

TESE DE
DOUTORADO

ESTUDOS AB-INITIO E
SEMI-EMPÍRICOS DA ADSORÇÃO E
DISSOCIAÇÃO DE H_2O
EM SUPERFÍCIES DE $MgO(001)$

ANTONIO LUIZ DE ALMEIDA

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

RIO DE JANEIRO, AGOSTO DE 1998

À minha mãe Olga.

À minha mãe avó Maria.

A meu avô (*in memoriam*) Odilon.

À minha amiga-esposa Rose.

À minha filha Beatriz.

AGRADECIMENTOS

•Ao professor C. A. Taft por seu total apoio e estímulo como orientador e ainda pelos úteis conselhos na ordenação e apresentação desse trabalho.

•Ao grande companheiro J. B. L. Martins por todo apoio e críticas fundamentais para a realização desse trabalho.

•A Todos os professores do **CBPF** pelos conhecimentos que transmitiram.

• A todos os funcionários do **CBPF** por seu trabalho fundamental.

•Ao **CNPq** pelo apoio financeiro.

•A todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para que eu pudesse realizar este trabalho.

RESUMO

Aplicamos cálculos *ab initio* e semiempíricos em um modelo de aglomerado de MgO com o objetivo de estudarmos os processos físicos e químicos da adsorção e dissociação de uma molécula de água em uma superfície de MgO puro, com defeitos (vacâncias) e dopada com Lítio (Li), Sódio (Na), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Ferro (Fe). Também estudamos a adsorção de n moléculas de água na superfície. As geometrias, distâncias e ângulos, das moléculas de água adsorvidas e dissociadas foram otimizadas para estudarmos energias de ligação, frequências de vibração, transferência de cargas, sítios preferenciais de interação como também os comprimentos das ligações químicas. Usamos as análises de distribuição de cargas de Mülliken, método de ligação natural, como potencial atômico eletrostático e superposição de população para analisarmos as distribuições de cargas em nosso modelo de aglomerado. Investigamos estruturas de transição, energias de ativação, gaps de energias, HOMO, densidades de estados, energias orbital SCF, como também propriedades ácido-base do nosso modelo de aglomerado. Os resultados numéricos são comparados, sempre que possível, com resultados experimentais, e correlacionados os números de coordenação dos sítios de adsorção/dissociação. Nossas análises indicam uma redistribuição substancial de cargas na forma cristalina do óxido de magnésio quando água é adsorvida em MgO dopado, puro e com defeitos. A introdução de impurezas e vacâncias produz uma substancial mudança nas propriedades físicas e químicas da superfície e aumenta as energias de adsorção e dissociação. Muitas dessas mudanças devem-se à introdução de vacâncias na superfície. Superfícies de energia potencial bi ou tri-dimensionais são usadas para investigar as energias de ativação do processo

de hidroxilação da superfície de MgO. Frequências de vibração são correlacionadas com os números de coordenação dos átomos de oxigênio e magnésio

ABSTRACT

Ab initio and semiempirical calculations of large cluster models have been performed in order to study water adsorption and dissociation on pure, defective (vacancies) and doped (Li, Na, K, Ca, Fe) MgO (001) surfaces. The geometries of the adsorbed and dissociated molecules have been optimized preparatory to analysis of binding energies, stretching frequencies, charge transfers, preferential sites of interaction and bond distances. We have used Mulliken, natural bond order, and electrostatic-derived atomic and overlap populations to analyse charge distributions in the cluster. We have also investigated the effects of surfaces coverage by water molecules transition structures, activation energies, energy gaps, HOMO, density of states, SCF orbital energies as well as the acid-base properties of our cluster model. Numerical results are compared, where possible, with experiment, interpreted in the framework of various analytical models, and correlated with site coordination numbers, corner and edge site preferential locations, and direction of charge transfer. A thorough charge analysis indicates substantial charge redistribution in the magnesium oxide crystal as a result of water adsorption and dissociation in pure, defective, and doped MgO crystal. The introduction of heavier impurities and vacancies could produce substantial changes in the physical and chemical properties of the catalyst and increase the binding and dissociation energies. Some of the largest changes originate from the introduction of vacancies. Two and three-dimensional potential energy surfaces are used to investigate activation energies of hydroxylation on the MgO surface. Stretching frequencies are correlated with magnesium and oxygen coordination numbers.

Índice

Dedicatória	i
Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	v
Índice	vi
Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xi
1 A Aproximação de Elétrons Independentes	5
1.1 Introdução	5
1.2 A Hamiltoniana	6
1.3 A Aproximação de Campo-Auto-Consistente	9
1.4 Métodos SCF Simplificados	17
1.5 Método Semiempírico SCF	18
1.6 Pseudopotenciais	20
1.7 O Teorema de Koopmans	25
2 Correlação Eletrônica	28

2.1	Introdução	28
2.2	Interação de Configuração	29
2.3	Teoria de Perturbação de Muitos Corpos	31
3	Resultados I- Adsorção e Dissociação de 1-H₂O em Superfícies de MgO	
	Puro e Dopado	36
3.1	Resumo	36
3.2	Métodos e Modelos	37
3.3	Resultados e Discussões	40
3.3.1	Aglomerado de MgO(001) Puro e Dopado	40
3.3.2	Sítios Preferenciais Para a Adsorção de H ₂ O sobre a Superfície de MgO (001)	52
3.3.3	Adsorção de H ₂ O no Modelo de Aglomerado de MgO (001) Dopado	56
3.3.4	Sítios Preferenciais Para a Dissociação de H ₂ O sobre a Superfície de MgO(001)	61
3.3.5	Distribuição de Cargas da Adsorção de H ₂ O Sobre a Superfície de MgO (001) Pura e Dopada	69
3.3.6	Distribuição de Cargas da Dissociação de H ₂ O em MgO (001) Puro e Dopado	73
3.3.7	Frequências de Vibração dos Grupos O-H e Estruturas de Transição	74
3.4	Conclusões	81
4	Resultados II - Adsorção de n-H₂O em MgO(001)	82
4.1	Resumo	82

4.2	Detalhes e Modelos Computacionais	83
4.2.1	Métodos e Modelo	83
4.3	Resultados e Discussões	88
4.3.1	Análises das Geometrias Otimizadas e Energias de Adsorção	88
4.3.2	Níveis de Energia e Densidade de Estados	99
4.3.3	Cargas Sobre os Átomos	102
4.3.4	Interação Eletrostática, População de Superposição e Frequências de Vibração	108
4.4	Conclusões	114
5	Resultados III- Estudo Teórico PM3 da Adsorção e Dissociação de H₂O sobre a Superfície de MgO(001)	117
5.1	Resumo	117
5.2	Resultados e Discussões	118
5.2.1	Adsorção e Dissociação de H ₂ O sobre o Aglomerado de MgO (001) Puro e Dopado	118
5.3	Conclusões	127
6	Conclusões Gerais	129

Lista de Figuras

3.1	Aglomerado	45
3.2	Aglomerado mais H ₂ O Adsorvida	46
3.3	Aglomerado mais H ₂ O Dissociada	47
3.4	Aglomerado com Defeito e H ₂ O Dissociada	48
3.5	Espéctro Experimental do He em Superfície de MgO (100)	50
3.6	Densidade de Estados - Aglomerado - Ab Initio	51
3.7	Energia de Ligação vs. Número Atômico - Adsorção - Ab Initio	59
3.8	Energia HOMO vs. Número Atômico - Adsorção - Ab Initio.	59
3.9	Gap de Energia vs. Número Atômico - Adsorção - Ab Initio.	60
3.10	Energia Orbital SCF - MgO Puro.	64
3.11	Energia de Ligação vs. Número Atômico - Dissociação - Ab Initio	67
3.12	Energia HOMO vs. Número Atômico - Dissociação - Ab Initio	67
3.13	Gap de Energia vs. Número Atômico - Ab Initio -	68
3.14	Energia Orbital -SCF- MgO Dopado	68
3.15	Energia de Formação	79
3.16	Superfície de Energia Potencial	80

4.1	Aglomerado com 1-H ₂ O Adsorvida em Mg ₂₀	84
4.2	Aglomerado com 2-H ₂ O Adsorvidas em Mg ₂₀ e Mg ₁₈	85
4.3	Aglomerado com 2-H ₂ O Adsorvidas em Mg ₁₂ e Mg ₁₈	86
4.4	Aglomerado com 3-H ₂ O Adsorvidas em Mg ₂₀ , Mg ₁₈ e Mg ₂	87
4.5	Densidade de Estados -Mg ₁₈ -H ₂ O-	94
4.6	Densidade de Estados -Mg ₂ -H ₂ O-	94
4.7	Densidade de Estados -Mg ₂₀ -H ₂ O-	95
4.8	Densidade de Estados -Mg(12-18)-H ₂ O-	95
4.9	Densidade de Estados -Mg(18-20)-H ₂ O-	96
4.10	Densidade de Estados -Mg(18-2-20)-H ₂ O-	96
4.11	Densidade de Estados -Mg(2-10-12-18-20)-H ₂ O-	97
4.12	Energia de Ligação vs. Número de Moléculas de H ₂ O Adsorvidas	97
4.13	HOMO vs. Número de Moléculas de H ₂ O Adsorvidas	98
4.14	Gap de Energia vs. Número de Moléculas de H ₂ O Adsorvidas	107
4.15	Cargas do Carço de MgO vs. Número de Moléculas de H ₂ O Adsorvidas .	107
5.1	Energia de Ligação vs. Número Atômico - Adsorção-	126
5.2	Energia de Ligação vs. Número Atômico -Dissociação-	126

Lista de Tabelas

3.1	Caroços	49
3.2	Adsorção e Dissociação de H ₂ O em MgO Puro	55
3.3	Adsorção e Dissociação de H ₂ O em MgO Dopado	58
3.4	Variação de Cargas - Δ Mg- Adsorção e Dissociação - Ab Initio	71
3.5	Variação de Cargas - Δ O- Adsorção e Dissociação - Ab Initio	72
3.6	Frequências -H ₂ O Adsorvida e Dissociada-	78
4.1	n-H ₂ O Adsorvidas	93
4.2	Cargas Atômicas	105
4.3	Variação de Cargas Atômicas	106
4.4	Interação Eletrostática	111
4.5	Integrais de Superposição	112
4.6	Frequências	113
5.1	Caroços	121
5.2	Adsorção e Dissociação de 1-H ₂ O em MgO Puro	121
5.3	Adsorção e Dissociação de 1-H ₂ O em MgO Dopado	125

Introdução Geral

A caracterização de adsorbatos[1-23] em substratos de óxidos metálicos, tem recebido atenção em importantes áreas de pesquisas tais como em catálise, cerâmicas, semicondutores, metalurgia e microeletrônica[1-57]. Em catálise heterogênea para os processos industriais e, mais recentemente, nos sofisticados experimentos sobre a física e química das superfícies dos materiais, os óxidos tem desempenhado um papel importante ao servirem como componentes da atividade catalítica. Sistemas óxidos fornecem estabilidade térmica e mecânica para as partículas metálicas usadas em catálises heterogêneas por causa de seu alto ponto de fusão e resistência corrosiva. Um grande número de reações são catalisadas por superfícies óxidas. As superfícies óxidas formam importantes materiais na crosta terrestre que influenciam a química do solo via, por exemplo, dissociação do grupo hidroxila nessas superfícies e difusão nos materiais[35].

A natureza ácida ou básica de um óxido metálico determina satisfatoriamente sua atividade catalítica para com uma espécie catalítica. A caracterização das propriedades ácido-base de uma superfície de óxido metálico é assim de grande importância prática. A basicidade de um óxido é definida como a habilidade da superfície em doar carga eletrônica à molécula adsorvida na superfície do óxido, e também encontramos que a

natureza e densidade de defeitos e impurezas da superfície óxida pode alterar de maneira considerável o seu caráter básico. Defeitos nas superfícies, tais como, os seus cantos e vacâncias, são os sítios da superfície onde as maiores mudanças químicas ocorrem. Estes sítios podem exibir um comportamento ácido-básico substancialmente diferentes daqueles da superfície regular. Assim, torna-se importante estabelecer algumas regras para fundamentalizar e prever o caráter ácido e básico dos vários sítios da superfície de diferentes óxidos.

Embora haja na literatura científica um número apreciável de trabalhos experimentais e teóricos sobre a interação de moléculas de água em superfícies metálicas, não encontramos, uma mesma relação para as superfícies óxidas devido principalmente aos problemas com as cargas que surgem em excesso com a aplicação dos tradicionais métodos experimentais aplicados aos isolantes. Entretanto, métodos modernos vem sendo desenvolvidos e aplicados de forma que estão permitindo melhores resultados em películas delgadas óxidas. Irregularidades nas superfícies desempenham um papel importante em vários processos como, por exemplo, adsorção química, adesão, reatividade química e atrito. Em muitos casos, defeitos estendidos, estão associados com o aumento da reatividade em sistemas catalíticos. Defeitos em superfícies óxidas podem ser gerados no processo de formação da superfície. Um estudo das propriedades atômicas e eletrônicas de defeitos e impurezas das superfícies óxidas é assim de grande importância para a nossa compreensão dos materiais reais.

Escolhemos a superfície de MgO para os nossos estudos por diversas razões. A superfície de MgO é bem caracterizada por técnicas experimentais e computacionais. Ela é vastamente usada em materiais cerâmicos à alta temperatura, conhecidos como bons

catalizadores em muitos processos catalíticos.

Óxido de magnésio cristaliza-se na forma cúbica da estrutura do NaCl, em que a estrutura cristalográfica mais estável é a superfície plana (100). A menos que mantido em um ambiente de ultra-vácuo, MgO facilmente adsorve água. Entender suas propriedades de superfície é fundamental como suporte para catálise metálica.

Em processos como a deposição de aglomerados metálicos, a cobertura da superfície de MgO por moléculas de água ou grupo hidroxila deve também ser levado em consideração visto que, os grupos hidroxilados podem influenciar outras propriedades dos óxidos como, por exemplo, sua reação mecânica. É interessante determinar se a reatividade de MgO é aumentada quando a superfície é dopada com impurezas. Um estudo mais detalhado da distribuição de cargas desses sítos podem ajudar-nos a compreender melhor as propriedades catalíticas de MgO. Para obtermos maiores informações sobre estes processos, superfície de MgO tem sido investigada por vários métodos teóricos *ab initio* e semiempíricos[25-27]. Nestes trabalhos, no entanto, foram estudados aglomerados pequenos sem a inclusão de impurezas e vacâncias, tanto para o processo de adsorção como para a dissociação de H₂O.

Neste trabalho investigamos a adsorção e dissociação de moléculas de água em superfícies relativamente grandes de MgO(001) usando métodos *ab-initio* semiempíricos com modelos aglomerado de MgO puro, com defeitos (vacâncias) e dopado com Li, Na, K, Ca, e Fe. Neste trabalho estudamos a distribuição de cargas dos sítos e sua relação com a reatividade química via método de Mülliken (MC) [58], método de ligação natural (natural bond order-NBO-) [60] e o método eletrostático de Merz-Kollman/Singh MKS [61, 62]. Investigamos gap de energia, frequência de vibração, energia HOMO, energia

de ligação, distância inter-atômica e ângulos das superfícies de MgO(001) pura, dopada e com defeitos, antes e depois da adsorção e/ou dissociação das moléculas de água. Temos também analisado efeitos de "coverage" ou, quantidade de moléculas de água adsorvidas, e construído caminho de reação, estruturas de transição, superfícies de energia potencial e também calculado as energias de ativação da adsorção e dissociação nos nossos modelos de aglomerados de MgO(001). Os autovalores orbitais e densidade de estados são analisados e comparados com resultados da espectroscopia foto-eletrônica.

Capítulo 1

A Aproximação de Elétrons Independentes

1.1 Introdução

Para darmos início ao estudo da aproximação de elétrons independentes consideraremos um sistema de N elétrons em um potencial externo, devido, por exemplo, a carga positiva de um sistema constituído de núcleos atômicos. Um sistema como este implica que a função de onda total $\Phi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)$ possa ser escrita na forma de um produto antissimetrizado de funções de onda mono-eletrônicas $\phi_i(\mathbf{r}_i\sigma_i)$.

As melhores funções de onda obtidas com a aproximação de elétrons independentes resolve um conjunto de equações de campo-auto-consistente (SCF Self-Consistent-Field) ou equações de Hartree-Fock (HF) mas, na maioria dos casos, essas equações são muito complexas para serem resolvidas exatamente tornando-se necessário, por isto, passos que possam simplificar a maneira de obtenção das soluções e, um dos meios, é o de

obtermos soluções com um espaço expandido somente por um conjunto de funções de base limitado. A dimensão do conjunto de base determina a qualidade das soluções SCF e o limite HF é obtido quando o conjunto de funções de base é completo.

Sistemas grandes tem sido, muitas vezes, representados por conjunto de base relativamente pequeno, haja visto que o número de elementos da matriz de iteração cresce com L^4 onde L é o número de funções de base. Por esta razão, métodos semiempíricos vem sendo desenvolvidos para reduzir o número de integrais de interação eletrônica e tender os cálculos para L^2 . Apesar de sua acurácia ser inferior à dos SCF, os métodos semiempíricos simplificam os cálculos e por isto eles vem sendo largamente aplicados em pesquisas químicas de moléculas reais.

1.2 A Hamiltoniana

Para um sistema de N -elétrons em um potencial externo, podemos dividir a Hamiltoniana H do sistema em duas partes:

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(i, j). \quad (1.1)$$

O operador mono-eletrônico

$$h(i) = -\frac{1}{2m} \nabla_i^2 + V(i) \quad (1.2)$$

representa a soma da energia cinética $-\frac{1}{2m} \nabla_i^2$ do elétron i , e sua energia no potencial externo $V(i)$. O potencial externo será atribuído às cargas dos núcleos atômicos $-Z_\lambda e^2$,

e assim temos $V(i) = -\sum_{\lambda} Z_{\lambda} e^2 / r_{\lambda i}$ onde $r_{\lambda i}$ é a distância entre o núcleo λ e o elétron i e

$$v(i, j) = e^2 / r_{ij} \quad (1.3)$$

descreve a repulsão Coulombiana dos elétrons i e j que estão separados por uma distância $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

Escrevendo a Hamiltoniana na forma de segunda quantização, introduzimos os chamados operadores de campo eletrônicos $\psi_{\sigma}(\mathbf{r})$, que obedecem as seguintes relações de anticomutação:

$$\begin{aligned} [\psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}')]_{+} &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ [\psi_{\sigma}(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}')]_{+} &= [\psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}')]_{+} = 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

em termos dos operadores de campo eletrônicos, a Hamiltoniana H toma a forma

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ &\quad + \frac{e^2}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d^3r d^3r' \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (1.5)$$

Em muitos casos é custoso encontrar autoestados aproximados de H , com um dado conjunto de L funções de bases $f_j(\mathbf{r})$. Estas funções são geralmente centradas em diferentes átomos. Assim é conveniente expressarmos H em termos de um dado conjunto de base pela associação de um conjunto de operadores de criação e aniquilação de elétrons $a_{j\sigma}^{\dagger}$, $a_{j\sigma}$ com as bases. Eles são obtidos através da expansão de $\psi_{\sigma}(\mathbf{r})$ em termos das $f_j(\mathbf{r})$,

isto é,

$$\psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^L a_{i\sigma} f_i(\mathbf{r}). \quad (1.6)$$

e uma expansão similar para $\psi_{\sigma}^+(\mathbf{r})$. As relações de comutação para $a_{i\sigma}^+$, $a_{i\sigma}$ seguem daquelas de $\psi_{\sigma}^+(\mathbf{r})$, $\psi_{\sigma}(\mathbf{r})$. Também precisamos levar sempre em consideração que as funções $f_i(\mathbf{r})$ não são geralmente ortogonais umas as outras. Sua matriz de superposição é definida como

$$S_{ij} = \int d^3r f_i^*(\mathbf{r}) f_j(\mathbf{r}). \quad (1.7)$$

De (1.4) e (1.6), segue que

$$[a_{i\sigma}^+, a_{j\sigma'}]_+ = S_{ji}^{-1} \delta_{\sigma\sigma'}, \quad (1.8a)$$

$$[a_{i\sigma}^+, a_{j\sigma'}^+]_+ = [a_{i\sigma}, a_{j\sigma'}]_+ = 0. \quad (1.8b)$$

Assim, podemos escrever, na forma

$$a_{i\sigma} = \sum_j S_{ij}^{-1} \int d^3r f_j^*(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (1.9)$$

Com o espaço expandido pelas funções $f_i(\mathbf{r})$, a Hamiltoniana torna-se

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ijkl \\ \sigma\sigma'}} V_{ijkl} a_{i\sigma}^+ a_{k\sigma'}^+ a_{l\sigma'} a_{j\sigma}. \quad (1.10)$$

As matrizes t_{ij} e V_{ijkl} são obtidas de:

$$t_{ij} = \int d^3r f_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) f_j(\mathbf{r}),$$

$$V_{ijkl} = e^2 \int d^3r d^3r' f_i^*(\mathbf{r}) f_j(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f_k^*(\mathbf{r}') f_l(\mathbf{r}'). \quad (1.11)$$

Com tudo isto, ainda devemos introduzir operadores que criem e aniquilem elétrons nos estados $f_i(\mathbf{r})$ com spin σ . Estes operadores serão denotados por $\hat{a}_{i\sigma}^+$ e $\hat{a}_{i\sigma}$, isto é, $|f_{i,\sigma}\rangle = \hat{a}_{i\sigma}^+ |0\rangle$, onde $|0\rangle$ é o estado de vácuo. Eles estão relacionados com os operadores $a_{i\sigma}^+$, como

$$\hat{a}_{i\sigma}^+ = \sum_j S_{ji} a_{j\sigma}^+ \quad (1.12)$$

e as relações de anticomutação

$$[\hat{a}_{i\sigma}^+, \hat{a}_{j\sigma'}]_+ = S_{ji} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (1.13a)$$

em lugar de (1.8a). As relações correspondentes a (1.8a), permanecem invariantes. Com esta definição, obtemos $\langle f_{j,\sigma'} | f_{i,\sigma} \rangle = \langle 0 | \hat{a}_{j\sigma'} \hat{a}_{i\sigma}^+ | 0 \rangle = \delta_{\sigma\sigma'} S_{ji}$ em concordância com (1.7).

Onde também temos que

$$[\hat{a}_{i\sigma}^+, a_{j\sigma'}]_+ = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (1.13b)$$

Isto completa a descrição do operador Hamiltoniano em termos de um conjunto de base de dimensão finita.

1.3 A Aproximação de Campo-Auto-Consistente

Encontrar as autofunções e autovalores de um sistema eletrônico descrito pela Hamiltoniana (1.10) é impossível se não for levado em consideração simplificações

drásticas. Discutiremos nesta seção a aproximação denominada *Elétrons Independentes*.

Esta aproximação implica que a função de onda total do sistema eletrônico $\Phi(\mathbf{r}_1\sigma_1; \mathbf{r}_2\sigma_2; \dots; \mathbf{r}_N\sigma_N)$ pode ser escrita na forma de um produto antissimetrizado de funções de onda monoelétrônicas como

$$\Phi(\mathbf{r}_1\sigma_1; \dots; \mathbf{r}_N\sigma_N) = \frac{i}{\sqrt{N!}} A(N) [\phi_1(\mathbf{r}_1\sigma_1) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N\sigma_N)] \quad (1.14)$$

o operador de antissimetria $A(N)$ é formalmente escrito como

$$A(N) = \sum_{\nu} \xi_{\nu} \tau_{\nu} , \quad (1.15)$$

onde a soma estende-se sobre todas as permutações τ_{ν} dos elétrons e ξ_{ν} é a paridade de τ_{ν} . Assim, $\xi_{\nu} = 1$ se a permutação τ_{ν} envolve um número par de elétrons e $\xi_{\nu} = -1$ se a permutação envolve um número ímpar de elétrons. As funções de onda $\phi_{\mu}(\mathbf{r}\sigma)$ são chamadas orbitais de spin. Elas são um produto de um orbital espacial $\chi_{\mu}(\mathbf{r})$ e um spinor de duas componentes σ . O spinor σ será $\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ para elétrons com spin-up e

$\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ para elétrons com spin-down em relação a um eixo de referência. Assim:

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}\sigma) = \chi_{\mu}(\mathbf{r})\sigma \quad (1.16)$$

Consideremos nesta seção somente sistemas com camadas fechadas, que são caracterizados somente por orbitais duplamente ocupados $\chi_{\mu}(\mathbf{r})$, isto é, quando $\phi_{\mu}(\mathbf{r}\alpha)$ e $\phi_{\mu}(\mathbf{r}\beta)$ estão simultaneamente ocupados. Neste caso, temos uma completa simetria com relação aos

elétrons com spin-up e spin-down. A função (1.14) pode ser escrita na forma de um único determinante

$$\Phi(\mathbf{r}_1\sigma_1; \dots; \mathbf{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1\sigma_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N\sigma_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (1.17)$$

Sem perda de generalizações podemos assumir que as funções $\phi_\nu(\mathbf{r}\sigma)$ são ortogonais uma as outras.

Uma questão importante é a seguinte: Qual o melhor estado fundamental $|\Phi\rangle$ aproximado da hamiltoniana (1.1) para ser escrita na forma (1.17). O critério para a qualidade de uma função de onda é um valor esperado da energia, o mais baixo possível. A melhor solução $|\Phi\rangle$ deve ser assim a condição variacional essencial

$$\delta \left(\frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \right) = 0 \quad (1.18)$$

onde $|\Phi\rangle$ sob a condição (1.18) será denotada por $|\Phi_{scf}\rangle$.

A condição (1.18) leva-nos às equações de campo-auto-consistente, que deduziremos a seguir. Faremos nossas deduções tanto para as hamiltonianas (1.1) e (1.10) separadamente.

Necessitamos começar com o valor esperado para a energia do estado fundamental $E_o = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$, e usamos a expressão (1.1) que é

$$E_o = \sum_{\nu=1}^N \langle \phi_\nu | h | \phi_\nu \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu}^N [\langle \phi_\mu \phi_\nu | v | \phi_\mu \phi_\nu \rangle - \langle \phi_\mu \phi_\nu | v | \phi_\nu \phi_\mu \rangle] \quad (1.19)$$

onde

$$\langle \phi_\nu | h | \phi_\nu \rangle = \int d^3r \chi_\nu^*(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) \quad (1.20a)$$

$$\langle \phi_\mu \phi_\tau | v | \phi_\nu \phi_\rho \rangle = \delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu} \delta_{\sigma_\tau \sigma_\rho} \int d^3r d^3r' \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \chi_\tau^*(\mathbf{r}') \chi_\rho(\mathbf{r}') \quad (1.20b)$$

Os deltas de Kronecker $\delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu} \delta_{\sigma_\tau \sigma_\rho}$ indicam que o elemento de matriz é diferente de zero somente se ϕ_μ e ϕ_ν assim como ϕ_τ e ϕ_ρ tiverem o mesmo spin.

A energia E_o é minimizada por variação de $\phi_\mu(\mathbf{r}\sigma)$ e $\phi_\mu^*(\mathbf{r}\sigma)$ mantendo $\phi_\mu(\mathbf{r}\sigma)$ normalizada, isto é, $\langle \phi_\mu | \phi_\mu \rangle = 1$. Estas condições são relevantes quando introduzimos parâmetros de Lagrange ε_μ no desenvolvimento dos cálculos variacionais, na forma

$$\delta \left(E_o - \sum_\mu \varepsilon_\mu \langle \phi_\mu | \phi_\mu \rangle \right) = 0 \quad (1.21)$$

Se usamos (1.19) obtemos

$$\langle \delta \phi_\mu | h | \phi_\mu \rangle + \sum_{\nu \neq \mu}^N [\langle \delta \phi_\mu \phi_\nu | v | \phi_\mu \phi_\nu \rangle - \langle \delta \phi_\mu \phi_\nu | v | \phi_\nu \phi_\mu \rangle] - \varepsilon_\mu \langle \delta \phi_\mu | \phi_\mu \rangle = 0 \quad (1.22)$$

Esta equação independe da escolha de $\delta \phi_\mu$. Assim

$$F | \phi_\mu \rangle = \varepsilon_\mu | \phi_\mu \rangle \quad (1.23)$$

onde F é o operador de Fock com elementos de matriz

$$f_{\nu\mu} = \langle \phi_\nu | h | \phi_\mu \rangle + \sum_\tau^N (\langle \phi_\nu \phi_\tau | v | \phi_\mu \phi_\tau \rangle - \langle \phi_\nu \phi_\tau | v | \phi_\tau \phi_\mu \rangle). \quad (1.24)$$

As equações (1.23) constituem às equações de Hartree-Fock (*HF*), que desempenham um papel importante em física do estado sólido e em química quântica. Embora elas sejam um conjunto de equações monoelétrônicas, a introdução de potenciais efetivos requer um conhecimento (prévio) das soluções. Assim, a matriz de Fock $f_{\nu\mu}$ deve ser diagonalizada por iteração. Iniciamos com um conjunto de funções $|\phi_\mu(0)\rangle$ e calculamos o operador de Fock F . Com (1.23) obtemos um novo conjunto de soluções $|\phi_\mu(1)\rangle$, onde por meio deste novamente determinamos o operador de Fock. Este procedimento é repetido até que a auto-consistência seja alcançada. Os auto-valores ε_μ são obtidos da forma diagonal da matriz de Fock. Se compararmos (1.24) com (1.19), vemos que a energia total E não é simplesmente a soma dos ε_μ mas é dada por

$$E_o = \sum_{\mu}^N \varepsilon_{\mu} - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu}^N (\langle \phi_{\mu} \phi_{\nu} | v | \phi_{\mu} \phi_{\nu} \rangle - \langle \phi_{\mu} \phi_{\nu} | v | \phi_{\nu} \phi_{\mu} \rangle) \quad (1.25)$$

A subtração dos termos bi-elétrônicos evita uma dupla contagem das interações.

Consideremos mais detalhadamente um estudo sobre o potencial efetivo contido no operador de Fock. Aqui usamos $h(i)$ e $v(i, j)$ como em (1.2) e (1.3) para escrevermos (1.23) em coordenadas espaciais. Com a ajuda de (1.24), obtemos para os sistemas com camadas fechadas

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + 2e^2 \sum_{\nu \neq \mu}^{N/2} \int d^3r' \frac{|\chi_{\nu}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \phi_{\mu}(\mathbf{r}\sigma) \\ & - e^2 \sum_{\nu \neq \mu}^N \delta_{\sigma\sigma_{\nu}} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\chi_{\nu}^*(\mathbf{r}') \chi_{\mu}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_{\nu}(\mathbf{r}\sigma_{\nu}) \\ = & \varepsilon_{\mu} \phi_{\mu}(\mathbf{r}\sigma) \end{aligned} \quad (1.26)$$

Novamente, o fator $\delta_{\sigma\sigma'}$ implica que somente os orbitais de spin, ϕ_ν , com spin σ contribuem. O termo

$$V_c(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{\nu \neq \mu} \int d^3\mathbf{r}' \frac{|\chi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.27)$$

é o potencial de Coulomb e descreve a interação de um elétron com a distribuição de cargas devido a todos os outros elétrons. O último termo do lado esquerdo de (1.26) é o potencial de troca não-local. Para termos uma visão mais clara do caráter não-local, escrevemos (1.26) na forma

$$\left(-\frac{1}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_\mu^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \chi_\mu(\mathbf{r}) = \varepsilon_\mu \chi_\mu(\mathbf{r}) \quad (1.28)$$

onde introduzimos a densidade eletrônica total

$$\rho(\mathbf{r}') = 2 \sum_{\nu=1}^{N/2} |\chi_\nu(\mathbf{r}')|^2 \quad (1.29)$$

que também inclui o elétron no orbital $\chi_\mu(\mathbf{r})$. Assim (1.28) contém um termo de auto-interação quando $\rho(\mathbf{r}')$ é substituído. Entretanto, o termo de auto-interação é cancelado pelo termo $\rho_\mu^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, uma densidade de troca (não-local) definida como

$$\rho_\mu^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\nu} \frac{\chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r})}{|\chi_\mu(\mathbf{r})|^2} \chi_\nu^*(\mathbf{r}') \chi_\mu(\mathbf{r}') \quad (1.30)$$

O caráter não-local da densidade de troca complica, consideravelmente, os cálculos para encontrarmos as soluções das equações HF.

Para obtermos o operador de Fock, escrevemos o determinante (1.17) via

segunda quantização como

$$|\Phi\rangle = \prod_{\mu\sigma} c_{\mu\sigma}^+ |0\rangle \quad (1.31)$$

onde $c_{\mu\sigma}^+$ é o operador de criação para um elétron no orbital de spin $\phi_\mu(\mathbf{r}\sigma)$ e $|0\rangle$ é o estado do vácuo.

Como $\phi_\mu(\mathbf{r}\sigma)$ podem ser tomados como sendo ortogonais, os $c_{\mu\sigma}^+$ satisfazem as relações de anti-comutação fermiônica

$$\begin{aligned} [c_{\mu\sigma}^+, c_{\nu\sigma'}]_+ &= \delta_{\mu\nu}\delta_{\sigma\sigma'}, \\ [c_{\mu\sigma}^+, c_{\nu\sigma'}^+]_+ &= [c_{\mu\sigma}, c_{\nu\sigma'}]_+ = 0 \end{aligned} \quad (1.32)$$

A função (1.31) será, a partir de agora, escrita como $|\Phi_{SCF}\rangle$; o correspondente valor esperado da Hamiltoniana (1.10) é dado por

$$\begin{aligned} E_o &= \sum_{ij}^L \sum_{\sigma} t_{ij} \langle \Phi_{SCF} | a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} | \Phi_{SCF} \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{\sigma\sigma'} V_{ijkl} \langle \Phi_{SCF} | a_{i\sigma}^+ a_{k\sigma'}^+ a_{l\sigma'} a_{j\sigma} | \Phi_{SCF} \rangle . \end{aligned} \quad (1.33)$$

Neste ponto, introduzimos a matriz de bond-order

$$P_{ij} = \sum_{\sigma} \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle . \quad (1.34)$$

Usamos, por conveniencia, a abreviação:

$$\langle \dots \rangle = \langle \Phi_{SCF} | \dots | \Phi_{SCF} \rangle . \quad (1.35)$$

Como a soma é sobre σ , referimo-nos à matriz (1.14) como a matriz densidade de uma partícula. Os orbitais ocupados do estado fundamental $|\Phi_{SCF}\rangle$ são expandidos em termos das funções de bases $f_i(\mathbf{r})$ e os coeficientes d_{ij}

$$c_{\mu\sigma}^+ = \sum_{\nu=1}^L d_{\mu\nu} \hat{a}_{\mu\nu}^+ . \quad (1.36)$$

$$P_{ij} = \sum_{\sigma} \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle = 2 \sum_{\nu}^{ocup} d_{\nu i}^* d_{\nu j} . \quad (1.37)$$

A soma estende-se sobre todos os orbitais ocupados. A distribuição de densidade $\rho(\mathbf{r})$ dos elétrons pode ser decomposta em

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{\mu=1}^{N/2} |\chi_{\mu}(\mathbf{r})|^2 \\ &= 2 \sum_{\mu i j} d_{\mu i}^* d_{\mu j} f_i^*(\mathbf{r}) f_j(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{ij} P_{ij} f_i^*(\mathbf{r}) f_j(\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (1.38)$$

Vemos que P_{ij} é uma medida da contribuição de $f_i^*(\mathbf{r}) f_j(\mathbf{r})$ para a densidade total.

O valor esperado $\langle a_{i\sigma}^+ a_{k\sigma'}^+ a_{l\sigma'} a_{j\sigma} \rangle$ em (1.33) pode ser reduzido para

$$\langle a_{i\sigma}^+ a_{k\sigma'}^+ a_{l\sigma'} a_{j\sigma} \rangle = \begin{cases} \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle \langle a_{k\sigma'}^+ a_{l\sigma'} \rangle & \text{se } \sigma \neq \sigma' \\ \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle \langle a_{k\sigma}^+ a_{l\sigma} \rangle - \langle a_{i\sigma}^+ a_{l\sigma} \rangle \langle a_{k\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle & \text{se } \sigma = \sigma' . \end{cases} \quad (1.39)$$

Após rearranjarmos alguns índices, temos para (1.33)

$$E_o = \sum_{ij} t_{ij} P_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \left(V_{ijkl} - \frac{1}{2} V_{ilkj} \right) P_{ij} P_{kl} . \quad (1.40)$$

A energia varia em relação aos coeficientes $d_{\mu\nu}$ que especifica os operadores $c_{\mu\sigma}^+$ de acordo com (1.36) e aparece na matriz de bond-order P_{ij} . Repetindo os argumentos que nos levou à (1.23), encontramos para o operador de Fock F , escrito em termos das funções de base $f_i(\mathbf{r})$, a forma

$$F = \sum_{ij\sigma} f_{ij} \left(a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} - \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle \right) \quad (1.41)$$

com

$$f_{ij} = t_{ij} + \sum_{kl} \left(V_{ijkl} - \frac{1}{2} V_{ilkj} \right) P_{kl} . \quad (1.42)$$

Temos também que $F|\Phi_{SCF}\rangle = 0$. Os correspondentes orbitais de spin $\phi_\mu(\mathbf{r}\sigma)$ e $\phi_i(\mathbf{r}\sigma)$ são os orbitais moleculares canônicos (OM_s). Os coeficientes $d_{\mu\nu}$ em (1.36), que dão $\phi_\mu(\mathbf{r}\sigma)$ em termos do conjunto de base, devem satisfazer o conjunto de equações

$$\sum_{j=1}^L (f_{ij} - \varepsilon_\mu \delta_{ij}) d_{\mu j} = 0 \quad (1.43)$$

Estas são as equações SCF para um conjunto de base finito.

1.4 Métodos SCF Simplificados

Como apontado antes, um cálculo *SCF* feito com um conjunto de L funções de base requer a computação de L^4 elementos de matriz V_{ijkl} . Para fazermos um trata-

mento possível de moléculas grandes, torna-se muitas vezes satisfatório as aproximações, que reduzem a complexidade do problema. Discutiremos nesta seção dois tipos de aproximações. Uma que consiste em repassarmos o efeito dos elétrons do caroço interno por potenciais efetivos, aproximação designada aproximação de pseudo-potencial. Esta aproximação reduz consideravelmente o número de elétrons para serem tratados, também a dimensão do conjunto de base. A outra forma de aproximação é usualmente atribuída aos métodos semiempíricos *SCF*. A idéia é negligenciar muito dos elementos de matriz V_{ijkl} e parametrizar os demais. Através de um ajustamento dos parâmetros, podemos simular, pelo menos parcialmente, o efeito dos elementos de matriz, negligenciados e as demais aproximações feitas com respeito a matriz de superposição S_{ij} . Usualmente todos os elétrons de valência são considerados quando método semiempírico são aplicados. Discutiremos primeiro, o método semiempírico e depois o método denominado pseudo-potencial.

1.5 Método Semiempírico SCF

Alguns esquemas *SCF* semiempírico incorporam uma aproximação denominada, aproximação de superposição diferencial zero (zero differential overlap approximation-ZDO) .

$$f_i^*(\mathbf{r}) f_j(\mathbf{r}) = |f_i(\mathbf{r})|^2 \delta_{ij} \quad (1.44)$$

Além disso, os cálculos são feitos com um conjunto de base mínimo e os $f_i(\mathbf{r})$ representados pelos orbitais tipo-Slater. A equação (1.44) implica que a matriz de

superposição S_{ij} é diagonal. Quando (1.44) é aplicada ao elemento de matriz

$$V_{ijkl} = \int d^3r d^3r' f_i^*(\mathbf{r}) f_j(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f_k^*(\mathbf{r}') f_l(\mathbf{r}') \quad (1.45)$$

notamos que somente as integrais de Coulomb

$$V_{iikk} = J_{ik} \quad (1.46)$$

diferem de zero. Esta aproximação é denominada: completa omissão das superposições diferenciais (complete neglect of differential overlap- CNDO). Para que todas as integrais de troca possam ser negligenciadas, como feito na aproximação CNDO, uma aproximação um tanto severa deve ser feita. A complexidade de um cálculo não cresce muito se mantermos também as integrais de troca de um centro

$$V_{ikik} = V_{ikki} = K_{ik} \quad (1.47)$$

onde as funções $f_i(\mathbf{r})$ e $f_k(\mathbf{r})$ estão centradas no mesmo átomo. Esta é a aproximação de Omissão Intermediária da Superposição Diferencial (intermediate neglect of differential overlap -INDO), em que a relação (1.44) não é totalmente aplicada aos orbitais do mesmo átomo.

Temos ainda outras variações da aproximação ZDO. Por exemplo podemos aplica-la somente a funções centradas em átomos diferentes. A versão SCF semiempírico deste esquema são chamadas de Omissão Modificada da Superposição Diferencial (modified neglect of differential overlap - MNDO). Todos esses esquemas de aproximação tem

em comum que o número de elementos de matriz não nulos, cresce proporcionalmente a L^2 em vez de L^4 , com a dimensão do conjunto de base.

Os métodos semiempíricos tem como fundamentos a otimização de parâmetros.

O MNDO método utiliza-se das funções de Slater para a otimização de parâmetros atômicos e moleculares. As funções de Slater para este fim, fornecem valores excessivos para a interação de repulsão caroço-caroço para a otimização dos parâmetros moleculares. Com o intuito de corrigir esta distorção das funções de Slater para a otimização dos parâmetros moleculares, incorporam-se as funções Gaussianas no método MNDO, e esta modificação recebe o nome de AM1 método, que por causa das funções Gaussianas, modifica o termo de repulsão caroço-caroço. Como temos dois métodos do tipo MNDO para a parametrização de parâmetros, a combinação de aparelho teórico e conjunto de parâmetros otimizados, ficou melhor descrita como Omissão Modificada da Superposição Diatômica, método paramétrico 3, ou MNDO-PM3.

1.6 Pseudopotenciais

Sabemos da experiência que as propriedades químicas de uma molécula (sólidos) dependem predominantemente dos elétrons de valência e muito menos dos elétrons de caroço. Os elétrons do caroço ocupam as camadas eletrônicas internas dos átomos e o seu principal efeito é o de blindar as cargas nucleares dos elétrons de valência. Assim, é tentador eliminarmos dos cálculos moleculares os elétrons das camadas internas dos átomos e repassa-los por um potencial efetivo atuando sobre os elétrons de valência. Quando os elétrons do caroço são mantidos nos cálculos, os elétrons de valência são or-

togonais a eles. Os orbitais dos elétrons de valência, assim, variam rapidamente na região dos elétrons do caroço. Quando os elétrons do caroço não são considerados, a condição de ortogonalidade desaparece. Isto sugere que repassemos os orbitais de valência reais por um pseudo-orbital variando suavemente próximo ao núcleo, isto é, na região dos elétrons do caroço. O potencial atuando sobre os pseudo-orbitais é chamado de pseudo-potencial e deve ser determinado de modo que a energia orbital do pseudo-orbital da valência torna-se a mesma energia dos orbitais reais. Em particular, o pseudo-potencial impede o colapso do pseudo-orbital nos núcleos atômicos. Sem os estados do caroço, os estados de valência tentam reproduzir a energia baixa dos estados do caroço se usássemos o potencial do caroço

Cálculos com pseudo-orbitais sem nodos no lugar dos orbitais verdadeiros que variam rapidamente é vantajoso, entretanto bons pseudo-potenciais são relativamente complexos. Aplicá-los será proveitoso somente se eles puderem ser transferidos de um sistema a outro, ou seja, transferi-los de um átomo isolado para um átomo em uma molécula ou sólido, o que implica que os estados do caroço devem ser congelados. Eles não são admitidos para mudarem em diferentes ambientes químicos. Estados de caroço congelados são necessários mas, não suficientes, para a transferência dos pseudo-potenciais, como veremos a seguir.

Na análise seguinte apresentaremos um sumário da determinação dos pseudo-potenciais com algumas de suas formas particulares. Assumiremos que um cálculo SCF foi feito, e que as soluções são divididas em orbitais de caroço $|\phi_c\rangle$ e de valência $|\phi_v\rangle$ ortogonais. Os índices variam de $c = 1$ à N_c e de $v = 1$ à N_v , onde N_c e N_v são os números de elétrons do caroço e de valência respectivamente. Os $|\phi_c\rangle$ e $|\phi_v\rangle$ diagonalizam

o operador de Fock (1.24) e assim satisfazem as equações

$$F_c |\phi_c\rangle = \varepsilon_c |\phi_c\rangle \quad (1.48a)$$

$$F_v |\phi_v\rangle = \varepsilon_v |\phi_v\rangle \quad (1.48b)$$

Os potenciais V_c e V_v contidos em F_c e F_v são não-locais porque eles incluem todos os outros elétrons do caroço e de valência.

Consideramos, primeiro o caso especial de um átomo com somente um elétron de valência ($N_v = 1$). Queremos eliminar os estados do caroço $|\phi_c\rangle$ e repassar $|\phi_v\rangle$ por um pseudo-orbital $|\chi_v\rangle$ sem nodos radiais. Assim fazemos um ansatz da forma

$$|\chi_v\rangle = |\phi_v\rangle + \sum_c \gamma_c |\phi_c\rangle \quad (1.49)$$

de forma que as ligeiras variações contidas em $|\phi_v\rangle$ possam ser canceladas. Como $\langle \phi_v | \phi_c \rangle = 0$, segue que

$$\gamma_c = \langle \phi_c | \chi_v \rangle . \quad (1.50)$$

Para obtermos uma equação para $|\chi_v\rangle$ correspondente a (1.48b) introduzimos um operador projeção P sobre os estados do caroço, ou seja,

$$P = \sum_{c'}^{N_c} |\phi_{c'}\rangle \langle \phi_{c'}| \quad (1.51)$$

onde P tem a propriedade $P^2 = P$ e, além disso que

$$(1 - P) |\phi_c\rangle = 0 . \tag{1.52}$$

Quando P é aplicado a $|\chi_v\rangle$, segue de (1.49) que

$$(1 - P) |\chi_v\rangle = |\phi_v\rangle . \tag{1.53}$$

Assim (1.48b) pode ser escrita na forma

$$\langle \chi_v | (1 - P) F_v (1 - P) | \chi_v \rangle = \varepsilon_v \langle \chi_v | (1 - P) (1 - P) | \chi_v \rangle . \tag{1.54}$$

Isto corresponde a uma equação para $|\chi_v\rangle$ da forma

$$(F_v - P F_v - F_v P + P F_v + \varepsilon_v P) |\chi_v\rangle = \varepsilon_v |\chi_v\rangle . \tag{1.55}$$

Esta expressão é escrita como

$$\left(-\frac{1}{2m} \nabla^2 + V_{PS} \right) |\chi_v\rangle = \varepsilon_v |\chi_v\rangle \tag{1.56}$$

e define o operador pseudo-potencial V_{PS} .

Com o pseudo-potencial dado acima, o pseudo-orbital $|\chi_v\rangle$ tem o mesmo auto valor ε_v como os orbitais reais $|\phi_v\rangle$.

A definição do pseudo-potencial em (1.56) e (1.55) mostra que ele contém

não somente os estados do caroço congelado, mas também o estado de valência. A transferência de um pseudo-potencial de um sistema a outro negligencia as mudanças no pseudo-potencial que resultam da atividade química dos elétrons de valência.

Se temos N_v elétrons de valência presentes, F_v também contem as interações entre os elétrons de valência. A influência do pseudo-potencial sobre estas interações é usualmente negligenciadas. De outra forma os cálculos torna-se muito complicados. Em uma molécula ou sólido com muitos átomos, o operador de projeção 1.51 afeta os estados do caroço dos demais átomos. O operador Hamiltoniano dos N_v elétrons de valência tornam-se aqui

$$H = \sum_{i=1}^{N_v} \left(-\frac{1}{2m} \nabla_i^2 + V_{PS}(i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_v} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda \neq \mu}^{\bar{N}} \frac{Q_\lambda Q_\mu}{|\mathbf{R}_\lambda - \mathbf{R}_\mu|}. \quad (1.57)$$

O último termo do lado direito descreve a interação entre os \bar{N} núcleos nas posições \mathbf{R}_λ com cargas efetivas $Q_\lambda = -[Z_\lambda - (N_c)_\lambda]e$. Elas são obtidas pelas cargas $-Z_\lambda e$ do núcleo λ reduzida pelas cargas dos elétrons do caroço $(N_c)_\lambda e$.

Geralmente parte-se de uma forma modelo para $V_{PS}(i)$ que contém parâmetros ajustados para energias experimentais dos elétrons de valência ou, alternativamente, ajustá-los aos autovalores dos elétrons de valência de acordo com aqueles de um cálculo ab initio que envolve todos os elétrons do átomo. Em ambos os casos, o ajuste é somente para um dado intervalo de energia.

A forma simples de um pseudo-potencial modelo é uma forma local, por exemplo da forma

$$V_{PS}(\mathbf{r}) = -\frac{Q}{r} + \frac{A}{r} e^{-2\chi r} \quad (1.58)$$

Q é novamente a carga efetiva dos núcleos; A e χ são parâmetros. Esta é uma blindagem isotrópica das cargas nucleares. Para simplificar os cálculos das integrais, introduzimos funções exponenciais da forma Gaussiana, ou seja,

$$V_{PS}(\mathbf{r}) = -\frac{Q}{r} + \left(\frac{A}{r} + B\right) e^{-\alpha r^2} \quad (1.59)$$

O potencial modelo seguinte reproduz os resultados para os orbitais de valência obtidos de um cálculo com todos os elétrons:

$$V_{PS}(\mathbf{r}) = -\frac{Q}{r} + \sum_{l=0}^{l_{\text{máx.}}} A_l e^{-\alpha_l r^2} |l\rangle \langle l|, \quad (1.60)$$

onde $|l\rangle$ são os autoestados de momento angular. Os parâmetros A_l e α_l podem ser encontrados na literatura[71].

1.7 O Teorema de Koopmans

As equações Hartree-Fock (1.28) tem forma de uma equação Schrödinger, de uma partícula, com potenciais não-locais. As energias ε_μ foram formalmente introduzidas como parâmetros de Lagrange. Eles consideram a condição de normalização $\phi_\mu(\mathbf{r}\sigma)$ em relação aos pontos estacionários da energia encontrada. O teorema de Koopmans[72] incorpora um significado físico aos autovalores ε_μ , declarando que eles são os potenciais de ionização do sistema em que as equações de Hartree-Fock são estabelecidas. Este teorema aplica-se aos sistemas de camadas fechadas e em casos especiais também em sistemas de camadas abertas.

Podemos provar o teorema de Koopmans se calcularmos a energia de um SCF N-eletrônico da função de onda do estado fundamental $|\Phi_0\rangle$ e subtraímos dela a energia de um estado $|\Phi'\rangle$ em que um elétron em um estado τ foi removido. Isto é obido quando retiramos a τ -ésima linha e coluna no determinante de Slater e pela renormalização das funções de onda restantes. Esta diferença de energia pode ser considerada como o potencial de ionização do elétron τ escrito como

$$\Delta E = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi' | H | \Phi' \rangle \quad (1.61)$$

notamos que a identificação de ΔE com o potencial de ionização implica em grandes aproximações. Vamos assumir que a remoção de um elétron no estado τ do sistema não influencia as funções de onda dos elétrons restantes. Isto leva-nos a funções invariantes correspondentes à teoria de perturbação em primeira ordem. Calculamos a energia do sistema perturbado por meio de funções de onda não-perturbadas. Na realidade ocorre uma relaxação dos elétrons restantes quando removemos um elétron do sistema. A equação (1.61) não leva em conta processos de relaxação.

Recorremos à equação (1.15) para calcularmos ΔE , e introduzimos as notações:

$$\begin{aligned} \langle \phi_\mu \phi_\nu | v | \phi_\mu \phi_\nu \rangle &= J_{\mu\nu}, \\ \langle \phi_\mu \phi_\nu | v | \phi_\mu \phi_\nu \rangle &= \delta_{\sigma\nu\sigma\mu} K_{\mu\nu}, \end{aligned} \quad (1.62)$$

Junto com $\langle \phi_\nu | h | \phi_\nu \rangle = h_\nu$ a equação (1.19) pode ser escrita como

$$E_0 = \sum_{\nu}^N h_\nu + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu}^N (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu} \delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu}) \quad (1.63)$$

Se um elétron é removido do estado τ , a seguinte contribuição a E_0 ocorre

$$\Delta E = h_\tau + \frac{1}{2} \sum_{\nu}^N (J_{\tau\nu} - K_{\tau\nu} \delta_{\sigma_\tau \sigma_\nu}) = \varepsilon_\tau. \quad (1.64)$$

Para a última expressão fizemos uso da equação (1.24), e assim completamos a demonstração do teorema de Koopmans.

Capítulo 2

Correlação Eletrônica

2.1 Introdução

No capítulo 1 discutimos a aproximação de elétrons independentes como um procedimento não refinado do estudo de problemas de N-elétrons. O modelo de N-elétrons independentes, conceitualmente simples, mas o buraco de correlação que cada elétron leva não é incluído. O buraco de correlação evita que os elétrons se aproximem demais e reduz a repulsão Coulombiana mútua.

Consideremos um sistema de N-elétrons descrito por L funções de base com seu estado fundamental descrito por $|\psi_0\rangle$. É sempre possível expandirmos $|\psi_0\rangle$ em termos de um conjunto completo $|\Phi_I\rangle$ do espaço de Hilbert \mathcal{H} , isto é,

$$|\psi_0\rangle = \sum_I \alpha_I |\Phi_I\rangle \quad (2.1)$$

A dimensão de \mathcal{H} é igual a N configurações eletrônicas diferentes. Exceto para moléculas

pequenas o espaço de Hilbert é muito grande para ser usado em sua totalidade, e por isto deve ser reduzido para a realização de cálculos práticos. Devemos então encontrar um subespaço apropriado de dimensões tão pequenas quanto possível em que o hamiltoniano H possa ser diagonalizado. Os diferentes métodos da química quântica variam na maneira de como isto é feito.

Muitas vezes, o estado fundamental SCF

$$|\Phi_{SCF}\rangle = \prod_{\mu=1}^N c_{\mu}^+ |0\rangle \quad (2.2)$$

contribui dominantemente para $|\psi_0\rangle$ quando, na equação (2.1), o $|\Phi_{SCF}\rangle$ é parte de $|\Phi_I\rangle$.

2.2 Interação de Configuração

O método de interação de configuração (Configuration Interaction-CI) é o mais geral dentre os métodos teóricos para o tratamento de correlação eletrônica [73]. É um método variacional e proporciona bons resultados para a energia de correlação mas tem suas desvantagens devido a sua dependência com a dimensão do problema.

Começemos expandindo a função de onda do estado fundamental de um dado sistema N-eletrônico como

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle &= \left(1 + \sum_{i\mu} \alpha_{\mu}^i c_i^+ c_{\mu} + \sum_{\substack{i<j \\ \mu<\nu}} \alpha_{\mu\nu}^{ij} c_i^+ c_j^+ c_{\nu} c_{\mu} + \dots \right) |\Phi_{SCF}\rangle \\ &= \left(1 + \sum_{i\mu} \alpha_{\mu}^i \omega_{\mu}^i + \sum_{\substack{i<j \\ \mu<\nu}} \alpha_{\mu\nu}^{ij} \omega_{\mu\nu}^{ij} + \dots \right) |\Phi_{SCF}\rangle \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde $\omega_{\mu}^i = c_i^+ c_{\mu}$, $\omega_{\mu\nu}^{ij} = c_i^+ c_j^+ c_{\nu} c_{\mu}$, e assim por diante. Os elétrons são aniquilados e criados nos orbitais moleculares canônicos (deslocalizados). Obtemos α_{μ}^i , $\alpha_{\mu\nu}^{ij}$, etc. pela diagonalização de H no espaço de Hilbert de uma dada dimensão. Alternativamente, podemos considerar os coeficientes como parâmetros variacionais fixados pela minimização da energia $E = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle / \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle$.

Com (2.1), encontramos o sistema de equações CI da forma

$$\sum_J H_{IJ} \alpha_J = E \alpha_I, \quad H_{IJ} = \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle \quad (2.4)$$

sendo os $|\Phi_I\rangle$ ortogonais. Por outro lado, os α_I do lado direito de (2.4) devem ser multiplicado pela matriz de superposição. Considerando (2.4) com $I = 0$, $|\Phi_0\rangle = |\Phi_{SCF}\rangle$ e usando a expansão (2.3) para $|\psi_0\rangle$, obtemos para a energia do estado fundamental E_0 a expressão

$$\langle H \rangle + \sum_{i\mu} \langle H \omega_{\mu}^i \rangle \alpha_{\mu}^i + \sum_{\substack{i < j \\ \mu < \nu}} \langle H \omega_{\mu\nu}^{ij} \rangle \alpha_{\mu\nu}^{ij} = E_0 \quad (2.5)$$

Os $\alpha_{\mu\nu}^{ij}$ são obtidos de (2.4). Quando moléculas grandes são consideradas ou quando um conjunto de base grande é usado, devemos fazer uma seleção particular das configurações. Uma seleção possível é truncar a expansão (2.3) de forma que ela contenha somente simples e duplas substituições, isto é, configurações da forma $\omega_{\mu\nu}^{ij} |\Phi_{SCF}\rangle$. As substituições, simples, com os coeficientes α_{μ}^i são de importância secundária. Elas descrevem as mudanças na distribuição de cargas ou a matriz densidade mono-eletrônica devido a correlação e essas mudanças são menos significantes que aquelas da matriz densidade bi-eletrônica.

Para encontrarmos o estado fundamental $|\psi_o\rangle$ (ver 2.1) avaliamos

$$\begin{aligned}
 Y_I(E, \alpha_I) &= \sum_J \alpha_J \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle - E \alpha_I \\
 &= \sum_{ij} t_{ij} \sum_J \langle \Phi_I | a_i^+ a_j | \Phi_J \rangle \alpha_J \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} \sum_J \langle \Phi_I | a_i^+ a_k^+ a_l a_j | \Phi_J \rangle \alpha_I - E \alpha_I
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

t_{ij} e V_{ijkl} estão definidos em (1.11). Os $|\Phi_J\rangle$ são as configurações selecionadas e a equação (1.10) foi usada. A função $Y(E, \alpha_I)$ tem zeros e para um deles encontramos $E = E_0$ definindo a energia do estado fundamental. Os α_I podem ser encontrados por iteração, se valores iniciais aproximados adequados são bem escolhidos definindo $\alpha_I^{(0)}$. De $\sum_J \alpha_J^{(0)} \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle = E \alpha_I^{(1)}$ os $\alpha_I^{(1)}$ são determinados de forma $\sum_I |\alpha_I^{(1)}|^2 = 1$. A interação continua até obtermos resultados de convergência.

2.3 Teoria de Perturbação de Muitos Corpos

Assumimos que uma Hamiltoniana H é escrita como

$$H = H_0 + \lambda H_1, \quad \lambda = 1, \tag{2.7}$$

e que H_0 possa ser diagonalizado, isto é,

$$H_0 |\Phi_i\rangle = E_i |\Phi_i\rangle, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \tag{2.8}$$

Freqüentemente os autovalores E_i e autofunções $|\Phi_i\rangle$ estão suficientemente próximos dos autovalores e autofunções desconhecidos E_i e $|\psi_i\rangle$ de H , ou seja,

$$H|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.9)$$

onde teoria de perturbação pode ser aplicada, onde tomamos expansões em potenciais de λ .

Geralmente podemos dividir o espaço total de Hilbert \mathcal{H} em um espaço modelo \mathcal{H}_o e um espaço restante $(\mathcal{H} \setminus \mathcal{H}_o)$. Tomemos um operador de projeção P sobre o espaço modelo, com $P^2 = P$. Um operador

$$Q = 1 - P; \quad Q^2 = Q \quad (2.10)$$

que projeta sobre o espaço restante. Para $i = 0$, a equação (2.9) pode ser escrita na forma de uma matriz 2×2 .

$$\begin{pmatrix} PHP & PHQ \\ QHP & QHQ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P|\psi_0\rangle \\ Q|\psi_0\rangle \end{pmatrix} = \mathbf{E}_o \begin{pmatrix} P|\psi_0\rangle \\ Q|\psi_0\rangle \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Se eliminarmos $Q|\psi_0\rangle$, obtemos um Hamiltoniano efetivo H_{efet} que atua somente sobre o espaço modelo \mathcal{H}_o mas por onde encontramos a energia do estado fundamental \mathbf{E}_o

$$H_{efet}P|\psi_0\rangle = \mathbf{E}_oP|\psi_0\rangle, \quad (2.12)$$

$$H_{efet} = PHP + PHQ \frac{1}{\mathbf{E}_0 - QHQ} QHP. \quad (2.13)$$

Diferentes expansões de perturbação são obtidas dependendo do $(\mathbf{E}_0 - QHQ)^{-1}$. A seguinte identidade aplica-se aos operadores arbitrários A e B

$$\frac{1}{A - B} = \frac{1}{A} \sum_{n=0}^{\infty} \left(B \frac{1}{A} \right)^n \quad (2.14)$$

Ao tomarmos

$$\begin{aligned} A &= E_0 - QH_0Q, \\ B &= QH_1Q - \mathbf{E}_0 + E_0 \end{aligned} \quad (2.15)$$

Além disso, notamos que $HQ_0P = PH_0Q = 0$. O Hamiltoniano efetivo toma a forma

$$H_{efet} = PHP + PH_1Q \frac{1}{E_0 - H_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left((QH_1 - \delta E_0) \frac{1}{E_0 - H_0} \right)^n QH_1P \quad (2.16)$$

onde

$$\delta E_0 = \mathbf{E}_0 - E_0 \quad (2.17)$$

denota a variação na energia do estado fundamental devido a H_1 . Como Q projeta sobre o espaço ortogonal a $|\Phi_0\rangle$, é conveniente introduzir

$$R_S = Q \frac{1}{E_0 - H_0} = \sum_{m \neq 0} \frac{|\Phi_m\rangle \langle \Phi_m|}{E_0 - E_m} \quad (2.18)$$

H_{efet} pode então ser escrito em função de R_S como

$$H_{efet} = PHP + PH_1 R_S \sum_{n=0}^{\infty} [(H_1 - \delta E_0) R_S]^n H_1 P \quad (2.19)$$

Multiplicando (2.12) pela esquerda com $\langle \Phi_0 |$ e expandindo δE_0 em potências de λ encontramos

$$\delta E_0(\lambda) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^{\nu} \delta E_0^{(\nu)} \quad (2.20)$$

com

$$\begin{aligned} \delta E_0^{(1)} &= \langle H_1 \rangle, \\ \delta E_0^{(2)} &= \langle H_1 R_S H_1 \rangle, \\ \delta E_0^{(3)} &= \langle H_1 R_S (H_1 - \langle H_1 \rangle) R_S H_1 \rangle, \\ \delta E_0^{(4)} &= \langle H_1 R_S (H_1 - \langle H_1 \rangle) R_S (H_1 - \langle H_1 \rangle) R_S H_1 \rangle \\ &\quad - \langle H_1 R_S H_1 \rangle \langle H_1 R_S^2 H_1 \rangle \end{aligned} \quad (2.21)$$

Usamos acima a abreviação $\langle \dots \rangle = \langle \Phi_0 | \dots | \Phi_0 \rangle$. Com a definição de acumulação de produtos de operadores $\langle A_1 A_2 \dots A_n \rangle^c$ escrito como, por exemplo

$$\begin{aligned} \langle A_1 A_2 \rangle &= \langle A_1 A_2 \rangle^c + \langle A_1 \rangle \langle A_2 \rangle, \\ \langle A_1 A_2 A_3 \rangle &= \langle A_1 A_2 A_3 \rangle^c + \langle A_1 \rangle \langle A_2 A_3 \rangle^c + \langle A_2 \rangle \langle A_1 A_3 \rangle^c \\ &\quad + \langle A_3 \rangle \langle A_1 A_2 \rangle^c + \langle A_1 \rangle \langle A_2 \rangle \langle A_3 \rangle, \text{ etc.} \end{aligned} \quad (2.22)$$

juntamente com a definição do operador de projeção Q , podemos mostrar $\delta E_0^{(2)}$, $\delta E_0^{(3)}$, $\delta E_0^{(4)}$

pode também ser escrito na forma

$$\begin{aligned}
 \delta E_0^{(2)} &= \langle H_1 R H_1 \rangle^c, \\
 \delta E_0^{(3)} &= \langle H_1 R H_1 R H_1 \rangle^c, \\
 \delta E_0^{(4)} &= \langle H_1 R H_1 R H_1 R H_1 \rangle^c,
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

onde

$$R = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{z - H_0} \tag{2.24}$$

Esta expressão deve ser expandida em potenciais de H_0 antes mesmo dos cálculos feitos dos cumulantes (2.23). Isto sugere que o n-ésimo termo de correção seja escrito como

$$\delta E_0^{(n)} = \langle H_1 (R H_1)^{n-1} \rangle^c \tag{2.25}$$

Quando H_0 é identificado a Hamiltoniana de Campo Auto Consistente H_{SCF} , o método identifica-se com a expansão de Moller-Plesset MP2, MP3 e MP4 [74].

Capítulo 3

Resultados I- Adsorção e Dissociação de 1-H₂O em Superfícies de MgO

Puro e Dopado

3.1 Resumo

Aplicamos cálculos *ab initio* e semi-empíricos em um modelo de aglomerado de MgO com o objetivo de estudarmos os processos físicos e químicos da adsorção e dissociação de uma molécula de água em uma superfície de MgO (001) puro, com defeitos (vacâncias) e também dopada com Lítio (Li), Sódio (Na), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Ferro (Fe). As geometrias das moléculas de água adsorvidas e dissociadas foram otimizadas para estudarmos Energias de Ligação (EL) [$EL = E_T(\text{MgO} + n\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{MgO}) - E_T(n\text{H}_2\text{O})$], onde E_T corresponde a Energia Total do correspondente sistema e n corresponde ao número de moléculas de H₂O], frequências de vibração, transferência de cargas, sítios preferenciais de

interação como também comprimentos das ligações químicas. Usamos as análises de distribuição de cargas de Mülliken (MC) [58], método de Ligação Natural (NBO) [60], cargas obtida do potencial eletrostático (MKS) [61, 62], assim como superposição de população, para analisarmos as distribuições de cargas em nosso modelo de aglomerado. Investigamos Estruturas de Transição, Energias de Ativação, HOMO (Orbital Molecular mais Alto Ocupado), LUMO (Orbital Molecular mais Baixo Ocupado), diferença de energia ou gap de energia (HOMO - LUMO) (GE), Densidades de Estados (DE), energias orbitais SCF. Os resultados numéricos são comparados, sempre que possível, com resultados experimentais, como também comparados e correlacionados com os números de coordenação dos sítios de adsorção/dissociação. Os cálculos indicam uma redistribuição substancial de cargas do óxido de magnésio quando água é adsorvida em MgO dopado, puro e com defeitos. A introdução de impurezas e vacâncias produz uma substancial mudança nas propriedades físicas e químicas da superfície e aumenta as energias de adsorção e dissociação. Algumas das maiores mudanças, são pertinentes à introdução de vacâncias na superfície. Superfícies de energia potencial bi e tri-dimensionais são usadas para investigar as energias de ativação da hidroxilação da superfície de MgO. Frequências de vibração são correlacionadas com os números de coordenação dos sítios dos átomos de oxigênio e magnésio.

3.2 Métodos e Modelos

Adotamos para a superfície de MgO (001) um modelo de aglomerado formado por nove cubos (Figuras 3.1 à 3.4). As distâncias Mg-O, do óxido de magnésio,

foram fixadas no valor experimental $2,106 \text{ \AA}$ [35]. Estimativas teóricas e experimentais de relaxação de superfície indicam que os processos de relaxação participam com uma porcentagem pequena nas propriedades físicas e químicas da superfície [38]. Nossos estudos sobre o aglomerado dopado com impurezas foram feitos ao substituímos o átomo de magnésio Mg19 por átomos do tipo X19=K, Li, Na, Ca, Fe, e vacância XX19, onde X19 substitui o átomo de magnésio da posição 19 do nosso modelo de aglomerado (Figuras 3.2 à 3.4). Mg18 encontra-se na posição de menor número de coordenação, em nosso modelo de aglomerado. Escolhemos o Mg19 para ser substituído por dopantes e, para a formação da vacância, por ser o Mg19 o átomo de magnésio mais próximo do Mg18. Os cálculos *ab initio* foram feitos para o MgO puro e dopado com as impurezas Ca e Fe e também para as vacâncias XX.

Os cálculos foram feitos utilizando as estações RISC/6000 do Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) e do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Para efetuarmos os cálculos *ab initio* fizemos uso dos programas Gaussian 92 e Gaussian 94 [63, 64]. Usamos o Potencial Efetivo de Carço Atômico (Effective Core Potential, ECP) para os átomos de magnésio, e todos os elétrons dos átomos de oxigênio foram usados (o mesmo conjunto de base foi usado para os átomos de oxigênio do aglomerado e da água). Usamos os conjuntos de bases e Potencial Efetivo de Carço Atômico de Hay e Wadt [65]. Explicitamente foram tratados 170 elétrons no aglomerado. ECP_s foram usados por causa da grande dimensão do nosso aglomerado que ainda possui um grande número de configurações (impurezas, vacâncias, adsorção, dissociação, diferentes sítios de coordenação) onde o tempo computacional é muito custoso. Um estudo comparativo do uso do ECP e o uso de todos os elétrons para a adsorção de água em aglomerado de ZnO

indicou que os resultados obtidos com o ECP não diferem em essência com os resultados obtidos com a utilização de todos os elétrons [20]. Os cálculos semiempíricos foram realizados com o método PM3 incluído no programa MOPAC 6.0 [66]. Os parâmetros geométricos que definem o caroço de MgO, foram "congelados" durante os cálculos, enquanto que os parâmetros geométricos correspondentes às moléculas adsorvidas e dissociadas foram todos otimizados. As geometrias de várias configurações, dos nossos aglomerados (puro, com vacâncias e com impurezas), foram otimizadas para a determinação dos pontos estacionários correspondentes aos sítios ativos específicos da interação de H₂O, OH e H com a superfície de MgO. Os sítios de adsorção e dissociação investigados, para cada aglomerado, são divididos em quatro grupos: I) as espécies adsorvidas interagem com os átomos de oxigênio e magnésio de coordenação três (Figuras 3.1 à 3.4); II) Sítio de coordenação quatro; III) Sítio de de coordenação cinco; IV) Dissociação de moléculas adsorvidas. As cargas atômicas dos processos de adsorção foram estimadas pelos métodos MC, NBO e MKS. Da energia total e dos autovalores-orbitais SCF, obtemos, HOMO, LUMO, GE, EL e DE. Das geometrias otimizadas, calculamos Freqüências de Vibração, comprimentos e ângulos das ligações. Calculamos e analisamos, Caminhos das Reações, Estruturas de Transição, Energia Potencial da Superfície e Energias de Ativação.

Foram feitos cálculos ab initio, incluindo também efeitos de correlação PM2, diversas bases, diversos aglomerados grandes, para avaliar os possíveis efeitos desses parâmetros sobre os cálculos. Objetivamos verificar com este trabalho as tendencias das impurezas e defeitos que podem eventualmente servir de apoio a elucidação dos processos de catálises. Temos encontrado uma forte tendencia dos parâmetros de adsorção e dissociação com os números de coordenação dos sítios de adsorção, tendo os maiores efeitos

nos sítios de adsorção de menor número de coordenação, assim nossos resultados estão em concordância com os trabalhos experimentais que indicam que os processos de adsorção e dissociação de moléculas de H_2O ocorrem com maior estabilidade nos sítios de adsorção de menor número de coordenação [29].

3.3 Resultados e Discussões

3.3.1 Aglomerado de $MgO(001)$ Puro e Dopado

Damos na Tabela 3.1, os valores para o HOMO, GE e cargas MC de alguns átomos que tem uma participação mais direta no processo de adsorção e dissociação de H_2O , provenientes dos cálculos *ab initio*, para o aglomerado puro, dopado e com defeitos (vacâncias). Na Figura 3.1 mostramos a população MC para todos os átomos do nosso modelo de aglomerado $(MgO)_{16}$. As cargas dos sítios Mg são divididas em três centros, sítio Mg18 de coordenação 3 (canto) (0,37 u.a.), sítio Mg9 de coordenação 4 (lateral) (0,40 u.a.) e o sítio Mg20 de coordenação cinco (superfície) (0,47 u.a.). As análises MC para o MgO puro indica que o Mg18 (coordenação três), também tem a menor carga quando comparado com os sítios de coordenação quatro e cinco, isto é, para os métodos MC, MKS e NBO encontramos $QMg18 < QMg9 < QMg20$. Os três métodos MC, MKS e NBO indicam que as cargas dos sítios de adsorção aumentam com o aumento do número de coordenação dos sítios de adsorção.

Na aproximação de Mülliken dividimos a população de superposição igualmente entre as funções de base individuais, adicionando a metade da superposição a cada uma das populações líquidas individuais [58]. O NBO faz análises das funções de onda

moleculares N-eletrônica em função de unidades localizadas de pares de elétrons ligantes [60]. No método MKS [59] cargas obtidas do Potencial Eletrostático são usadas como cargas pontuais para ajustar o potencial eletrostático em diversos pontos.

O número de coordenação baixo e a carga positiva do Mg influenciará a reatividade desses sítios com as espécies denominadas bases de Lewis, como OH^- e H_2O . Similarmente, O21 tem o menor número de coordenação e menor carga negativa, ou seja, com o método MC temos $Q_{\text{O}21} = -0,34 > Q_{\text{O}23} = -0,41 > Q_{\text{O}22} = -0,48$ u.a.. Para o método NBO temos $Q_{\text{O}21} = -0,82 > Q_{\text{O}23} = -0,98 > Q_{\text{O}22} = -1,08$ u.a.. A carga negativa e o baixo número de coordenação influenciarão o caráter básico desses sítios e sua interação com espécies ácidas. Nossos resultados indicam que as populações obtidas com MC e NBO ao contrário do método MKS [MKS $\rightarrow Q_{\text{O}21} = -1,01 < Q_{\text{O}23} = -0,95 < Q_{\text{O}22} = -0,92$ u.a], nos dá um aumento de carga negativa do oxigênio com o aumento do número de coordenação dos átomos de oxigênio. Cátions metálicos em compostos óxidos assumem diferentes estados de oxidação. Os estados de oxidação formal, podem ter pouco em comum com as cargas reais de íons nos óxidos. O grau de ionicidade é de fundamental importância, visto que eles afetam as propriedades físicas e químicas da superfície e tem conseqüências diretas sobre a reatividade das espécies em adsorção nos passos preliminares dos processos de catálise. Notamos, entretanto, que cargas MC mudam com a mudança do conjunto de base no método de investigação teórica e que eles são somente uma referencia qualitativa de distribuição de cargas em compostos químicos. Já utilizamos, previamente, o método MC para avaliarmos distribuição de cargas como uma ferramenta, em aspecto qualitativo, para estudarmos as possíveis tendências na distribuição de cargas em sistemas orgânicos e metálicos[14-23, 69-76]. Neste trabalho utilizaremos, principalmente, o

método MC para analisarmos os nossos resultados.

Na Figura 3.8 plotamos o HOMO vs. número atômico das impurezas introduzidas no nosso modelo de aglomerado de MgO. As variações observadas nessa figura sugerem que a introdução de impurezas pode influenciar as propriedades físicas e químicas do nosso modelo de aglomerado em que impurezas ou vacâncias foram formadas na posição do sítio de adsorção Mg19. Nossos cálculos indicam que o HOMO é modificado com a introdução de impurezas e defeitos (vacâncias) em nosso modelo de aglomerado e sugerem que algumas impurezas aumentam e outras diminuem a reatividade da superfície de MgO. Assim, dizemos que a introdução de impurezas pode também causar variações no Potencial de Ionização (PI) ($PI = -HOMO$), doação eletrônica e conseqüentemente, variações nas EL_s [80].

Nossos cálculos *ab initio* Hartree-Fock do GE é 8,02 eV, e temos que o GE experimental é de 7,8 eV [35]. Os GE_s obtidos por cálculos *ab initio* versus número atômico das impurezas no aglomerado, são mostrados na figura ??, e também indicam uma forte influência das impurezas. Fukui sugere que uma energia grande do gap corresponde a espécies menos reativas [80]. Conseqüentemente, dos resultados dos cálculos *ab initio*, deduzimos que a introdução de impurezas, muda a reatividade da superfície.

Na Tabela 3.1, encontramos uma primeira indicação de que as impurezas afetam fortemente a distribuição de cargas como também, em outras seções, outras importantes propriedades físicas e químicas relacionadas com a adsorção e dissociação da molécula de água sobre a superfície de MgO. Com a substituição do Mg19 por vacâncias e diferentes impurezas as cargas do Mg18 e O21 mudam substancialmente (Tabela 3.1). Elas mudam, por exemplo, de 0,375 u.a. (MgO puro) à 0,319 u.a. (MgO com vacância

na posição 19 do nosso modelo de aglomerado). Notamos que mesmo com dopantes e vacâncias fica mantida a tendência geral da pequena carga positiva sobre o átomo de magnésio e pequena carga negativa para os átomos de oxigênio com números de coordenação baixos. Para o caso do aglomerado com vacância a redução do número de coordenação de átomos como O21 e O24, átomos de oxigênio próximos a posição da vacância em nosso aglomerado, encontramos uma substancial redução de carga negativa. O oxigênio com número de coordenação quatro ligado a impureza, tem carga efetivas que difere de impureza para impureza. Entretanto, as maiores mudanças das cargas atômicas ocorrem com a introdução das vacâncias.

Na figura 3.5 mostramos o espectro experimental do He em superfície de MgO(100) [31] obtido com UPS, onde a banda de valência consiste dos orbitais O(2p). A densidade de estados (DOS) *ab initio*, para o aglomerado de MgO puro, é mostrado na figura 3.6. Encontramos similaridade dos nossos cálculos com os valores experimentais. Os resultados discutidos nessa seção sugerem que o nosso modelo de aglomerado pode ser um bom modelo para a análise de adsorção e dissociação de molécula de água sobre o aglomerado de óxido de magnésio. As impurezas e vacâncias modificam as propriedades físicas e químicas inerentes à interação catalítica de H₂O com o óxido de magnésio MgO.

Antes de prosseguir, no entanto, avaliamos os possíveis efeitos de correlação, tamanho das bases e dos aglomerados em nossos resultados. Em geral, para aglomerados tão grandes, com muitas otimizações para diferentes otimizações, não incluídos efeitos de correlação devido ao custo computacional, para estimar a importância dos efeitos de correlação sobre as energias de ligação, fizemos um cálculo MP2 para uma molécula de água adsorvida no sítio de Mg de coordenação três. A mudança da energia de ligação foi

da ordem de, aproximadamente, 1,0 kJ/mol, indicando que nível de tratamento, aqui, não deverá afetar significativamente os nossos resultados. Da mesma forma obtemos, usando o MP2, o HOMO= -0,269 u.a. (HOMO= -0,270 u.a. sem o MP2) e EG= 7,87 u.a. com o MP2 (EG= 8,02 eV sem o MP2).

Para determinar se o aglomerado de MgO era suficientemente grande para modelar adequadamente a superfície de MgO, calculamos os aglomerados (MgO)₁₆-H₂O, (MgO)₂₀-H₂O e (MgO)₃₆-H₂O, indicando -235,80 kJ/mol, -237,50 kJ/mol, -242,00 kJ/mol, respectivamente, para a adsorção de H₂O no sítio de Mg com coordenação três, indicando que um aumento do tamanho do aglomerado não afetaria significativamente os resultados e conclusões deste trabalho. Da mesma forma, para avaliarmos o efeito do pseudo-potencial e o tamanho das bases, fizemos cálculos usando todos os elétrons, sem pseudo-potencial, fazendo uso da base 3-21G, o qual indica uma variação da ordem de 5% das EL o qua não deverá mudar, significativamente, nossos resultados.

FIGURA 3.1

Aglomerado

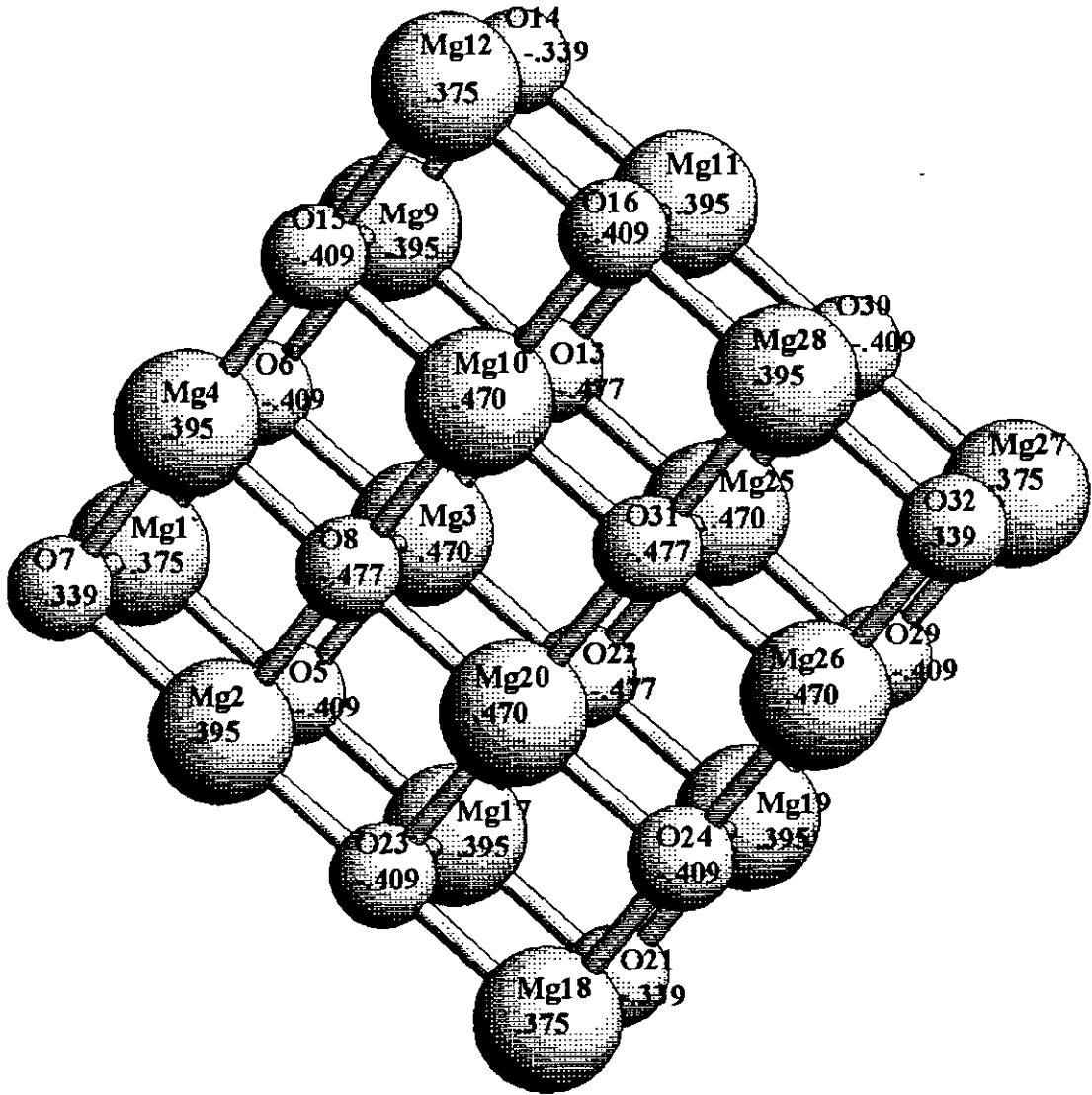


Figura 3.2

Aglomerado mais H₂O Adsorvida

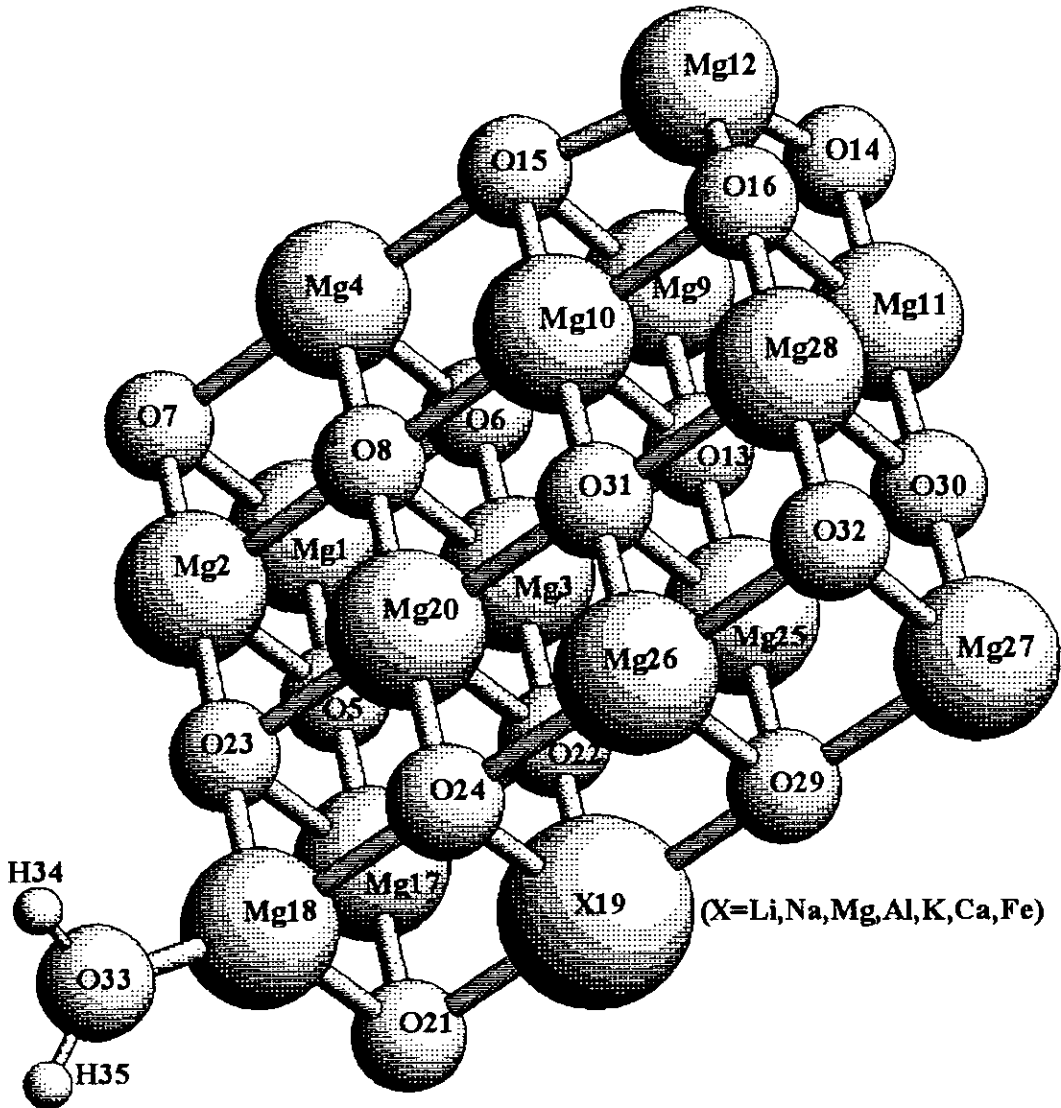


Figura 3.3

Aglomerado mais H₂O Dissociada

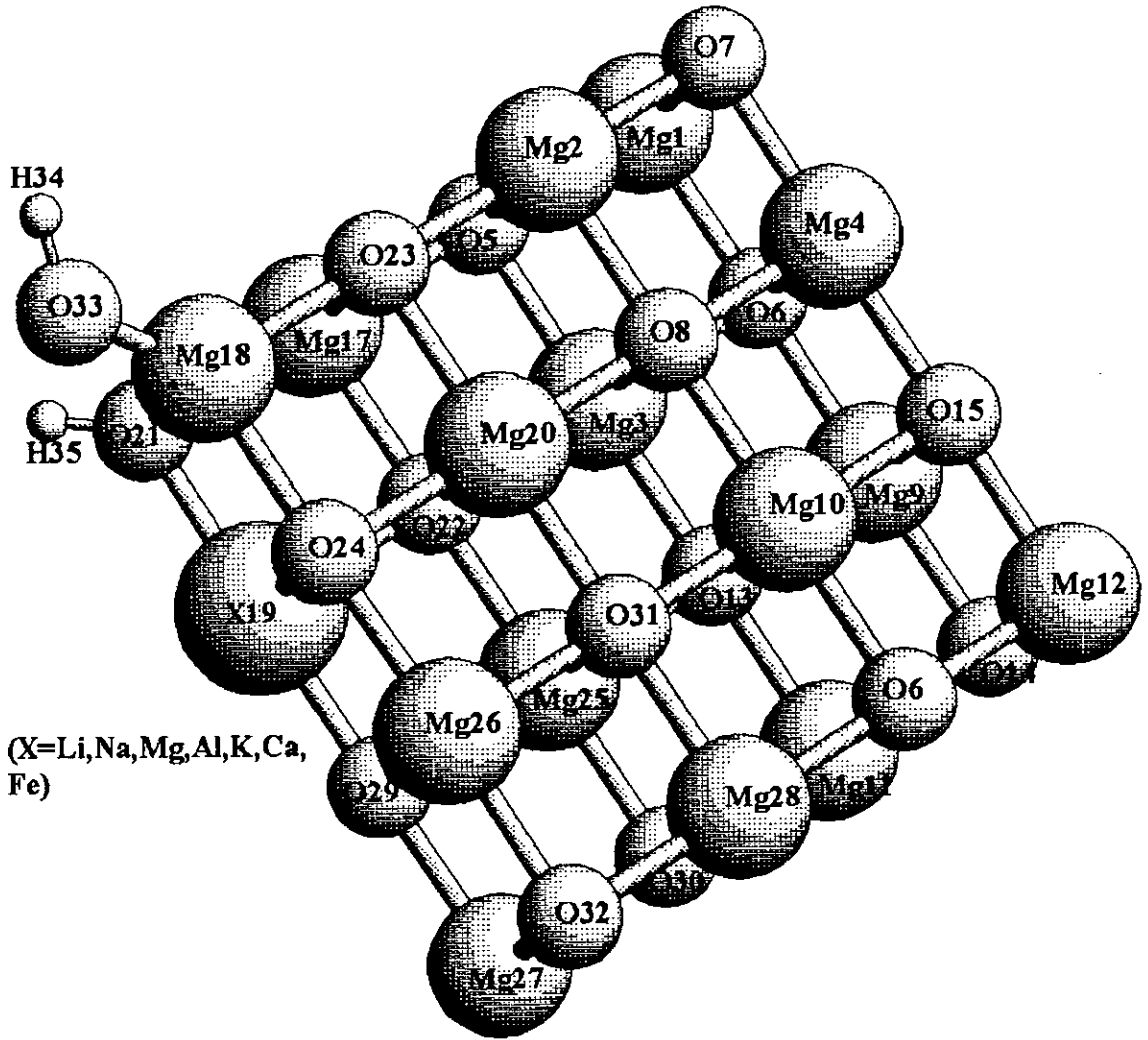


Figura 3.4

Aglomerado com Defeito e H₂O Dissociada

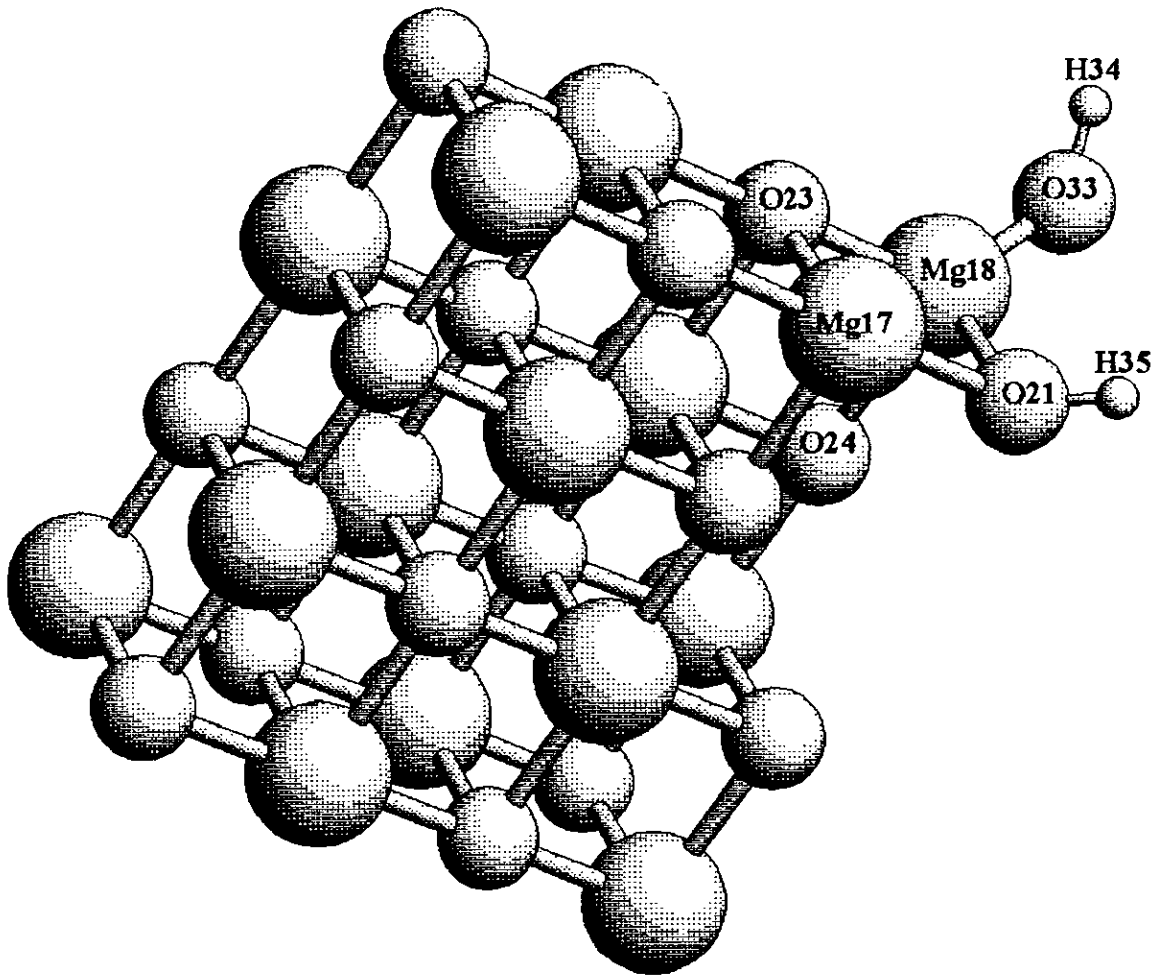


Tabela 3.1

CAROÇO

CAROÇO (u.a.)	HOMO (u.a.)	GE (eV)	CARGAS (u.a.)						
MgO	-0,288	8,02	Mg18 0,374	O21 -0,338	O23 -0,409	O24 -0,408	Mg19 0,394	O22 -0,477	O29 -0,408
COM Fe(19)	-0,291	8,05	Mg18 0,369	O(21) -0,337	O23 0,404	O24 -0,399	Fe19 0,472	O22 -0,468	O29 -0,414
COM Ca(19)	-0,285	7,98	Mg18 0,270	O21 -0,443	O23 -0,408	O24 -0,501	Ca19 1,398	O22 -0,563	O(29) -0,509
COM XX19	-0,213	3,97	Mg18 0,318	O21 0,127	O23 -0,403	O24 -0,305	XX19 0,000	O22 -0,394	O29 -0,353

FIGURA 3.5

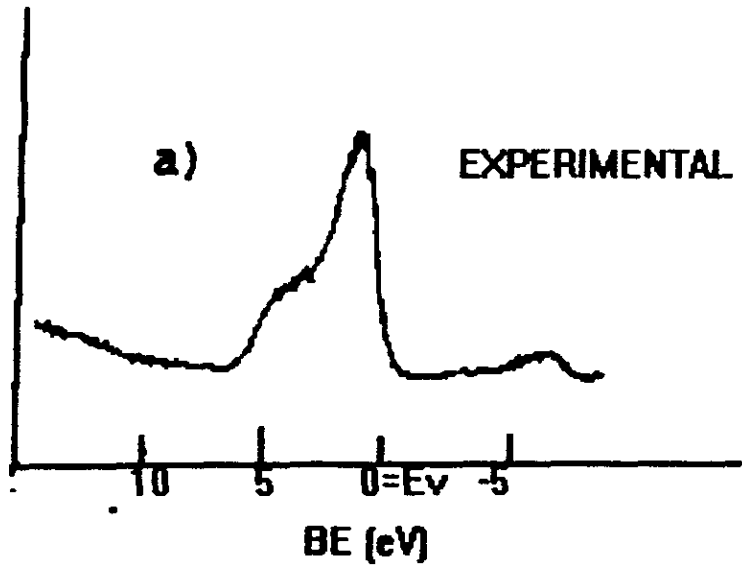
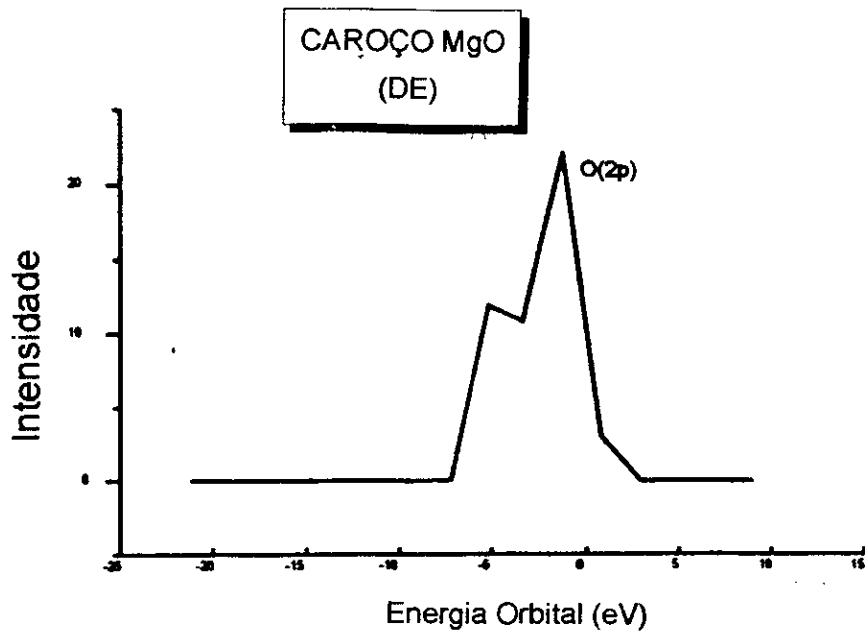


FIGURA 3.6



3.3.2 Sítios Preferenciais Para a Adsorção de H₂O sobre a Superfície de MgO (001)

Adsorção de H₂O no Aglomerado de MgO (001) Puro

Temos investigado a adsorção de uma molécula de H₂O sobre o aglomerado de (MgO)₁₆ onde a molécula de água é adsorvida nos sítios de adsorção Mg18, Mg9 e Mg20 (Figuras 3.1 e 3.2). Na segunda coluna da Tabela 3.2 damos a EL dos nossos cálculos *ab initio*, que indicam que os sítios preferenciais de adsorção da molécula de água são os sítios de menores números de coordenação, denominados sítios dos cantos do nosso modelo de aglomerado de MgO. Notamos que com o decréscimo do número de coordenação, a magnitude da EL cresce, o que sugere um aumento da estabilidade do sistema, ou seja, $|EL(Mg20(5c))| < |EL(Mg9(4c))| < |EL(Mg18(3c))|$, onde 5c, 4c e 3c, indicam número de coordenação 5, 4 e 3 respectivamente.

Para o comprimento da ligação O-H da molécula de H₂O adsorvida para os vários sítios de adsorção, isto é, sítios III, IV e V, encontramos valores similares. Nossos cálculos *ab initio* indicam que os ângulos formados pelas ligações H-O-Mg variam no intervalo de valores de 124,0° à 130,0° para os sítios de coordenação três, quatro e cinco, respectivamente, ao passo que o maior ângulo corresponde a adsorção de H₂O no sítio de coordenação três Mg18, isto é, sítio com o menor número de coordenação.

Na Tabela 3.2 apresentamos nossos resultados provenientes dos cálculos *ab initio* para os comprimentos das ligações substrato-adsorvatos d(Mg-O). Obtemos d(Mg-O)=1,892 Å para a adsorção de H₂O no Mg18 (coordenação 3); d(Mg-O)=1,90 Å para a adsorção de H₂O no Mg9 (coordenação 4); e d(Mg-O)=1,982 Å para a adsorção de

H₂O no Mg20 (coordenação 5). As distâncias das ligações Mg-O substrato-adsorvatos, são menores que as distâncias dos Mg-O do aglomerado. Em geral, os resultados dos cálculos *ab initio* indicam que quando o número de coordenação dos sítios de adsorção decrescem, o comprimento da ligação substrato-adsorvato também decresce seuidos por um correspondente aumento da |EL| e ângulos H-O-Mg. Notamos que, como os sítios preferenciais de adsorção são os de menores números de coordenação, isto é, cantos e laterais do aglomerado, eles também representam somente 10% do cristal puro. Desta forma, defeitos e impurezas promoverão melhor a adsorção de H₂O na superfície de MgO, o que está em acordo com resultados experimentais [29, 31, 49].

O PI para o (MgO)₁₆ puro é 0,288 u.a.; o PI no sítio mais estável da adsorção de H₂O, Mg18, é 0,270 u.a.; e os valores correspondentes para Mg9 é 0,272 u.a.; e para o Mg20 temos PI igual a 0,280 u.a.. Estes resultados indicam que a adsorção de H₂O para o sítio de coordenação cuja configuração é a mais estável (sítio de menor número de coordenação), encontramos o menor PI e também, para este mesmo sítio, notamos uma maior mudança do PI, quando o comparamos com aquele do (MgO)₁₆ puro, sem a adsorção de H₂O. Com o aumento do número de coordenação do sítio de adsorção, encontramos um aumento do PI e um decréscimo na mudança do PI com a adsorção de H₂O. Assim, a adsorção de H₂O modifica a reatividade da superfície de MgO. Na Tabela 3.2 temos o GE *ab initio* correspondente a adsorção de H₂O para os diferentes sítios de adsorção Mg. Notamos que estes GE_s são menores do que os GE_s relativos ao GE do (MgO)₁₆ puro, com água adsorvida. Nossos resultados são: Mg18 (GE = 7,81 eV), Mg9 (GE = 7,81 eV), Mg20 (GE = 7,95 eV), indicando que a menor mudança do GE, quando comparamos estes resultados com o sistema puro (GE = 8,02 eV), corresponde a

adsorção de água no sítio de adsorção de maior número de coordenação. Isto apoia nossas conclusões prévias, de que a adsorção de água nos sítios de menor coordenação aumenta a reatividade da superfície de MgO.

Antes da adsorção de água, a carga do Mg18 tem um valor pequeno e, em geral, a carga dos átomos cresce com o número de coordenação dos átomos. Após a adsorção de H₂O na superfície de MgO, a tendência de cargas pequenas para os sítios de adsorção com número de coordenação pequeno já não mais se mantém, ou seja, encontramos que os átomos de magnésio em que a água é adsorvida tem em geral, a maior carga. Encontramos para a adsorção de água no Mg18 os seguintes valores de cargas para os átomos: Mg18 = 0,43, Mg9 = 0,39, Mg20 = 0,45; para a adsorção no Mg9 encontramos: Mg9 = 0,50, Mg18 = 0,37, Mg20 = 0,47 e para a adsorção no Mg20 encontramos: Mg9 = 0,39, Mg18 = 0,33 e Mg20 = 0,53. Notamos que, em geral (Tabela 3.2), estes métodos MC, NBO e MKS indicam uma maior transferência de carga da molécula de água para o caroço de MgO a medida que reduzimos o número de coordenação do sítio de adsorção. Resultados contrários do MKS, como as já discutidas distribuição de cargas do MgO puro, que a "direção" da transferência de cargas dada pelo método MKS é oposta com relação as cargas obtidas com os métodos MC e NBO. Nas próximas seções nossas análises sobre a transferência de cargas serão feitas somente com o uso do método MC.

TABELA 3.2 ADSORÇÃO E DISSOCIAÇÃO DE H₂O SOBRE A SUPERFÍCIE DE MgO PURO

SÍTIOS E COORD. (a)	E.L (KJ/Mol) (b)	HOMO (u.a.)	d(Sup.-O) (Å) (c)	d(O-H) (Å) (d)	A(H ₂ O) (°) (e)	A(Sup.-O-H) (f)	Carga do Caróço (g)	A.D. (h)	GE (eV)
Mg18 (H ₂ O) (III)	-235,821	-0,270	1,892	0,972	104,70	129,70	-0,185(MC) +0,023(MKS) -0,118(NBO)	358,30	7,891
Mg18 /O21 (III)	-280,408	-0,272	1,705	0,968 /0,974	-	129,47 /118,00	+0,138(MC) +0,523(MKS) +0,315(NBO)	9,70 /361,50	7,606
Mg18 /O24 (III)	-125,663	-0,270	1,660	0,957 /0,979	-	179,5 /81,3	+0,120(MC) +0,450(MKS) +0,340(NBO)	427,90 /492,40	7,265
Mg20 (H ₂ O) (V)	-167,628	-0,280	1,982	0,973	104,60	128,02	-0,178(MC) +0,080(MKS) -0,086(NBO)	73,80	7,945
Mg9 (H ₂ O) (IV)	-186,512	-0,272	1,907	0,973	105,30	123,97	-0,181(MC) +0,043(MKS) -0,102(NBO)	89,50	7,809
Mg9 /O14 (IV)	-133,532	-0,233	1,696	0,961 /0,972	-	133,0 /155,4	+0,155(MC) +0,381(MKS) +0,351(NBO)	262,60 /116,70	6,177

(a) Coord.>Indica Número de Coordenação (III,IV,V) ; Mgij(H₂O)>Indica Adsorção de H₂O Formando Mgij-OH e Okl-H[X(19)]Mgij\Ok(X=Fe,Ca,Al) >Indica Defeito, onde Mg19 é substituído por X(19). \ (b) E. L > Indica Energia de Ligação. \ (c) Distância da Superfície Mgij ao Oxigênio de H₂O e Oxigênio de OH. \ (d) Distância Interatômica O-H de H₂O e entre a Hidroxila formada com os átomos de H₂O dissociada e distância dos átomos O-H com o oxigênio da superfície e o hidrogênio dissociado de H₂O \ (e) Ângulo H-O-H de H₂O. \ (f) Ângulo Mgij/O-H e Mgnm-Ok-H com n,m,k,l<33. \ (g) (MC) Indica Cargas de Mulliken; (MKS)>Indica Método de Merz-Kollman/Singh; (APN)>Indica Análise de População Natural. (h) A.D.> Indica Ângulo Diedral.

3.3.3 Adsorção de H₂O no Modelo de Aglomerado de MgO (001)

Dopado

Em nossas análises prévias da adsorção de uma molécula de H₂O no modelo de aglomerado (MgO)₁₆, observamos que o sítio de adsorção Mg18 é o que mais estabiliza o sistema composto pelo caroço de MgO e molécula de água adsorvida. Desta forma, concentraremos nossas análises da adsorção de H₂O nos nossos modelos de aglomerados de MgO com impurezas, somente nos casos em que a molécula de H₂O é adsorvida nos sítios de adsorção de menor número de coordenação, ou seja, H₂O adsorvida somente nos cantos do nosso modelo de aglomerado. Na segunda coluna da Tabela 3.3 damos a EL obtidas dos nossos cálculos *ab initio* para o sítio Mg18 na presença de vacância ou impurezas (Fe, Ca), pela substituição de Mg19. Na figura 3.7 plotamos esses resultados, isto é, EL vs. número atômico das impurezas. A magnitude das EL dos cálculos *ab initio* seguem a seguinte tendência: |EL| XX > Fe > Mg > Ca. As superfícies de MgO com impurezas, ou com as vacâncias, em geral promovem uma maior EL para a molécula de H₂O.

A energia HOMO para a adsorção de H₂O nos aglomerados de MgO dopados, são dadas na Tabela 3.3. Na figura 3.8 plotamos as correspondentes energias HOMO *ab initio* vs. número atômico das impurezas. Notamos que enquanto a EL decresce em magnitude da vacância XX ao Fe, a energia HOMO, do processo de adsorção, cresce em magnitude da vacância XX ao Fe.

Os GE_s *ab initio* (Figura 3.9) para a adsorção de H_2O sobre a superfície de MgO com diferentes impurezas, também indica um aumento da vacância XX ao Fe. Assim, a adsorção de H_2O no aglomerado de MgO na presença de algumas impurezas, tende a decrescer o GE, aumentando desta forma, a reatividade da superfície.

O PI *ab initio* para o aglomerado de MgO dopado sem água adsorvida toma os valores: 0,291 u.a.(Fe), 0,285 u.a.(Ca) e 0,213 u.a.(XX). Os PI do sistema aglomerado mais molécula de água adsorvida tomam os valores: 0,275 u.a.(Fe), 0,269 u.a.(Ca) e 0,199 u.a. (XX). Assim, a adsorção de H_2O nos sítios dos cantos do aglomerado de MgO dopado, indica um decréscimo dos PI relativos aos aglomerados dopados sem H_2O adsorvida. Um decréscimo do GE também é obtida para o MgO dopado mais a água adsorvida relativamente aos aglomerados sem água adsorvida. Os efeitos combinados de dopantes e adsorção de água podem assim modificar a reatividade da superfície de MgO.

Análises de população de superposição S_{ij} (onde definimos para S_{ij} , $i=Mgkl$, $j=Omn$, onde kl e mn definem os sítios na rede conforme figura 3.1) para os átomos de oxigênios das moléculas de água adsorvidas relativas ao átomo de magnésio (Mg18), para os vários aglomerados, indicam $SMg18-O33(XX19) > SMg18-O33(Fe19) > SMg18-O33(Mg19) > SMg18-O33(Ca19)$. As Populações de Superposição seguem a mesma tendência geral de aumentarem as EL_s com o número atômico das impurezas. A introdução das impurezas resulta em um aumento da População de Superposição da água com o Mg18 e conseqüentemente da EL entre a água e a superfície de MgO.

Tabela 3.3 Adsorção e Dissociação de H₂O em MgO Dopado

SÍTIOS E COORD. (a)	EL (KJ/Mol) (b)	HOMO	d(Sur.-O) (Å) (c)	d(O-H) (Å) (d)	A(H ₂ O) (°) (e)	A(Surf-O-H) (Å) (f)	CARGA CAR. (g)	A.D. (h)	GAP (i)
[Fe(19)] Mg18 H ₂ O (III)	-243,529	-0,275	1,886	0,972	104,70	129,10	-0,188(MC)	123,7	7,950
[Fe(19)] Mg18 O23 (III)	-133,395	-0,273	1,723	0,958 /0,979	-	180,00 \181,80	+0,112(MC) +0,338(NBO)	137,4 \227,0	7,319
[Fe(19)] Mg18 O21 (III)	-324,859	-0,282	1,653	,959 /0,973	-	177,10 \119,00	+0,121(MC) +0,327(NBO)	211,8 \134,9	7,891
[Ca(19)] Mg(18) H ₂ O (III)	-171,898	-0,269	1,926	0,976	94,90	85,10	-0,248(MC) -0,092(NBO)	55,4	7,804
[Ca(19)] Mg18 O21 (III)	-284,502	-0,270	1,739	0,978 /0,971	-	111,60 \108,60	+0,149(MC) +0,325(NBO)	209,4 \150,3	7,592
[Ca(19)] Mg18 O23 (III)	-132,380	-0,264	1,655	0,958 /0,979	-	180,00 \181,70	+0,113(MC) +0,338(NBO)	137,1 \226,7	7,156
[XX(19)] Mg(18) (H ₂ O)	-257,988	-0,199	1,900	0,973	104,70	118,10	-0,190(MC)	278,9	4,449
[XX(19)] Mg(18) O(21) (III)	-362,769	-0,275	1,661	0,959 /0,970	-	180,00 \132,50	+0,148(MC) +0,326(NBO)	327,5 \61,7	5,935

(a) Coord.>Indica Número de Coordenação (III,IV,V) ; Mgij(H₂O)>Indica Adsorção de H₂O Formando Mgij-OH e Okl-H[X(19)]Mgij\Okl(X=Fe,Ca,Al)
>Indica Defeito, onde Mg19 é substituído por X(19). \ (b) EL> Indica Energia de Ligação. \ (c) Distância da Superfície Mgij ao Oxigênio de H₂O e Oxigênio de OH. \ (d) Distância Interatômica O-H de H₂O e entre a Hidroxila formada com os átomos de H₂O dissociada e distância dos átomos O-H com o oxigênio da superfície e o hidrogênio dissociado de H₂O \ (e) Ângulo H-O-H de H₂O. \ (f) Ângulo Mgij/O-H e Mgnm-Okl-H com n,m,k,l<33. \ (g) (MC) Indica Cargas de Mulliken; (NBO)>Indica Análise de População Natural. (h) A.D.>Indica Ângulo Diedral

Figura 3.7

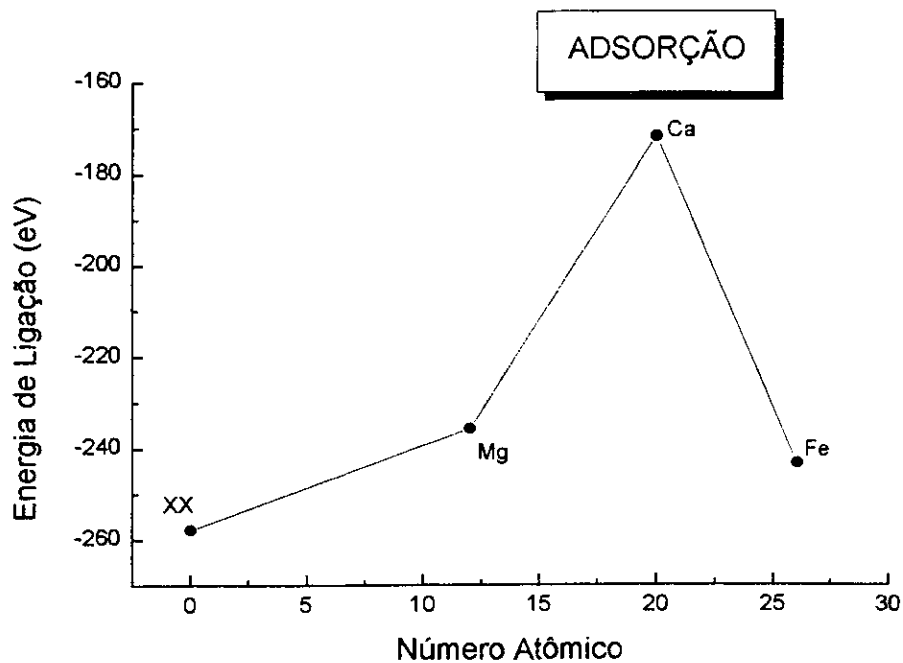


Figura 3.8

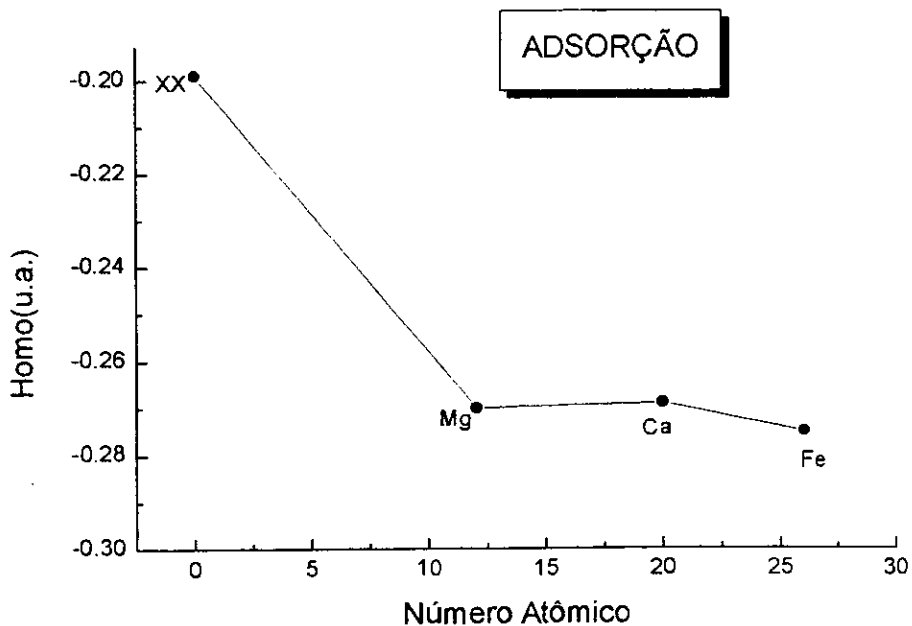
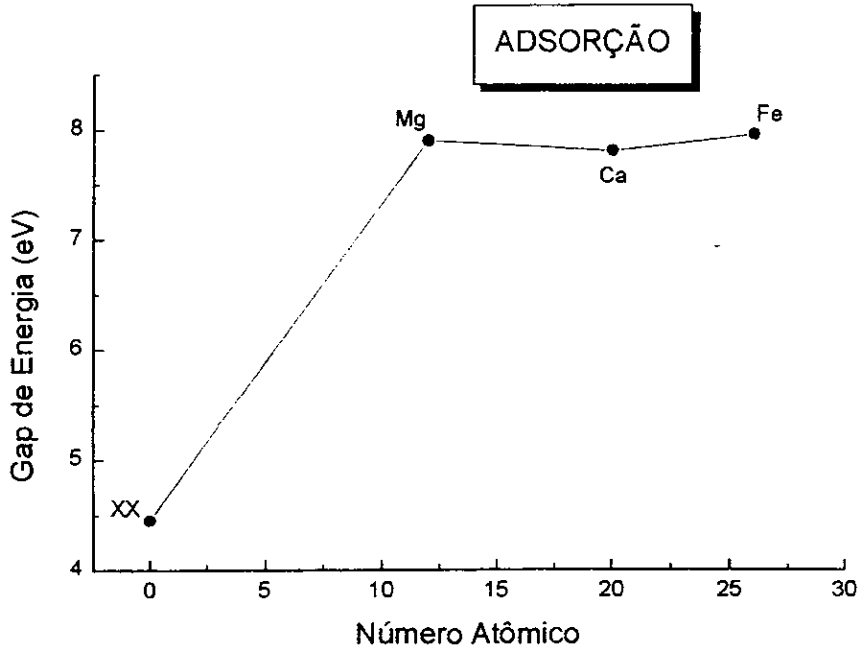


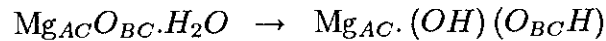
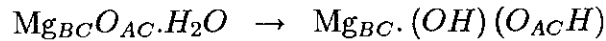
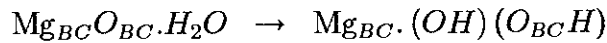
Figura 3.9



3.3.4 Sítios Preferenciais Para a Dissociação de H₂O sobre a Superfície de MgO(001)

1- Dissociação de H₂O no Modelo de Aglomerado de MgO(001) Puro (Mg18/O21, Mg18/O24, Mg9/O14)

Também temos otimizado as geometria correspondentes a dissociação de H₂O em sítios de adsorção de baixa (BC) e alta (AC) coordenação, dos átomos de oxigênio e magnésio localizados na superfície, cantos e laterais do aglomerado, com o intuito de investigarmos as seguintes reações:



Damos também na Tabela 3.2 para o nosso modelo de aglomerado (MgO)₁₆ a EL, HOMO, GE, cargas do caroço do aglomerado como também os comprimentos das ligações superfície-hidroxila, superfície-hidrogênio e os comprimentos das ligações dos átomos dos grupos hidroxilas correspondentes a dissociação de uma molécula de H₂O no nosso modelo de aglomerado MgO.

Os átomos Mg18 e O21 estão localizados nos cantos da superfície do nosso modelo com número de coordenação 3 enquanto que O24 está localizado na lateral com

número de coordenação 4 (Figura 3.1). Nossa notação Mg18/O21 e Mg18/O24 denotam grupos hidroxila proveniente da dissociação de H₂O sobre a superfície de MgO puro com OH ligado ao Mg18 e H ligado a O21 e O24, respectivamente. As ELs *ab initio* correspondentes a esses dois esquemas de dissociação da molécula de água encontram-se dadas na Tabela 3.2. Notamos que a EL é maior para o tipo de dissociação Mg18/O21, ou seja, $|EL|_{Mg18/O21} > Mg18/O24$. O sistema mais estável, corresponde a configuração em que H₂O dissocia-se com o grupo hidroxila e o átomo de hidrogênio ligado aos átomos de magnésio e oxigênio adjacentes com os menores números de coordenação. Notamos também que a diferença na EL entre os dois modelos de dissociação dados acima, é de aproximadamente 55% para os resultados *ab initio*.

Mg9 encontra-se na lateral da superfície de (MgO)₁₆, com número de coordenação 4, O14 encontra-se no canto da superfície com número de coordenação três. A EL *ab initio* para a configuração Mg9/O14 é dada na tabela 3.2. Os cálculos *ab initio* indicam que os átomos de oxigênio de menor número de coordenação estabilizam o sistema. Estudos de microscopia eletrônica e de infravermelho indicam que os sítios de adsorção com número de coordenação grande em superfície de MgO (100) não possibilitam a adsorção do grupo OH após a exposição do material em água ao passo que em sítios de coordenação pequena a adsorção de OH em MgO (100) torna-se possível [47]. Nossos cálculos (Tabela 3.2), indicam que nos sítios de coordenação alta a adsorção de OH não ocorre, o que está de acordo com os resultados experimentais.

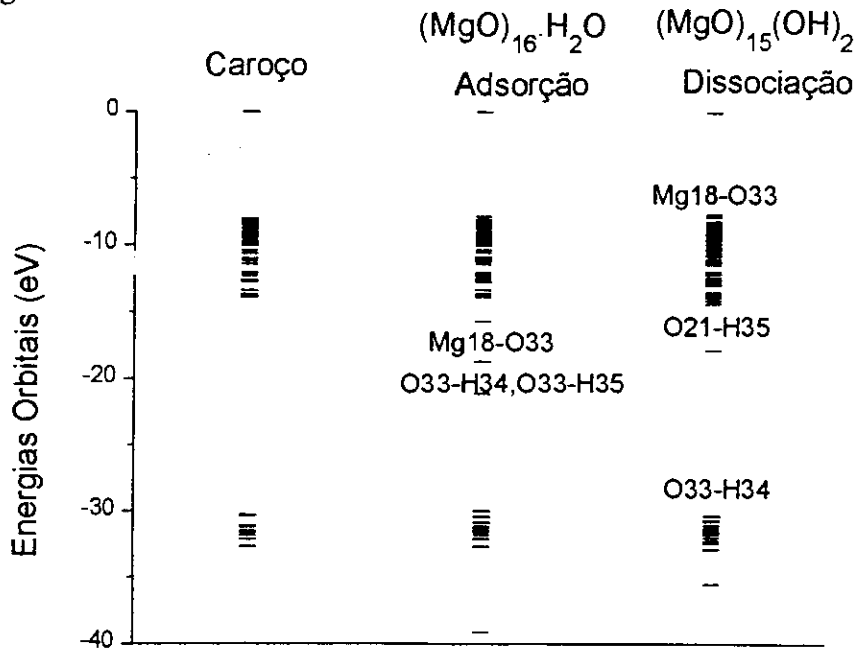
Nossos cálculos *ab initio* da integral de superposição para as dissociações do tipo Mg18/O21 e M18/O24 da dissociação de H₂O indica que no esquema Mg18/O21 as maiores populações e, correspondentemente, maiores distâncias interatômicas, $O_{superfície}$

H, são observadas. A ligação molecular do grupo hidroxila dissociado da molécula de H₂O (O33-H34) é, entretanto, mais fraca nessa configuração enquanto que a ligação O_{superfície}-H é mais forte. A ligação Mg-O_{hidroxila} também é mais fraca no esquema Mg18/O21 ao passo que O_{superfície}-H é mais forte.

Enquanto que na adsorção de H₂O o MgO recebe carga da molécula de água em pelo menos dois (MC e NBO) dos três métodos (MC, MKS, NBO) utilizados para investigarmos a distribuição de cargas em nosso sistema, para a dissociação de H₂O, usando MC e NBO, encontramos uma tendência oposta, ou seja, o caroço de MgO passa a doar carga aos átomos da água dissociada. A transferência de cargas do caroço de MgO para a água dissociada é menor que a transferência de cargas da molécula de água não dissociada para o caroço de MgO no processo de adsorção. Para o átomo de oxigênio de coordenação três a carga transferida, no processo de dissociação, aumenta quando a coordenação do átomo de magnésio aumenta. Para o átomo de magnésio de coordenação três, a carga transferida para a dissociação decresce quando o número de coordenação do átomo de oxigênio cresce.

As energias orbitais SCF para o MgO estão dadas na Figura 3.10 para o caroço e para os processos de adsorção e dissociação de H₂O. No processo de adsorção de H₂O há uma profunda inserção de orbitais entre -15 à -20 eV. A configuração para a dissociação de H₂O insere orbitais entre -8 à -16 eV. A densidade de estados nos processos de adsorção e dissociação é grande e um número maior de níveis estão próximos ao nível HOMO.

Figura 3.10



2- Dissociação de H₂O em MgO(001) Dopado

Investigamos a dissociação de H₂O nos sítios Mg18/O21 e Mg18/O23 com o MgO com vacância e impurezas (Ca, Fe) formados pela substituição do Mg19. Na Tabela 3.3 damos a EL, GE, cargas e parâmetros relacionados com a geometria otimizada da dissociação de H₂O nos sítios Mg18, O21 e O23. Para os cálculos *ab initio* ($|EL| \text{ XX} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Mg}$) as EL são, em geral, grandes para as configurações correspondentes com impurezas ou vacâncias, quando comparadas com o MgO puro, e aumenta quando o número de coordenação dos sítios de adsorção dos átomos de oxigênio (O21, O23) decrescem. A relação (Figura 3.11) da EL com as vacâncias e o número atômico das impurezas, introduzidas em nosso modelo de aglomerado MgO, indica que as impurezas podem modificar a magnitude da EL. Em geral, as vacâncias tendem a favorecer uma maior EL. Resultados experimentais também indicam que o MgO adsorve H₂O, que se dissocia, para formar grupos de hidroxilas em sítios de adsorção próximos aos defeitos em MgO [48].

Na presença de vacâncias ou impurezas, a molécula de água dissociada modifica os GE_s, como também os valores dos HOMO. Na configuração mais estável da dissociação, encontramos o maior GE. Nas Figuras 3.12 e 3.13 temos a relação do HOMO e GE, da dissociação da molécula de água para o esquema de dissociação Mg18/O21, vs. número atômico das impurezas, indicando que a introdução de defeitos e dopantes pode modificar a reatividade da superfície.

Assim como para a dissociação de H₂O sobre o MgO puro, também encon-

tramos aqui que ambos MC e NBO indicam que o caroço do nosso modelo de MgO, recebe cargas da molécula de água dissociada na presença de impurezas e vacâncias. A transferência de cargas do caroço de MgO com impurezas, para o grupo OH+H da molécula de água dissociada, é menor que a transferência de cargas da molécula de água adsorvida ao caroço de MgO com impurezas. Em geral a transferência de cargas do caroço para o grupo OH+H é maior quando o átomo de hidrogênio dissociado da molécula de água é adsorvido ao átomo de oxigênio do caroço de menor número de coordenação.

Em geral encontramos que a distância interatômica $O_{superfície}-H$ é maior que a distância do grupo hidroxila O-H. A distância $(Mg)-O_{hidroxila}$ é menor que a distância interatômica $(Mg)-O_{água}$, onde também notamos que tais distâncias são em geral menores que a distância Mg-O dos átomos que formam o caroço do nosso modelo de MgO.

Na Figura 3.14 damos as energias orbitais SCF para o nosso caroço modelo de MgO, com vacâncias, para a adsorção de H₂O sobre o caroço com vacância, assim como o caroço dopado com Ca e Fe. Os níveis de energia para a adsorção de H₂O estão próximos a ~20 eV. Os níveis de energia das impurezas estão próximos dos níveis do HOMO. Encontramos também, com a introdução de impurezas, um aumento da DE acumulado perto do HOMO.

Figura 3.11

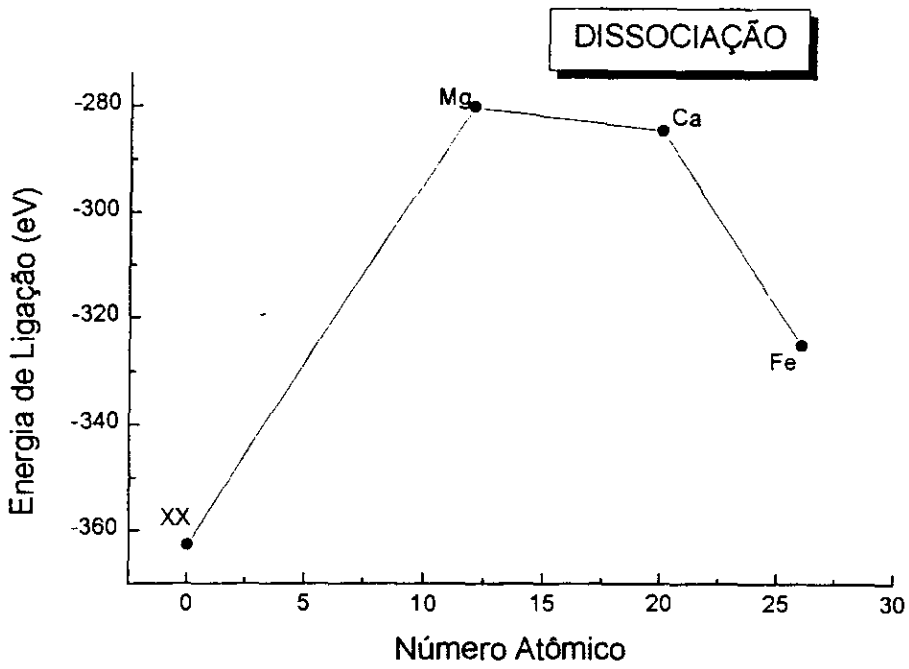


Figura 3.12

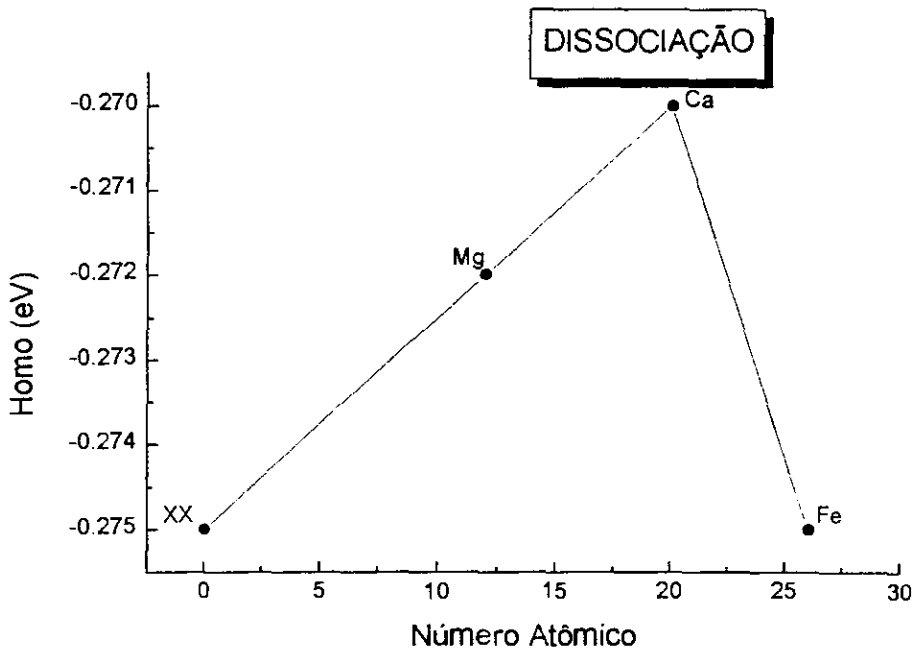


Figura 3.13

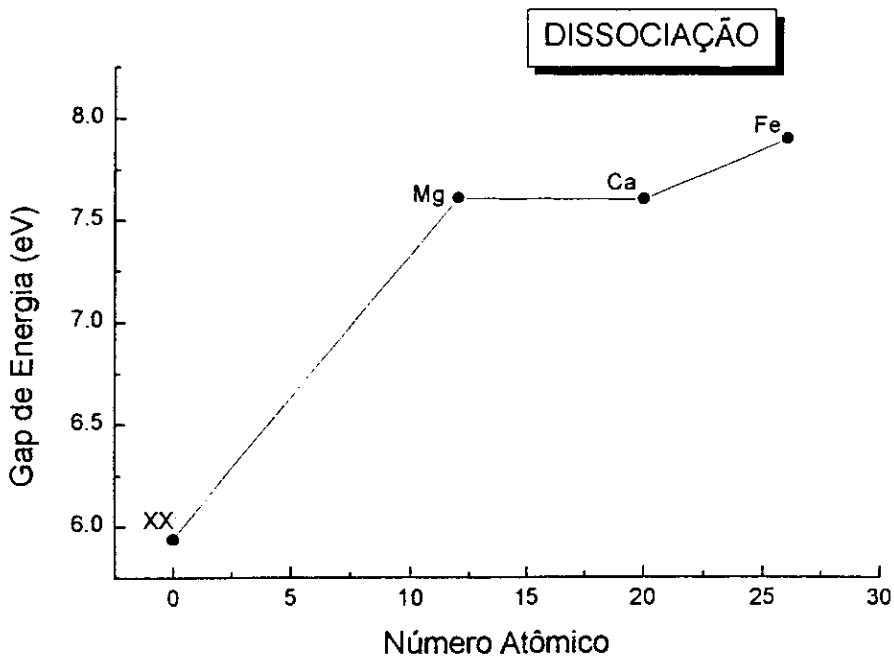
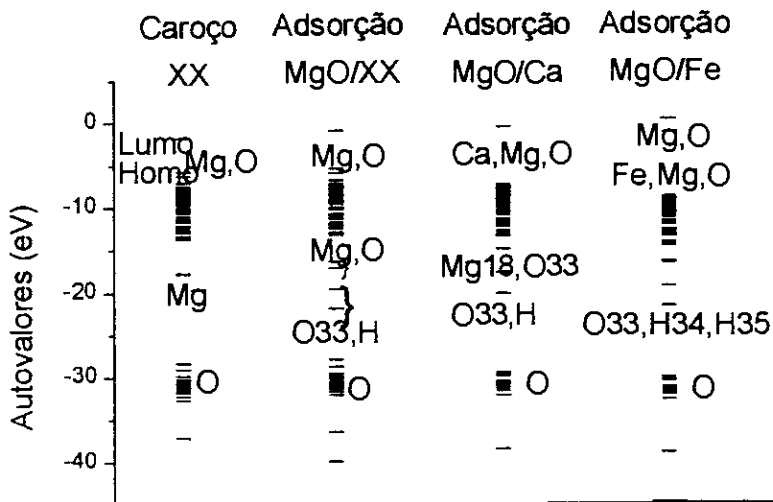


Figura 3.14



3.3.5 Distribuição de Cargas da Adsorção de H₂O Sobre a Superfície de MgO (001) Pura e Dopada

Distribuição de cargas MC *ab initio*, dos átomos de magnésios e oxigênios, com H₂O adsorvida nos sítios Mg18, Mg9 e Mg20, são dadas na Tabela 3.4. Após a adsorção de H₂O no sítio Mg18 a transferência de cargas da molécula de água para o aglomerado de MgO é $Q_{carocco} = -0,185$ u.a.. Entretanto, a carga após a adsorção de H₂O em Mg18 ser de +0,427 e a variação de cargas sobre o Mg18, isto é, a diferença da carga em Mg18 antes e depois da adsorção de H₂O, é $\Delta Q_{Mg18} = 0,052$ u.a.. Desta forma vemos que a carga transferida não permanece em Mg18, mas para esse processo encontramos uma substancial redistribuição de cargas dirigida para os átomos de magnésio e oxigênio do aglomerado. A variação de cargas MC para os átomos de oxigênio vizinhos ao sítio de adsorção de H₂O, Mg18 é: $\Delta Q_{O21} = -0,012$ u.a., $\Delta Q_{O23} = -0,011$ u.a. e $\Delta Q_{O24} = -0,012$ u.a.. Desta forma vemos que a variação total de cargas sobre os átomos de oxigênios vizinhos ao sítio de adsorção é $\Delta Q_{total}(O_{vizinhos}) = -0,035$ u.a.. A variação de cargas para os átomos de oxigênios imediatamente mais afastados que os oxigênios vizinhos ao sítio de adsorção Mg(18) é positiva e bem menor que a dos vizinhos e de valor: $\Delta Q_{O22} = \Delta Q_{O5} = \Delta Q_{O29} = 0,002$ u.a.. A variação de cargas sobre os átomos de magnésio vizinhos ao sítio de adsorção é: $\Delta Q_{Mg17} = \Delta Q_{Mg19} = -0,027$ u.a., $\Delta Q_{Mg20} = -0,016$ u.a.. Tendências similares foram observadas para a adsorção de H₂O nos sítios Mg9 e Mg20. Notamos uma maior variação de cargas, para os átomos de magnésio e oxigênios de menor número de coordenação.

No processo de distribuição de cargas dos átomos (Tabela 3.5)do aglomerado

quando uma impureza (Fe19) substitue o Mg19 encontramos uma transferência de cargas de -0,188 da molécula de H₂O para o aglomerado e uma variação de cargas no sítio de adsorção Mg18 de +0,048. Novamente, a carga doada pela molécula de água não permanece sobre o Mg18 mas é redistribuída pelos átomos do aglomerado. Temos um aumento total de cargas de -0,033 u.a. sobre os átomos de oxigênios O21, O23 e O24 vizinhos ao sítio de adsorção, um aumento total de cargas de -0,043 u.a. sobre os átomos de magnésio vizinhos aos sítios de adsorção Mg17 e Mg20, um aumento de cargas sobre a impureza Fe19 de -0,035 u.a.. Também encontramos um aumento de cargas sobre os átomos magnésio mais afastados do sítio de adsorção de H₂O, particularmente aqueles de número de coordenação três. Similarmente, a distribuição de cargas quando impurezas e vacância são introduzidas é de $Q(\text{H}_2\text{O})_{\text{transferida}} = -0,248$ u.a. e $\Delta\text{Mg18} = 0,058$ u.a. para o aglomerado com Ca na posição 19, $Q(\text{H}_2\text{O})_{\text{transferida}} = -0,190$ u.a. e $\Delta\text{Mg18} = 0,017$ u.a. para a vacância na posição 19. Encontramos um aumento de cargas sobre a impureza Ca(-0,027 u.a.), e também sobre os átomos de oxigênios vizinhos e átomos de magnésio mais afastados do sítio de adsorção. A introdução de uma vacância na posição do Mg19 produz uma forte variação sobre os átomos vizinhos ao sítio de adsorção Mg18.

Observamos em todos os casos, com e sem dopantes, uma substancial redistribuição de cargas nos átomos vizinhos ao sítio de adsorção. Com dopantes, em geral, a transferência de cargas da molécula de água ao aglomerado e a variação de cargas do átomo de magnésio (Mg19) e oxigênio (O21), para os processos de adsorção e dissociação, é grande.

TABELA 3.4 VARIAÇÃO DE CARGAS DOS ÁTOMOS DE Mg NO PROCESSO DE ADSORÇÃO E DISSOCIAÇÃO DE H₂O SOBRE A SUPERFÍCIE DE MgO

SÍTIO	ΔQ (u.a.)								
	$\Delta Mg1$	$\Delta Mg2$	$\Delta Mg12$	$\Delta Mg17$	$\Delta Mg18$	$\Delta Mg19$	$\Delta Mg20$	$\Delta Mg26$	$\Delta Mg27$
Mg18 H ₂ O	-0,018	-0,029	-0,010	-0,027	0,052	-0,027	-0,016	-0,030	-0,018
Mg18 \O21	-0,006	0,007	0,005	0,056	0,059	0,047	0,015	0,016	-0,005
Mg9 H ₂ O	$\Delta M1$ -0,065	$\Delta Mg4$ -0,013	$\Delta Mg9$ -0,100	$\Delta Mg11$ -0,043	$\Delta Mg12$ -0,064	$\Delta Mg17$ -0,008	$\Delta Mg18$ -0,008	$\Delta Mg19$ -0,006	$\Delta Mg27$ -0,014
Mg20 H ₂ O	$\Delta M1$ -0,010	$\Delta Mg2$ -0,037	$\Delta Mg4$ -0,020	$\Delta Mg10$ -0,011	$\Delta Mg12$ -0,017	$\Delta Mg18$ -0,045	$\Delta Mg20$ +0,0056	$\Delta Mg26$ -0,032	$\Delta Mg28$ -0,027
Fe19 Mg18 H ₂ O	$\Delta Mg1$ -0,017	$\Delta Mg2$ -0,027	$\Delta Mg17$ -0,028	$\Delta Mg18$ 0,048	$\Delta Fe19$ -0,035	$\Delta Mg20$ -0,015	$\Delta Mg26$ -0,029	$\Delta Mg27$ -0,018	$\Delta Mg28$ -0,010
Fe19 Mg18 \O23	$\Delta Mg1$ 0,048	$\Delta Mg2$ 0,030	$\Delta Mg4$ 0,020	$\Delta Mg12$ 0,010	$\Delta Mg17$ -0,052	$\Delta Mg18$ 0,048	$\Delta Mg19$ 0,024	$\Delta Mg20$ 0,008	$\Delta Mg26$ 0,013
Ca19 Mg18 H ₂ O	$\Delta Mg1$ -0,017	$\Delta Mg2$ -0,033	$\Delta Mg9$ -0,004	$\Delta Mg12$ -0,009	$\Delta Mg18$ 0,058	$\Delta Ca19$ -0,027	$\Delta Mg26$ -0,009	$\Delta Mg27$ -0,013	$\Delta Mg28$ -0,007
Ca19 Mg18 \O21	$\Delta Mg2$ 0,016	$\Delta Mg4$ 0,006	$\Delta Mg12$ 0,005	$\Delta Mg17$ 0,060	$\Delta Mg18$ 0,069	$\Delta Ca19$ 0,067	$\Delta Mg20$ 0,016	$\Delta Mg26$ -0,008	$\Delta Mg27$ -0,007
XX19 Mg18 H ₂ O	$\Delta Mg1$ -0,022	$\Delta Mg2$ -0,028	$\Delta Mg4$ -0,009	$\Delta Mg12$ -0,014	$\Delta Mg18$ -0,017	$\Delta Mg19$ -0,014	$\Delta Mg25$ -0,021	$\Delta Mg26$ -0,032	$\Delta Mg27$ -0,012
XX19 Mg18 \O21	$\Delta Mg1$ -0,013	$\Delta Mg3$ -0,019	$\Delta Mg10$ 0,012	$\Delta Mg12$ 0,021	$\Delta Mg27$ 0,053	$\Delta Mg18$ 0,147	$\Delta Mg19$ -0,089	$\Delta Mg25$ -0,092	$\Delta Mg26$ 0,215

TABELA 3.5 VARIACÃO DE CARGAS DOS ÁTOMOS DE OXIGÊNIO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO E DISSOCIAÇÃO DE H₂O SOBRE A SUPERFÍCIE DE MgO

SÍTIO	ΔQ (u.a.)								
Mg18 H ₂ O	$\Delta O5$ 0,002	$\Delta O21$ -0,012	$\Delta O22$ 0,002	$\Delta O23$ -0,011	$\Delta O24$ -0,012	$\Delta O29$ 0,002			
Mg18 \O21	$\Delta O5$ 0,003	$\Delta O21$ -0,058	$\Delta O22$ 0,002	$\Delta O23$ -0,013	$\Delta O24$ -0,012	$\Delta O29$ 0,003			
Mg9 H ₂ O	$\Delta O5$ 0,001	$\Delta O6$ -0,015	$\Delta O8$ 0,001	$\Delta O14$ -0,025	$\Delta O15$ 0,002	$\Delta O16$ 0,002			
Mg20 H ₂ O	$\Delta O5$ 0,002	$\Delta O6$ 0,002	$\Delta O8$ -0,0004	$\Delta O15$ 0,001	$\Delta O21$ 0,001	$\Delta O22$ 0,004	$\Delta O23$ -0,004	$\Delta O29$ 0,002	$\Delta O31$ -0,007
Fe19 Mg18 H ₂ O	$\Delta O5$ -0,002	$\Delta O21$ -0,012	$\Delta O23$ -0,009	$\Delta O23$ 0,001	$\Delta O24$ -0,011	$\Delta O29$ 0,002			
Fe19 Mg18 \O23	$\Delta O5$ -0,005	$\Delta O7$ 0,002	$\Delta O21$ -0,014	$\Delta O22$ -0,005	$\Delta O23$ -0,030	$\Delta O24$ -0,008			
Ca19 Mg18 H ₂ O	$\Delta O5$ 0,002	$\Delta O21$ -0,022	$\Delta O22$ 0,002	$\Delta O23$ -0,014	$\Delta O24$ -0,002	$\Delta O29$ 0,003			
Ca19 Mg18 \O21	$\Delta O5$ 0,004	$\Delta O21$ -0,053	$\Delta O23$ -0,010	$\Delta O24$ -0,019	$\Delta O32$ 0,001				
Al19 Mg18 H ₂ O	$\Delta O21$ -0,028	$\Delta O23$ -0,007	$\Delta O24$ -0,009	$\Delta O29$ -0,001	$\Delta O32$ 0,005				
Al19 Mg18 \O21	$\Delta O5$ 0,002	$\Delta O8$ -0,001	$\Delta O14$ -0,001	$\Delta O15$ -0,001	$\Delta O16$ -0,001	$\Delta O21$ -0,097	$\Delta O23$ -0,011	$\Delta O29$ -0,012	$\Delta O31$ -0,002
XX19 Mg18 H ₂ O	$\Delta O5$ 0,001	$\Delta O21$ -0,007	$\Delta O22$ -0,002	$\Delta O23$ -0,015	$\Delta O24$ -0,020	$\Delta O29$ 0,004	$\Delta O30$ 0,001		
XX19 Mg18 \O21	$\Delta O5$ -0,004	$\Delta O8$ -0,002	$\Delta O13$ -0,003	$\Delta O21$ -0,544	$\Delta O22$ -0,03	$\Delta O23$ -0,014	$\Delta O24$ 0,306	$\Delta O29$ 0,081	$\Delta O30$ 0,003

3.3.6 Distribuição de Cargas da Dissociação de H₂O em MgO (001) Puro e Dopado

No esquema de dissociação Mg18/O21 de uma molécula de H₂O dissociada em OH+H, o grupo hidroxila OH é adsorvido no sítio Mg18 e o átomo de hidrogênio H adsorvido no sítio O21 (Mg18 e O21 são ambos de coordenação três). O grupo OH+H dissociado, recebe -0,121 u.a. de carga do caroço de MgO. A variação de carga do Mg18 é +0,059 u.a. e a variação de cargas do O21 é -0,058 u.a., ou seja, Mg18 doa carga ao OH e o O21 recebe carga do átomo de hidrogênio H. Está claro que, tal como no processo de adsorção, os átomos de magnésio e oxigênio vizinhos aos sítios de adsorção, tem uma parte importante no processo de transferência e distribuição de cargas. Os átomos de Mg17, Mg19 e Mg20, tem suas cargas diminuídas em 0,118 u.a., enquanto que os átomos de oxigênio O23 e O24 mostram um aumento de suas cargas de -0,024 u.a.. Quando comparamos a variação de cargas dos processos de adsorção e dissociação da molécula de água, observamos que a variação do Mg18 e O21 é Mg18 = 0,104 u.a, O21 = -0,044 u.a. Assim, deste ponto de vista, também concluímos que da configuração de H₂O adsorvida para a configuração de H₂O dissociada, o Mg18 doa carga ao grupo hidroxila e O21 recebe carga do átomo de hidrogênio. Similarmente, nos esquemas de dissociação Mg18/O24 e Mg9/O14 o grupo hidroxila é adsorvido no Mg18 no primeiro caso e no Mg9 no segundo e o átomo de hidrogênio dissociado da molécula de água é adsorvido no O24 (O24 tem número de coordenação 4) e O14 (O14 tem número de coordenação 3) onde o grupo OH+H recebe -0,120 u.a.de carga do caroço de MgO no primeiro dos esquemas e, -0,155 u.a., no segundo. Nos dois esquemas de dissociação anteriores temos uma substancial variação

de cargas nos sítios de adsorção Mg9/O14 e Mg18/O24 com significativa redistribuição de cargas nos átomos de magnésio e de oxigênios vizinhos as sítios de adsorção. Para o esquema de dissociação Mg18/O21, com Fe19, Ca19, XX19, isto é, impurezas Fe, Ca e vacância formados pela substituição do Mg19, encontramos (Tabela 3.4) uma transferência de cargas $Q = 0,121$ u.a., $0,149$ u.a., $0,148$ u.a. respectivamente do caroço de MgO (com impurezas e vacâncias) ao grupo OH+H, assim como significantes variações de cargas (ΔMg e ΔO) sobre os sítios Mg18 e O21 e uma redistribuição de cargas nos átomos de magnésio e oxigênios, vizinhos aos sítios de adsorção.

3.3.7 Freqüências de Vibração dos Grupos O-H e Estruturas de Transição

A adsorção química de moléculas pequenas, que possuem átomos de hidrogênio em suas estruturas, tal como OH, sobre a superfície de MgO pode conduzir-nos a vários tipos de grupos coordenados OH que podem contribuir para as freqüências de vibração do grupo OH no espectro infra-vermelho (IR) da superfície de MgO hidroxilada. Em cada caso, a respectiva banda espectral do IR, deverá refletir as diferenças dos sítios de magnésio e oxigênio das amostras de MgO assim como a reatividade característica para moléculas adsorvidas e dissociadas [57, 60, 68-73].

Na Tabela 3.6 damos as freqüência de vibração da molécula de água adsorvida e dissociada sobre os átomos de magnésio e átomos de oxigênios de coordenação três, quatro e cinco. Para a dissociação, as freqüências de vibração do grupo O-H, são geralmente maiores quando introduzimos vacâncias no caroço de MgO. As freqüências de

vibração das moléculas de H_2O são, geralmente, menores que as frequências de vibração dos grupos hidroxila O-H e, também, as frequências de vibração do grupo hidroxila O33-H34 são maiores que as frequências de vibração do grupo hidroxila $O_{superfície}$ -H. Para a dissociação de H_2O sobre um mesmo sitio de magnésio e diferentes sítios de oxigênio a frequência de vibração do $O_{superfície}$ -H aumenta quando o número de coordenação do átomo de oxigênio da superfície, $O_{superfície}$, decresce. Quando comparamos as frequências de vibração do grupo hidroxila adsorvidas em diferentes sítios de Mg, observamos que a frequência de vibração, em geral, decresce um pouco com o aumento do número de coordenação do sitio de adsorção do átomo de magnésio. Se mantemos fixos, para o processo de dissociação, o átomo de oxigênio de coordenação três e variamos a coordenação do átomo de magnésio, observamos uma tendência oposta, isto é, a frequência de vibração do $O_{superfície}$ -H aumenta com o aumento do número de coordenação do sitio Mg. Se compararmos a frequência de vibração da adsorção de O-H nos sítios de Mg com coordenação três e quatro, tais frequências aumentam ou decrescem em função da coordenação do átomo de oxigênio em que o átomo de hidrogênio dissociado da molécula de H_2O é adsorvido.

Existem significativas controvérsias relativo ao espectro de IR [43-46,53, 89] sobre a superfície de MgO hidroxilada e novas aproximações são necessárias para a elucidção do espectro de IR desses sistemas. O modelo de Tsyganenko e Filimonov [53] informa-nos que uma coordenação progressiva do grupo OH com cátions, enfraquece a ligação OH e assim a frequência de vibração do grupo OH será reduzida correspondentemente o que contraria alguns resultados experimentais que indicam uma mudança do espectro IR para frequências mais elevadas e também correlacionadas com a intensidade

do campo elétrico, que os cátions exercem sobre um íon OH^- .

Como os nossos resultados indicam somente, uma fraca tendência que suporta o ponto de vista que a coordenação progressiva do cátion magnésio enfraquece as frequências de vibração de IR, não acreditamos que somente a coordenação do cátion será responsável pela frequência de vibração do grupo hidroxila OH. Número de coordenação de cátions vizinhos, assim como a formação de pontes hidrogênicas, mas também a localização de H e distâncias Mg-O podem ser também importantes.

Temos usado o método semiempírico PM3 para determinar a Estrutura de Transição [69], da molécula de H_2O adsorvida e dissociada sobre o MgO puro e com vacância introduzida pela substituição do Mg19. Mostramos para o MgO puro e com defeito na Figura 3.15 a energia de formação vs. coordenada de reação em que usamos $d(\text{O33-H34})$, ou seja, a distância entre H34 e O33 da molécula de água adsorvida. Para cada distância da coordenada de reação otimizamos outros parâmetros geométricos (água, ângulo água-superfície, distâncias, diedros) correspondentes a molécula de água (H_2O adsorvida \rightarrow H_2O dissociada) sobre o aglomerado de MgO. A estrutura de transição foi obtida com o uso do MOPAC.6. Nossos resultados indicam para o aglomerado de MgO puro e com defeitos, uma estrutura de transição em torno de $d(\text{O33-H35}) \sim 1,1\text{\AA}$. A barreira de ativação é aproximadamente 0,465 eV para o MgO puro e 0,423 eV para o MgO com vacância. Assim, com a inclusão de uma vacância descemos a EL do processo de adsorção e dissociação de H_2O , e reduzimos a Energia de Formação mantendo aproximadamente a mesma coordenada de reação, e reduzimos a energia de ativação ou barreira de potencial. Assim a introdução de vacâncias facilita a dissociação de H_2O sobre a superfície de MgO.

Na Figura 3.16 mostramos uma superfície de energia potencial para o MgO puro que descreve a estrutura de transição da adsorção e dissociação de H₂O sobre a superfície de MgO. Plotamos a Energia de Ligação vs. $d(\text{Mg18-O33})$, ou seja, distância magnésio-oxigênio vs. distância $d(\text{O33-H34})$ oxigênio-hidrogênio da molécula de água. Observamos uma estrutura de transição em torno de $d(\text{O33-H34}) \sim 1,1 \text{ \AA}$, correspondendo a distância em que H34 separado de O33 da molécula de H₂O terá de elevar-se acima de uma barreira de potencial em torno de 0,465eV para poder dissociar-se com o átomo de hidrogênio ligado ao átomo O21. Notamos que a estrutura de transição depende mais fortemente da distância O33-H34 da molécula de água do que da distância Mg18-O33, ou seja, da distância da molécula de água ao sitio de adsorção do aglomerado. Assim, a dissociação de H₂O sobre a superfície de MgO é mais importante para aumentar a distância O33-H34.

Tabela 3.6 Freqüências -H₂O Adsorvida e Dissociada-

Sítios	Freqüências (cm ⁻¹)	
[XX(19)] Mg(18) \O(21)	O(21)-H(35) [4024,37]	O(33)-H(34) [4010,43]
[XX(19)] Mg(18) \O(23)	O(23)-H(35) [3790,60]	O(33)-H(34) [4021,56]
Mg(18) H ₂ O	O(33)-H(34) [3965,67]	O(33)-H(35) [3828,38]
Mg(18) \O(21)	O(21)-H(35) [3804,31]	O(33)-H(34) [3999,97]
Mg(18) \O(23)	O(33)-H(34) [4007,18]	O(23)-H(35) [3796,41]
Mg(9) \O(6)	O(34)-H(35) [4125,36]	O(6)-H(33) [3510,09]
Mg(9) \O(14)	O(34)-H(35) [3998,30]	O(14)-H(33) [4050,06]

Figura 3.15

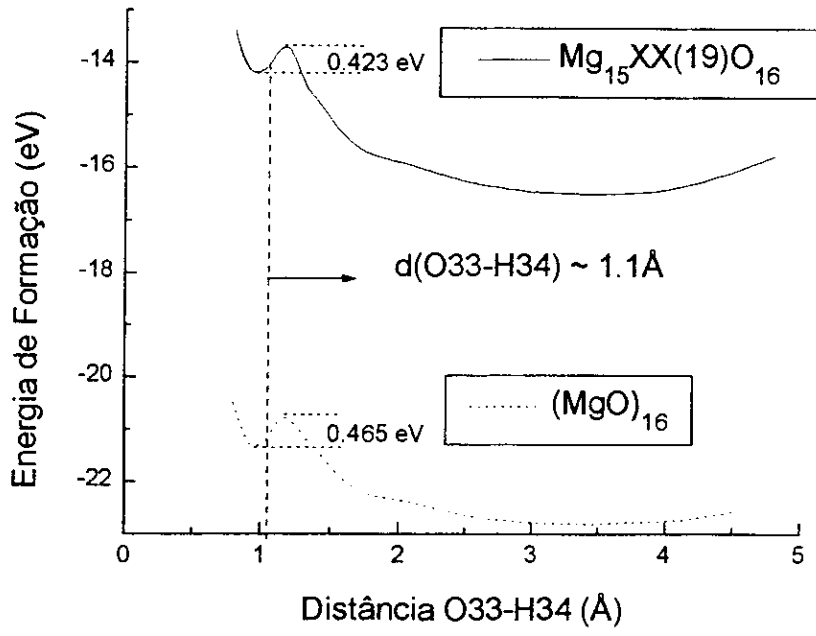
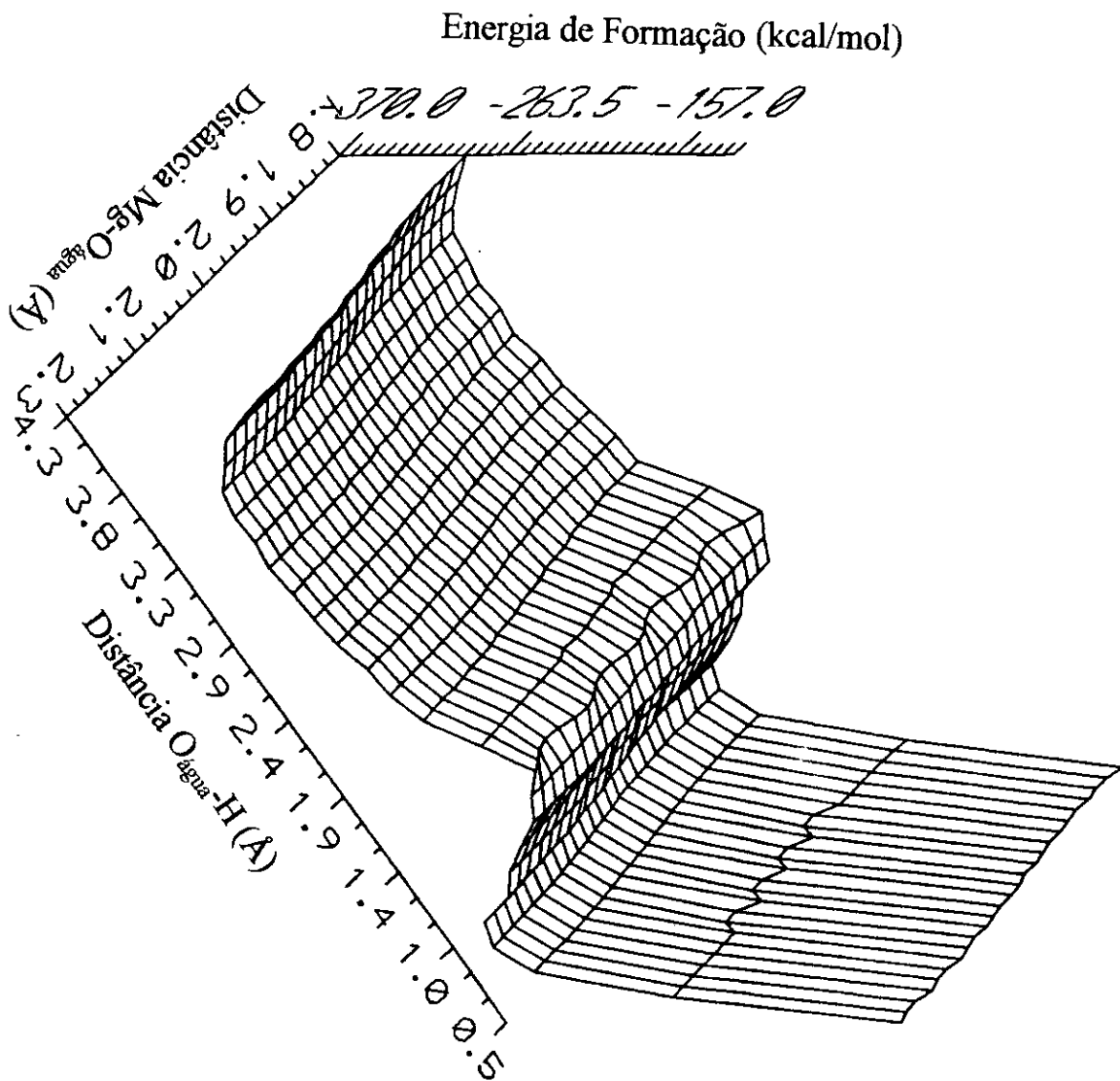


Figura 3.16



Estrutura de Transição da Adsorção de H₂O Sobre MgO com Vacância

3.4 Conclusões

Otimizamos diversas configurações correspondentes ao nosso modelo de MgO puro, com defeitos (vacância) e dopado (Ca, Fe) usando o método *ab initio*. A DOS, *ab initio*, está em concordância com os resultados experimentais He II UPS. Encontramos que a superfície é aceptora de carga no processo de adsorção de H₂O e doadora no processo de dissociação. O número de coordenação dos átomos de magnésio e oxigênio associado com a localização desses mesmos sítios atômicos nos cantos e laterais do nosso modelo de MgO é um fator importante para a determinação dos sítios preferenciais e da estabilidade da interação e encontramos que sítios de baixa coordenação, cantos e laterais do modelo, são os preferenciais para o processo de estabilização do sistema. A adsorção e dissociação nos sítios de magnésio de coordenação baixa, são mais importantes que as interações nos sítios de oxigênio de baixa coordenação. A introdução de impurezas modifica fortemente as propriedades físicas e químicas do óxido de magnésio. A introdução de vacâncias também resulta em grandes mudanças. A adsorção e dissociação de H₂O na superfície de MgO puro, com defeitos e com impurezas, introduzem os níveis de energia baixas nos níveis energéticos do SCF. Temos uma redistribuição de cargas significativa através dos átomos do aglomerado. A Frequência de Vibração do grupo O-H pode ser correlacionada com os números de coordenação dos sítios de adsorção. Superfícies de energia potencial em duas e três dimensões, indicam uma energia de ativação de aproximadamente 0,4 eV e uma separação de oxigênio e hidrogênio de 1.1 Å.

Capítulo 4

Resultados II - Adsorção de n-H₂O em MgO(001)

4.1 Resumo

Cálculos *ab initio* e semiempíricos foram usados para o estudo teórico do modelo de aglomerado (MgO)₁₆ coberto com moléculas de água sobre a superfície de MgO (100). As geometrias das moléculas de água adsorvidas foram otimizadas; EL, transferência de cargas e sítios preferenciais de interação foram analisadas. Usamos métodos de análises de população MC e NBO para estudarmos a distribuição e direção do processo de transferência de cargas. Também investigamos os efeitos de baixa e alta cobertura de moléculas de água sobre o GE, DE, energias orbitais SCF e frequência de vibração.

4.2 Detalhes e Modelos Computacionais

4.2.1 Métodos e Modelo

Para representarmos a superfície de MgO, usamos o modelo de $(\text{MgO})_{16}$ com nove cubos como mostra a Figura 4.1. Nas Figuras 4.1 à 4.4 temos ilustrados os sítios e posições dos átomos das configurações da adsorção de $n\text{-H}_2\text{O}$ na superfície de MgO (001). Os cálculos apresentados neste trabalho foram realizados com o uso do programa Gaussian 94[63, 64]. Usamos o conjunto de base e Potencial Efetivo de Hay e Wadt[65]. Os detalhes computacionais foram dados na seção 3.2. Também usamos o método semiempírico PM3 [66] para calcularmos as frequências de vibração de O-H da molécula de água.

FIGURA 4.1 Aglomerado com 1-H₂O Adsorvida em Mg20

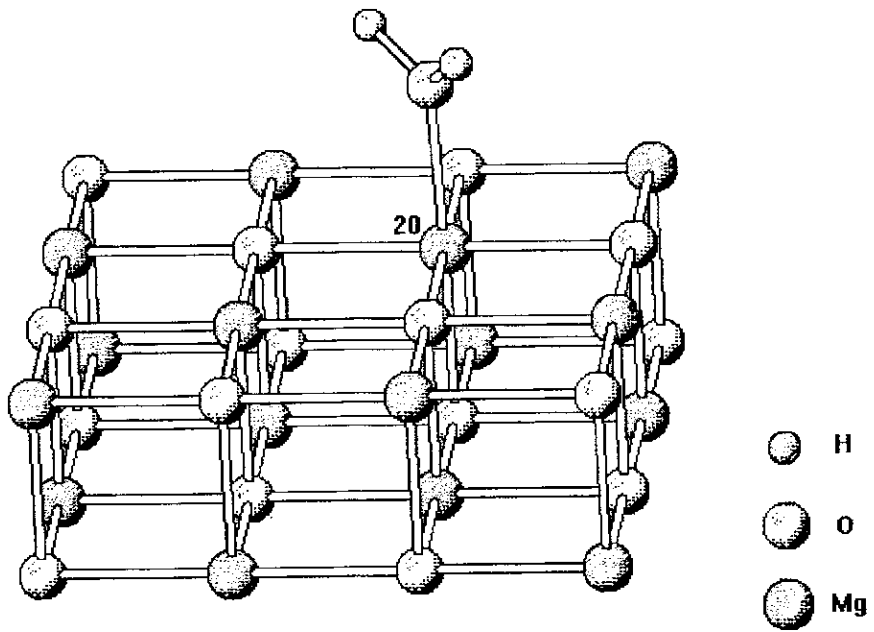


FIGURA 4.2 Aglomerado com 2-H₂O Adsorvidas em Mg20 e Mg18

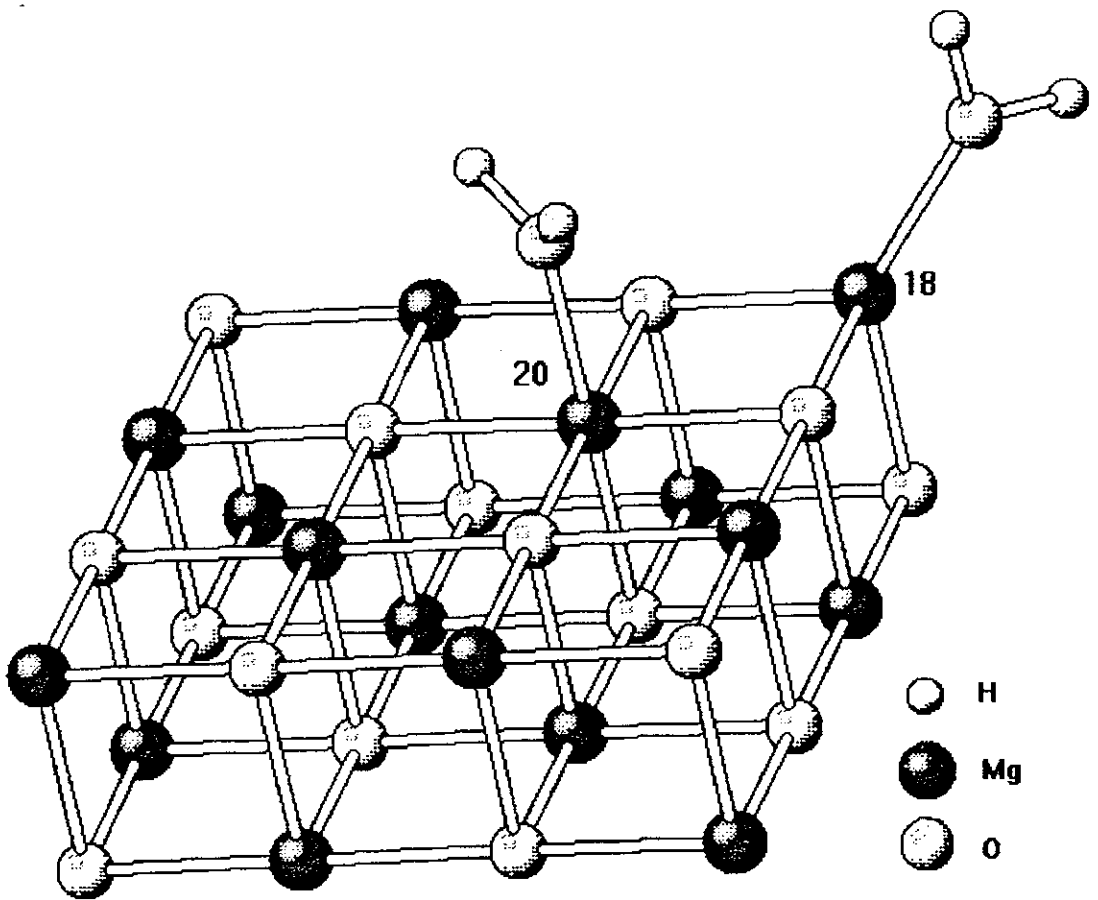


FIGURA 4.3 Aglomerado com 2-H₂O Adsorvidas em Mg12, Mg18

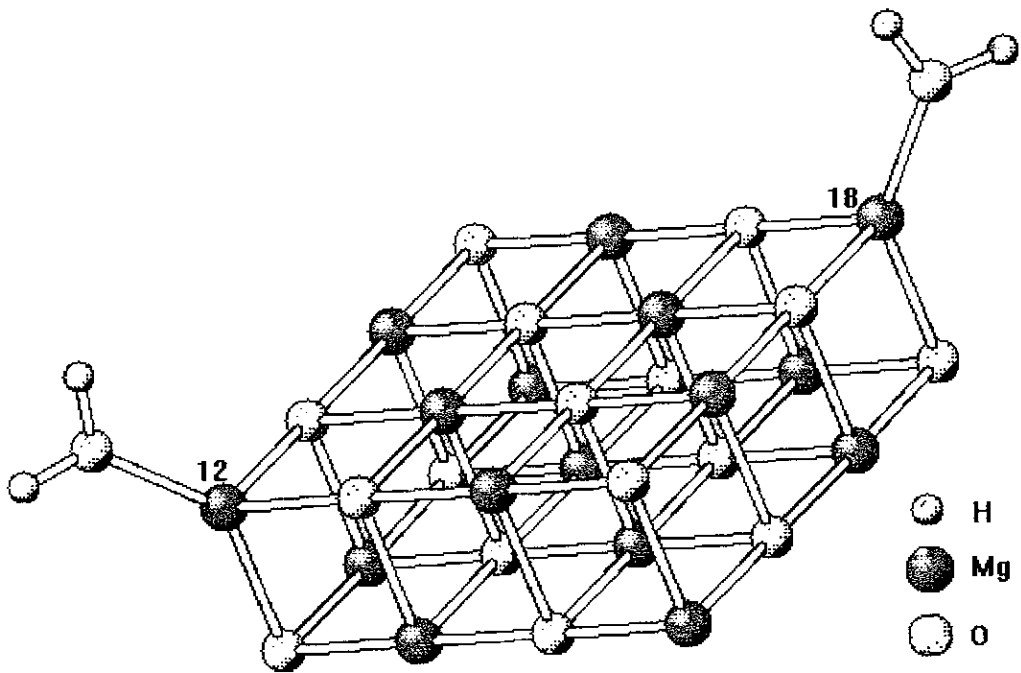
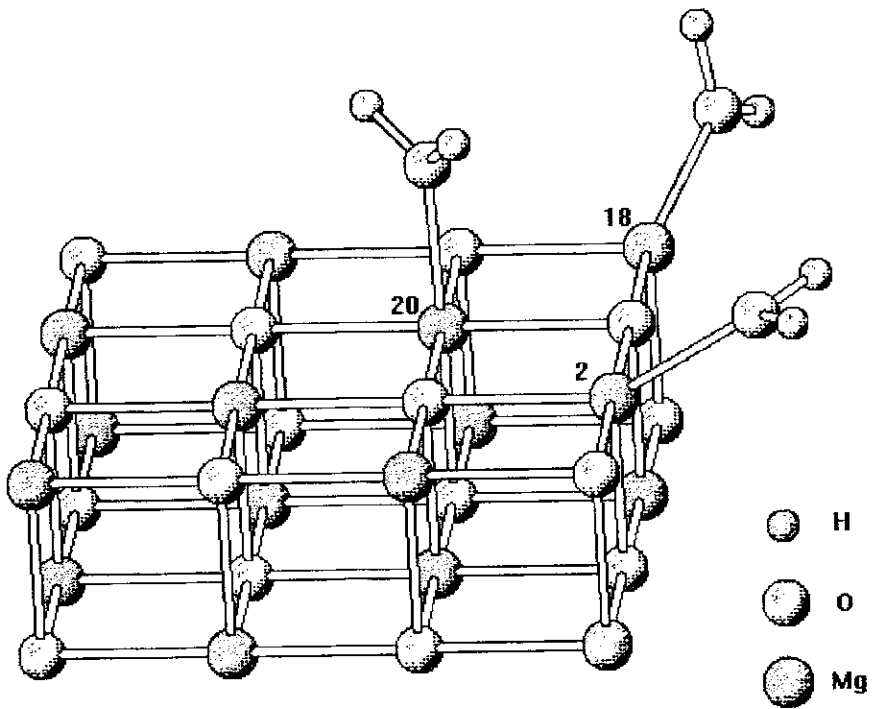


FIGURA 4.4 Aglomerado com 3-H₂O Adsorvidas em Mg20, Mg18 e Mg12



4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Análises das Geometrias Otimizadas e Energias de Adsorção

Na Tabela 4.1 apresentamos as EL_s , energias HOMO, geometrias otimizadas, cargas de Mülliken e gap_s de energia para diferentes configurações correspondentes a adsorção de várias moléculas de água em diferentes sítios de adsorção de átomos de magnésio. Nas figuras 4.5–4.11 damos a densidade de estados para cada configuração. Nas figuras 4.12 e 4.13 damos as EL_s e Energias HOMO vs. Número de Moléculas de H_2O adsorvidas para cada configuração. As EL_s correspondentes a adsorção de uma molécula de água no sítio de adsorção Mg18, sítio de adsorção Mg2 e, sítio de adsorção Mg20, decrescem em modulo com o crescimento do número de coordenação dos sítios de adsorção, isto , $|EL|(Mg18) > |EL|(Mg2) > |EL|(Mg20)$, ao passo que as distâncias Mg_i-OH_2 $\{d(Mg_i)\}$, ao contrário, cresce a medida que o número de coordenação dos sítios de adsorção cresce, ou seja, $d(Mg18) < d(Mg2) < d(Mg20)$. As distâncias O-H, assim como os ângulos O-H-O, não diferem significativamente para a adsorção da molécula de água nos diferentes sítios de adsorção. Trabalhos experimentais atribuem que a adsorção de moléculas de H_2O ocorre nos três sítios de adsorção, sítios de coordenação três, quatro e cinco [87].

Quando o número de moléculas de água adsorvidas aumenta, a EL de $n(H_2O)$ ($n=2, 3, 5$) moléculas interagindo com o aglomerado $(MgO)_{16}$ varia no inter-

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Análises das Geometrias Otimizadas e Energias de Adsorção

Na Tabela 4.1 apresentamos as EL_s , energias HOMO, geometrias otimizadas, cargas de Mülliken e gap_s de energia para diferentes configurações correspondentes a adsorção de várias moléculas de água em diferentes sítios de adsorção de átomos de magnésio. Nas figuras 4.5–4.11 damos a densidade de estados para cada configuração. Nas figuras 4.12 e 4.13 damos as EL_s e Energias HOMO vs. Número de Moléculas de H_2O adsorvidas para cada configuração. As EL_s correspondentes a adsorção de uma molécula de água no sítio de adsorção Mg18, sítio de adsorção Mg2 e, sítio de adsorção Mg20, decrescem em modulo com o crescimento do número de coordenação dos sítios de adsorção, isto , $|EL|(Mg18) > |EL|(Mg2) > |EL|(Mg20)$, ao passo que as distâncias Mg_i-OH_2 $\{d(Mg_i)\}$, ao contrário, cresce a medida que o número de coordenação dos sítios de adsorção cresce, ou seja, $d(Mg18) < d(Mg2) < d(Mg20)$. As distâncias O-H, assim como os ângulos O-H-O, não diferem significativamente para a adsorção da molécula de água nos diferentes sítios de adsorção. Trabalhos experimentais atribuem que a adsorção de moléculas de H_2O ocorre nos três sítios de adsorção, sítios de coordenação três, quatro e cinco [87].

Quando o número de moléculas de água adsorvidas aumenta, a EL de $n(H_2O)$ ($n=2, 3, 5$) moléculas interagindo com o aglomerado $(MgO)_{16}$ varia no inter-

valo de -394,2 à -938,8 kJ/mol. A EL média, EL/n , varia no intervalo -197,1 à -187,8 kJ/mol e $|EL/n|$ decresce com aumento do número de moléculas de água adsorvidas. A energia de entalpia experimental, a baixa cobertura de MgO por H₂O, é de -189,00 kJ/mol [88]

Para Mg(12,18)-H₂O, isto é, duas moléculas de água adsorvidas em nosso aglomerado, estando uma adsorvida no átomo de magnésio Mg12 e a outra no átomo de magnésio Mg18, ambos com número de coordenação 3, o valor de EL (-469,6 kJ/mol) é aproximadamente o dobro do valor de EL (-235,8 kJ/mol) para uma molécula de água adsorvida no sítio Mg18. A EL média para cada uma das duas moléculas de água adsorvidas nesses dois sítios é de -234,8 kJ/mol cujo valor é aproximadamente igual a EL para uma molécula de água adsorvidas no sítio de adsorção de magnésio de coordenação três da superfície de MgO. As distâncias Mg-OH₂ e O-H assim como os ângulos Mg-O-H, H-O-H e superfície-O-H são aproximadamente iguais aqueles encontrados para a adsorção de uma molécula de água no sítio Mg18 ou de forma equivalente Mg12 da superfície do nosso modelo de aglomerado MgO.

A adsorção de moléculas de água na configuração Mg(18,20)-2H₂O tem uma molécula de água ligada ao sítio de adsorção Mg18 (número de coordenação três) e uma outra molécula de água ligada ao sítio de adsorção Mg20 (número de coordenação cinco). Esta configuração tem uma EL de -394,3 kJ/mol, que é mais positiva que a EL para a configuração Mg(12,18)-H₂O. A EL média é de -197,2 kJ/mol para a configuração Mg(18,20)-H₂O, isto é, aproximadamente 16% maior que a EL de uma molécula de água adsorvidas sobre o sítio Mg18, e aproximadamente 15% menor que a EL para uma molécula de água adsorvidas sobre o sítio Mg20. Para várias moléculas de H₂O, a adsorção em sítios de

adsorção com número de coordenação baixo tende a estabilizar o processo de adsorção.

As distâncias Mg18-OH₂ e Mg20-OH₂ da configuração Mg(18,20)-2H₂O são 1,895 Å e 1,991 Å indicando um aumento de 0,003 Å e 0,009 Å, isto, em relação a adsorção de uma molécula de água nos sítios de adsorção Mg18 e Mg20 respectivamente. A maior variação ocorre para a configuração Mg20-OH₂. Não há mudanças significativas nas distâncias interatômicas H-O para a adsorção de água em ambos os sítios. As variações nos ângulos superfície-OH são de 13% e 5% para a adsorção de H₂O nos sítios Mg18 e Mg20 respectivamente. Quando as moléculas de H₂O estão mais próximas uma das outras, o processo de reorientação é maior.

A configuração correspondente a adsorção de três moléculas de água, Mg(2,18,20)-3H₂O, tem uma molécula de água adsorvida no sítio Mg2 de coordenação 4, outra molécula de água no sítio Mg18 de coordenação 3 e uma molécula de água no sítio Mg20 de coordenação 5. A EL (-554.10 kJ/mol) para este sistema é 29% maior que a EL para a configuração Mg(18,20)-2H₂O e 18% maior que a EL para a configuração Mg(12,18)-2H₂O. A EL média para cada molécula de água para este sistema é 184,70 kJ/mol que é aproximadamente 22% menor que a EL correspondente a uma molécula de água adsorvida no sítio Mg18 e 1% menor que a EL do sítio Mg2, e 10% maior que a que a EL do sítio Mg20. Uma análise adicional da configuração Mg(2,18,20)-3H₂O indica que para a adsorção de três moléculas de água nos sítios de adsorção Mg2, Mg18, Mg20, a distância Mg2-OH₂ aumenta de aproximadamente 0,010 Å, 0,012 Å e 0,013 Å, respectivamente. As distâncias d(O-H) e os ângulos A(H-O-H) quase não sofrem variações para a adsorção nos sítios Mg2, Mg18 e Mg20 ao passo que os ângulos superfície-OH, A(Sp-O-H) mudam para cada sítio de adsorção, ou seja, A(Sp O-H)=27° para a adsorção no sítio Mg18, A(Sp

O-H)=35° para a adsorção em Mg2 e A(Sp O-H)=5,80° para a adsorção sobre o sítio Mg20.

A EL (-938,8 kJ/mol) para a configuração Mg(2,10,12,18,20)-H₂O é aproximadamente 40% mais negativa que a EL para a configuração Mg(2,18,20)-H₂O, ou seja, aproximadamente 58% maior que a EL para a configuração Mg(18,20)-H₂O e aproximadamente 50% maior que a EL da configuração Mg(12,18)-H₂O. A EL média para cada uma molécula de água no sistema de adsorção de cinco moléculas de água adsorvidas é -187,8 kJ/mol que é aproximadamente 22% menor que a EL para uma molécula de água adsorvidas no sítio de adsorção Mg18, é 1% maior que a EL para uma molécula de água adsorvidas no sítio de adsorção Mg2 e, aproximadamente 11% maior que a EL para uma molécula de água adsorvidas no sítio de adsorção Mg20.

Em relação às propriedades geométricas da configuração Mg(2,10,12,18,20)-H₂O notamos que as correspondentes distâncias d(Mg_i-OH₂) e d(O-H) aumentam em aproximadamente 1%. As distâncias Mg_i-OH₂ tendem a aumentar pouco. Para os ângulos A(O-H-O) encontramos uma maior variação.

Em geral quando aumentamos o número de moléculas de água adsorvidas em nosso modelo de aglomerado de MgO, aumentamos a magnitude da energia total (Figura 4.12) aumentando com isto a estabilização do sistema mas, a EL média |BE|/n tende a decrescer resultando em um ganho na estabilização dos sítios de adsorção de maior número de coordenação do nosso modelo de aglomerado (MgO)₁₆ (sítios da superfície plana). Com o aumento de moléculas de água adsorvidas nos sítios de adsorção de menor número de coordenação, aumentamos a estabilização do sistema. Com a adição de moléculas de água o sistema passa a depender de um maior esforço na reordenação das moléculas de água

em oposição às mudanças nos parâmetros geométricos interatômicos e da superfície-OH₂. Notamos que as distâncias Mg_i-OH₂ aumentam pouco, quando o número de coordenação dos sítios de adsorção e o número de moléculas de água aumentam.

A literatura científica tem indicado que a cobertura da superfície de MgO por moléculas de H₂O até a saturação ao ponto de saturação se dá através da relação de uma molécula de H₂O por unidade de célula da rede cristalina de MgO. O estágio incipiente da hidratação do interior de MgO forma Mg(OH)₂, termodinamicamente favorável. A adsorção de H₂O se dá através da formação de uma camada de água que encharca a superfície de MgO. Em geral, resultados experimentais, indicam que a cobertura de MgO por moléculas de água, é favorável e estabiliza H₂O adsorvidas na superfície de MgO, em concordância com os nossos resultados teóricos [1-11].

TABELA 4.1 ADSORÇÃO DE n-H₂O em MgO(001)

SÍTIO	EL (kJ/mol)	HOMO (u.a.)	GE (eV)	d(Mg _i -O _{Água}) (Å)	d(O-H) (Å)	A(S _p -O-H) (°)	A(H ₂ O) (°)	Carga do Caroço ^(a)
Mg18	-235,8	-7,355	7,81	1,892	0,972	129,7	104,7	-0,19
Mg2	-186,5	-7,40	7,81	1,907	0,973	123,9	105,3	-0,18
Mg20	-167,6	-7,628	7,95	1,982	0,973	128,0	104,6	-0,18
Mg(12,18)	-469,6	-6,99	7,90	1,892	0,972	129,5	104,7	-0,37
				1,892	0,972	130,2	104,7	
Mg(18,20)	-394,3	-7,05	7,66	1,895	0,972	147,1	104,6	-0,36
				1,991	0,974	134,1	104,4	
Mg(2,18,20)	-554,1	-6,69	7,50	1,917	0,973	88,7	105,2	-0,53
				1,904	0,973	156,6	104,3	
				1,995	0,974	133,8	104,3	
Mg(2,10,12,18,20)	-938,8	-6,24	7,62	1,916	0,973	109,1	105,3	-0,85
				2,076	0,978	88,2	103,4	
				1,901	0,972	142,3	104,5	
				1,907	0,973	155,1	104,4	
				1,991	0,974	86,5	104,6	

SÍTIO>Identifica os átomos de Mg em que H₂O é adsorvida. EL>Denota Energia de Ligação (kJ/mol); GE>Indica Gap de Energia (eV); d(Mg_i-O_{Água})> Denota distância inter-atômica dos sítios de adsorção Mg_i e os átomos de oxigênios de H₂O adsorvida (Angstroms); d(O-H)>Denota distância inter-atômica do grupo O-H de H₂O (Angstroms); A(S_p-O-H)> Denota ângulo formado pelo grupo O-H de H₂O e a superfície de MgO (graus); A(H₂O)>Denota ângulo formado pelos três átomos da molécula de H₂O (graus); (a) > Denota carga de Mülliken do caroço (u.a.)

Figura 4.5

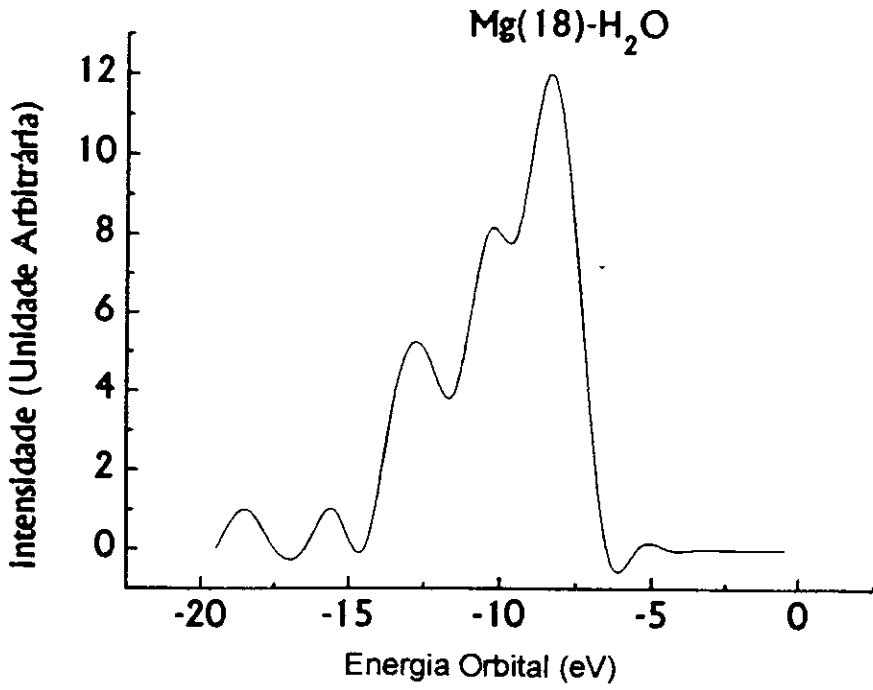


Figura 4.6

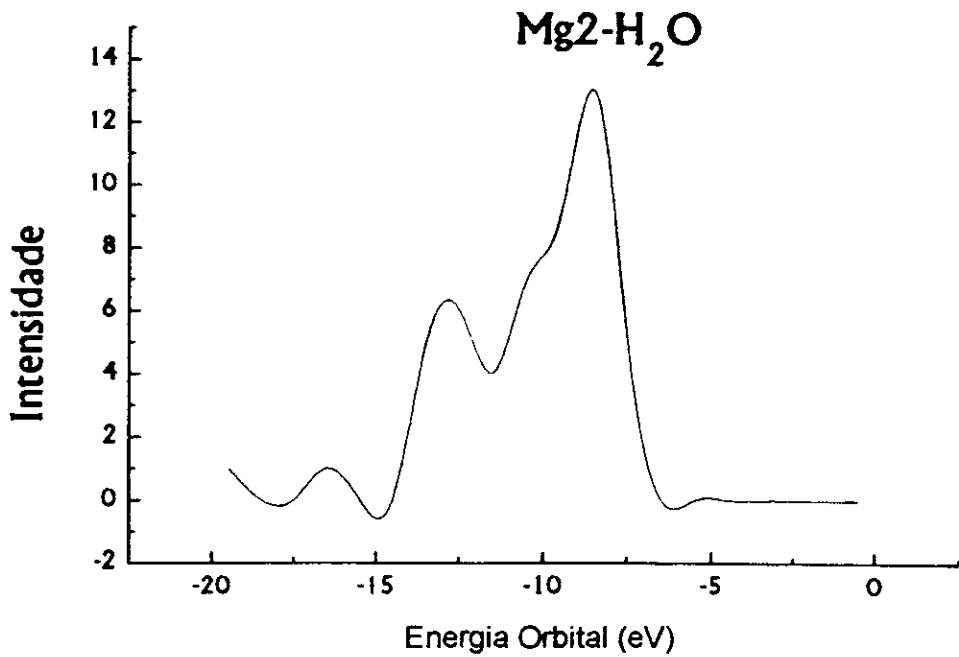


Figura 4.7

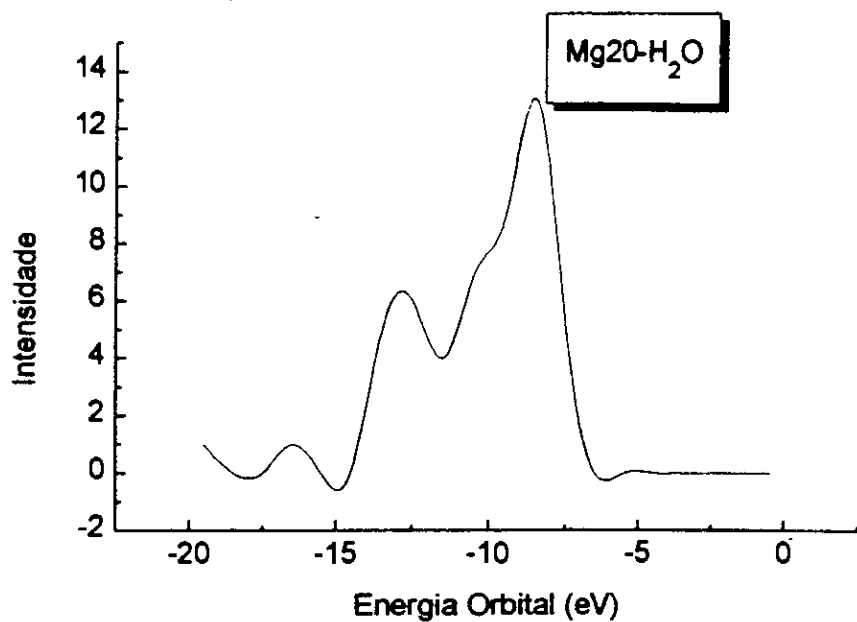


Figura 4.8

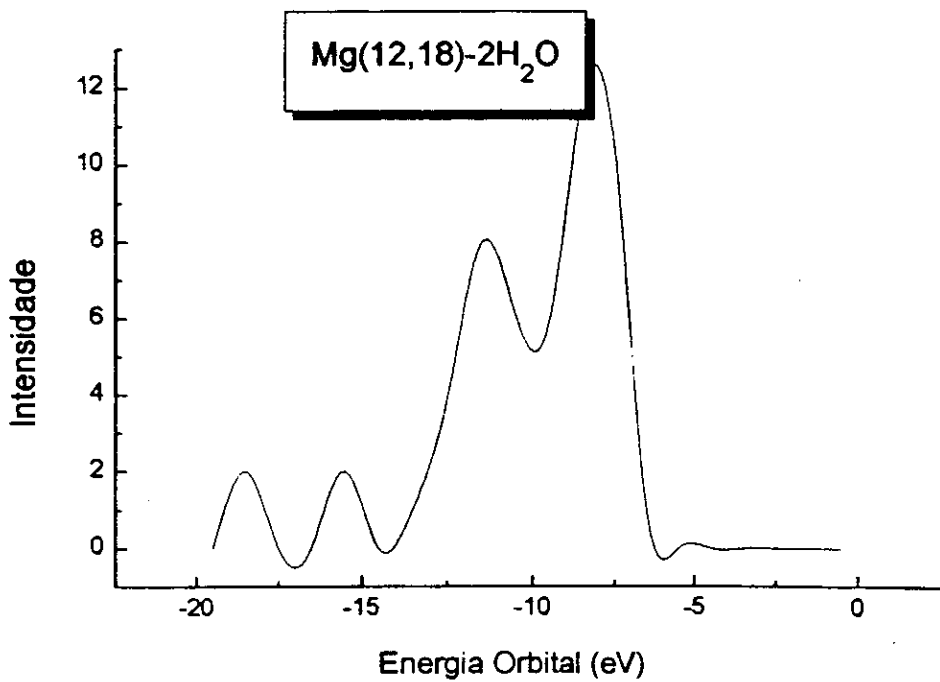


Figura 4.9

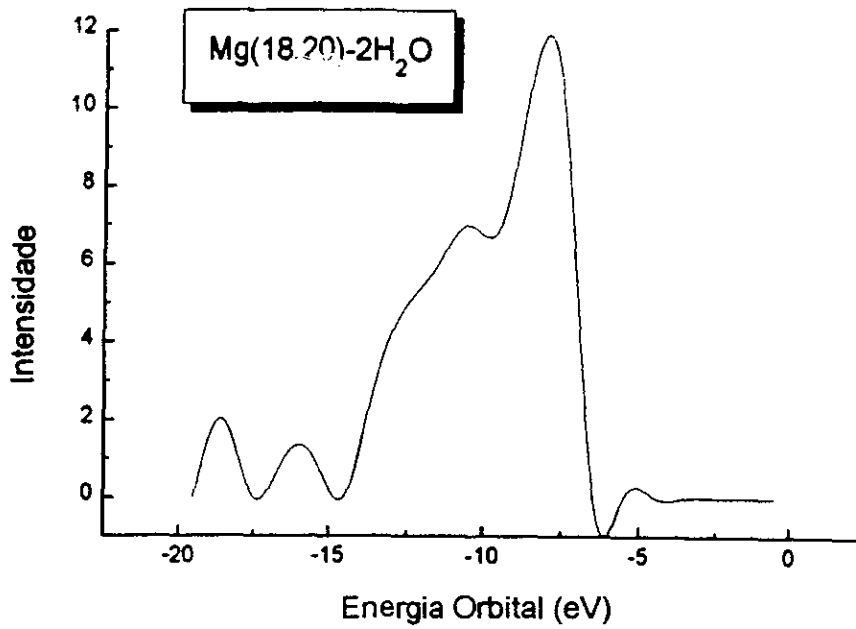


Figura 4.10

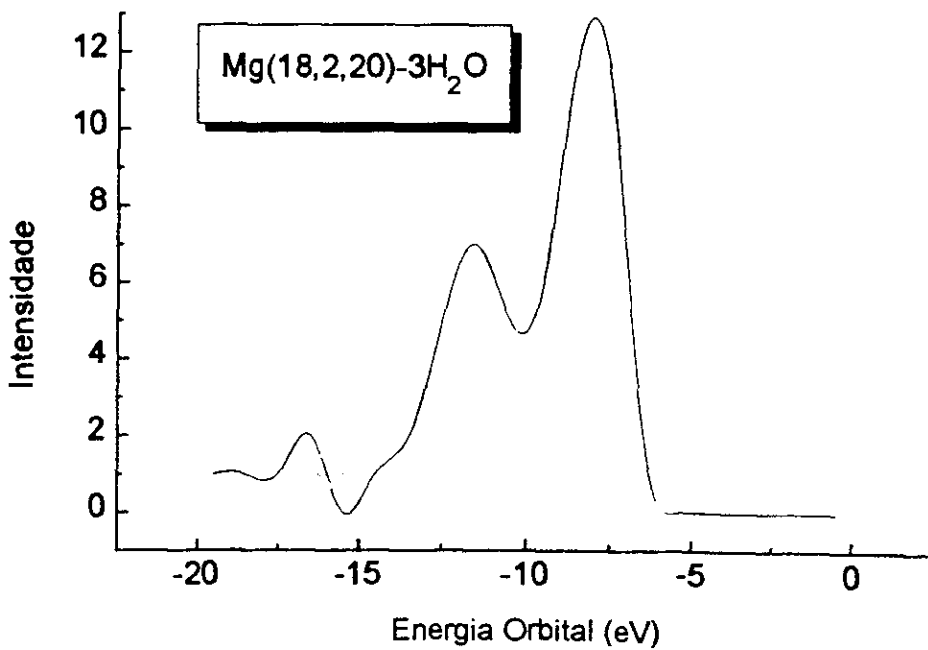


Figura 4.11

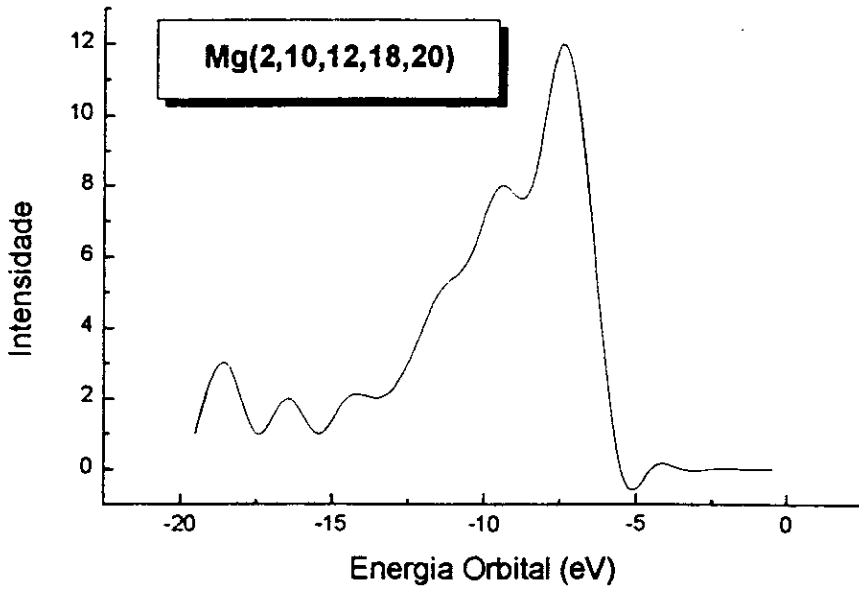


Figura 4.12

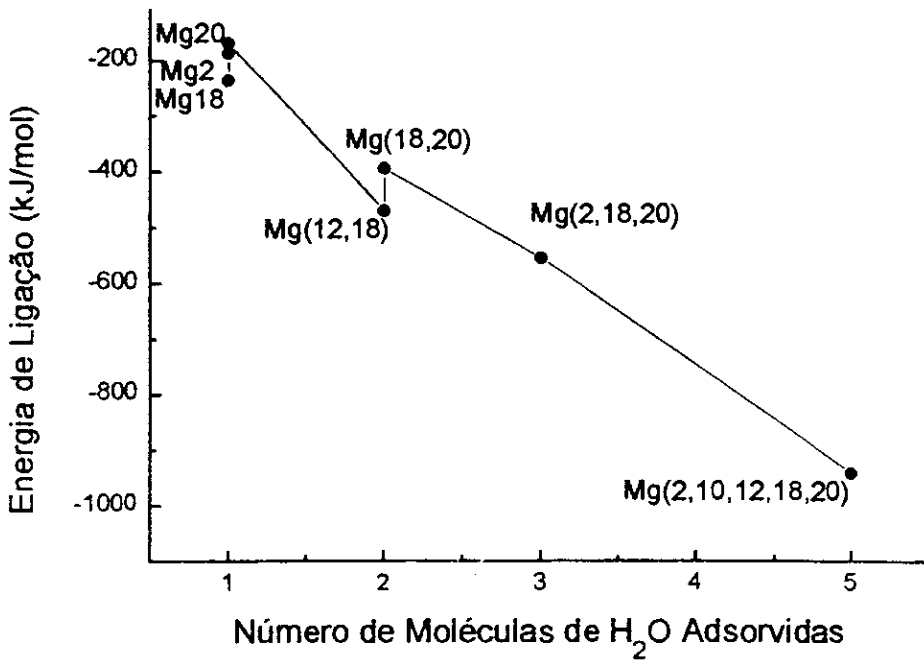
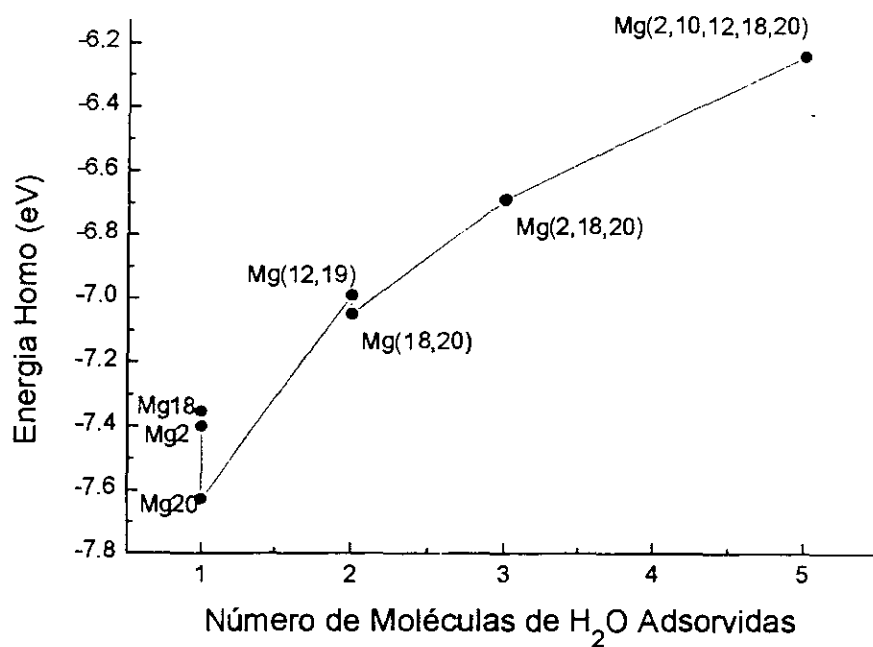


Figura 4.13



4.3.2 Níveis de Energia e Densidade de Estados

Nas figuras 4.5–4.11 damos as DE_s correspondentes a adsorção de H_2O nos sítios de adsorção de coordenação três, quatro e cinco da superfície de MgO . Notamos um substancial deslocamento e mudança de intensidade dos níveis de energia internas quando comparamos o processo de adsorção em diferentes sítios de adsorção e diferentes números de moléculas de água adsorvidas na superfície de MgO . Há uma tendência para os valores dos níveis de energia HOMO ir para níveis mais baixos, para a adsorção em sítios de coordenação três e, a tenderem a níveis de energia mais altos quando o número de moléculas de água adsorvidas pela superfície cresce (Figura 4.13). Os níveis de energia LUMO estão mais localizados sobre os átomos de magnésio. A reação processa-se mais facilmente para as configurações que incluem os $Mg(3c)$. As moléculas de água adsorvidas tornam-se mais positivas, e a transferência de cargas líquidas substrato-adsorvato, ocorre da molécula de água ao aglomerado de MgO .

Em relação ao mecanismo de estabilização usado pelas ligações $Mg18-H_2O$, $Mg2-H_2O$ e $Mg20-H_2O$ notamos que em todos os processos de adsorção, a ligação de H_2O com MgO não ocorre próximo aos níveis de energia HOMO e LUMO mas em níveis de energia mais internos. Os níveis de energia para a interação das configurações $Mg18-OH_2$, $Mg2-OH_2$, $Mg20-OH_2$ são $-18,29$ eV, $-17,06$ eV e $-16,71$ eV respectivamente por via dos orbitais $Mg(p_z, s)$ e $O(p_z, s)_{água}$. O mais alto nível de energia HOMO e o menor GE ocorrem para os sítios de coordenação três. Os níveis mais fundos correspondem aos sítios de menor número de coordenação. A região mais intensa para a DE, ocorre no intervalo

de energia -14,5 à -7,0 eV.

Com uma transferência de cargas de H₂O para a superfície de MgO há um decréscimo da carga efetiva sobre o Mg ligado a H₂O afetando o campo eletrostático que estabiliza a estrutura da rede cristalina. Tanto o campo atrativo derivado dos orbitais dos átomos de oxigênio quanto o campo repulsivo derivado dos orbitais dos átomos de magnésio poderão mudar na direção de se tornarem mais fracos. O sistema tende a complementar a estabilidade através da transferência de cargas e assim as cargas atômicas poderão decrescer. O HOMO e o LUMO tais como os níveis de energias são deslocados e os GE_s modificados (Figuras 4.13 e 4.14). Estas mudanças na estrutura eletrônica promovem facilmente interações provenientes da transferência de cargas resultando em um aumento da reatividade para sítios de baixa coordenação.

Para a configuração Mg(18,12)-H₂O os níveis de energia para a interação de Mg12-OH₂ e Mg18-OH₂ apresentam os orbitais Mg(p_y), O(p_y) e Mg(p_z,s),O(p_z,s) com energia -18,15 eV. Assim, com as duas moléculas de água adsorvidas nos sítios de adsorção de coordenação três a energia de interação tende a níveis mais altos quando comparadas aos níveis de adsorção de uma molécula de água.

Para a configuração Mg(18,20)-H₂O o nível de energia para a interação Mg18-OH₂ é -15,124eV com os orbitais Mg(p_y)-O(p_y) e o nível de energia para a interação Mg20-O_{água} é -13,736 eV com os orbitais Mg(p_x)-O(p_x). Notamos que as duas moléculas de água adsorvidas (tendo sítios com diferentes números de coordenação) os níveis de energias em que encontramos interação entre a molécula de água adsorvida e o aglomerado também baixa para o sítio de adsorção de coordenação três.

Para a configuração Mg(2,18,20), o nível de energia para Mg18-OH₂ é -17,87

eV, para Mg2-OH₂ a energia é -16,65 eV e -16,10 eV para Mg20-OH₂ onde participam os orbitais Mg(p_x),O(p_x), Mg(p_x)-O(p_x) e Mg(s,p_z)-O(s,p_z), respectivamente. Novamente essas energias tendem a níveis de energias mais altos quando o número de coordenação do sítio de adsorção aumenta.

Para a configuração Mg(2,10,12,18,20)-OH₂ o nível de energia para a interação Mg18-OH₂ é -17,59 eV com orbitais Mg(p_x)-O(p_x), para Mg12-OH₂ a energia é -18,01eV com os orbitais Mg(p_x)-O(p_x), para Mg2-OH₂ a energia é -16,25 eV com os orbitais Mg(p_z)-O(p_z), para Mg10-OH₂ a energia é -16,19 eV com os orbitais Mg(s,p_z),O(s,p_z) e, para Mg20-OH₂ a energia é -15,22 eV com os orbitais Mg(s,p_z),O(s,p_z).

Em geral, nas diferentes configurações e número de moléculas adsorvidas, as energias em que observamos interação entre moléculas de água e o aglomerado são mais baixas quando o número de coordenação do sítio de adsorção também é pequeno. Também notamos na Tabela 4.1 que com o aumento do número de moléculas de água adsorvidas o GE tende a decrescer (Figura 4.8) com o aumento da energia HOMO e decréscimo da energia LUMO.

4.3.3 Cargas Sobre os Átomos

Na Tabela 4.2 damos as cargas sobre os átomos com diferentes números de coordenação no aglomerado e na Tabela 4.3 damos as variações das cargas sobre os átomos antes e depois do processo de adsorção. As cargas foram calculadas usando os métodos MC e o NBO. Ambos os métodos indicaram uma tendência comum. Assim usaremos neste trabalho somente a análise de população de MC para a distribuição de cargas.

Nas Tabelas 4.2 e 4.3 mostramos, as cargas sobre os átomos de Mg, seu número de coordenação e as mudanças ΔMg nas cargas após a adsorção em cada um dos sítios de adsorção. Notamos na Tabela 4.2, que os maiores valores de cargas correspondem àqueles sítios de maior número de coordenação, isto é, $\text{Mg5c} > \text{Mg4c} > \text{Mg3c}$. Porém, essa ordem não tende a permanecer após a adsorção de água. Notamos das Tabelas 4.2 e 4.3 que para todas as configurações as moléculas de água doam cargas ao aglomerado de MgO. Para a adsorção de uma molécula de água nos sítios de adsorção Mg18, Mg2 e Mg20, ΔMg é sempre positivo, e assim uma doação de volta ou uma redistribuição de cargas, ocorre de maneira a aumentar a carga positiva sobre o átomo de Mg em que a molécula de água é adsorvida. Na Tabela 4.3 notamos que após a adsorção da molécula de água, efetivamente ΔMg tende a crescer com o crescimento do número de coordenação do sítio de adsorção, isto é, $(\Delta\text{Mg2}) > (\Delta\text{M20}) > (\Delta\text{Mg18})$. Apesar do aglomerado receber carga da molécula de água, em geral, estas cargas não permanecem nos sítios de adsorção atômico, mas o que ocorre é que, essas cargas são redistribuídas por todo o aglomerado.

Vemos nas Tabelas 4.2 e 4.3 que as cargas sobre os átomos de oxigênio da

molécula de água e suas variações (ΔO) estão correlacionadas com o número de coordenação do átomo de Mg em que a molécula de água se liga. Assim a maior carga, para os átomos de oxigênio das moléculas de água, corresponde aos sítios de adsorção cujo átomos de magnésio tem um menor número de coordenação e também encontramos que para essas mesmas condições ocorrem as maiores transferências de cargas das moléculas ao aglomerado de MgO. Todos os átomos de hidrogênio recebem cargas e suas variações (ΔH), com adsorção, podem ser correlacionadas com o número de coordenação dos átomos de Mg em que a molécula de água é adsorvida. A maior carga positiva em H está correlacionada com a adsorção da molécula de água no sítio de adsorção de menor número de coordenação. A maior mudança (ΔH) está correlacionada com a molécula de água adsorvida sobre o átomo de Mg com o maior número de coordenação. Variações nas cargas dos átomos de hidrogênio (ΔH) cresce com o aumento do número de coordenação do sítio de adsorção Mg.

Estudos de Infra-Vermelho (IR), da adsorção de H₂O sobre óxido de magnésio, sugerem a presença de H₂O atuando como um próton acceptor sobre OH. Qualitativamente o mesmo padrão é observado ao se admitir doses altas de H₂O em superfícies de óxido de magnésio [?]. Nossos resultados teóricos (Tabela 4.2) também indicam que a molécula de H₂O atua como um próton acceptor sobre OH.

A Tabela 4.1 indica que, em geral, a carga negativa do aglomerado cresce com o crescimento do número de moléculas de água adsorvidas sobre a superfície de MgO (Figura 4.15) e as moléculas de água doam carga via o sítio de adsorção Mg que, aparentemente redistribui esta carga à superfície do óxido, fazendo com que, desta forma, o sítio de adsorção Mg fique com uma carga positiva. Entretanto, para as maiores configurações

Mg(2,18,20)-3H₂O e Mg(2,10,12,18,20)-5H₂O , os sítios de adsorção com número de coordenação baixos, isto é, os átomos Mg12 e Mg18, ao contrário dos outros sítios, permanecem com cargas negativas. Com o aumento do número de coordenação o sistema tende à saturação e a redistribuição de cargas também tende a decrescer.

TABELA 4.2 CARGAS ATÔMICAS (Q_{Mg} , QO , QH) (u. a.)

SÍTIOS	Q_{Mg2}	Q_{Mg10}	Q_{Mg12}	Q_{Mg18}	Q_{Mg20}	$QO_{(Água)}$	$QH(I)$	$QH(II)$	$Q_{Água}$
Mg(18)	0,37	0,47	0,36	0,43	0,45	-0,37	0,27	0,28	0,19
Mg(2)	0,50	0,46	0,36	0,31	0,46	-0,35	0,27	0,26	0,18
Mg(20)	0,36	0,46	0,36	0,33	0,53	-0,32	0,25	0,25	0,18
Mg(12,18)	0,35	0,45	0,42	0,42	0,45	-0,37	0,27	0,28	0,18
						-0,37	0,27	0,28	0,18
Mg(18,20)	0,32	0,45	0,35	0,41	0,52	-0,36	0,28	0,27	0,18
						-0,32	0,25	0,25	0,17
Mg(2,18,20)	0,45	0,45	0,33	0,36	0,52	-0,34	0,26	0,26	0,18
						-0,36	0,27	0,27	0,18
						-0,32	0,24	0,25	0,17
Mg(2,10,12,18,20)	0,47	0,48	0,35	0,33	0,53	-0,34	0,26	0,26	0,17
						-0,32	0,25	0,25	0,18
						-0,36	0,27	0,28	0,18
						-0,36	0,27	0,26	0,18
						-0,34	0,26	0,22	0,14

Q_{Mg_i} ($i=2,10,12,18,20$), $QO_{(Água)}$, $QH(I)$, $QH(II)$, $Q_{Água}$ denotam, respectivamente cargas de Mülliken em Mg_i , oxigênio da água e dos átomos de hidrogênios.

TABELA 4.3 VARIACÃO DE CARGAS (ΔM_g , ΔO , ΔH) ATÔMICAS (u.a.)

SÍTIOS	ΔM_g2	ΔM_g10	ΔM_g12	ΔM_g18	ΔM_g20	$\Delta O_{(Água)}$	$\Delta H(I)$	$\Delta H(II)$
Mg(18)	-0,03	-0,01	-0,01	0,05	-0,02	0,28	-0,05	-0,04
Mg(2)	0,10	-0,01	-0,01	-0,07	-0,01	-0,99	-0,06	-0,06
Mg(20)	-0,04	-0,01	-0,02	-0,05	0,06	0,32	-0,08	-0,07
Mg(12,18)	-0,04	-0,05	0,04	0,04	-0,02	0,28	-0,05	-0,05
Mg(18,20)	-0,07	-0,12	-0,03	0,04	0,05	0,28	-0,05	-0,05
Mg(2,18,20)	0,06	-0,14	-0,04	-0,02	0,05	0,33	-0,08	-0,07
Mg(2,10,12,18,20)	0,07	0,01	-0,02	-0,02	0,06	0,30	-0,07	-0,06
						0,29	-0,05	-0,05
						0,33	-0,08	-0,08
						0,31	-0,07	-0,06
						0,33	-0,08	-0,03
						0,28	-0,06	-0,05
						0,29	-0,05	-0,06
						0,31	-0,07	0,32

ΔM_{gi} ($i=2,10,12,18,20$), $\Delta O_{(Água)}$, $\Delta H(I)$, $\Delta H(II)$, $Q_{Água}$ denotam, respectivamente cargas de Mülliken após a adsorção de H_2O em Mg_i , variação de carga sobre o oxigênio da água e sobre os átomos de hidrogênios.

Figura 4.14

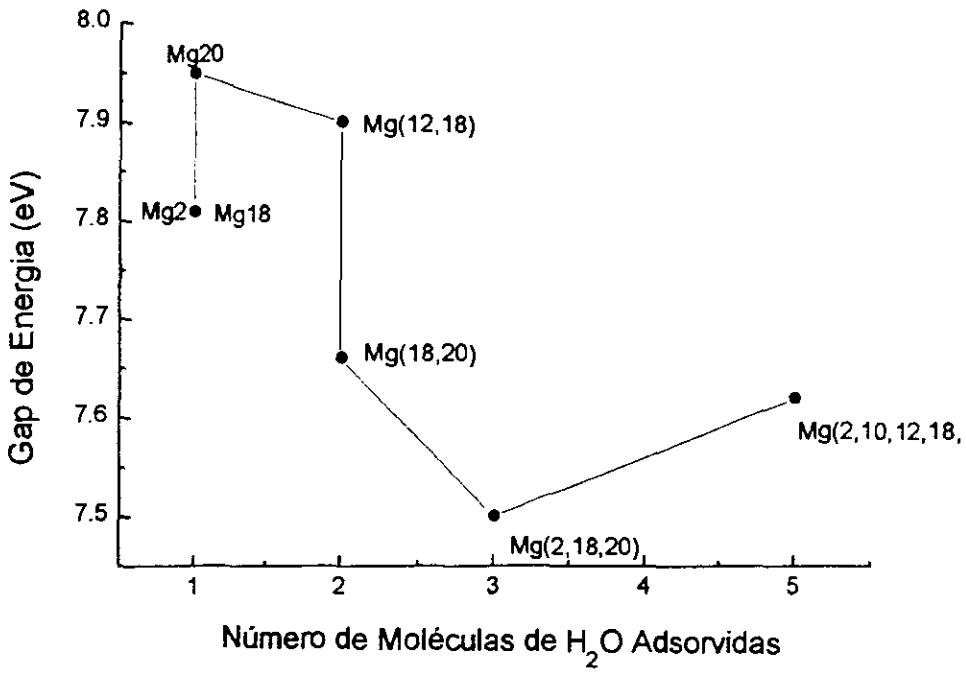
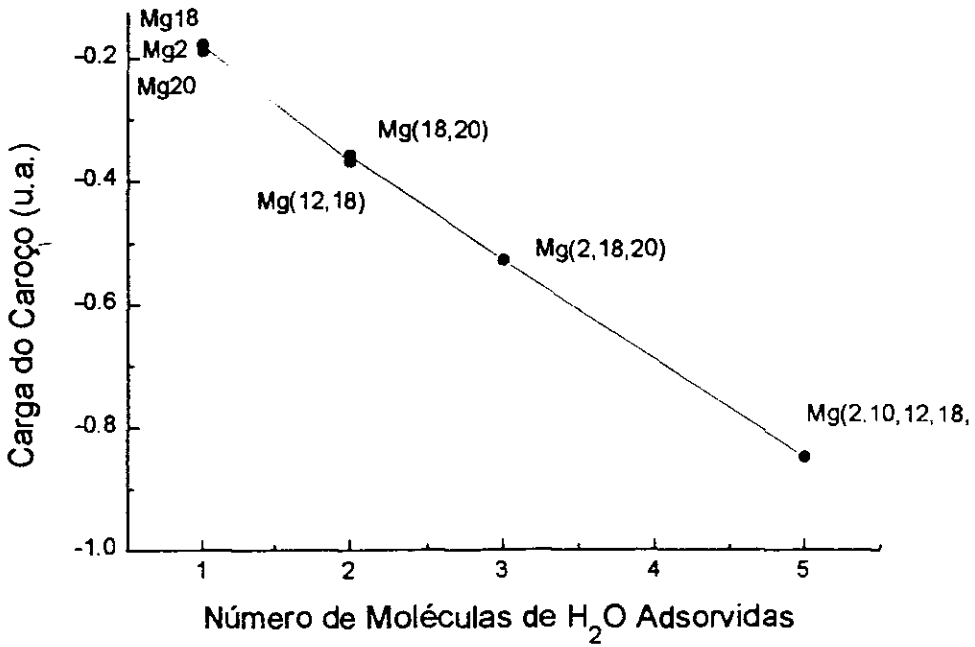


Figura 4.15



4.3.4 Interação Eletrostática, População de Superposição e Frequência de Vibração

Calculamos a interação eletrostática entre a molécula de água e a superfície de MgO (Tabela 4.3). Os dados fundamentais desta interação são as distâncias interatômicas os momentos e polarizabilidade da molécula e água. A interação atrativa é

$$E_{int} = \frac{Q\mu}{R^2} - \frac{Q\theta}{R^3} + \frac{Q\Omega}{R^4} + \dots + \frac{1}{2} \frac{Q^2\alpha}{R^4} + \dots \quad (4.1)$$

onde Q é a carga a uma distância R de H_2O , μ , θ , Ω , e α são os momentos de dipólo, quadrupolo, octopólo e polarizabilidade da H_2O livre, respectivamente.

Da Equação 4.1 a atração eletrostática entre a molécula de água e a superfície para as configurações investigadas foram estimadas para manterem-se em um intervalo de 14-16 kJ/mol (Tabela 4.4).

Análise de população de superposição de Mülliken (S_{rs}) foram calculadas para as configurações correspondentes a adsorção de $n(H_2O)$ moléculas (onde $n = 2, 3, 4$) sobre o modelo de aglomerado $(MgO)_{16}$ (Tabela 4.5). Um valor pequeno, positivo, para a população de superposição positiva foi encontrada para a interação de Mg_i-OH_2 ($i=18$ ou 12,10 ou 10, 2) e em geral decresce na ordem dos sítios de adsorção Mg_{20} (Mg_{18} (ou Mg_{12}) $> Mg_2$; as distâncias interatômicas Mg_i-OH_2 decrescem na ordem $Mg_{20} > Mg_2 > Mg_{18}$ onde as mudanças nas cargas (ΔMg_i) decrescem na ordem dos sítios de adsorção $Mg_2 > Mg_{20} > Mg_{18}$ (ou Mg_{12}) (Tabela 4.3).

Para os sistemas com adsorção de uma molécula de água a população de superposição cresce seguindo a seguinte ordem $S_{rs}(\text{Mg18}(3c)\text{-OH}_2) > S_{rs}(\text{Mg20}(5c)\text{-OH}_2) > S_{rs}(\text{Mg2}(4c)\text{-OH}_2)$ ao passo que a EL decresce como $\text{EL}(\text{Mg18}(3c)) > \text{EL}(\text{Mg2}(4c)) > \text{EL}(\text{Mg20}(5c))$. Ambos EL e população de superposição são maiores nas configurações em que o número de coordenação é o sítio de adsorção três e também onde a distância interatômica dos átomos de oxigênio da água $O_{\text{água}}$ e os oxigênios adjacentes ao Mg18 são grandes, ou seja, 3,43 Å. Por um outro lado, essas distâncias são menores 2,8 - 2,9 Å para a adsorção nos sítios de adsorção Mg2 e Mg20. As maiores populações de superposição (Tabela 4.5) são as encontradas para os sítios dos cantos (3c) e superfície (5c). Para as configurações com duas moléculas de água adsorvidas, isto é, Mg(12,18)-2H₂O encontramos uma população de superposição grande, de valores próximos àqueles encontrados para a adsorção de uma molécula de água no sítio de adsorção Mg18. Para duas moléculas de água adsorvidas na configuração Mg(18,20)-2H₂O a população de superposição é maior para o sítio da superfície (5c) e menor para o sítio do canto (3c). Para as configurações Mg(2, 18, 20)-3H₂O e Mg(2, 10, 12, 18, 20)-5H₂O também encontramos uma tendência similar para a população de superposição.

Nossos cálculos de Freqüências Vibracionais, foram feitos usando o Hamiltoniano semiempírico PM3 incluindo no programa MOPAC 5.0 [66]. Na Tabela 4.6 mostramos os resultados dos nossos cálculos das freqüências de vibração do grupo O-H para as configurações investigadas. Em geral as freqüências de vibração dos grupos O-H são maiores para os sítios de coordenação mais baixos. Observamos também como tendência geral que as freqüências de vibração decrescem com o aumento da cobertura de água.

Trabalhos experimentais e teóricos sugerem um decréscimo da frequência de vibração do grupo OH em relação ao aumento do número de coordenação do sítio de adsorção embora os efeitos relacionados com as pontes de hidrogênio, efeitos eletrostáticos devido aos cátions, múltiplos sítios da superfície e preparação de amostras possam afetar a relevância dos sítios de adsorção para com os valores da frequência de vibração. Em particular, os efeitos das pontes de hidrogênio no processo de cobertura da superfície de MgO(001) por H₂O, pode resultar numa redução da frequência de vibração.

TABELA 4.4 INTERAÇÃO ELETROSTÁTICA

SÍTIOS	CARAGAS (u.a.)	R (u.a.)	E_{int} (kJ/Mol)
Mg(18)-H ₂ O	QMg(18)=0,38	4,112	16,12
Mg(2)-H ₂ O	QMg(2)=0,40	4,175	15,62
Mg(20)-H ₂ O	QMg(20)=0,47	4,292	15,93
Mg(18,12)- H ₂ O	QMg(18)=0,38	4,110	16,17
	QMg(12)=0,38	4,115	16,05
Mg(18,20)-H ₂ O	QMg(18)=0,38	4,138	15,57
	QMg(20)=0,47	4,299	15,77
Mg(18,20,2)-H ₂ O	QMg(18)=0,38	4,151	15,31
	QMg(20)=0,47	4,305	15,65
	QMg(2)=0,40	4,152	16,11
Mg(2,10,12,18,20)-H ₂ O	QMg(2)=0,40	4,169	15,75
	QMg(10)=0,47	4,377	14,19
	QMg(12)=0,38	4,111	16,15
	QMg(18)=0,38	4,170	14,65
	QMg(20)=0,47	4,299	15,76

E_{int} é obtida pela equação (1); R é a distância H₂O e a superfície.

TABELA 4.5 INTEGRAIS DE SUPERPOSIÇÃO (S_{rs}) Mg_{ij} - O_{kl} , O_{kl} - H_{pq}

Mg18-H ₂ O		
Mg18-O33=0,13	O33-H34=0,29	O33-H35=0,29
Mg2-H ₂ O		
Mg2-O33=0,11	O33-H34=0,29	O33-H34=0,29
Mg20-H ₂ O		
Mg20-O33=0,12	O33-H34=0,29	O33-H34=0,29
Mg(12,18)-H ₂ O		
Mg12-O36=0,13	O36-H37=0,29	O36-H38=0,29
Mg18-O33=0,13	O33-H34=0,29	O33-H35=0,29
Mg(18,20)-H ₂ O		
Mg18-O33=0,12	O33-H34=0,29	O33-H35=0,29
Mg20-O36=0,13	O36-H37=0,29	O36-H38=0,29
Mg(2,18,20)-H ₂ O		
Mg2-O39=0,10	O39-H40=0,29	O39-H41=0,29
Mg18-O33=0,12	O33-H34=0,29	O33-H35=0,29
Mg20-O36=0,12	O36-H37=0,29	O36-H38=0,29
Mg(2,10,12,18,20)-H ₂ O		
Mg2-O39=0,10	O39-H40=0,29	O39-H41=0,29
Mg10-O42=0,10	O42-H43=0,28	O42-H44=0,29
Mg12-O45=0,11	O45-H46=0,29	O45-H47=0,29
Mg18-O33=0,11	O33-H34=0,29	O33-H35=0,29
Mg20-O36=0,12	O36-H37=0,28	O36-H38=0,28

TABELA 4.6 FREQUÊNCIAS $O_{kl}-H_{\sim}$ (cm^{-1})

Mg18-H ₂ O	
O33-H34=3965,6	O33-H35=3828,3
Mg2-H ₂ O	
O33-H34=3814,0	O33-H35=3656,6
Mg20-H ₂ O	
O33-H35=3776,6	O33-H34=3622,6
Mg(12,18)-H ₂ O	
O36-H38=3821,5	O36-H37=3661,2
O33-H35=3822,2	O33-H34=3662,1
Mg(18,20)-H ₂ O	
O33-H34=3819,7	O33-H35=3661,0
O36-H38=3774,0	O36-H37=3620,1
Mg(2,18,20)-H ₂ O	
O39-H41=3810,8	O39-H40=3655,4
O33-H34=3820,3	O33-H35=3662,5
O36-H37=3773,5	O36-H38=3619,8
Mg(2,10,12,18,20)-H ₂ O	
O39-H41=3812,97	O39-H40=3657,7
O42-H43=3749,83	O42-H44=3595,5
O45-H47=3817,87	O45-H46=3658,3
O33-H34=3820,13	O33-H35=3660,6
O36-H37=3825,61	O36-H38=3651,2

4.4 Conclusões

Cálculos *Ab Initio* e semiempíricos PM3 foram feitos para estudarmos a adsorção de moléculas de água sobre a superfície do óxido de magnésio. Consideramos diferentes configurações e número de moléculas de água adsorvidas em sítios de adsorção de átomos de magnésio de coordenação três, quatro e cinco em nosso modelo de $(\text{MgO})_{16}$. Nossas conclusões podem ser resumidas como segue:

(a) A maioria das propriedades investigadas podem ser correlacionadas com o número crescente de moléculas de água adsorvidas em nosso substrato e com o número de coordenação do sítio de adsorção Mg. Mesmo com o aumento do número de moléculas de água, os sítios de adsorção Mg com número de coordenação menores continuam sendo os parâmetros preferenciais para a determinação da estabilidade da interação.

(b) Quando aumentamos o número de moléculas de água no processo de adsorção, nós aumentamos a magnitude da EL do sistema e obtemos um aumento de estabilidade para os sítios de coordenação mais altos, mas a EL média ($|EL|/n$) diminui, considerando que adsorção nos sítios de baixo número de coordenação estabilizam todo o processo de adsorção.

(c) Parâmetros geométricos das moléculas de água adsorvidas e distâncias interatômicas superfície- H_2O , mudam ligeiramente. Quando as moléculas de água estão mais próximas uma das outras a reorientação é maior.

d) Mudança nos níveis de energia internas, HOMO e LUMO como também

modificações nos gap de energia são observadas em todas as configurações investigadas. Ao aumentarmos o número de moléculas de água no processo de adsorção encontramos uma tendência de redução dos GE_s , aumento do HOMO e abaixamento do LUMO.

e) Os níveis de energia aos quais observamos interação entre moléculas de água e o MgO puro envolvem os orbitais Mg(p,s) e O(p,s) das moléculas de água, e isto ocorre principalmente na região de -15 à -18 eV, para todas as configurações. A mais intensa região para a densidade de estados acontece no intervalo de -14.5 à -7eV.

f) As interações dos níveis de energias internas entre as moléculas de água e a superfície tendem a serem mais estável nos sítios de coordenação mais baixos.

g) Em geral, as frequências de vibração das ligações O-H, são maiores para os sítios de coordenação mais baixos . Também há uma tendência geral para que as frequências de vibração diminuam com o aumento do número de moléculas de água adsorvidas.

h) Um aumento no número de moléculas de água adsorvidas tende a diminuir a atração eletrostática para cada sítio de coordenação.

i) As maiores cargas do Mg correspondem àqueles com número de coordenação mais altos. As superfícies de óxido magnésio atuam como receptoras de elétrons. Após a adsorção de água as cargas sobre o Mg tendem a aumentar com o aumento do número de coordenação do sítio de adsorção. Em geral a carga transferida à superfície de MgO não permanece nos sítios de adsorção Mg, mas ao invés disto esta carga é redistribuída à superfície de MgO.

j) Os maiores valores de cargas negativas dos átomos de oxigênio e cargas positivas para os átomos de hidrogênios das moléculas de água adsorvidas correspondem

aos sítios de adsorção de menor número de coordenação.

k) Os átomos de Mg variam suas cargas positivamente somente quando assumem o papel de sítios de adsorção de moléculas de água. Entretanto, com o aumento de moléculas de água adsorvidas no processo, encontramos uma tendência de que esse comportamento se inverta. A "magnitude" da redistribuição de cargas tende a diminuir quando o número de moléculas de água adsorvidas aumenta, tendendo à saturação.

Capítulo 5

Resultados III- Estudo Teórico PM3 da Adsorção e Dissociação de H₂O sobre a Superfície de MgO(001)

5.1 Resumo

Realizamos também cálculos PM3 para estudarmos a adsorção e dissociação de H₂O em superfícies de MgO pura, com defeitos (vacância) e dopada (K, Li, Na, Al), com o intuito de verificarmos a abrangência dos cálculos semiempíricos PM3 para o nosso modelo de MgO. As geometrias de H₂O adsorvidas e dissociadas foram otimizadas para analisarmos a Energia Total, EL, transferência de cargas, sítios preferenciais de interação, populações MC, redistribuição de cargas e GE. As características ácido-básicas dos átomos de magnésio e oxigênio de baixa coordenação (cantos e laterais) são analisadas e discutidas.

Para descrever a superfície de MgO(001) usamos um aglomerado de (MgO)₁₆

como descrito no capítulo 3 (Figuras 3.2 e 3.3). Também estudamos o aglomerado $Mg_{15}X(19)O_{16}$ [$X(19) = Li, K, Na, Al$ e vacância (XX)] em que impurezas ($X(19)$) ou vacâncias (XX) substituem o átomo de magnésio localizado na posição $Mg(19)$ no aglomerado (Figura 3.3). Os cálculos foram feitos com o método semiempírico PM3 [125] incluído no programa MOPAC5.0 [126].

5.2 Resultados e Discussões

5.2.1 Adsorção e Dissociação de H_2O sobre o Aglomerado de MgO (001) Puro e Dopado

Nas Tabelas 5.2 e 5.3, damos para o MgO puro as EL_s , gap_s de energia, cargas do caroço, comprimento das ligações $Mg_{superfície}-O_{(H_2O)}$ ($d(\text{Superf.}-O_{(água)})$), parâmetros geométricos de H_2O , adsorvida e dissociada, tais como, comprimento das ligações das moléculas de H_2O no processo de adsorção, $d(O_{(água)}-H)$, e os ângulos formados pelas ligações dos átomos de H_2O em cada processo de adsorção. A adsorção e dissociação de H_2O modificam fortemente a energia HOMO, os "gaps" de energia e as cargas efetivas do átomo de magnésio de baixa coordenação ($Mg18$) e oxigênio ($O21$). Uma escolha apropriada de defeitos e impurezas pode ser um fator importante para a determinação do comportamento ácido-base, atividade catalítica assim como propriedades do estado sólido da superfície do óxido de magnésio.

A configuração mais estável, corresponde ao processo de adsorção da molécula de H_2O nos sítios de coordenação três, seguido pelo sítio de coordenação quatro. As

distâncias interatômicas superfície-H₂O (d(Superf.-O)) variam dentro do intervalo 1,904 - 1,887 Å para as espécies mais estáveis. Os valores obtidos para os comprimentos das ligações Mg_{superfície}-O_{água} são pequenos quando comparados com o comprimento experimental de tais ligações está em torno de ~ 2,1Å. Quando a interação é mais estável, o comprimento da ligação Mg_{superfície}-O_{água} tende a tornar-se menor. Em estudos PM3 sobre o comprimento da ligação O_(H₂O) à superfície do óxido de zinco é de 2,156 Å [91]–[94]. O comprimento da ligação O-H (d(O-H)) da molécula de água adsorvida varia entre os valores 0,940 - 0,959 Å, e os valores maiores destes comprimentos de ligações, surgem quando a molécula de H₂O é adsorvida no átomo de magnésio de mais baixo número de coordenação (átomo de magnésio com número de coordenação três). A orientação geométrica da molécula de água sobre a superfície é um fator importante para se determinar a estabilidade da configuração.

Quando consideramos a interação (adsorção) de H₂O com a superfície de MgO (001) sem dopantes ou impurezas, encontramos um gap de energia maior para a espécies mais estáveis. A adsorção de H₂O no sítio mais estável, fornece-nos uma carga líquida no caroço de MgO indicando uma transferência de carga da molécula de água para o óxido de magnésio no processo de adsorção de H₂O. Uma maior transferência de cargas deste tipo ocorre para a configuração mais estável. Também temos diferentes cargas MC para os átomos de magnésio e oxigênio quando impurezas e vacância são introduzidas no aglomerado. Estas cargas são bem modificadas após a adsorção de H₂O. A introdução de impurezas ou vacância assim como a adsorção ou dissociação de H₂O sobre a superfície de MgO, faz com que a atividade catalítica da superfície de MgO aumente. Encontramos uma transferência de cargas de H₂O para o aglomerado e notamos que a carga transferida

não é totalmente retida pelo átomo de Mg que se liga ao átomo de oxigênio de H_2O , mas que esta carga é redistribuída por todos os outros átomos que formam o caroço de MgO . Os átomos de oxigênios e os magnésios mais próximos ao sítio de adsorção são os mais afetados por esta redistribuição de cargas.

TABELA 5.1 CAROÇOS

(a) Caroço	HOMO (u.a.)	GE (eV)	Cargas (MC)	
MgO	-8,027	6,631	Mg(18) [0,696]	O(21) [-0,682]
COM Li(19)	-7,891	6,557	Mg(18) [0,590]	O(21) [-0,686]
COM K(19)	-7,374	6,276	Mg(18) [0,658]	O(21) [-0,476]
COM Na(19)	-7,483	6,304	Mg(18) [0,668]	O(21) [-0,489]
COM Al(19)	-6,177	4,802	Mg(18) [0,678]	O(21) [-0,662]
COM XX(19)	-7,755	4,393	Mg(18) [0,693]	O(21) [-0,343]

a) MgO Puro e MgO com Dopantes e Impurezas

TABELA 5.2 ADSORÇÃO E DISSOCIAÇÃO EM MgO PURO

Sítios (a)	EL (kJ/mol)	d(Sur.-O) (Å) (b)	d(O-H) (Å)	A(H-O-H) (°)	Carga Caroço (u.a.)	GE (eV)
Mg18 (H ₂ O) (III)	-66,613	1,887	0,959	107,5	-0,155	6,667
Mg9 (H ₂ O) (IV)	-7,113	1,904	0,956	108,3	-0,148	6,630
Mg18 \\O21	-169,012	1,813	0,941 /0,954	-	0,317	6,694
Mg18 \\O24	-121,801	1,818	0,941 /0,957	-	0,315	6,503
Mg9 \\O14	-74,237	1,839	0,941 /0,931	-	0,299	6,505
Mg9 \\O13	288,197	1,831	0,943 /0,958	-	0,351	6,095

a) (III,IV) indica coordenação três e quatro; Mg_{ij} (H₂O) Indica adsorção de H₂O; Mg_{ij}\\O_{kl} indica dissociação de H₂O formando Mg_{ij}-OH e O_{kl}-H.

b) d(Sur.-O) Indica distância do Mg_{ij} da superfície ao átomo de oxigênio de H₂O e oxigênio de OH.

c) d(O-H) indica distância ineratômica OH de H₂O e do grupo formado com o átomo de oxigênio da superfície e o átomo de hidrogênio dissociado de H₂O.

d) Ângulo formado pelos átomos H-O-H da molécula de H₂O.

Apresentamos na Tabela 5.2 as EL_s , GE_s , cargas do aglomerado, assim como os valores, em angstroms, dos comprimentos das ligações *superfície-hidroxila*, *superfície-hidrogênio* e *oxigênio-hidrogênio* do grupo hidroxila OH, correspondentes a dissociação de H_2O sobre a superfície de MgO (001) puro. A configuração com a menor energia total (Tabela 5.2) corresponde a dissociação de H_2O nos sítios Mg18 e O21 (sítios de coordenação três, BC, cantos da superfície (ver Figura 3.3), seguido pela dissociação nos sítios Mg18 e O24 de coordenações três e quatro, respectivamente. O processo de dissociação em que o átomo O24 (coordenação quatro) participa, tem energia total mais alta que o processo de dissociação em que O21 participa. A dissociação de H_2O em Mg e O em que tanto Mg e O são de coordenação três, fornece-nos assim, a configuração mais estável em que -OH é adsorvida no Mg de coordenação três e -H é adsorvido em um átomo de oxigênio da superfície também de coordenação três. É importante notar que a dissociação de H_2O , com OH^- adsorvido no sítio de coordenação três Mg18 e -H adsorvido no sítio de coordenação quatro O24 é mais estável que a dissociação de H_2O com -OH adsorvido no sítio de coordenação quatro Mg9 e -H adsorvido no sítio de coordenação três O21. Estes resultados sugerem que a dissociação ocorre nos sítios de menor coordenação. As energias de ligação da molécula de água dissociada são, em geral, maiores que aquelas correspondentes a adsorção de H_2O .

A dissociação de H_2O modifica fortemente os GE, assim como os valores da energia HOMO. A configuração mais estável do processo de dissociação fornece-nos um maior gap de energia. As distâncias interatômicas $Mg_{superfície}-OH_{(água)}$ d(Superf.-O) após

a dissociação da molécula de água são, em geral, menores que estas mesmas distâncias no processo de adsorção de H_2O . Os grupos hidroxila ligam-se bem mais fortemente com a superfície de MgO do que a molécula de água. As distâncias $O_{superfície}-H$ e $d(O-H)$ são geralmente maiores que as distâncias interatômicas $d(O-H)$ do grupo hidroxila. Ao contrário da adsorção de H_2O , na dissociação os átomos dissociados da molécula de água, recebem cargas do caroço de MgO . Entretanto, como no caso da adsorção, a variação de carga no sítio de adsorção Mg e O , quando comparada com a carga do aglomerado puro, sugerem que a carga transferida do caroço para H_2O é proveniente de uma redistribuição de cargas em todos os átomos do aglomerado.

Os valores das EL , GE , cargas dos aglomerados e parâmetros geométricos correspondentes aos processos de adsorção e dissociação de H_2O na superfície de MgO dopada com impurezas (K , Li , Na , Al) e com vacância (XX), encontram-se na Tabela 5.3. Podemos observar, com esses valores, que a introdução de vacância e impurezas, no aglomerado, causam mudança substanciais destas propriedades, modificando as características físicas e químicas do MgO . Uma representação ilustrativa das EL_s , dos processos de adsorção e dissociação de H_2O nos sítios de adsorção Mg e O de coordenação três vs. número atômico das impurezas e vacância estão nas Figuras 5.1 e 5.2. Estas figuras mostram-nos uma tendência linear do crescimento do número atômico das impurezas e das energias de ligação de H_2O com o aglomerado. Em geral a introdução de vacância fornece-nos uma EL maior (mais negativa), tanto para o processo de adsorção quanto para o processo de dissociação de H_2O em MgO (001). Os GE , energias HOMO e auto-valores orbitais são fortemente modificados nos processos de adsorção e dissociação de H_2O , assim como com a introdução de impurezas e vacância na superfície de MgO (001).

Algumas das maiores mudanças nas propriedades físicas e químicas da superfície de MgO (001) são observadas com a introdução de vacância na superfície. Em particular, notamos que a energia de dissociação mais estável para todas as configurações com impurezas são maiores que as correspondentes EL mais estáveis dos processos de adsorção. A carga dos caroços dos aglomerados, com diferentes impurezas, é negativa para as configurações do processo de adsorção de água, indicando assim, transferência de cargas de H₂O para o caroço de MgO, ao passo que a carga do caroço de MgO no processo de dissociação é positiva, indicando assim, transferência de carga do aglomerado para os átomos de H₂O dissociada. A carga transferida de H₂O para o aglomerado no processo de adsorção, não fica totalmente retida no sítio de adsorção Mg18 da superfície mas uma redistribuição de cargas ocorre sobre os átomos vizinhos a este sítio de adsorção do aglomerado. A distância interatômica Mg-OH do grupo hidroxila, proveniente da molécula de H₂O dissociada, ligado ao sítio de adsorção Mg da superfície é menor que a distância interatômica Mg-OH₂ do processo de adsorção de H₂O. A ligação química forte ocorre entre a superfície e o átomo de oxigênio dissociado da molécula de água.

TABELA 5.3 ADSORÇÃO E DISSOCIAÇÃO EM MgO DOPADO

SÍTIOS (a)	EL (kJ/Mol)	d(Sur.-O) (Å) (b)	d(O-H) (Å)	A(H-O-H) (°)	Carga Caroço (u.a.)	GE (eV)
[Li(19)] Mg18 (H ₂ O)	-78,590	1,885	0,959	107,4	-0,159	6,558
[Li(19)] Mg18 \O21	-309,930	1,812	0,941 /0,928	-	0,328	6,813
[Na(19)] Mg18 (H ₂ O)	-72,893	1,884	0,959	107,6	-0,154	6,452
[Na(19)] Mg18 \O23	-149,170	1,814	0,942 /0,958	-	0,335	6,182
[Na(19)] Mg18 \O21	-297,740	1,813	0,941 /0,946	-	0,340	6,785
[K(19)] Mg18 (H ₂ O)	-72,160	1,885	0,959	107,5	-0,151	6,404
[K(19)] Mg18 \O21	-299,664	1,814	0,941 /0,951	-	0,364	6,765
[Al(19)] Mg18 (H ₂ O)	-74,634	1,885	0,959	107,6	-0,159	4,839
[Al(19)] Mg18 \O21	-230,635	1,814	0,941 /0,928	-	0,279	5,802
[Al(19)] Mg18 \O23	-124,296	1,815	0,941 /0,956	-	+302	4,564
[XX(19)] Mg18 (H ₂ O)	-80,511	1,880	0,953	109,5	-0,122	4,510
[XX(19)] Mg18 \O21	-301,964	1,810	0,941 /0,941	-	0,288	4,448

(a) [X(19)], indica substituição de Mg19 por impurezas ou vacância [XX (19)].

Figura 5.1

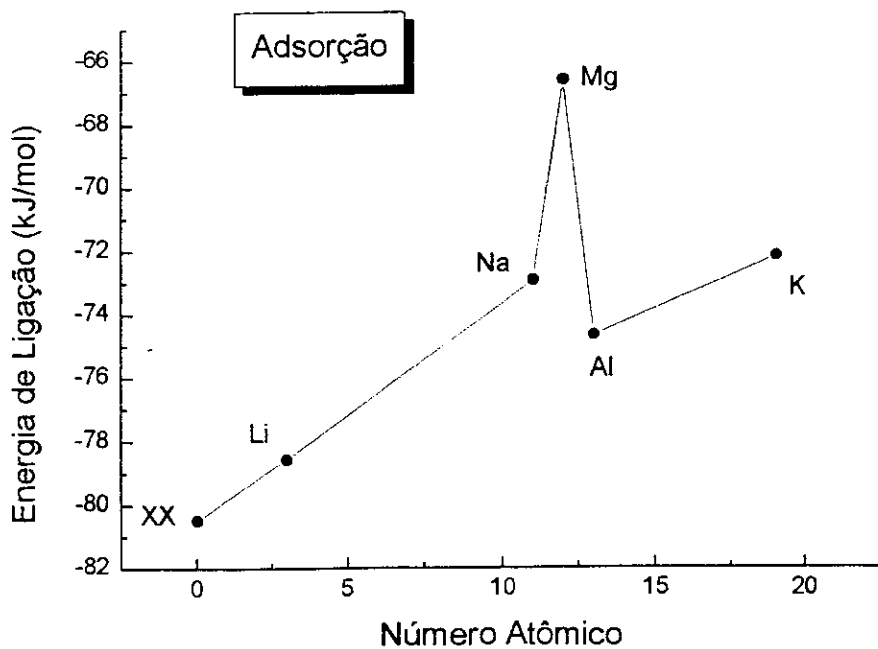
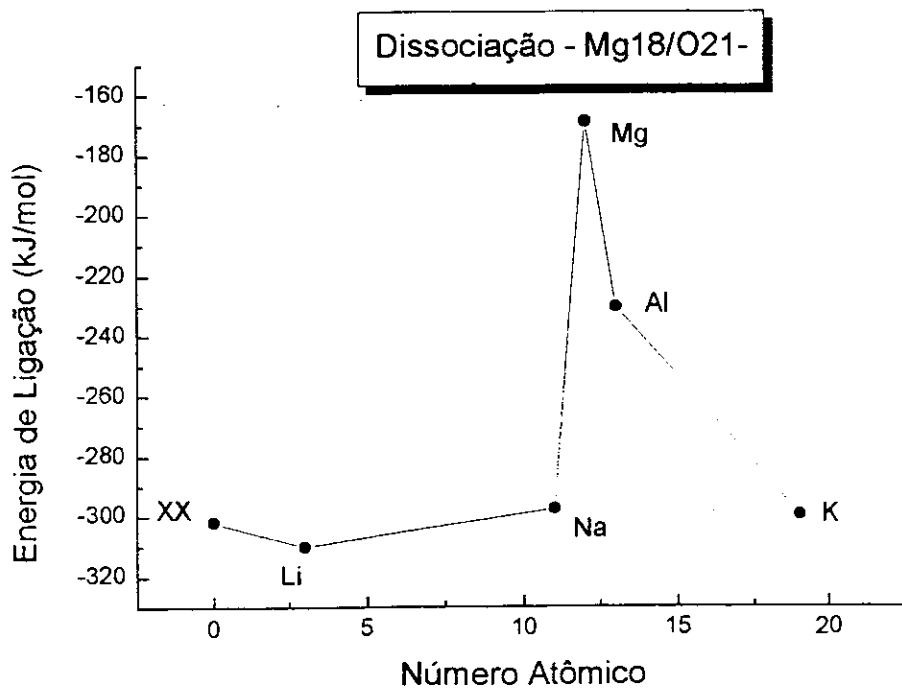


Figura 5.2



5.3 Conclusões

Examinamos diversos fenômenos associados com a interação de H_2O sobre a superfície de MgO (001) pura e dopada. Apresentamos uma descrição dos processos de adsorção e dissociação de H_2O usando o procedimento semiempírico PM3 e um modelo de aglomerado grande para o MgO .

1. Observamos, em primeiro lugar, as mesmas tendências gerais obtidas usando o método *ab initio*.
2. Os números de coordenação dos sítios de adsorção, átomos de magnésio e oxigênio, associados com a posição destes mesmos átomos na superfície MgO (001), cantos e laterais do nosso modelo de aglomerado, são fundamentais para a determinação dos sítios preferenciais de adsorção e estabilidade da interação. Os sítios de coordenação baixas, localizados nos cantos e laterais da superfície de MgO (001), são os sítios que mais estabilizam a interação de H_2O , adsorvida e dissociada, com a superfície.
3. Os processos de adsorção e dissociação de H_2O sobre os sítios de magnésio de baixa coordenação são mais importantes que as equivalentes interações sobre os sítios de oxigênios de baixa coordenação.
4. A introdução de impurezas modifica apreciavelmente as propriedades físicas e químicas do óxido de magnésio. A presença de vacâncias implicam uma maior mudança nestas propriedades.
5. A superfície de MgO (001) atua como um elétron acceptor no processo de adsorção de H_2O e como doadora de elétrons no processo de dissociação de H_2O .
6. Nossos resultados evidenciam uma redistribuição de cargas significativa

através da rede cristalina de MgO com o magnésio de mais baixa coordenação como o sítio preferencial de adsorção, indicando efeitos de retrodoação de cargas.

Capítulo 6

Conclusões Gerais

Otimizamos diversas configurações correspondentes ao nosso modelo de MgO puro, com defeitos (vacância) e dopado (Li, Na, K, Ca, Fe) usando os métodos *ab initio* e semiempírico PM3. A DOS *ab initio* está em concordância com os resultados experimentais He II UPS. Encontramos que a superfície é aceptora de carga no processo de adsorção de H₂O e doadora no processo de dissociação. O número de coordenação dos átomos de magnésio e oxigênio associado com a localização desses mesmos sítios atômicos nos cantos e laterais do nosso modelo de MgO é um fator importante para a determinação dos sítios preferenciais e da estabilidade da interação e encontramos que sítios de baixa coordenação, cantos e laterais do modelo, são os preferenciais para o processo de estabilização do sistema. A adsorção e dissociação nos sítios de magnésio de coordenação baixa são mais importantes que as equivalentes interações nos sítios de oxigênio de baixa coordenação. A introdução de impurezas modifica fortemente as propriedades físicas e químicas do óxido de magnésio. A introdução de vacâncias também resulta em grandes mudanças. A adsorção e dissociação de H₂O na superfície de MgO puro, com defeitos e

com impurezas, descem os níveis de energia do SCF. Temos uma redistribuição de cargas significativa através dos átomos do aglomerado. A frequência de vibração do grupo O-H pode ser correlacionada com os números de coordenação dos sítios de adsorção. Superfícies de energia potencial em duas e três dimensões, indicam uma energia de ativação de aproximadamente 0,4 eV.

Consideramos diferentes configurações e número de moléculas de água adsorvidas em sítios de adsorção de átomos de magnésio de coordenação três, quatro e cinco em nosso modelo de $(\text{MgO})_{16}$.

A maioria das propriedades investigadas podem ser correlacionadas com o número crescente de moléculas de água adsorvidas em nosso substrato e com o número de coordenação do sítio de adsorção Mg. Mesmo com o aumento do número de moléculas de água, os sítios de adsorção Mg com menores número de coordenação continuam sendo o parâmetro preferencial por determinar a estabilidade da interação.

Quando aumentamos o número de moléculas de água no processo de adsorção nós aumentamos a magnitude da energia de ligação do sistema e obtemos um aumento de estabilidade para os sítios de coordenação mais altas, enquanto que a energia de ligação média $|EL|/n$ diminui, considerando que adsorção nos sítios de adsorção de baixo número de coordenação estabiliza o processo de adsorção.

Parâmetros geométricos das moléculas de água adsorvidas e distâncias interatômicas superfície- H_2O mudam indicando reorientação.

Mudanças nos níveis de energia internas, HOMO e LUMO como também modificações nos GE de energia são observadas em todas as configurações investigadas. Ao aumentarmos o número de moléculas de água no processo de adsorção encontramos

uma tendência de redução dos GE_s de energia, aumentando o HOMO e abaixando o LUMO.

Os níveis de energia aos quais observamos interação entre moléculas de água e o MgO puro envolvem $Mg(p,s)$ e $O(p,s)$ orbitais das moléculas de água, e isto ocorre principalmente na região de 15 à 18 eV para todas as configurações. A mais intensa região para a densidade de estados acontece no intervalo de -14.5 a -7 eV.

Interações dos níveis de energia internas entre moléculas de água e a superfície tendem a ser mais estáveis nos sítios de coordenação mais baixa.

Em geral as frequências de Vibração das ligações O-H são maiores para os sítios de coordenação mais baixa. Também há uma tendência geral para que as frequências de vibração diminuam com o aumento do número de moléculas de água adsorvidas.

Um aumento no número de moléculas de água adsorvidas tende a diminuir a atração eletrostática para cada sítio de coordenação.

As maiores cargas do Mg correspondem àqueles com número de coordenação mais alto. As superfícies de óxido magnésio atuam como receptoras de elétrons. Após a adsorção de água as cargas sobre o Mg tendem a aumentar com o número de coordenação crescente. Em geral a carga transferida à superfície de MgO não permanece nos sítios de adsorção Mg, mas ao invés disto esta carga é redistribuída à superfície de MgO.

Os maiores valores de cargas, negativas dos átomos de oxigênio e positivas para os átomos hidrogênios das moléculas de água adsorvidas, correspondem aos sítios de adsorção de menor número de coordenação.

Os átomos de Mg variam suas cargas positivamente somente quando assumem o papel de sítios de adsorção de moléculas de água. Entretanto, com o aumento

de moléculas de água adsorvidas no processo, encontramos uma tendência de que esse comportamento se inverta. A "magnitude" da redistribuição de cargas tende a diminuir quando o número de moléculas de água adsorvida aumenta, tendendo a saturação.

Bibliografia

- [1] A. L. Almeida, C. A. Táft and M. Braga, *Journal of Molec. Struct. (THEOCHEM)* **362**, (1996) 359-363.
- [2] A. L. Almeida, J. B. L. Martins, C. A. Taft, E. Longo, J. Andres, and S. K. Lie, *Journal of Molec. Struct. (THEOCHEM)* **426**, (1998) 199-205.
- [3] A. L. Almeida, J. B. L. Martins, C. A. Taft, E. Longo, and W. A. Laster, Jr. - *Ab Initio and Semiempirical Studies of the Adsorption and Dissociation of Water on Pure, Defective, and Doped MgO(001)* - Aceito para publicação- *J. Chem. Phys.*
- [4] A. L. Almeida, J. B. L. Martins, C. A. Taft, E. Longo, and W. A. Laster, Jr. *Theoretical Study of Water Coverage on MgO Surfaces* -Aceito para publicação- *Int. J. Quantum Chem.*
- [5] A. L. Almeida, J. B. L. Martins, C. A. Taft, E. Longo, and W. A. Laster, Jr. *Theoretical Study of Water Coverage on MgO(001) Surfaces Pure and with F, V, and P Centers* -Trabalho em fase de conclusão.

- [6] A. L. Almeida. et. al.-*Estudo Teórico da Superfície de MgO* (POSTER)- XIX REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - Poços de Caldas, Minas Gerais-MG- Brasil - 27 à 30 de Maio de 1996.
- [7] A. L. Almeida et. al. -*Estudo Teórico da Superfície de MgO Dopado com K, Ca, Li, Na, e XX(Vacância)* (POSTER)- FOURTH WORLD CONGRESS OF THEORETICALLY ORIENTED CHEMISTS-(WATOC) - Israel - July 17-12 (1996).
- [8] A. L. Almeida et. al. - *Adsorption and Dissociation of Water on MgO Surfaces* (POSTER) - CONGRESSO DE QUÍMICOS TEÓRICOS DE EXPRESSÃO LATINA - Espanha - Setembro de 1996.
- [9] A. L. Almeida et. al. - *Theoretical Study of Water Coverage on MgO Surfaces* (POSTER) - SANIBEL SYMPOSIUM - Florida - USA - 01 à 07 de Março de 1997.
- [10] A. L. Almeida et. al. - *Estudo Teórico da Adsorção de H₂O na Superfície de Mg₁₆O₁₆* (POSTER) - XX REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - Poços de Caldas, Minas Gerais-MG- Brasil - 27 à 30 de Maio de 1997.
- [11] A L. Almeida et.al. - *Ab Initio Study of H₂O Interaction with F, V, and P Centers on the MgO Surfaces* (POSTER)- 9^o INTERNATIONAL CONGRESS OF QUANTUM CHEMISTRY - Atlanta - USA - 09 à 14 de Julho de 1997.
- [12] E. Longo, J. A. Varela, C. V. Santilli and O. J. Whittemore, *Adv. in Ceramics*, **10**, 592 (1985).

- [13] E. Longo J. A. varela, A. N. Senapeschi and O. J. Whittemore, *Langmuir*, **1**, 456 (1985).
- [14] E. Longo, J. A. Varela, P. A. Marinho and V. C. Pandolfelli, High Tech Ceramics, Editor P. Vincenzini, Elsevier (1987) pg. 399.
- [15] A. C. Pavão, B. L. Hammond, M. M. Soto, W. A. Lester, Jr., C. A. Taft, *Surf. Sci.* **323**, 340 (1995).
- [16] A. C. Pavão, M. Braga, C. A. Taft, B. L. Hammond and W. A. Lester, Jr., *Phys. Rev.* **B43** 6962 (1991).
- [17] A. C. Pavão, M. Braga, W. A. Lester, Jr., B. L. Hammond and C. A. Taft, *Phys. Rev.* **B44**, 1910 (1991).
- [18] A. C. Pavao, M. M. Soto, W. A. Lester, Jr. S. K. Lie, B. L. Hammond and C. A. Taft, *Phys. Rev.* B50, 1868 (1994); A. C. Pavão, C. A. Taft, T. C. Guimarães and W. A. Lester, Jr. *Trends in Chemical Physics*, **3**, 109 (1994).
- [19] A. C. Pavão, B. L. Hammond, M. M. Soto, W. A. Lester, Jr., C. A. Taft, *Surf. Sci.* **323**, 40 (1995); T. C. Guimarães, A. C. Pavão and C. A. Taft, *Phys. Rev. B.* (in press).
- [20] J. B. L. Martins, J. Andres, E. Longo and C. A. Taft, *J. Mol. Struct.*, **330**, 301(1995); J. B. L. Martins, V. Moliner, E. Longo and C. A. Taft, *ibid.* **330**, 411(1995).

- [21] J. B. Martins, E. Longo, J. G. R. Tostes, C. A. Taft, and J. Andres, *J. Mol. Struct.* **303**, 19(1994).
- [22] J. B. L. Martins, J. Andres, E. Longo, C. A. Taft, *Int. J. Quantum Chem.*, **57**, 861(1996).
- [23] J. B. L. Martins, J. Andres, E. Longo and C. A. Taft, *Journal Molec. Struct. (THEOCHEM)* **363**, 249(1996).
- [24] J. L. Anchell and A. C. Hess, *J. Phys. Chem.* **100**, 18317(1996).
- [25] C. A. Scamehorn, A. C. Hess and M. I. McCarthy, *J. Chem. Phys.* **99**, 2786 (1993);
C. A. Scamehorn, N. M. Harrison and M. I. McCarthy, *J. Chem. Phys.* **101**, 1547 (1994).
- [26] M. Revorêdo Chacon-Taylor and M. I. McCarthy, *J. Phys. Chem.* **100**, 7610 (1996).
- [27] M. I. McCarthy, G. K. Schenter, C. A. Scamehorn and J. B. Nicholas, *J. Phys. Chem.* **100**, 16990 (1996).
- [28] W. Langel and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 504 (1996).
- [29] N. H. de Leeuw, G. W. Watson and S. C. Parker, *J. Phys. Chem.* **99**, 17219 (1995).
- [30] S. Picaud and C. Girardet, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 340 (1993).
- [31] H. Onishi, C. Egawa, T. Aruga and Y. Iwasawa, *Surf. Sci* **191**,479 (1987).
- [32] M. Boudart, A. Delbouile, E. G. Derouane, V. Indovina and A. B. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* **94**,6622 (1972).

- [33] P. Mars, J. J. F. Scholen and P. Zwietering, *Adv. Catal.* **14**, 35 (1963).
- [34] M. C. Wu, C. A. Estrada, J. S. Corneille, and D. W. Goodman, *J. Chem. Phys.* **96**, 3892 (1992); R. J. Madix, *Surf. Sci.* **299**, 785 (1994).
- [35] J. Goniakowski, C. Noguera, *Surf. Sci.* **319**, 68 (1994); *ibid* **323**, 129 (1995); *ibid* **68**, 3198 (1994)
- [36] E. G. Derouane, J. G. Fripiat, and J. M. André, *Chem. Phys. Lett.* **28**, 445 (1994).
- [37] J. M. André, E. G. Derouane, J. G. Fripiat and D. p. Vercauteren, *Theor. Chim. Acta* **43**, 239 (1997).
- [38] E. A. Colbourn and W. C. Mackrodt, *Surf. Sci.* **117**, 571 (1982); *ibid* **143**, 391 (1984); E. A. Colbourn, J. Kendrick and W. C. Mackrodt, *Surf. Sci.* **126**, **350**(1983).
- [39] D. C. Foty, J. M. White, *J. Catal.* **147**, 2160 (1997); S. H. C. Liang, I. D. Gay, *J. Catal.* **101**, 293 (1986); M. Boudart, A. Delbouille, E. G. Derouane, V. Indovina, A. B. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6622 (1972) ; H. H. Jujioka, S. Yamabe, Y. Yanagisawa, K. Matisumura, R. Huzimura, *Surf. Sci. Lett;* **149**, L53 (1985); T. Ito, J. H. Lunsford, *Nature*, **314**, 721 (1985); T. Ito, J. X. Wang, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5062 (1985); T. Shido, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **89**, 69 (1984); J. L. Lemberon, G. Perot, M. Guisnet, *J. Catal.* **89**, 69 (1984).
- [40] B. Kunz and M. P. Guse and R. J. Blint, *Int. J. Quantum Chem.* **10**, 283 (1976).
- [41] B. Kunz and M. P. Guse, *Chem. Phys. Lett* **45**, 18 (1977).
- [42] U. Schonberger, F. Aryasetiawan, *Phys. Rev. B*, **52**, 8788 (1995).

- [43] A. Ermoshkin, E. Kotomin and A. Shlugerl, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 847 (1982).
- [44] C. Noguera, J. Goniakowski and S. B. Russo, *Surf. Sci.* **287**, 188 (1993).
- [45] S. Russo and C. Noguera, *Surf. Sci.* **262**, 245 (1992).
- [46] M. Causá, R. Dovesi, C. pisani and C. Roetti, *Phys. Rev. B*, **33**, 1308 (1986).
- [47] G. Pacchioni, C. Sousa, F. IIIas, F. Parmigiani and P. S. Bagus, *Phys. Rev. B.* **48**, 573 (1993).
- [48] C. H. Lin, T. Ito, J. X. Wang and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4808 (1987).
- [49] C. F. Jones, R. A. Reeve, R Rigg, R. L. Segall, R. St. C. Smart and P. S. Turner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **80**, 2609 (1984).
- [50] M. J. Stirniman, C. Huan, R. Scott Smith, S. A. Joyce and B. D. Kay, *J. Chem. Phys.* **105**, 1295 (1996).
- [51] E. Knozinger, K. -H. Jacob, S. Singh and P. Hofmann, *Surface Science* **290**, 383 (1993).
- [52] K. Sawabe, N. Koga, K. Morokuma, Y Iwasawa, *J. Chem. Phys.* **101**,4819 (1994).
- [53] A. A. Tsyganenko and V. N. Filimonov, *J. Mol. Struct.* **19**, 579 (1973).
- [54] T. Shido, K. Asakura and Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **85**, 441(1989).

- [55] and H. Knozinger, in: *Catalysis-Science and Technology*, Vol. 4, Eds. J. R. Anderson and M. Boudart (Springer, Berlin, 1983) p. 39.
- [56] A. A. Davydov, *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides*, E. C. H. Rochester (Wiley, Chichester, 1990).
- [57] W. Langel and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **103**, 3240 (1995).
- [58] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [59] U. Chandra Singh and Peter A. Kollman. *Journal of Computational Chemistry*, Vol.5, No. 2, 129-145 (1984).
- [60] A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**,735 (1985).
- [61] B. H. Besler, K. M. Merz, Jr. and P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **11**, 431 (1990)
- [62] U. C. Singh and P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **5**, 129 (1984).
- [63] M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binleyh, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92, Gaussian Inc. Pittsburg Pa. 1992.
- [64] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciosowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P.

Y. Ayala, W. Chem, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 1995.

- [65] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 270 (1985); W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985)
- [66] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **10**, 209 (1989).
- [67] J. W. de M. Carneiro, P. R. Seidl, J. G. R. Tostes and C. A. Taft, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **152** 281 (1987).
- [68] P. R. Seidl, K. Z. Leal, J. G. R. Tostes, C. A. Taft, B. L. Hammond and W. A. Lester, *Chem. Phys. Lett* **1147**, 373 (1988).
- [69] P. R. Seidl, K. Z. Leal, J. W. de M. Carneiro, J. G. R. Tostes, C. A. Taft, and M. Dupuis, *Chem. Phys. Lett.* **175**, 183 (1990).
- [70] SLATER, J. C. *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
- [71] P. Preuss, H. Stoll, U. Wedig, Th. Krüger: *Int. J. Quantum Chem.* **19**, 113 (1981).
- [72] T. A. Koopmans: *Physica* **1**, 104 (1933).
- [73] S. F. Boys: *Proc. R. Soc. London A* **200**, 542 (1950).
- [74] C. Møller, M. S. Plesset: *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [75] J. W. de M. Carneiro, P. R. Seidl, J. G. R. Tostes, B. L. Hammond, C. A. Taft, M. M. Soto, and W. A. Lester Jr., *Chem. Phys. Lett.* **202**, 278 (1993).

- [76] J. G. R. Tostes, J. W. de M. Carneiro, S. K. Lie, P. R. Seidl, C. A. Taft, M. M. Soto, W. A. Lester Jr., B. L. Hammond, *J. Mol. Struct* (THEOCHEM) **306**, 1019 (1994).
- [77] J. G. R. Tostes, P. R. Seidl, M. M. Soto, J. W. de M. Carneiro, S. K. Lie, C. A. Taft, W. Brown and W. A. Lester Jr., *Chem. Phys. Lett.* **237**, 33 (1995).
- [78] C. A. Taft, P. R. Seidl, J. G. R. Tostes, S. K. Lie, J. W. de M. Carneiro and W. A. Lester Jr., *Chem. Phys. Lett.*, **248**, 1164 (1996).
- [79] J. R. Tostes, P. R. Seidl, C. A. Taft, S. K. Lie, J. W. de M. Carneiro, W. Brown and W. A. Lester Jr., *J. Mol. Struct* (THEOCHEM) **388**, 85 (1996).
- [80] K. Fukui, and H. Fujimoto, *Tetrahedron Lett.* 4303 (1965) *ibid.* 51 (1966); In *Mechanisms of Molecular Migrations* (B. S. Thyagarajan, ed.) vol. 2, Wiley (interscience) New York; K. Fukui, In *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*, (p. O. Lowdin and B. Pullman, eds.) Academic Press, New York.
- [81] H. D. Lutz, J. Henning and H. Haeuseler, *J. Mol. Struct.* **156**, 143 (1987).
- [82] H. J. Werner, P. Rosmus and E. A. Reisch, *J. Chem. Phys.* **79**, 905 (1983).
- [83] K. Beckenkamp and H. D. Lutz, *J. Mol. Struct.* **270**, 393 (1992).
- [84] K. Hermansson, *J. Chem. Phys.* **95**, 3578 (1991).
- [85] S. Okazaki and I. Okada, *J. Chem. Phys.* **90**, 5595 (1989).
- [86] V. Z. Kresin and W. A. Lester Jr., *Chem. Phys. Lett.* **197**, 1 (1992).

- [87] E. A. Colbourn, Surf. Sci. Rep. 15, 281(1992).
- [88] W. Stumm, Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface: Processes at the Mineral-Water Interface in Natural Systemas; John Wile and Sons: New York, 1992.
- [89] E. Knozinger, K. H. Jacob, S. Singh, and P. Hofmann, Surf. Sci. 290, 388(1993).
- [90] J. Taft, E. Longo, Fourth World Congress of Theoretical Orented Chemists (WATOC), Israel, July 17-12 (1996).
- [91] J. B. L. Martins, J. Andres, E. Lngo e C. A. Taft, J. Mol Struct., **330** (1995) 301.
- [92] J. B. L. Martins, E. Longo e J. Andres, Int. Quantum Chem., Symp., **27** (1993) 643.
- [93] J. B. L. Martins, J. Adres, E. Longo, C. A. Taft, Int. J. Quantum Chem., **57** (1996) 861.
- [94] J. B. L. Martins, J. Andres, E. Longo e C. A. Taft, Journal of Molecular Structure (theochem) **363** (1996) 249.
- [95] E. Longo, J. A. Varela, C. V. Santilli e O. J. Whittemore, Advances in Ceramics, **10** (1985) 592.
- [96] E. Longo, J. A. Varela, A. N. Senapeschi e O. J. Whittemore, Langmuir, **1** (1985) 456.
- [97] E. Logo, J. A. Varela, P. A. Marinho and V. C. Pandolfelli, High Tech Ceramics, Editor- P. Vincenzini, Elsevier (1987) pg. 399-405.

- [98] H. H. Kung, *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*, Studies in Surface Science and Catalysis (Elsevier, Amsterdam, 1990, Vol.45).
- [99] V. E. Henrich and P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides* (Cambridge University Press, Cambridge) 1993.
- [100] *Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids on Thin Films*, Vol.33 of Springer Series in Surface Science, edited by H. J. Freund and E. Umbach (Springer) 1993.
- [101] E. I. Solomn, P. M. Jones, and J. A. May, *Chem. Rev.* **93** (1993) 2623.
- [102] A. F. Moodie and C. E. Warble, *J. Cryst. Growth* **10** (1971) 26.
- [103] U. Schonberger, F. Aryasetiawan, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 8788; R. C. Whited, C. J. Flaten, and W. C. Walker, *Solid State Commun.* **13** (1973) 1903.
- [104] T. Shido, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, **122** (1990) 55.
- [105] D. L. Meixner, D. A. Arthur and S. M. George, *Surf. Sci.*, **261** (1992) 141.
- [106] J. Auer, *Chem. Rev.*, 899 (1989) 199.
- [107] P. A. Cox. *Transition Metal Oxides*, Clarendon, Oxford, 1992.
- [108] C. H. Lin, T. Ito, T. X. Wang and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 4808.
- [109] K. J. Borve and L. G. M. Peterson, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 7401.
- [110] T. Ito, T. Tashiro, T. watanabe, and M. Kawasaki, K. Toi and H. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** (1990) 4071.

- [111] T. Ito, M. Kuramoto, M. Yoshioka and T. J. Tokuda, *J. Phys. Chem.*, **87** (1983) 4411.
- [112] A. L. Cohen and R. G. Gordon, *Phys. Rev.*, **B14** (1976) 4593.
- [113] E. A. Colbourn, *Surf. Sc. Rep.* **15** (1992) 281.
- [114] K. J. Chang and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B31** (1985) 7819.
- [115] K. J. Chang and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B30** (1984) 4774.
- [116] Causa, R. Dovesi, C. Pisani and C. Roetti, *Phys. Rev.* **B33** (1986) 1308.
- [117] R. Dovesi, C. Roetti, C. Freyria-Fava, E. Apra, V. R. Saunders and N. M. Harrison, *Phil. Trans. R. Soc. London Ser.*, **A341** (1992) 203.
- [118] R. Orlando, R. Dovesi, C. Roetti and V. R. Saunders, *Che. Phys. Lett*, **228** (1994) 225.
- [119] M. I. McCarthy and N. M. Harrison, *Phys. Rev.* **B49** (1994) 8574.
- [120] Y. Aray, F. Rosill and J. Murgich, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 8574.
- [121] C. M. Zivcovich-Wilson, R. Gonzalez-Luque and P. Viruela-Martin, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **208** (1990) 153.
- [122] K. J. Borve and L. G. M. Pettersson, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 3214.
- [123] P. M. Viruela-Martin, R. r. Virula-Martin, C. M. Zicovich-Wilson and F. Tomaz-Vert, *J. Mol. Catal.* **64** (1991) 191.
- [124] G. M. Zhidomirov and N. V. Zhanpeisov, *Catal. Today*, **13** (1992) 517.


[125] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10** (1982) 209.

[126] J. J. P. Stewart, *QCPF Bull*, **3** (1983) 43.

**“ESTUDOS AB-INITIO E SEMI-EMPÍRICOS DE
ADSORÇÃO E DISSOCIAÇÃO DE H₂O EM
SUPERFÍCIES DE MgO (001)”**

Antonio Luiz de Almeida

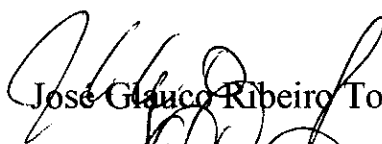
Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Carlton Anthony Taft - Presidente



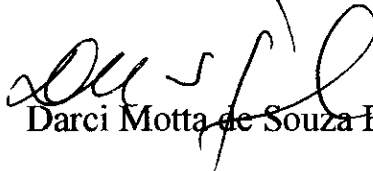
Walkimar de Mesquita Carneiro



José Glaucio Ribeiro Tostes



Anibal Omar Caride



Darci Motta de Souza Esquivel

Rio de Janeiro, 28 de agosto de 1998