalkylammonium cations - Computational and experimental study*. Vibrational Spectroscopy, 2014.
- [137] K. LIN, U. JENG, and K. F. LIN, *Adsorption and intercalation processes of ionic surfactants on montmorillonite associated with their ionic charge*. Materials Chemistry and Physics, 2011.
- [138] R. I. MASEL, *Principles of adsorption and reaction on solid surface*. Wiley, New York, 1996.
- [139] M. BORN and J. R. OPPENHEIMER, *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annu. Phys. Leipzig, 1927.
- [140] M. BORN and K. HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattice*. Oxford University Press, 1954.
- [141] J. D. M. VIANNA, A. FAZZIO, and S. CANUTO, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Editora Livraria da Física, 2004.
- [142] G. B. ARFKEN, *Física matemática: métodos matemáticos para engenharia e física*. Elsevier, 2007.
- [143] J. D. VAN DER WAALS, *Over de Continuïteit van den Gasen Vloeistofoestand*. Tese de Doutorado, Universidade de Leiden, Holanda, 1873.
- [144] H. MARGENAU and N. R. KESTNER, *Theory of Intermolecular Forces*. Pergamon Press, 1971.
- [145] F. LONDON, *Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte*. Zeitschrift für Physik, 1930.
- [146] I. LANGMUIR, *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Journal of the American Chemical Society, 1918.
- [147] C. G. Van de WALLE, A. JANOTTI, *et al.*, *Electron and chemical reservoir corrections for point-defect formation energies*. Physical Review B, 2016.